

**الجزء الثاني :
التحولات غير الكلية
للمجموعة كيميائية
الوحدة 3
4 س / 5 س**

التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحنيين

Transformations chimiques s'effectuant dans les deux sens

الجامعة الإسلامية جامعة الرحمان

1- التفاعلات حمض- قاعدة :

- نسمى حمضًا** ، حسب برونشتاد ، كل نوع كيميائي قادر على فقدان بروتون H^+ خلال تحول كيميائي .
نسمى قاعدة ، حسب برونشتاد ، كل نوع كيميائي قادر على اكتساب بروتون H^+ خلال تحول كيميائي .
المزدوجة قاعدة / حمض هي عبارة عن زوج مكون من حمض (HA أو B^+) و قاعدة (A^- أو B) مترافقين . وتعرف بنصف المعادلة حمض – قاعدة :



نسمى **أمفوليت** كل نوع كيميائي يلعب دور حمض في مزدوجة ودور قاعدة في مزدوجة أخرى ، وذلك حسب الظروف التجريبية .

مثال :

يتصرف الماء $H_2O_{(l)}/HO_{(aq)}^-$ كحمض في المزدوجة و كقاعدة في المزدوجة $. H_3O_{(aq)}^+/H_2O_{(l)}$. يتصرف أيون الهيدروجينوكربونات $HCO_3^-_{(aq)}$ كحمض في المزدوجة . $CO_2, H_2O_{(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$ و كقاعدة في المزدوجة $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$

2-1 التحول حمض - قاعدة :

التحول حمض – قاعدة تفاعل يتم خلاله تبادل بروتونات H^+ بين الحمض HA_1 من المزدوجة والقاعدة A_2^- من المزدوجة HA_2/A_2^- ، حسب المعادلة التالية :

$$HA_1 + A_2^- \rightarrow A_1^- + HA_2$$

مثال :

- ❖ المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما: $NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}$ و $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$
- ❖ معادلة التفاعل هي: $H_3O^+_{(aq)} + NH_3_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + NH_4^+_{(aq)}$
- ❖ المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما: $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$ و $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$
- ❖ معادلة التفاعل هي: $HCO_3^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

2- تعريف وقياس pH محلول مائي :

١-٢- تعاریف :

١-١-٢- المحلول المائى :

المحلول المائي خليط سائل متجانس ، ناتج عن إذابة نوعي كيميائي أو أكثر في الماء .
يسمى الماء الذي يوجد بوفرة المذيب والنوع الذي تمت إذابته المذاب .

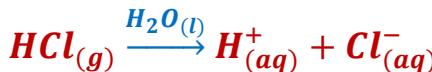
مثال:



مذاب صلب: كلورور الصوديوم



مذاب سائل: حمض الكبريتيك



مذاب غازي: كلورور الهيدروجين

ملحوظة:

المحلول الإلكتروني هو محلول موصل لتيار الكهربائي لأنّه يحتوي على الأيونات.

في محلول مائي يمكن تعويض H^+ بـ HO_3^+ .

pH - 2-1-2 محلول مائي:



سون سورنسن
(1859-1868)

بالنسبة للمحاليل المائية ذات التراكيز الضعيفة $[H_3O^+] \leq 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ يعرف

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

حيث يمثل $[H_3O^+]$ العدد الذي يقيس تركيز أيونات الأوكسونيوم $[H_3O^+]$ في محلول

عبر عنه بالوحدة $mol \cdot L^{-1}$.

ويمكن معرفة تركيز $[H_3O^+]$ انتلاقاً من العلاقة:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} mol \cdot L^{-1}$$

