

$$E_m - E_{pp} = E_c$$

الطاقة الحركية إما موجبة أو منعدمة.

في النقطة M $E_c = 0$ و $E_{pp} = mgz_M$

$$E_m = E_{pp} = mgz_M$$

أي أن z لا يمكنها أن تتجاوز z_M يعني أن $z < z_M$

في النقطة O : $E_{pp} = 0$ و $E_c = E_m = \frac{1}{2}mv_{\max}^2$

عندما تزداد z تنقص الطاقة الحركية E_c تزداد طاقة الوضع E_{pp} إلى أن تصبح $z = z_m$ فيتوقف الجسم

أي أن $E_c = 0$

ب - حالة النواس الوازن

طاقة الوضع الثقالية للنواس الوازن نختار كحالة مرجعية $E_{pp} = 0$ بالنسبة $z = z_0$ في هذه الحالة

$$E_{pp} = mgd(1 - \cos \theta)$$

مخططات الطاقة

الطاقة الميكانيكية وهي ثابتة بالنسبة للنواس الوازن $E_m = E_{pp} + E_c$

$$E_{pp} = f(\theta) \text{ طاقة الوضع الثقالية } E_{pp} = mgd(1 - \cos \theta)$$

حساب تغيرات $E_{pp}(\theta)$

$$\frac{dE}{d\theta} = mgd \sin \theta = 0 \Leftrightarrow \sin \theta = 0$$

$$\theta = \pi \text{ أو } \theta = -\pi$$

$$-\pi \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq E_{pp} \leq 2mgd$$

الحالة الأولى:

$$E_m > 2mgd \text{ و } E_m = E_{pp} + E_c \text{ أي أن } E_c > 0$$

وبالتالي فالنواس الوازن لا يتوقف ويمكنه ان يدور حول المحور (Δ)

الحالة الثانية :

$$E_m < 2mgd \text{ أي أن } E_c = E_m - E_{pp} \text{ وبما أن } E_c \geq 0 \text{ في هذه الحالة تنعدم الطاقة الحركية للنواس}$$

الوازن بالنسبة لقيمتين θ_m و $-\theta_m$ في هذه الحالة

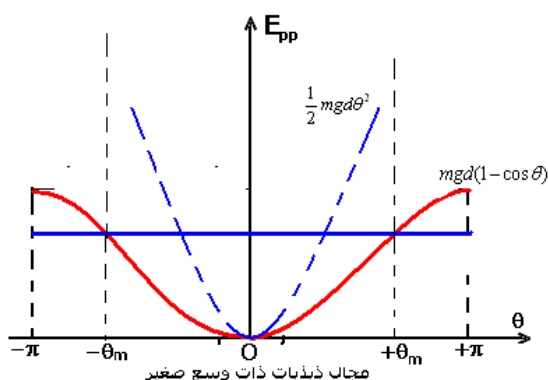
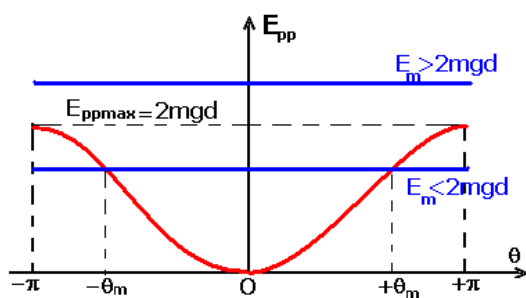
للمجموعة حركة تذبذبية حرة وغير مغمدة تتحول خلالها

الطاقة الحركية إلى طاقة وضع ثقالية $\Delta E_c = -\Delta E_{pp}$.

في حالة ذبذبات ذات وسع صغير $\sin \theta \approx \theta$ و $\sin \theta \approx \theta$

$$\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$$

$$E_p = mgd \left(1 - 1 + \frac{\theta^2}{2} \right) = mgd \frac{\theta^2}{2}$$



تمارين حول درس مظاهر الطاقة .

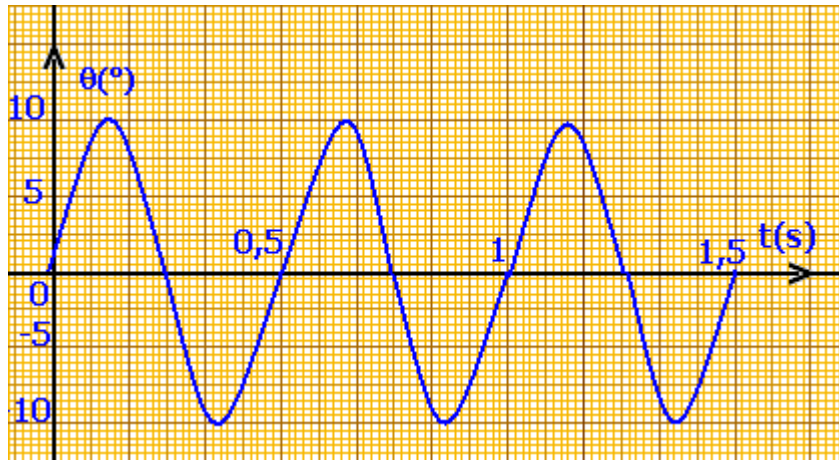
تمرين 1

نقذف كرة بليار كهربائي كتلتها $m = 55g$ بواسطة نابض ذي لفات غير متصلة وكتلة مهملة وصلابة $k = 14N/m$ وطول أولي $\ell_0 = 12cm$.

