

## الوحدة 4:

## نظور حالة جمل كيميائية خلال تحول كيميائي نحو حالة التوازن

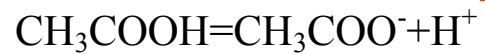
### I. تذكير: الأحماض والأسس

#### 1.1. الأحماض والأسس حسب برونستد

■ الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على فقدان بروتون  $H^+$  أو أكثر .



أمثلة :



■ الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب بروتون  $H^+$  أو أكثر .



أمثلة :

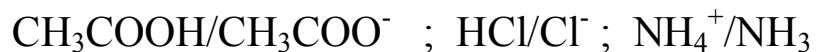


#### 2.1. الشنائية أساس / حمض

الشنائية أساس / حمض تتشكل من حمض و أساس مرافق له . كل ثنائية أساس / حمض معرفة بنصف المعادلة حمض - أساس :



أمثلة :



#### 3.1. التفاعل حمض - أساس

التفاعل حمض - أساس هو تحول يحدث خلاله انتقال بروتون  $H^+$  من الحمض  $HA_1$  للثنائية  $HA_1/A_1^-$  إلى الأساس



### II. تعريف و قياس PH لمحلول مائي :

#### 1.2. تعريف :

كل محلول مائي يحتوي على شوارد  $H_3O^+$ . التركيز المولي لهذه الشوارد يتغير من بعض  $mol.L^{-1}$  إلى  $10^{-14}$  و بما أن استعمال هذه القيم الصغيرة تطرح بعض الصعوبات ، أدرج العالم سورنسن ( S.SORENSEN ) مقدار الـ pH وذلك باستعمال الدالة الرياضية اللوغارتمية  $\log$  .

يعرف الـ pH بالنسبة للمحاليل المخففة حيث  $[H_3O^+] \leq 5 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$  فإن الـ PH يعرف بالعلاقة :

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

يمثل  $[H_3O^+]$  في هذه العلاقة العدد الذي يقيس التركيز المولي لشوارد  $H_3O^+$  في المحلول معبر عنها بـ  $mol.L^{-1}$  .

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

إن هذه العلاقة تكافئ العلاقة التالية :

الأستاذ : بطاهر  
محمّد \*مغنية\*

## ملاحظة :

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 \\ \log 1 &= 0 \\ \log x^n &= n \log x \\ \log \frac{a}{b} &= \log a - \log b \\ \log 10^x &= x \\ 10^{\log x} &= x \end{aligned}$$

○ نعتبر المحلولين المائيين التاليين :

المحلول الأول : محلول حمض كلور الهيدروجين :  $[H_3O^+]_1 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

المحلول الثاني : محلول حمض الايثانويك :  $[H_3O^+]_2 = 3.98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

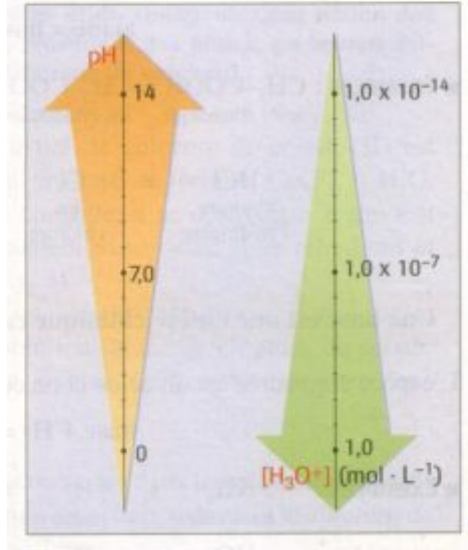
يمكن حساب قيمة الـ pH لكل محلول فنجد :

$$PH_1=2 \quad \text{و} \quad PH_2=2.4$$

## النتيجة :

$[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2 \leftarrow PH_2 > PH_1$  و هذا يعني أنه كلما تزايد الـ PH تناقص  $[H_3O^+]$  والعكس صحيح .

○ عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  ، المحاليل المعتدلة لها  $pH=7$  ، المحاليل الحمضية لها  $pH < 7$  و المحاليل الأساسية لها  $pH > 7$  .



## 2.2. قياس pH محلول مائي

إن قياس pH محلول مائي يسمح بتحديد تركيز شوارد الأكسونيوم ، وكذلك الحالة النهائية لتفاعل كيميائي .

نستعمل عمليا طريقتان لقياس pH محلول مائي ، حسب الدقة المطلوبة .

أ- قياس الـ pH بواسطة الكواشف الملونة :

■ الكواشف الملونة ( مثل : الهليانين ، أزرق البروميتيمول ، الفينولفثالين ) تسمح بتحديد مجال قيمة pH لمحلول مائي .



الوثيقة 1

مثال : بأخذ أزرق البروميتيمول ( BBT ) لونا :

- أصفر بالنسبة لـ  $pH < 6.0$  .

- أزرق بالنسبة لـ  $pH > 7.6$  .

- أخضر بالنسبة للمجال  $[6.0 ; 7.6]$  الذي يسمى منطقة انعطاف أزرق البروميتيمول .

▪ ورق الـ pH : من أجل قياس pH محلول نغمس الورق في المحلول ثم نقارن اللون الحاصل عليه مع الألوان المعطاة على العلبة لنقرأ قيمة الـ pH الموافقة ( الوثيقة 1 ) . يمكن ورق الـ pH من تحديد قيمة الـ pH بفارق وحدة .



الوثيقة 2

ب. قياس الـ pH بواسطة pH - متر :

PH-متر هو ميلي فولطمتر الكتروني مرتبط مع مسريين ( مسري مرجعي و مسري القياس مصنوع من الزجاج ) يعطي قيمة الـ pH مباشرة . يسمح الجهاز بقياس pH محلول مائي بدقة من رتبة 0.05 وحدة . ( الوثيقة 2 )

مثال : نعتبر محلولاً مائياً ، حيث يشير الـ pH - متر الى القيمة 4.30 .