$$\log 10 = 1$$

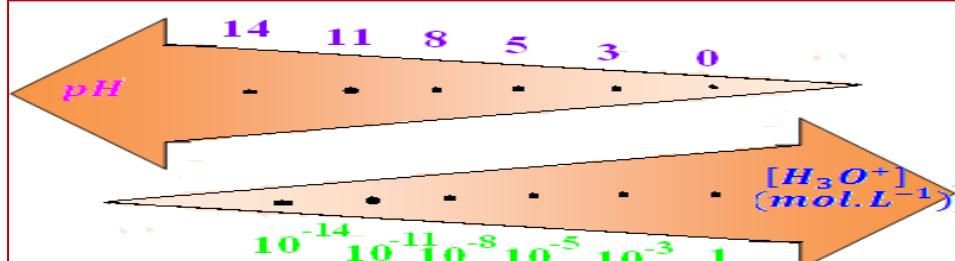
$$\log 1 = 0$$

$$\log xy = \log x + \log y$$

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$$

$$\log 10^a = a$$

$$\log y = x \Leftrightarrow y = 10^x$$



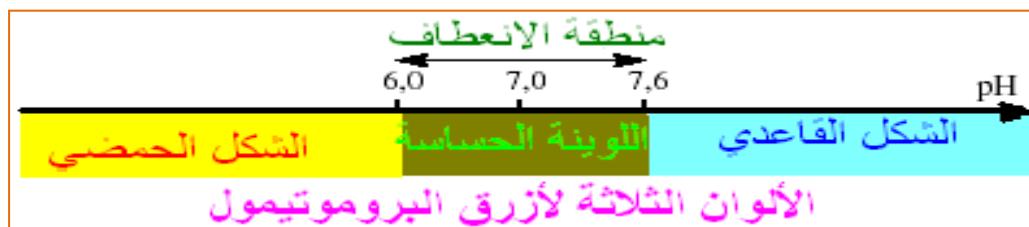
2-2-2-2 pH - محلول مائي:

إن قياس pH محلول مائي مفيد جداً، فهو يمكن من تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم $[H_3O^+]$ ، وكذلك الحالة النهائية لتفاعل كيميائي.

1-2-2-2 بواستة الكواشف الملونة:

يتغير لون بعض الكواشف الملونة (مواد عضوية) بوضوح عند تغير pH محلول الذي توجد فيه من وحدة إلى وحدتين تقريباً.

لون الشكل الحمضي	منطقة الانعطاف	لون الشكل القاعدي	مثال:
أصفر	6,0 - 7,6	أزرق	أزرق البروموتيمول (BBT)
أحمر	3,1 - 4,4	أصفر	الهيليانتين
عدم اللون	8,2 - 10,0	أحمر بنفسجي	فينولفتالين





القياس pH محلول نسكب قطرة منه على قطعة من ورق pH (ورق مشبع بالکواشف الملونة) فيأخذ الورق لوناً يقارنه مع سلم اللوينية المرافق لعلبة ورق pH ، وبالمقارنة يمكن تحديد قيمة تقريبية لـ pH بفارق وحدة . يمكن ورق الـ pH من الحصول على رتبة قدر pH محلول مائي .



3-2-2- بواسطة pH- متر :

يتكون جهاز pH - متر من مجس للقياس مرتبط بفولطметр إلكتروني مدرج "بوحدة" pH .

يتكون مجس الفياس من إلكترونودين مركبين : إلكترونود زجاجي و إلكترونود مرجعي ذات جهد ثابت .

لاستعمال جهاز H_p - متر نتبع الخطوات التالية:

- ❖ يجب تغيير جهاز pH - متر بواسطة محلولين عياريين لهما pH معروف (الأول ذو $pH = 7$ والثاني ذو $pH = 4$ إذا كان محلول المدروس حمضيًا، أو ذو $pH = 9$ إذا كان محلول المدروس قاعدياً).
 - ❖ نخرج المجرس من محلول العيار وننظفه بالماء المقطر ثم ندخله في محلول المدروس.
 - ❖ نقرأ قيمة pH مباشرة على الجهاز بعد استقرارها.
 - ❖ بعد الانتهاء من القياسات ، يجب غسل الإلكترودين بالماء المقطر ووضعها في غمدتها الوقائي الذي يحتوي على محلول نفسه الموجود داخل الإلكترونود.

تقيس جل مقاييس pH قيمة pH بارتياب مطلق $\Delta pH = 0,05$ وحدة.

مثال: نعتبر محلولاً مائياً، حيث يشير الـ H^- - متر إلى القيمة 4,30.

