

1- التفاعلات حمض- قاعدة :

1-1- المزدوجات قاعدة / حمض :

نسمی حمضا، حسب برونشتاد، کل نوع کیمیائی قادر علی فقدان بروتون H^+ خلا تحول کیمیائی است.

نسمی قاعدة ، حسب برونشتد ، کل نوع کیمیائی قادر علی اکتساب بروتون H^+ خلال تحول کیمیائی .

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 $H_2O_{(l)}$ / $HO_{(aq)}^-$ **كمحمض في المزدوجة** $H_2O_{(l)}$ **و كقاعدة في** المزدوجة $H_3O_{(aq)}^+/ $H_2O_{(l)}$$

يتصرف أيون الهيدروجينوكربونات $HCO_3^-_{(aq)}$ **كمض في المزدوجة**

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(aq)}/\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ و كقاعدة في المزدوجة $\text{HCO}_3^-_{(aq)}/\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$

2- 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 المتداخلتان في التفاعل هما: $NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$ و $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$

$$H_3O_{(aq)}^+ + NH_3_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + NH_4_{(aq)}^+$$

معادلة التفاعل هي :

❖ المزدوجتان المتخلتان في التفاعل هما: $H_2O_{(l)}$ و $HCO_3^-_{(aq)}$

$$HCO_3^{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \rightarrow CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

معادلة التفاعل هي :

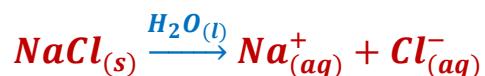
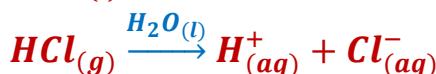
2-تعريف وقياس pH محلول مائي:

١-٢ تعاریف :

١-١-٢- المحلول المائي :

المحلول المائي، خليط سائل متحانس، ناتج عن اذابة نوع كيميائى أو أكثر فيه الماء

سـمـاـءـهـ الـذـيـ يـوـجـدـ يـوـفـةـ المـذـبـ وـالـنـوـعـ الـذـيـ تـمـتـ اـذـاتـهـ المـذـبـ

مثال:مذاب صلب: كلورور الصوديوممذاب سائل: حمض الكبريتيكمذاب غازي: كلورور الهيدروجينملحوظة:

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 $mol \cdot L^{-1}$.ويمكن معرفة تركيز $[H_3O^+]$ انتلاقاً من العلاقة:

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

$$\log 10 = 1$$

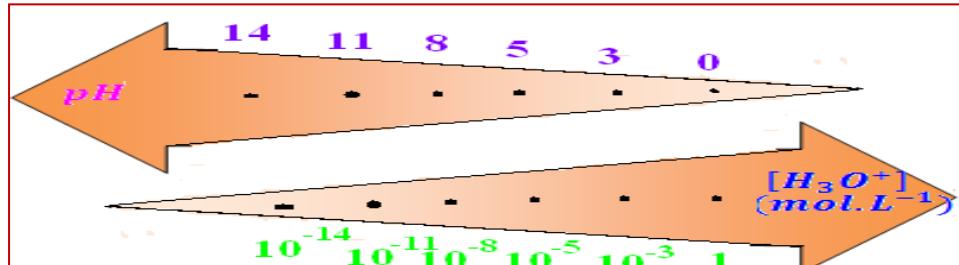
$$\log 1 = 0$$

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

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

$$\log 10^a = a$$

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

2-2-2 pH - 2-2-2 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 - بواسطة الكواشف الملونة:

يتغير لون بعض الكواشف الملونة (مواد عضوية) بوضوح عند تغيير 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





لقياس pH محلول نسكب قطرة منه على قطعة من ورق pH (ورق مشبع بالكواشف الملونة) فيأخذ الورق لوناً نقارنه مع سلم اللوينية المرافق لعلبة pH ، وبالمقارنة يمكن تحديد قيمة تقريبية له 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 القياس من إلكترودين مركبين : إلكترود زجاجي و إلكترود مرجعي ذات جهد ثابت .

للاستعمال جهاز H_p - متر نتبع الخطوات التالية:

- ❖ يجب تعبير جهاز pH - متر بواسطة محلولين عياريين لهما pH معروف (الأول ذو $7 = pH$ والثاني ذو $4 = pH$ إذا كان محلول المدروس حمضيًا، أو ذو $9 = pH$ إذا كان محلول المدروس قاعدياً).
 - ❖ نخرج الم jus 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 بارتباط 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 $pH_{mes} = 4,30$ و نعلم أن الارتفاع المطلق لجهاز pH - متر هو $\Delta pH = 0,05$

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

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

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

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

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

$$[H_3O^+]_{r_{\text{el}}} = [H_3O^+]_{\text{mes}} + \Delta[H_3O^+] = (5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{وبالتالي}$$

ب- ماهي دقة تحديد تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ ؟

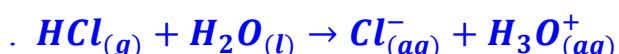
الارتباط النسبي (دقة القياس) هو $0,12 = 12\%$

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 :****3-1- ابراز تحول كلي :****3-1-1- 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 إلكترود 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	الحالات	
$n_i(\text{HCl}) = C \cdot V$	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 للمحلول ، و استنتج 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 واستنتج .