حسب هذه القيمة تكون قيمة الـ pH :  $4.25 \leq pH \leq 4.35$

### III. تأثير حمض أو أساس على الماء :

#### 1.3. حمض قوي و حمض ضعيف :

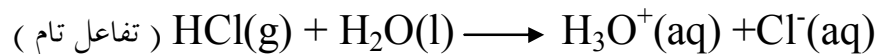
لنعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$  عند نفس درجة الحرارة .

المحلول	$S_1$ : محلول لكلور الهيدروجين	$S_2$ : محلول لحمض الايثانويك
التركيز	$C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
الـ pH	$PH_1 = 2$	$PH_2 = 3.4$

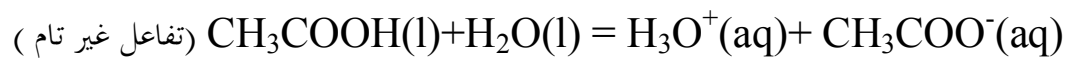
إيجاد التركيز  $[H_3O^+]$  لكل محلول :

$[H_3O^+]_1 = 10^{-PH_1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$[H_3O^+]_2 = 10^{-3.4} = 3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
--	--

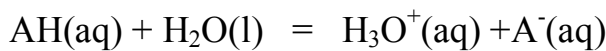
المحلول  $S_1$  :  $[H_3O^+]_1 = C_1$  ، إذا  $HCl$  يتشرد كلياً في الماء فهو حمض قوي .



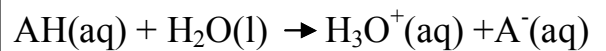
المحلول  $S_2$  :  $[H_3O^+]_2 < C_2$  إذا  $CH_3COOH$  يتشرد جزئياً في الماء فهو حمض ضعيف .



يكون الحمض  $AH$  ضعيفاً إذا تشرد جزئياً في الماء :



يكون الحمض  $AH$  قوياً إذا تشرد كلياً في الماء :



#### 2.3. أساس قوي و أساس ضعيف

لنعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$  عند نفس درجة الحرارة ( $25^\circ C$ ) .

المحلول	$S_1$ : محلول لماءات الصوديوم ( $Na^+(aq) + OH^-(aq)$ )	$S_2$ : محلول لميثيل أمين ( $CH_3NH_2(aq)$ )
التركيز	$C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
الـ pH	$PH_1 = 12$	$PH_2 = 10.8$

إيجاد التركيز  $[OH^-]$  لكل محلول :

الأستاذ : بظاهر محمد \* مغنبة \*

$[H_3O^+]_2 = 10^{-10.8} = 1.58 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$	$[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$
$[OH^-]_2 = 10^{-14} / [H_3O^+]_2 = 6.33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$[OH^-]_1 = 10^{-14} / [H_3O^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$[OH^-]_2 < C_2$	$[OH^-]_1 = C_1$

إذا  $\text{NaOH(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  :  $\text{NaOH}$  ينحل كلياً في الماء فهو أساس قوي :

$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  :  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ينحل جزئياً في الماء فهو أساس ضعيف :

#### IV. تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن .

#### 1.4. مقارنة التقدم الأعظمي و التقدم النهائي .

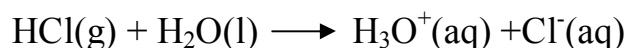
##### نشاط 1:

نحضر 1.0L من محلول كلور الهيدروجين و ذلك بإذابة 240mL من غاز كلور الهيدروجين في الماء المقطر . نقيس

بواسطة الـ pH -متر pH المحلول فنحصل على 2.0 .

نأخذ في شروط التجربة الحجم المولي  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$  .

1. أكتب معادلة التفاعل بين الحمض والماء



2. أحسب كمية المادة الابتدائية لحمض كلور الهيدروجين المستعمل :

$$n_0 = \frac{V_g}{V_m} = 0.01 \text{ mol}$$

3. أنشئ جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$\text{HCl(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$				
الحالة الابتدائية (mol)	x=0	$n_0$	زيادة	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_0 - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية (mol)	$x_f$	$n_0 - x_f$	زيادة	$x_f$	$x_f$

4. تعيين التقدم الأعظمي ( $x_{\max}$ ) و التقدم النهائي ( $x_f$ )

■ نحصل على التقدم الأعظمي عندما يختفي التفاعل المحدث تماماً:  $x_{\max} = n_0 = 0.01 \text{ mol}$

■ نحصل على التقدم النهائي من قيمة الـ pH:  $[H_3O^+]_f = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

فيكون التقدم النهائي:  $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-2} \text{ mol}$  .

##### النتيجة :

نستنتج أن  $x_{\max} = x_f$ ، إذن تفاعل انحلال حمض كلور الهيدروجين في الماء هو تفاعل تام .

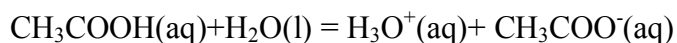
##### نشاط 2 :

نسكب في حوجلة سعتها  $v_0 = 500 \text{ ml}$  ، حجماً  $v = 1.00 \text{ ml}$  من حمض الايثانويك كثافته 1.05 ، نكمل الحجم

بعد ذلك إلى خط العيار بالماء المقطر . بعد تجانس المحلول الحاصل ، نغمر فيه مسرى الـ pH -متر و ننتظر إلى أن تستقر

قيمة الـ pH فنجد :  $\text{pH} = 3.10$  .

1. أكتب معادلة التفاعل الحاصل بين حمض الايثانويك و الماء .