أ- ما هو تأثير تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ ؟

لدينا $\Delta pH = 0,05$ و نعلم أن الارتفاع المطلق لجهاز pH - متر هو $pH_{mes} = 4,30$

إذن $4,25 \leq pH_{réel} \leq 4,35$ أي $pH_{réel} = pH_{mes} \pm \Delta pH = 4,30 \pm 0,05$

$$[H_3O^+]_{mes} = 10^{-pH_{mes}} mol \cdot L^{-1} = 5,012 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1} \quad \text{لدبنا}$$

$$10^{-4,35} \text{ mol.L}^{-1} \leq [H_3O^+]_{\text{réel}} \leq 10^{-4,25} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$4,467 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \leq [H_3O^+]_{\text{réel}} \leq 5,623 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{5,623 \cdot 10^{-5} - 4,467 \cdot 10^{-5}}{2} = 0,6 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

إذن الارتياض المطلق

$$[H_3O^+]_{r\acute{e}el} = [H_3O^+]_{mes} + \Delta[H_3O^+] = (5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

بـ- ماهي دقة تحديد ترکيز الأيونات $[H_3O^+]$ ؟

الارتياض النسبي (دقة القياس) هو $\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]_{mes}} = \frac{0.6 \cdot 10^{-5}}{5.0 \cdot 10^{-5}} = 0,12 = 12\%$

عند قياس pH محلول مائي بارتياح من رتبة 0,05 وحدة ، يكون تحديد قيمة تركيز الأيونات H_3O^+ الموافقة بارتياح نسبي من رتبة 10% . لذلك يجب أن لا يتجاوز عدد الأرقام الدالة المعتبرة عن تركيز مستنجد من قياس pH ، رقمين دالين .

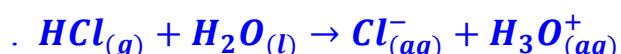


3- التحولات الكلية و غير الكلية :

1- ابراز تحول كلي :

1-1-3 نشاط :

نصب في كأس حجما $V = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه $C = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ثم نغم فيه الإكترود الـ pH وننتظر حتى تستقر قيمة الـ pH .
نعطي : $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ و $\text{HCl}_{(g)}/\text{Cl}_{(aq)}^-$.
أ- اكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة الحاصل بين حمض الكلوريدريك و الماء .



ب- احسب كمية المادة البدئية لحمض الكلوريدريك .

$$n_i(\text{HCl}) = C \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ج- أنشئ الجدول الوصفي .

معادلة التفاعل				الحالة المجموعة
كميات المادة بالمول		التقدم		
$n_i(\text{HCl}) = C \cdot V$	بوفرة	0	0	الحالة البدئية
$C \cdot V - x$	بوفرة	x	x	خلال التحول
$C \cdot V - x_f$	بوفرة	x_f	x_f	الحالة النهائية

د- حدد قيمة pH المحلول ، و استنتاج قيمة التقدم النهائي x_f .

جهاز pH - متر يشير إلى القيمة 1,45 إذن $[H_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,45} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[H_3\text{O}^+] = \frac{n_f(H_3\text{O}^+)}{V} = \frac{x_f}{V}$$

$$x_f = [H_3\text{O}^+] \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

هـ- حدد قيمة التقدم الأقصى x_{\max} وقارنه مع x_f واستنتاج .

لدينا غاز كلورور الهيدروجين متفاعل محد ، إذن $x_{\max} = n_i(\text{HCl}) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ نلاحظ أن $x_f = x_{\max}$ ، فنستنتج أن غاز كلورور الهيدروجين يختفي كليا ونقول إن التحول كلي .

2-2-3-تعريف :

التحول الكلي : تحول يتوقف تطوره باختفاء كلي لأحد المتفاعلات على الأقل في المجموعة الكيميائية .

بالنسبة لتحول كلي تكون قيمة التقدم النهائي x_f مساوية لقيمة التقدم الأقصى x_{\max} أي $x_{\max} = x_f$.



3- ابراز تحول كيميائي غير كلي أو محدود :

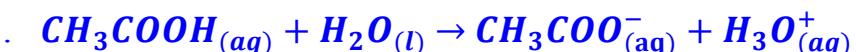
1-2-3 نشاط :

نصب في كأس حجما $V_0 = 500 \text{ mL}$ من الماء المقطر ونضيف إليه $V = 1 \text{ mL}$ من حمض الإيثانويك .

