

## الجزء الثاني: التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية

### التوجيهات:

### الجزء الثاني: التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية (13 س)

#### 1. التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحيين:

- تقديم  $pH$  وقياسه.
  - الإبراز التجريبي لتقدم نهائي مغاير للتقدم الأقصى انطلاقاً من تحول كيميائي معين.
  - نمذجة تحول كيميائي محدود بتفاعلين متعاكسين آيين باختيار الكتابة:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
  - تمييز تحول كيميائي غير كلي: التقدم  $x_f < x_{max}$ .
  - نسبة التقدم النهائي للتفاعل:  $\tau = x_f / x_{max}$  مع  $\tau < 1$ .
- التفسير على المستوى الميكروسكوبي لحالة التوازن باعتبار التصادمات الفعالة بين الأنواع المتفاعلة من جهة والأنواع الناتجة من جهة أخرى. خاصة بالعلوم الرياضية والفيزيائية.

#### 2. حالة توازن مجموعة كيميائية:

- خارج التفاعل  $Q_r$ : التعبير الحرفي بدلالة التراكيز المولية للأنواع المذابة بالنسبة لحالة معينة للمجموعة.
- تعميم على مختلف الحالات: محلول مائي متجانس أو غير متجانس (وجود أجسام صلبة).
- تحديد قيمة خارج التفاعل في حالة توازن مجموعة، التي يرمز لها بـ  $Q_{r,eq}$ .
- ثابتة التوازن  $K$  المقرونة بمعادلة تفاعل معين، عند درجة حرارة معينة.
- تأثير الحالة البدئية لمجموعة على نسبة التقدم النهائي لتفاعل.

#### 3. التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي:

- التحلل البروتوني الذاتي للماء.
- ثابتة التوازن المسماة الجداء الأيوني للماء رمزها  $K_w$  و  $pK_w$ .
- سلم  $pH$ ، محلول حمضي ومحلول قاعدي ومحلول محايد.
- ثابتة الحمضية، رمزها  $K_a$  و  $pK_a$ .
- مقارنة سلوك أحماض، لها نفس التركيز في محلول، مع بعضها البعض ومقارنة سلوك قواعد لها نفس التركيز في محلول مائي، مع بعضها البعض.
- ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة.
- مخططات هيمنة وتوزيع الأنواع الحمضية والقاعدية في محلول.
- منطقة انحطاف كائف ملون حمضي - قاعدي.
- معايرة حمض أو قاعدة في الماء بقياس  $pH$  قصد تحديد الحجم المضاف عند التكافؤ واختيار كائف ملون حمضي - قاعدي للمعايرة.

## التحولات الكيميائية التي تحدث في منحيين

### I: التفاعلات حمض-قاعدة

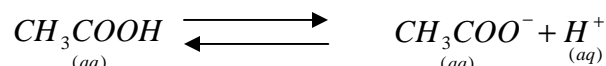
#### 1) مفهوم المزدوجة حمض-قاعدة:

**(أ) تعريف:**

نسمي حمض برونشتيد كل نوع كيميائي بإمكانه فقدان بروتون  $H^+$  خلال تفاعل كيميائي، وقاعدة برونشتيد كل نوع كيميائي بإمكانه اكتساب بروتون  $H^+$  خلال تفاعل كيميائي.

**(ب) مثال:**

جزيئة حمض الإيثانويك  $CH_3COOH$  بإمكانها فقدان بروتون  $H^+$  لكي تتحول إلى  $CH_3COO^-$ .  
وأيون الإيثانوات  $CH_3COO^-$  بإمكانه اكتساب بروتون  $H^+$  لكي يتحول إلى  $CH_3COOH$ .  
الحمض  $CH_3COOH$  والقاعدة المرافقة له  $CH_3COO^-$  مرتبطان بنصف المعادلة:



ونرمز للمزدوجة حمض - قاعدة الموافقة بما يلي:  $CH_3COOH / CH_3COO^-$

#### 2) أمثلة لبعض المزدوجات حمض-قاعدة:

الجدول التالي يتضمن بعض المزدوجات حمض-قاعدة:

المزدوجة حمض-قاعدة	الحمض	القاعدة
$CH_3COOH / CH_3COO^-$	جزيئة حمض الإيثانويك $CH_3COOH$	أيون الإيثانوات $CH_3COO^-$
$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	جزيئة حمض البنزويك $C_6H_5COOH$	أيون البنزوات $C_6H_5COO^-$
$NH_4^+ / NH_3$	أيون الأمونيوم $NH_4^+$	جزيئة الأمونياك $NH_3$
$H_3O^+ / H_2O$	أيون الأوكسونيوم $H_3O^+$	جزيئة الماء $H_2O$

**ملحوظة:** تتصرف بعض الأنواع الكيميائية تارة كحمض وتارة أخرى كقاعدة برونشتيد، نسمي هذه الأنواع بالأمفوليتات.

**أمثلة:** \*  $H_2O$  أمفوليت لأنه: في المزدوجة:  $H_2O / HO^-$  يلعب دور حمض برونشتيد.  
بينما في المزدوجة  $H_3O^+ / H_2O$  يلعب دور قاعدة برونشتيد.