2. أحسب كمية المادة الابتدائية لحمض الايثانويك المستعمل:

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot v}{M} = \frac{d \rho_0 \cdot v}{M}$$

$$n_0 = 1.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3. أنشئ جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$				
الحالة الابتدائية (mol)	x=0	n <sub>0</sub>	زيادة	0	0
الحالة الانتقالية	x	n <sub>0</sub> -x	زيادة	x	x
الحالة النهائية (mol)	x <sub>f</sub>	n <sub>0</sub> -x <sub>f</sub>	زيادة	x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>

4. تعيين التقدم الأعظمي (X<sub>max</sub>) و التقدم النهائي (X<sub>f</sub>):

■ المتفاعل المحد هو حمض الايثانويك لأن الماء ( المذيب ) موجود بزيادة:  $x_{\text{max}} = n_0 = 1.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

■ يدل استقرار pH المحلول على أن الحملة الكيميائية و صلت إلى حالتها النهائية .

$$\text{حسب علاقة pH: } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3.1} = 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{حسب جدول التقدم: } x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_0$$

$$x_f = 7.9 \cdot 10^{-4} \cdot 0.500 = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

■ نلاحظ أن التقدم النهائي مختلف عن التقدم الأعظمي  $x_f < x_{\text{max}}$  .

■ نلاحظ كذلك أن كمية حمض الايثانويك في الحالة النهائية:  $n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0 - x_f = 1.71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

### النتيجة :

نستنتج أن المتفاعل المحد لم يستهلك كلياً و بالتالي التفاعل غير تام (محدود) فجميع المتفاعلات و النواتج تتواجد معا في الحالة النهائية .

### 2.4 . نسبة التقدم النهائي

من أجل مقارنة التقدم النهائي مع التقدم الأعظمي نعرف مقدارا جديدا يسمى نسبة التقدم النهائي و نرمز له بـ  $\tau$  و يعطى

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \quad \text{بالعلاقة :}$$

– نسبة التقدم النهائي يعبر عنها بدون وحدة و هي محصورة بين 0 و 1 (  $0 < \tau \leq 1$  ) ويمكن أن تعطى بنسبة مائوية ( % )

– إذا كان  $\tau = 1$  فإن التحول يكون تام .

– إذا كان  $\tau < 1$  يكون التحول غير تام .

**مثال :** النشاطين السابقين

محلول حمض كلور الهيدروجين :  $\tau = 1 = 100\%$

محلول حمض الايثانويك :  $\tau = 2.3 \cdot 10^{-2} = 2.3\%$

### 3.4 مفهوم حالة التوازن

➤ هل يمكن لتحول غير تام أن يتطور في الاتجاهين ؟

### نشاط :

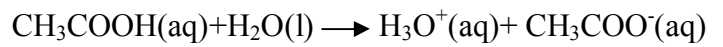
- نحضر بيشرين يحتويان محلول حمض الايثانويك تركيزه المولي  $c=1.0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . أعطى قياس الـ pH القيمة 3.4 .
- نضيف إلى البيشر الأول بعض قطرات حمض الايثانويك النقي فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة 2.85 .
- نضيف الى البيشر الثاني بلورات ايثانوات الصوديوم (  $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$  ) فنلاحظ أن الـ pH يأخذ القيمة 5.26 .

### الملاحظة :

عند إضافة حمض الايثانويك الـ pH ينقص ، بينما عند إضافة ايثانوات الصوديوم الـ pH يتزايد .

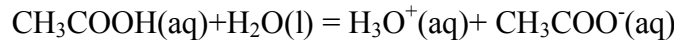
### التفسير :

يمكن كتابة معادلة التفاعل الحاصل بين حمض الايثانويك و الماء كمايلي :



- بإضافة حمض الايثانويك النقي نلاحظ تناقص الـ pH و بالتالي تزايد  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ، إذن الجملة تطورت في الاتجاه المباشر أي من اليسار إلى اليمين ( ارتفاع التقدم  $X_F$  ).
- بإضافة ايثانوات الصوديوم نلاحظ تزايد الـ pH و بالتالي تناقص  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ، إذن الجملة تطورت في الاتجاه غير المباشر أي من اليمين إلى اليسار ( تناقص التقدم  $X_F$  ).
- لهذا السبب نمذج التحول الحادث بالمعادلة :

الاتجاه المباشر



الاتجاه غير المباشر

يحدث خلال كل تحول كيميائي غير تام ، تفاعل في الاتجاهين .

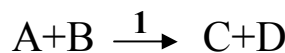
### ➤ حالة توازن جملة كيميائية

في المحلول المائي لحمض الايثانويك ، الـ pH بقي ثابتا في الحالة النهائية و هذا ينتج عنه أن تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة ( $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$  ،  $\text{H}_2\text{O(l)}$  ،  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  ،  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  ) كذلك تبقى ثابتة نقول أن الجملة في حالة توازن ديناميكي .

في تحول كيميائي لجملة إذا كانت المتفاعلات و النواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة فان الجملة في حالة توازن ديناميكي .

### التفسير :

إذا كانت الجملة في الحالة الابتدائية تضم فقط نوعين كيميائيين A و B فان التفاعل يحدث في الاتجاه المباشر (1) بسرعة



:  $v_1$

خلال تطور التفاعل تتناقص كميتي كل من A و B فتتناقص التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تناقص السرعة  $V_1$  .  
في نفس الوقت تتزايد كميتي C و D و بالتالي تزايد عدد التصادمات بينهما مما يؤدي إلى تزايد السرعة  $V_2$  في الاتجاه غير



عندما تتساوى السرعتين  $V_1$  و  $V_2$  فان التراكيز المولية للجملة الكيميائية تبقى ثابتة بمرور الزمن .  
لكن على المستوى العياني يظهر و كأن الجملة الكيميائية متوقفة .

#### 4.4 . كسر التفاعل ( $Q_r$ )

أ-تعريف كسر التفاعل

لدراسة حالة جملة كيميائية ، يجب إيجاد مقدار يميز التحول الحاصل في كل لحظة ، يدعى هذا المقدار كسر التفاعل ( $Q_r$ ) .  
يعرف كسر التفاعل من أجل التفاعل ذي المعادلة:  $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$  كمايلي :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

[A] ، [B] ، [C] ، [D] تمثل التراكيز المولية للمتفاعلات و النواتج في لحظة ما .  
 $Q_r$  عدد دون وحدة اصطلاحا .