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 .

3-2- تعريف :

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

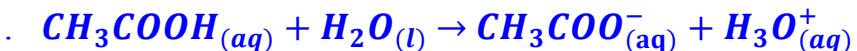
بالنسبة لتحول كلي تكون قيمة التقدم النهائي x_f مساوية لقيمة التقدم الأقصى x_{\max} أي $x_{\max} = x_f$.

**3-3- ابراز تحول كيميائي غير كلي أو محدود :****3-3-1- نشاط :**

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

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

نعطي : $H_3O_{(aq)}^+ / H_2O_{(l)} / CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ و $CH_3COOH_{(aq)}$.
أ- اكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة الذي يحدث بين حمض الإيثانويك و الماء .



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

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

ج- أنشئ جدول الوصفي لتقدير التفاعل .

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O_{(aq)}^+$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
n_0	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x$	بوفرة	x	x	x(t)	خلال التحول
$n_0 - x_f$	بوفرة	x_f	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 $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,10} = 7,9 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

$$[H_3O^+] = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V}$$

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

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

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

نلاحظ أن $x_f < x_{max}$ ، فنستنتج أن حمض الإيثانويك لا يختفي كلية ونقول إن التحول محدود .

2-2-3-تعريف:

التحول غير الكلي أو المحدود : تحول يتوقف تطوره دون اختفاء كلٍّ لا يمتلك متفاعلاً من المجموعة الكيميائية

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

3-3-نسبة التقدم النهائي لتفاعل كيميائي:

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

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

4-3-منها تطور تحول كيميائي:

1-4-3-نشاط:

نحضر محلولاً مائياً (S) لحمض الإيثانويك تركيزه المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

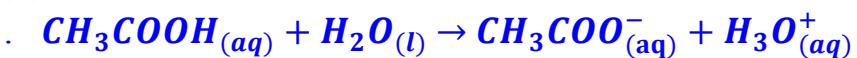
نقيس pH المحلول (S) فوجد : $pH = 3,40$

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

نضيف إلى الكأس **A** بعض قطرات حمض الإيثانويك الخالص CH_3COOH ، فلاحظ 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 المحلول (*S*) .



ب- حدد منحي تطور المجموعة الكيميائية الموجودة في الكأس **A** .

بإضافة بضع قطرات من حمض الإيثانويك الخالص إلى المحلول ، نلاحظ تناقص الـ pH وبالتالي تزايده $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ ، وبما أن حجم المحلول لم يتغير تقريبا ، فإن تزايد $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ ناتج عن تزايد كمية مادة الأيونات H_3O^{+} التي تكونت خلال التحول الكيميائي .

لقد تطورت المجموعة في منحي تكون الأيونات H_3O^{+} ، أي في المنحي المباشر لمعادلة التفاعل.



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

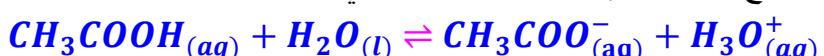
بإضافة بلورات إيثانوات الصوديوم ، نلاحظ تزايد الـ pH المحلول ، وبالتالي تناقص $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ ، وبما أن حجم المحلول لم يتغير تقريبا ، فإن تناقص $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ ناتج عن تناقص كمية مادة الأيونات H_3O^{+} .

لقد تطورت المجموعة في منحي اختفاء الأيونات H_3O^{+} ، أي في المنحي غير المباشر لمعادلة التفاعل.



د- قارن منحي التطور .

إذن ، يمكن للتفاعل الحاصل أن يحدث في المنحىين فهو تفاعل محدود ، ولهذا السبب ننذرجه بالكتابة الرمزية مع استعمال الإشارة \rightleftharpoons وذلك كالتالي :



2-4-3- خلاصة :

يحدث خلال كل تحول كيميائي غير كلي ، **تفاعل في المنحىين** (المنحي 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 بنساب ثابتة ، وبعدم تغير كمية مادتها على المستوى الماكروسکوبي مع مرور الزمن ، تسمى هذه الحالة : **حالة التوازن الديناميكي** .

4- التفسير الميكروسكوبى لحالة التوازن الدينامى : (خاص بـ عـ فـ / عـ رـ)

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 مرنّة (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 البدنية تضم فقط النوعين A و B ، فإن التفاعل يحدث في المنحى المباشر (1) بسرعة v_1 .



ينتج عن تزايد تقدم التفاعل ، خلال الزمن :

تناقص كميات النوعين A و B ، وبالتالي تناقص عدد

التصادمات الفعالة بينهما ، مما يؤدي إلى تناقص السرعة v_1 .

تناقص كميات 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 و كأن المجموعة لا تتتطور ، لأن درجة الحرارة و الضغط و pH لا تتغير .

في حالة توازن مجموعة كيميائية ، تطورها مندرج بالمعادلة :

$$A + B \xrightleftharpoons{(1)} C + D \xrightleftharpoons{(2)} A + B$$

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