\* أيون هيدروجينو كربونات  $HCO_3^-$  أمفوليت لأنه:

في المزدوجة:  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$  يلعب دور حمض برونشتيد.

بينما في المزدوجة  $CO_2, H_2O / HCO_3^-$  يلعب دور قاعدة برونشتيد.

\* أيون هيدروجينو كبريتات  $HSO_4^{2-}$  أمفوليت لأنه:

في المزدوجة:  $HSO_4^- / SO_4^{2-}$  يلعب دور حمض برونشتيد.

بينما في المزدوجة  $H_2SO_4 / HSO_4^-$  يلعب دور قاعدة برونشتيد.

#### 3) التحول حمض-قاعدة:

**(أ) تجربة:**

بإستعمال حمض الإيثانويك الخالص المصباح لا يوهج.

وعند إضافة الماء نلاحظ توهج المصباح.

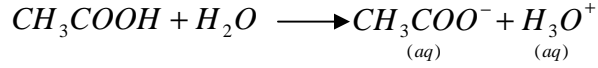


تبين التجربة أن حمض الإيثانويك الخالص ليس بموصل للتيار الكهربائي بينما المحلول المائي لحمض الإيثانويك يصبح موصلا للتيار الكهربائي.

### (ب) تعليل:

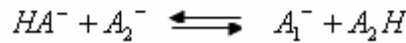
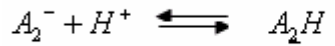
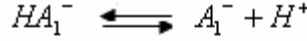
تعزى موصلية المحلول المائي لحمض الإيثانويك للتيار الكهربائي إلى كونه يحتوي على أيونات الإيثانوات كما يحتوي على أيونات الأوكسونيوم وهذه الأخيرة يمكن إبرازها باستعمال أزرق البروموتيمول.

معادلة التفاعل الحاصل بين حمض الإيثانويك والماء:

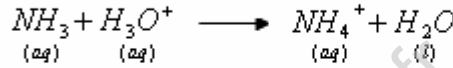


وهو تفاعل بين المزدوجتين:  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  و  $H_3O^+ / H_2O$

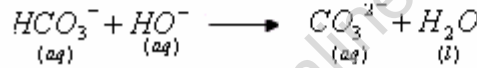
وبصفة عامة أثناء التفاعل حمض قاعدة يتم تبادل بروتون  $H^+$  بين مزدوجتين حمض-قاعدة  $HA_1 / A_1^-$  و  $HA_2 / A_2^-$



التفاعل بين المزدوجتين  $H_3O^+ / H_2O$  و  $NH_4^+ / NH_3$  مثال:



التفاعل بين المزدوجتين  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$  و  $H_2O / HO^-$



## (II) تعريف وقياس pH محلول مائي

(1) تعريف ال: pH

تتعلق الخاصية الحمضية والقاعدية للمحاليل المائية بتركيز أيونات الأوكسونيوم  $H_3O^+$  الذي تربطه ب: pH المحلول

العلاقة التالية:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \iff pH = -\log[H_3O^+]$$

(log)

دالة اللوغاريتم العشري: logarithme décimale

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\log x^n = n \cdot \log x$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log 10^x = x$$

$$10^{\log x} = x$$

(2) تطبيق نتوفر على 0,5l من محلول  $S_1$  ذي  $pH = 5,8$  و 20ml من محلول  $S_2$  ذي  $pH = 3,2$ .

حدد كمية مادة أيونات الأوكسونيوم الموجودة في كل من المحلولين .

(أ) ما المحلول الأكثر حمضية؟

(ب) نمزج المحلولين  $S_1$  و  $S_2$ .

(ج) حدد كمية مادة أيونات الأوكسونيوم الموجودة في الخليط علما أنه لا يحدث أي تفاعل .

ثم احسب pH الخليط.

////////////////////////////////////

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Leftrightarrow pH = -\log[H_3O^+] \quad (i)$$

$$[H_3O^+] = 10^{-5.8} = 1,58 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \quad S_1 \quad \text{بالنسبة للمحلول}$$

$$n_1(H_3O^+) = [H_3O^+] \times V_1 = 1,585 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \times 0,5 \text{ l} = 7,92 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-3.2} = 6,31 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \quad S_2 \quad \text{بالنسبة للمحلول}$$

$$n_2(H_3O^+) = [H_3O^+] \times V_2 = 6,31 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 0,02 \text{ l} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(ب) المحلول الأكثر حمضية هو  $S_2$  .