إذا أخذت التراكيز السابقة في الحالة الابتدائية فان كسر التفاعل يعبر عنه بـ  $Q_{ri}$  .

إذا أخذت التراكيز السابقة في الحالة الابتدائية فان كسر التفاعل يعبر عنه بـ  $Q_{rf}$  .

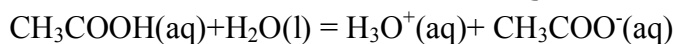
مثال : من أجل التفاعل ذي المعادلة التالية :  $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} \text{ : ما في لحظة ما}$$

ب-اصطلاحات :

■ حالة تفاعل المذيب ( الماء ) قد يكون متفاعل أو ناتج ، يصطلح :  $[H_2O]=1$  في علاقة كسر التفاعل.

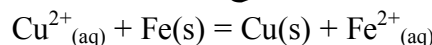
مثال : معادلة تفاعل حمض الايثانويك مع الماء :



$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \text{ : كسر التفاعل عند لحظة } t$$

■ حالة تفاعل يكون أحد المتفاعلات أو النواتج نوع كيميائي صلب

مثال :معادلة تفاعل معدن الحديد (Fe(s) مع كبريتات النحاس الثنائي :



$$Q_r = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \text{ : كسر التفاعل عند لحظة } t$$

يصطلح أن نأخذ  $[Fe(s)] = 1$  ،  $[Cu(s)] = 1$

لا تظهر تراكيز الأنواع الكيميائية الصلبة في تعبير كسر التفاعل .

لا تتدخل في علاقة كسر التفاعل ، الا التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المذابة

## ج- كسر التفاعل عند حالة التوازن $Q_{rf}$

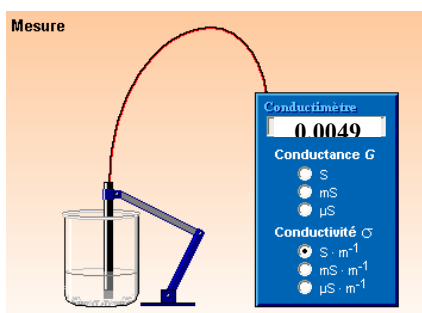
ج-1. **تعريف:** نسمي كسر التفاعل عند التوازن  $Q_{rf}$ ، القيمة التي يأخذها كسر التفاعل عندما تكون الجملة الكيميائية المدروسة في حالة التوازن .

$$Q_{rf} = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

## ج-2. تحديد كسر التفاعل بواسطة قياس الناقلية .

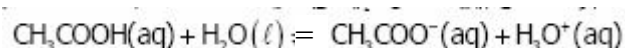
**نشاط:** نسكب في بيشر 50mL من محلول حمض الايثانويك تركيزه  $c=1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . نستعمل جهاز قياس الناقلية لقياس الناقلية النوعية للمحلول ، فنجد عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  القيمة  $\sigma=4.9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  .

### الجواب :



الخاصية الناقلية للمحلول تعود إلى الشوارد الناتجة عن التفاعل بين

حمض الايثانويك و الماء حسب المعادلة التالية :



كما رأينا سابقا هذا التفاعل محدود يتم في الاتجاهين و يصل إلى حالة التوازن

حيث تراكيز الأفراد الكيميائية تبقى ثابتة :  $[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]_f$  ،  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$  ،  $[\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]_f$

الناقلية النوعية للمحلول هي :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]_f$$

أي :  $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f$  لأن  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]_f$  حسب جدول

التقدم السابق .

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad \text{نستنتج أن :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]_f = 0.125 \text{ mol.m}^{-3} \quad \text{تطبيق عددي :}$$

عند التوازن يوجد حمض الايثانويك الذي أضيف إلى الماء على شكل جزيئات  $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$  ( التي لم تتفاعل ) و

شوارد الايثانوات  $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}$  و بالتالي :  $[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$

$$[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]_f = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{تطبيق عددي :}$$

$$Q_{rf} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} \quad \text{علاقة كسر التفاعل عند حالة التوازن هي :}$$

$$Q_{rf} = 1.78 \cdot 10^{-5} \quad \text{نجد :}$$

الأستاذ : بطاهر  
محمّد \*مغنية\*



### ج3- ثابت التوازن K

تعريف : كل معادلة تفاعل ترفق بثابت K يسمى ثابت التوازن الذي قيمته تساوي كسر التفاعل  $Q_{rf}$  في حالة التوازن و لايتعلق إلا بدرجة الحرارة .

$$K = Q_{rf}$$

### ج 4- تأثير الحالة الابتدائية لجملة كيميائية على حالة التوازن :

#### 1-1 ثابت التوازن و الحالة الابتدائية

نقيس الناقلية النوعية  $\sigma$  لمحاليل حمض الايثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة ،عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  و نحصل على النتائج التالية :

$1.010^{-3}$	$5.0.10^{-3}$	$1.0.10^{-2}$	$C(\text{mol.L}^{-1})$
$4.9.10^{-3}$	$11.4.10^{-3}$	$16.2.10^{-3}$	$\sigma(\text{s.m}^{-1})$

بالاستعانة بالتجربة السابقة يمكن حساب كل من  $[H_3O^+]_f$  و  $Q_{rf}$  أي K و ندون النتائج في الجدول التالي :

$1.010^{-3}$	$5.0.10^{-3}$	$1.0.10^{-2}$	$C(\text{mol.L}^{-1})$
$1.25.10^{-4}$	$2.92.10^{-4}$	$4.14.10^{-4}$	$[H_3O^+]_f(\text{mol.L}^{-1})$
$1.78.10^{-5}$	$1.80.10^{-5}$	$1.79.10^{-5}$	K

يلاحظ أن قيمة كسر التفاعل عند حالة التوازن تقريبا ثابتة :

النتيجة :

عند درجة حرارة معينة ،يأخذ كسر التفاعل في حالة التوازن قيمة مستقلة عن التركيب الابتدائي للجملة الكيميائية .