بعد تجانس المحلول المحصل ، نغم فيه الإكترود الـ pH - متر وننتظر إلى أن تستقر قيمة الـ pH .

أ. اكتب معادلة التفاعل حمض – قاعدة الذي يحدث بين حمض الإيثانويك و الماء .

$$H_3O_{(aq)}^+ / H_2O_{(l)} \text{ و } CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$$
 نعطي :



بـ- حدد انطلاقاً من المعطيات المدونة على لصيقة قنية حمض الإيثانويك ، كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك .

$$n_i(CH_3COOH) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{d \cdot V \cdot \rho_e}{M} \cdot p = \frac{1,05 \times 10^3 \times 10^{-3}}{60} \times 0,995 = 1,75 \cdot 10^{-2} mol$$

لدينا

ج- أنشئ جدول الوصفي لتقديم التفاعل .

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				معادلة التفاعل
كميات المادة بالمول				حالة المجموعة
n_0	بوفرة	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x$	بوفرة	x	x	خلال التحول
$n_0 - X_f$	بوفرة	X_f	X_f	الحالة النهائية

د- حدد قيمة pH المحلول ، و استنتج قيمة التقدم النهائي X_f .

جهاز pH - متر يشير إلى القيمة $3,10$ إذن $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,10} = 7,9 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

من خلال الجدول الوصفي لدينا

$$x_f = [H_3O^+].V = 7,9 \cdot 10^{-4} \times 0,5 \approx 4 \cdot 10^{-4} mol \quad \text{إذن}$$

٥- حدد قيمة التقدم الأقصى x_{\max} وقارنه مع x_f واستنتج .

لدينا غاز حمض الإيثانويك متفاعل محد ، إذن $x_{\max} = n_i(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-2} mol$

نلاحظ أن $x_f < x_{\max}$ ، فستتخرج أنس حمض الإيثانويك لا يختفي كلها ونقول إن التحول محدود.

-2-2-3 تعریف:

التحول غير الكلى أو المحدود: تحول يتوقف تطوره دون اختفاء كلٍّ لأى متفاعل من المجموعة الكيميائية

بالنسبة لتفاعل محدود تكون قيمة التقدم النهائي x_f أصغر من قيمة التقدم الأقصى x_{\max} :

3- نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي :

نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل كيميائي هي خارج قسمة التقدم النهائي x على التقدم الأقصى x_{\max}

للهذا التفاعل : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ حيث τ مقدار بدون وحدة وهو محصور بين 0 و 1 ويمكن التعبير

عنه بنسبة مئوية.

4- منحیا تطور تحول کیمیائی :

نشاط : 1-4-3

نحضر محلولا مائيا (*S*) لحمض الإيثانويك تركيزه المولى $C = 1,0 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

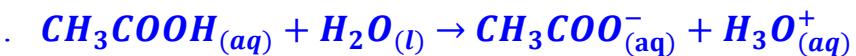
نقيس $pH = 3,40$ محلول (S) فنجان:

نصب في كأسين A و B نفس الحجم $V_0 = 20 \text{ mL}$ من المحلول (S).

نضيف إلى الكأس A بعض قطرات حمض الإيثانويك الحالص CH_3COOH ، فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة $pH_A = 2,60$.

نضيف إلى الكأس **B** بلورات إيثانوات الصوديوم CH_3COONa ، فلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة $pH_B = 5, 10$

أ- اكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة الذي يحدث خلال تحضير محلول (S).



بـ- حدد منحى تطور المجموعة الكيميائية الموجودة في الكأس A .

إضافة بضع قطرات من حمض الإيثانويك الخالص إلى المحلول ، نلاحظ تناقص الـ pH وبالتالي تزايد $[H_3O^+]$ ، وبما أن حجم المحلول لم يتغير تقريبا ، فإن تزايد $[H_3O^+]$ ناتج عن تزايد كمية مادة الأيونات H_3O^+ التي تكونت خلال التحول الكيميائي .