(ج) كمية مادة أيونات الأوكسونيوم في الخليط هي :

$$n(H_3O^+) = n_1 + n_2 = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

إذن تركيز الأيونات  $H_3O^+$  في الخليط يصبح :

$$[H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)}{V_1 + V_2} = \frac{1,34 \times 10^{-5} \text{ mol}}{(0,02 + 0,5) \text{ l}} = 2,577 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ونستنتج  $pH$  الخليط:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2,577 \times 10^{-5}) \approx 4,6$$

### (3) قياس $pH$ محلول مائي:

استعمال الكواشف الملونة: وهي عبارة عن مواد عضوية تتميز بكون لونها يتغير بوضوح عند تغير  $pH$  .

مثلا ، أزرق البروموثيمول: يأخذ لونا أصفرا في محلول ذي  $pH < 6,0$

ولونا أزرقا في محلول ذي  $pH > 7,6$

ولونا أخضرا في المجال  $[6,0 - 7,6]$  وهذا المجال يسمى بمطقة انعطاف الكاشف الملون واللون الذي يأخذه فيه الكاشف يسمى باللوية الحساسة.

استعمال ورق  $pH$ : وهو ورق مشبع بالكواشف الملونة ومجفف.

استعمال جهاز  $pH$  ميتر: وهو يشتمل على إلكترودين إحدهما مرجعية ذات جهد ثابت والأخرى من الزجاج للقياس.

ويجب دائما تعبيره بمحاليل عيار ذات  $pH$  معروف قبل الإستعمال.

### (III) تقدم تحول كيميائي:

(1) التقدم النهائي والتقدم الأقصى:

\* تقدم تفاعل كيميائي هو كمية مادة المتفاعلات  $x$  التي تختفي أو النواتج التي تتكون حسب المعاملات

الستوكيوميتريية.

\* التقدم الأقصى  $x_{\max}$  هو تقدم التفاعل الذي يوافق الإختفاء الكلي للمتفاعل المحد.

\* التقدم النهائي هو أكبر قيمة للتقدم التي توافقت وصول التفاعل المحدود إلى نهايته.

(2) نسبة التقدم النهائي:

بالنسبة للتحولات الكيميائية غير الكلية (أي المحدودة) يكون التقدم النهائي  $x_f$  أصغر من التقدم الأقصى  $x_{\max}$  ،

وفي هذه الحالة تعرف نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بالعلاقة:  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$  وهو عدد بدون وحدة  $0 \leq \tau \leq 1$

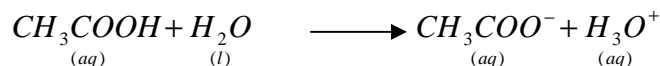
لذلك نعبر عنه أحيانا بنسبة مئوية.

(3) الإبراز التجريبي لنسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء:

نصب في كأس حجما  $V_0 = 500 \text{ cm}^3$  من الماء المقطر ثم نضيف إليه حجما  $V = 1 \text{ cm}^3$  من حمض الإيثانويك.

باستعمال جهاز  $pH$  ميتر نقيس  $pH$  الخليط فنحصل على:  $pH = 3,1$  .

فيحدث تفاعل بين المزدوجتين:  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  و  $H_3O^+ / H_2O$



$$n_i = \frac{m_i}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{d \cdot \rho_{eau} \cdot V}{M} = \frac{1,05 \times 1g/cm^3 \times 1cm^3}{60} = 1,75 \times 10^{-2} mol$$

كمية مادة حمض الإيثانويك البدئية هي:  $1,75 \times 10^{-2} mol$

بما أن الماء موجود بوفرة فإن المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك.

$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$				معادلة التفاعل	
$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$	التقدم	الحالة
$n_i$	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i - x$	بوفرة	$x$	$x$	$x$	حالة التحول
$n_i - x_f$	بوفرة	$x_f$	$x_f$	$x_f$	الحالة النهائية

بما أن التقدم الأقصى  $x_{max}$  هو تقدم التفاعل الذي يوافق الإختفاء الكلي للمتفاعل المحد.

$$x_{max} = n_i = 1,75 \times 10^{-2} mol \quad \text{ومنه:} \quad n_i - x_{max} = 0 \quad \text{فإن:}$$

استقرار  $pH$  يدل على أن المجموعة توجد في حالتها النهائية.

$$\text{العلاقة: } [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{تمكن من تحديد التركيز النهائي لأيونات } H_3O^+.$$

من خلال جدول التقدم لدينا :

$$x_f = n(H_3O^+) = [H_3O^+] \times (V + V_o) = 7,9 \times 10^{-4} mol/l \times 501 \times 10^{-3} l \approx 4 \times 10^{-4} mol$$

$$x_f = 4 \times 10^{-4} mol \quad \text{إذن:}$$

نلاحظ أن التقدم النهائي أصغر من التقدم الأقصى مما يدل على أن حمض الإيثانويك لم يختف كلياً عند نهاية التفاعل .  
وكمية مادة حمض الإيثانويك المتبقية عند نهاية التفاعل هي:

$$n(CH_3COOH) = n_i - n_f = 1,75 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 1,71 \times 10^{-2} mol$$

وبالتالي التفاعل المدروس ليس كلياً، فجميع المتفاعلات والنواتج تتواجد معا في الحالة النهائية رغم أن التفاعل قد توقف عن التطور ، نقول أن هذا التفاعل محدود.