#### 2-1 النسبة النهائية لتقدم التفاعل و الحالة الابتدائية

تسمح النتائج المحصل عليها في النشاط السابق بحساب نسبة التقدم النهائي ( $\tau$ ) لتفاعل حمض الايثانويك مع الماء و ذلك عند تغير التركيب الابتدائي :

$$\tau = \frac{x_{final}}{x_{max}} = \frac{nCH_3COO^-(aq)f}{n_iCH_3COOH(aq)}$$

نقسم العلاقة على حجم المحلول (V) :

$$\tau = \frac{[CH_3COO^-(aq)]_f}{[CH_3COOH(aq)]_i} = \frac{[H_3O^+]_f}{c}$$

ف نحصل على النتائج التالية :

$1.010^{-3}$	$5.0.10^{-3}$	$1.0.10^{-2}$	$C(\text{mol.L}^{-1})$
$1.25.10^{-4}$	$2.92.10^{-4}$	$4.14.10^{-4}$	$[H_3O^+]_f(\text{mol.L}^{-1})$
12.5	5.8	4.1	$\tau(\%)$

النتيجة :

النسبة النهائية لتقدم تفاعل تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة ، كلما كانت التراكيز صغيرة كانت نسبة التقدم النهائي كبيرة .



## V. التحولات حمض -أساس

### 1.5 التفكك الذاتي للماء :

أعطى قياس الـ PH للماء النقي عند  $25^{\circ}\text{C}$  القيمة 7 مما يدل على أنه يحتوي على شواذر الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  تركيزها عند الدرجة  $25^{\circ}\text{C}$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$  .

الماء فرد كيميائي متذبذب أي يلعب دور حمض و أساس إذن يحدث تفاعل حمض -أساس داخل الماء ، بين الحمض  $\text{H}_2\text{O}$  و الأساس  $\text{H}_2\text{O}$  وفق المعادلة التالية :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  يسمى هذا التفاعل في الاتجاه المباشر بالتفكك الذاتي للماء .

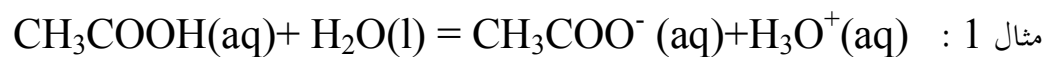
### 2.5 الجداء الشاردي للماء

في كل المحاليل المائية ، الجداء الشاردي للماء يعبر عنه بالعلاقة :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$  و يتعلق فقط بدرجة الحرارة .

المقدار  $\text{pK}_e$  المعبر عنه بالعلاقة التالية : نستعمض كذلك و لأسباب عم

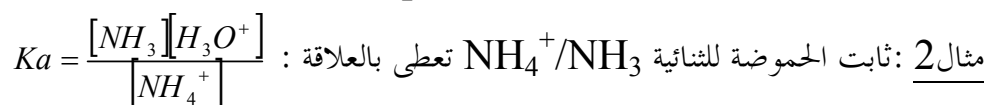
$$\text{pK}_e = -\log K_e$$

يد اند الدرجة



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$\text{pK}_a = 4.75$  و  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  :  $25^\circ\text{C}$



عند  $25^\circ\text{C}$  ،  $K_a = 1.6 \cdot 10^{-5}$  و  $\text{pK}_a = 4.8$  .

## 2. العلاقة بين $\text{pH}$ و $\text{pK}_a$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad \text{و} \quad \text{pH} = -\log[H^+] \quad \text{و} \quad \text{pK}_a = -\log K_a$$

الأسس $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	pH	$\tau$	$K_a$	$pK_a$
$\text{NH}_3$	10,6	0,04	$6.3.10^{-10}$	9,2
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	11,3	0,20	$2.0.10^{-11}$	10,7

مثيل أمين أساس اقوي من غاز النشادر  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2$

بالنسبة للتركيز نفسه يكون الأساس أقوى (  $\tau$  كبيرة ) اذا :

° كان الـ pH كبيراً .

° كان ثابت الحموضة  $K_a$  للثنائية التي ينتمي لها صغيراً أي  $pK_a$  أكبر .

### 5.5. مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية

#### 1. الحالة العامة

العلاقة  $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$  الموافقة للثنائية A/B تبرز ثلاث حالات :

الحالة الأولى :  $pH = pK_a$

$$\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [B] = [A]$$

في هذه الحالة يكون تركيز الحمض مساوياً لتركيز الأساس المرافق له وبالتالي **لا توجد صفة غالبة**.

الحالة الثانية :  $pH < pK_a$

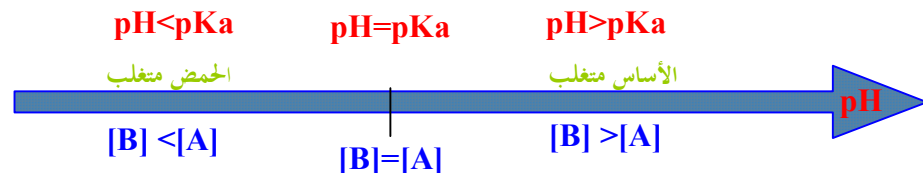
$$\log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Rightarrow [B] < [A]$$

في هذه الحالة يكون تركيز الحمض أكبر من تركيز الأساس المرافق له وبالتالي **الصفة الحمضية هي الغالبة**.

الحالة الثالثة :  $pH > pK_a$

$$\log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Rightarrow [B] > [A]$$

في هذه الحالة يكون تركيز الأساس أكبر من تركيز الحمض المرافق له وبالتالي **الصفة الأساسية هي الغالبة**.



ملاحظة: مخطط توزيع الصفة الغالبة

لمعرفة الصفة الغالبة لثنائية (A/B) يستعمل عادة مخطط يدعى

مخطط الصفة الغالبة يبرز تطور النسبة المئوية للصفة الحمضية و

النسبة المئوية للصفة الأساسية بدلالة pH .