لقد تطورت المجموعة في منحى تكون الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل .



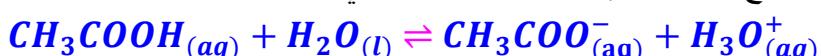
ج- حدد منحي تطور المجموعة الكيميائية الموجودة في الكأس B .

بالإضافة إلى بولرات إيثانوات الصوديوم ، نلاحظ تزايد الـ pH المحلول ، وبالتالي تناقص $[H_3O^+]$ ، وبما أن حجم المحلول لم يتغير تقريبا ، فإن تناقص $[H_3O^+]$ ناتج عن تناقص كمية مادة الأيونات H_3O^+ . لقد تطورت المجموعة في منحى اختفاء الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل.



د- قارن منحي التطور :

إذن ، يمكن للتفاعل الحاصل أن يحدث في المنحنين فهو تفاعل محدود ، ولهذا السبب ننمذه بالكتابة الرمزية مع استعمال الإشارة \Leftrightarrow وذلك كالتالي :



- خلاصة : 3-4-2-

يحدث خلل كل تحول كيميائي غير كلي ، **تفاعل في المنحى** (المنحى المباشر وغير المباشر لمعادلة التفاعل) . نعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية :



4-3. حالة توازن مجموعة كيميائية :

عند الحالة النهائية لتحول غير كلي (محدود) ، تتوقف المجموعة الكيميائية عن التطور وتحتاج بوجود جميع المتفاعلات و النواتج بنسب ثابتة ، وبعدم تغير كمية مادتها على المستوى الماكروسโคبي مع مرور الزمن ، تسمى هذه الحالة : **حالة التوازن** الдинاميكي :

4- التفسير الميكروسكوبى لحالة التوازن الدينامى : (خاص بـ ع ف / ع ر)



نعتبر المجموعة الكيميائية التالية : عندما نقول حدث تفاعل بين المتفاعلين A و B ، فهذا يعني أنه بعد تصادهما الفعال يتكون نوعان كيميائيان C و D جديدان ، أي أن روابط كيميائية تكسرت للمرور من $(A + B)$ إلى $(C + D)$. إن التصادمات الفعالة هي التي تؤدي إلى تكسير الروابط ، أي إلى التفاعلات الكيميائية ، في حين توجد تصادمات مرنة (غير فعالة) لا تغير الروابط ، فكلما كانت تراكيز الأنواع الكيميائية كبيرة ، كان احتمال الالتقاء و التصادمات الفعالة كبيرا ، وبالتالي تكون سرعة التفاعل أكبر .

إذا كانت المجموعة في الحالة البدئية تضم فقط النوعين A و B ، فإن التفاعل يحدث في المنحى المباشر (1) بسرعة v_1 .



ينتج عن تزايد تقدم التفاعل ، خلال الزمن :

تناقص كمياتي النوعين A و B ، وبالتالي تناقص عدد

التصادمات الفعالة بينهما ، مما يؤدي إلى تناقص السرعة v_1 .

تزايد كمياتي النوعين C و D ، وبالتالي تزايد عدد

التصادمات الفعالة بينهما ، مما يؤدي إلى تزايد السرعة v_2 للتفاعل في المنحى غير المباشر (2) .



عند تساوي السرعتين v_1 و v_2 ، فإن كمية المتفاعل A التي يستهلكها التفاعل المباشر (1) تساوي كميته المترسبة خلال التفاعل في المنحى غير المباشر (2) . إذن تبقى التراكيز المولية للمجموعة ثابتة خلال الزمن . لكن ، على مستوى السلم الماكروسكوبى ، يظهر وكأن المجموعة لا تتتطور ، لأن درجة الحرارة والضغط والـ pH لا تتغير .

$A + B \xrightleftharpoons{(1)} C + D \xrightleftharpoons{(2)} A + B$ في حالة توازن مجموعة كيميائية ، تطورها مندرج بالمعادلة :

يكون في كل لحظة عدد الدقائق المخفية بالتفاعل في المنحى المباشر (1) مساوياً لعدد الدقائق المترسبة بالتفاعل في المنحى غير المباشر (2) .