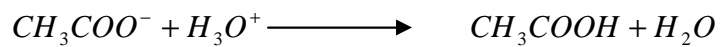
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{4 \times 10^{-4}}{1,75 \times 10^{-2}} = 2,3 \times 10^{-2} = 2,3\% \quad \text{ونسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل:}$$

وهذا يعني أن 2,3% من حمض الإيثانويك هو الذي تفاعل مع الماء أي أن التفاعل محدود.

## (IV) التوازن الكيميائي لمجموعة كيميائية:

### 1) التوازن الديناميكي:

تبين التجربة أن تفاعل الأيونات  $CH_3COO^-$  و  $H_3O^+$  كذلك محدود وهو معاكس لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء



إذن تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء تفاعل محدود ويؤدي على توازن كيميائي يكتب على النحو التالي:



تتميز حالة التوازن الكيميائي بكون جميع المتفاعلات والنواتج تتواجد في الخليط عند نهاية التفاعل وهي حالة توازن ديناميكي. ويتضح ذلك من خلال جدول التقدم .

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$				معادلة التفاعل	
$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$	التقدم	الحالة
$1,75 \times 10^{-2} mol$	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i - x$	بوفرة	$x$	$x$	$x$	حالة التحول
$n_i - x_f = 1,71 \times 10^{-2}$	بوفرة	$1,75 \times 10^{-2} mol$	$1,75 \times 10^{-2} mol$	$1,75 \times 10^{-2} mol$	الحالة النهائية

عندما يتحقق التوازن الديناميكي تبقى تراكيز المتفاعلات والنواتج ثابتة خلال الزمن .

## (2) تطبيق:

نمزج محلولين مائين :  $S_1$  و  $S_2$  :

يحتوي المحلول  $S_1$  على  $3m.mol$  من أيونات الكالسيوم  $Ca^{2+}_{(aq)}$ .

يحتوي المحلول  $S_2$  على  $2m.mol$  من أيونات الكبريتات  $SO_4^{2-}_{(aq)}$ .

نحصل على كبريتات الكالسيوم  $CaSO_4^{(s)}$ . بتجفيف الخليط وقياس كتلة الراسب نجد  $m(CaSO_4) = 0,19g$ .

(أ) اعط معادلة التفاعل ثم انشئ جدول التقدم واستنتج قيمة التقدم الأقصى.

(ب) اوجد التقدم النهائي لهذا التفاعل ثم نسبة التقدم النهائي.

(ج) اعط تركيب المجموعة في الحالة النهائية. هل يتعلق الأمر بتوازن ديناميكي.

نعطي : الكتلة المولية لكبريتات الكالسيوم :  $M = 136,2g/mol$

معادلة التفاعل				الحالة		
$Ca^{2+}$	$+$	$SO_4^{2-}$	$\rightarrow$	$CaSO_4$	التقدم	الحالة البدئية
3		2		0	0	الحالة البدئية
$3-x$		$2-x$		$x$	$x$	عند اللحظة $t$
$3-x_f$		$2-x_f$		$x_f$	$x_f$	عند نهاية التفاعل

$x_{max} = 2m.mol$  لأن المتفاعل المفاعل المحد هو المتفاعل الموجود بتقريب.

(ب) التقدم النهائي  $x_f$  يوافق القيمة احصل عليها وهي:

$$x_f = \frac{m}{M} = \frac{0,19}{136,2} = 1,39 \times 10^{-3} mol = 1,39m.mol$$

ونسبة التقدم النهائي:  $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,39}{2} \approx 0,695 = 69,5\%$

(ج) تركيب المجموعة في الحالة النهائية:

$n_{(Ca^{2+})}$	$n_{(SO_4^{2-})}$	$n_{(CaSO_4)}$	عند نهاية التفاعل
$3 - x_f = 1,61mol$	$2 - x_f = 0,61mol$	$x_f = 1,39mol$	

عند نهاية التفاعل تتواجد المتفاعلات والناتج ، إذن المجموعة في حال توازن ديناميكي.

**Abdelkrim SBIRO**

(Pour toutes observations contactez mon email)

[sbiabdou@yahoo.fr](mailto:sbiabdou@yahoo.fr)