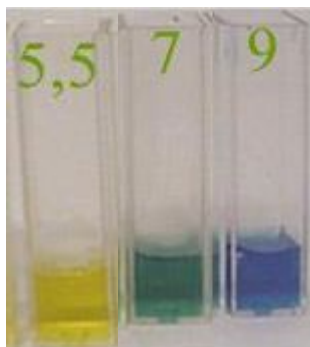
عند تقاطع المنحنيين : % للحمض = % للأساس = 50%

إذن :  $[B] = [A]$  ←  $PH = Pka$

## 6.5. تطبيق على الكواشف الملونة

### نشاط :

نأخذ 3 أنابيب اختبار ، نضع في الأول محلول الصود ، في الثاني ماء مقطر ، في الثالث حمض الإيثانويك ، ونضيف قطرات من أزرق البروموتيمول إلى كل محلول.



محاليل أزرق البروموتيمول

ماذا تلاحظ؟ حاول أن تعطي تفسيراً لما تلاحظه.

**الملاحظة:** في الأنبوب الأول يظهر اللون الأزرق، وفي الثاني اللون الأخضر (اللون

الأصلي لأزرق البروموتيمول) وفي الثالث اللون الأصفر

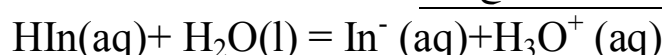
**التفسير:** حسب طبيعة الوسط يظهر أزرق البروموتيمول بلون معين وهذا يعني أن له

صفتان (حمضية وأساسية) تختلفان في اللون إذن:

الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) حيث الصفة الحمضية و الصفة الأساسية

لهما لونان مختلفان في محلول مائي .

معادلة تفاعله مع الماء:



من أجل الثنائية  $HIn / In^{-}$  يمكن كتابة  $pH = pKi + \log \frac{[In^{-}]}{[HIn]}$

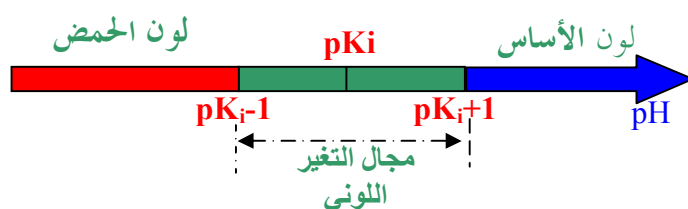
اللون الذي يأخذه الكاشف الملون يتعلق بالصفة الغالبة و بالتالي بقيمة pH المحلول .

➤  $In^{-} \leftarrow \frac{[In^{-}]}{[HIn]} > 10$  تشكل أغلبية ومنه لون المحلول هو لون الأساس  $In^{-}$  ويكون:  $pH > pKi + 1$

➤  $HIn \leftarrow \frac{[In^{-}]}{[HIn]} < \frac{1}{10}$  تشكل أغلبية ومنه لون المحلول هو لون الحمض  $HIn$  ويكون:  $pH < pKi - 1$

➤  $pKi - 1 < pH < pKi + 1$  يتواجد النوعان المرافقان بتركيز متقاربة ، فان لون المحلول يكون مزيج من اللونين

لهذا يسمى هذا المجال بمجال التغير اللوني للكاشف ( منطقة الانعطاف) .



### بعض الكواشف الملونة

لون الأساس	مجال الانعطاف	لون الحمض	$Pk_i$	الكاشف
jaune	3,2 – 4,4	rouge	3,7	Orange de Méthyle
bleu	3,8 – 5,4	jaune	4,7	Vert de bromocrésol
rouge	4,8 – 6,0	jaune	5,1	Rouge de méthyle
bleu	6,0 – 7,6	jaune	7,0	Bleu de bromothymol
rouge	6,8 – 8,4	jaune	7,9	Rouge de phénol
violet	8,2 – 10,0	incolore	9,4	Phénolphthaléine

## VI. المعايرة الـ pH مترية .

### 1.6. الهدف و الشروط

الهدف: معايرة محلول حمض ( أو أساس ) تتمثل في تعيين التركيز المولي ( C ) له .

- إذا كان النوع الكيميائي المعيار حمضا ، نعايره بواسطة محلول أساسي ذي تركيز معلوم .
- إذا كان النوع الكيميائي المعيار أساسا ، نعايره بواسطة محلول حمضي ذي تركيز معلوم .

الشروط : يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

■ كليا :  $K > 10^4$

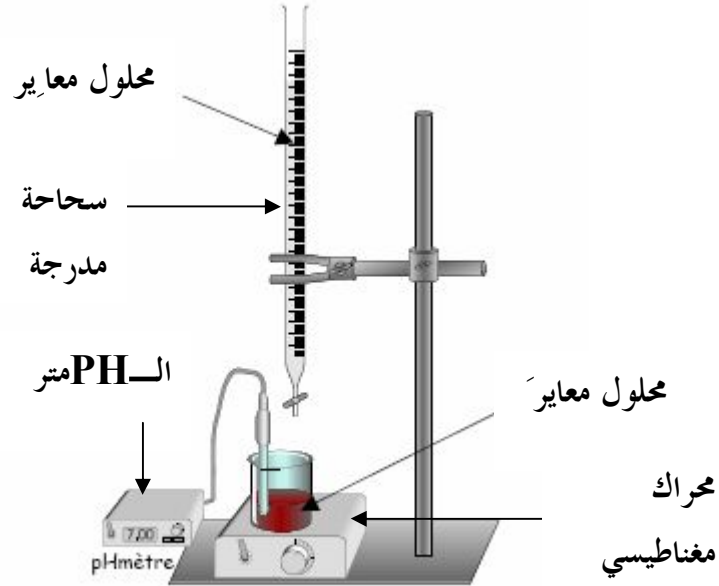
■ سريعا .

■ وحيدا ( عدم وجود تفاعلات ثانوية ) .

### 2.6. الوسائل التجريبية

أنظر الوثيقة الموالية :

الأستاذ : بطاهر  
محمّد \*مغنية\*



### 3.6 البرتوكول التجريبي :

- نضع محلول معاير مثلاً محلول حمض حجمه  $V_a$  تركيزه المولي  $C_a$  في البيشر .
- نضيف الماء المقطر حتى يسهل غمر مسبار جهاز الـ pH -متر في المحلول .
- نملأ السحاحة بالمحلول الأساسي الذي تركيزه  $C_b$  .
- نسكب تدريجياً المحلول الأساسي على المحلول الحمضي بحيث أنه من أجل كل قيمة لـ  $V_b$  نسجل قيمة pH المزيج الموافقة .
- نرسم منحنى المعايرة الذي يمثل تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الأساسي المضاف  $V_b$ :  $ph=f(V_b)$  .

### 4.6. تعريف التكافؤ

من أجل معادلة تفاعل المعايرة التالية:  $HA(aq) + B(aq) = A^-(aq) + BH^+(aq)$  يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض -أساس لمحلول حمضي  $HA(aq)$  بواسطة محلول أساسي  $B(aq)$  عندما نحقق مزيج ستوكيوميتري للمتفاعلات .

في هذه الحالة المعاملات الستوكيومترية متساوية :

$$n_i(HA) = n_E(B) \text{ إذا كان المحلول الأساسي في السحاحة .}$$

$$n_i(B) = n_E(HA) \text{ إذا كان المحلول الحمضي في السحاحة .}$$

### 5.6. دراسة بعض الأمثلة عن المعايرة

مثال 1: معايرة محلول حمض الايثانويك بواسطة محلول الصود

$$\text{المحلول المعاير: } v_a = 20 \text{ ml} , c_a = ?$$

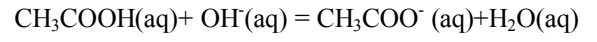
$$\text{المحلول المعاير: } c_b = 20 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{منحنى المعايرة } PH=f(v_b) : (\text{الوثيقة 1})$$

الأستاذ: بطاهر  
محمّد \*مغنية\*



معادلة تفاعل المعايرة:



مناقشة منحنى المعايرة:

الجزء (  $0 < V_b < 11 \text{ ml}$  ) : يتزايد الـ **PH** ببطئ

الجزء (  $11 < V_b < 13 \text{ ml}$  ) : تغير مفاجئ لـ **PH**

الجزء  $V_b > 13 \text{ ml}$  يتزايد قليلا ويبطئ ليؤول إلى

قيمة حدية .

التكافؤ: عند التكافؤ تكون المتفاعلات في الشروط

الستوكيومترية . لتكن E نقطة التكافؤ (نقطة

الانعطاف) ، عندها :

وبالتالي  $n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_E(\text{OH}^-)$

$$C_a = 12.4 \text{ mmol/L} \quad \leftarrow C_a V_a = C_b V_{be}$$

**PH** - عند التكافؤ :  $\text{PH}_E = 8.3$

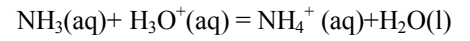
مثال 2 : معايرة محلول النشادر بواسطة محلول كلور الماء

الحلول المعاير :  $v_b = 20 \text{ ml}$  ،  $c_b = ?$

الحلول المعاير :  $c_a = 4.10^{-2} \text{ mol/L}$

منحنى المعايرة  $\text{PH} = f(v_a)$  : ( الوثيقة 2 )

معادلة تفاعل المعايرة:



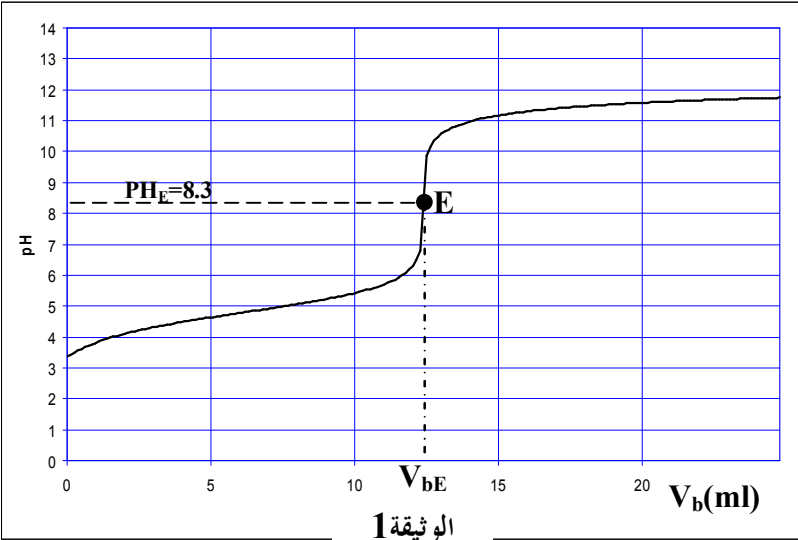
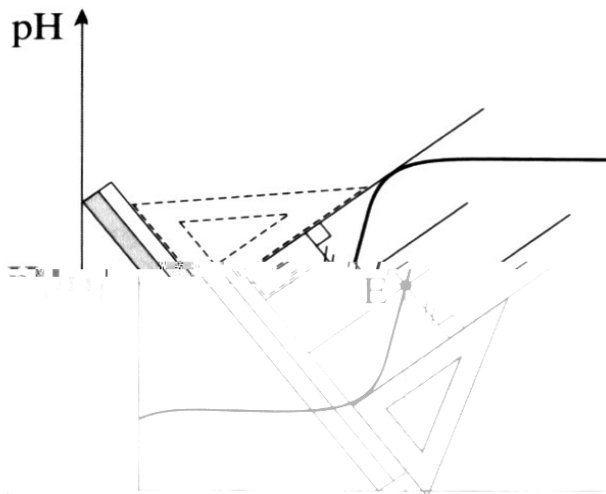
التكافؤ :

$$n_i(\text{NH}_3) = n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$$

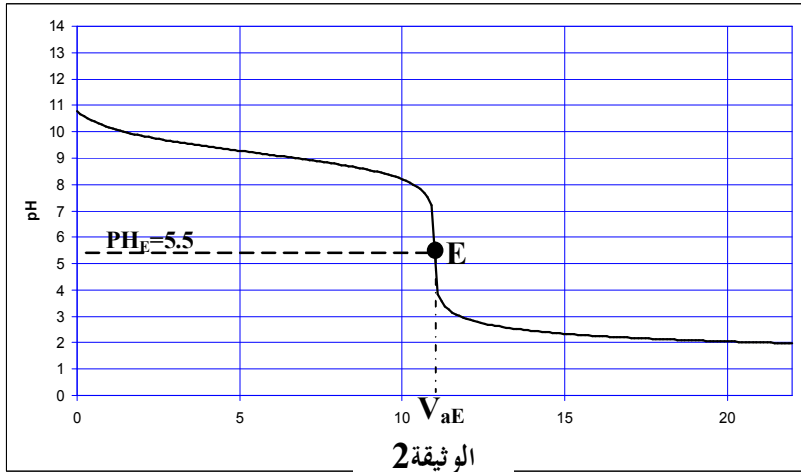
$$C_a = 22 \text{ mmol/L} \quad \leftarrow C_b V_b = C_a V_{aE}$$

○ طريقة تعيين نقطة التكافؤ على منحنى المعايرة :

طريقة المماسين المتوازيين



الوثيقة 1

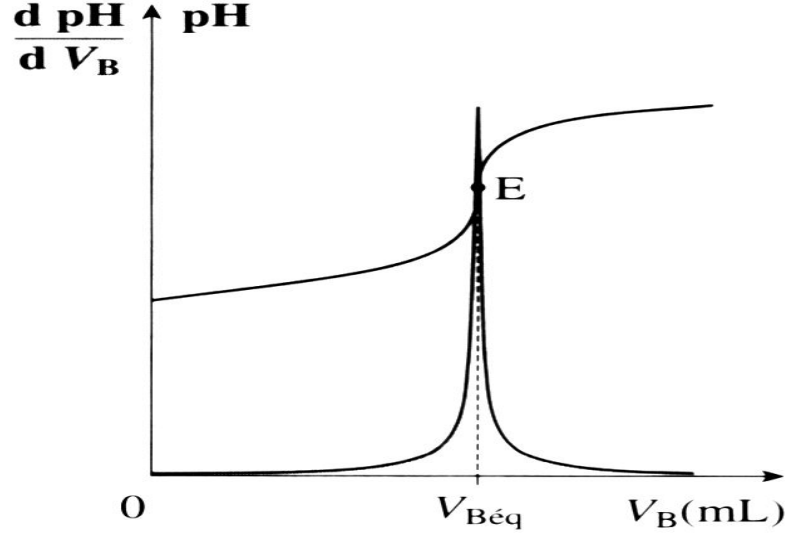


الوثيقة 2

طريقة المنحنى المشتق :  $g(v) = \frac{dpH}{dv}$

بواسطة نفس البرنامج الذي يرسم منحنى المعايرة يمكن رسم المنحنى  $g(v) = \frac{dpH}{dv}$  حيث :

نقطة التكافؤ توافق النهاية العظمى للمنحنى  $g(v) = \frac{dpH}{dv}$ .

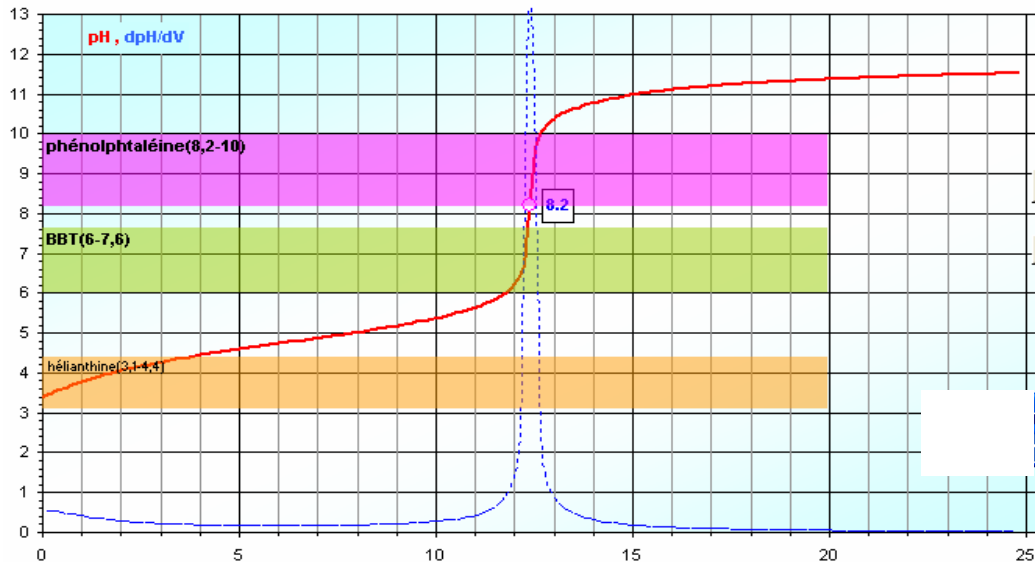


طريقة اللونية : استعمال الكاشف الملون لتحديد التكافؤ .

ليكون كاشف ملون مناسب لتحديد التكافؤ ، يجب أن يضم مجال تغيره اللوني قيمة PH المحلول عند التكافؤ .

مثال : معايرة محلول حمض الايثانويك بواسطة محلول الصود ( الوثيقة 3 ) :  $PH_E = 8.3$

الكاشف المناسب : الفينول فتالين [ 8.2-10 ] و أحمر الكريزول [ 8.8- 7.2 ]



الوثيقة 3

الأستاذ : بطاهر  
محمد \*مغنية\*