- 1 - قبل قذف الكرة ، يكون النابض مضغوطا حيث طوله يساوي $\ell_0 / 2$. أحسب في هذه الحالة E_{pe} طاقة الوضع المرنة المخزونة في النابض عند انضغاطه .
- 2 - أثناء قذف الكرة يمنح النابض طاقته المخزونة كليا . ما شكل الطاقة التي اكتسبتها الكرة ؟
- 3 - استنتج السرعة القصوى لإرسال الكرة .

تمرين 2

نعطي أسفله المخطط $\theta = f(t)$ لنواس لي حر يتكون من سلك ومن قضيب فلزيين ، حيث θ هو الأفصول الزاوي . ثابتة اللي للسلك تساوي $C = 2.10^{-5} N.m/rad$.



- 1 - عين الدور الخاص T_0 ، واستنتج قيمة J_Δ عزم قصور القضيب .
- 2 - هل الاحتكاكات مهمة أثناء مدة التسجيل ؟
- 3 - أحسب الطاقة الحركية للنواس عند مرور القضيب من موضع توازنه .
- 4 - أحسب طاقة الوضع للي E_{pt} والطاقة الحركية E_c للنواس عندما تأخذ θ القيمة $\theta = 0,8rad$.
- 5 - أحسب المجموع $(E_c + E_{pt})$. ماذا تستخلص ؟

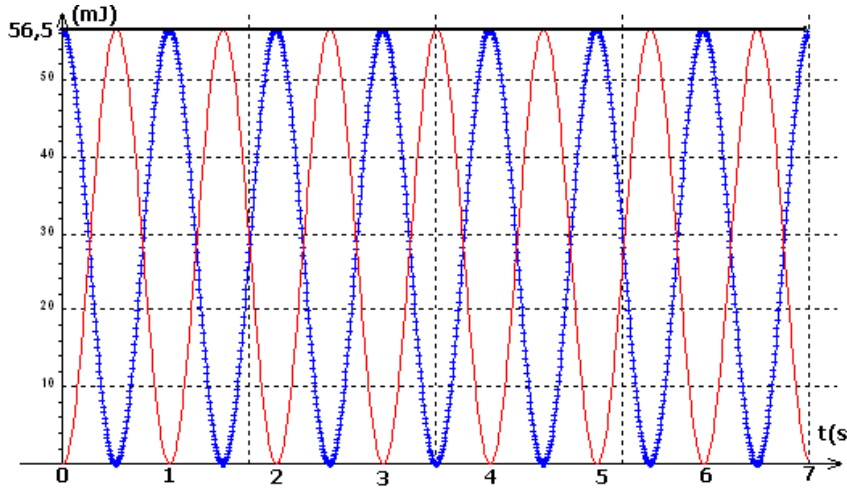
تمرين 3

نعتبر نواسا وازنا مكونا من جسم صلب (S) كتلته $m = 1,3kg$ يتذبذب في مستوى رأسي حول محور أفقي (Δ) .

عزم قصور الجسم الصلب بالنسبة للمحور (Δ) هو $J_\Delta = 0,24kg.m^2$ ، والمسافة بين G مركز قصور (S) والمحور (Δ) تساوي $d = 18cm$. نهمل الاحتكاكات .

- 1 - أحسب دور الذبذبات الصغيرة لهذا النواس بالنسبة للأفصول الزاوي بحيث $\theta < 10^\circ$
- 2 - أعط بدلالة m و d و θ و g شدة الثقالة تعبير E_{pp} طاقة الوضع الثقالية للنواس . نأخذ $E_{pp} = 0$ في المستوى الأفقي المار من موضع G عند التوازن .
- 3 - أحسب $\dot{\theta}_{max}$ السرعة الزاوية القصوى للمتذبذب ، علما أن $E_{pp} = 7,5mJ$ نعطي $g = 9.8m/s^2$

تمرين 4



تقدم الوثيقة أسفله تطورات E_{pp} طاقة الوضع الثقالية ، و E_C الطاقة الحركية و E_m الطاقة الميكانيكية بدلالة الزمن لمتذبذب وازن أزيح عن موضع توازنه المستقر وأطلق بدون سرعة بدئية في لحظة $t = 0$.

1 - حدد ، معطى جوابك المنحني الموافق لكل شكل من أشكال الطاقة .

2 - ما قيمة الدور T_0 لحركة النواس الوازن ؟

3 - أ - كم سيكون طول نواس بسيط له نفس الدور الخاص T_0 ؟

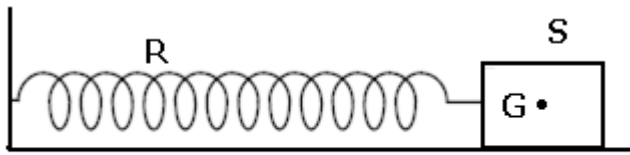
كتلة النواس البسيط $m = 220g$

ب - أوجد تعبير طاقة الوضع الثقالية القصوى للنواس .

ج - تأكد من أن التقريب المستعمل بالنسبة للزاويا الصغيرة يتحقق .

تمرين 5

يتكون متذبذب مرن من جسم صلب ذي كتلة $m = 250g$ مشدود بطرف نابض لفاته غير متصلة ،



وكتلته مهملة ، وصلابته $k = 10N/m$.

يمكن للجسم أن يتذبذب أفقيا فوق ساق .

ندرس حركة G مركز قصور تاجسم على

المحور الأفقي $(O, \vec{i})$ لمعلم $\mathcal{R}(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$

متعامد وممنظم ومرتببط بمرجع أرضي ، ونمعلم

موضعه بالأفصول x . تنطبق النقطة O مع G_0 موضع G عند التوازن .

الاحتكاكات غير مهمة ، إذ نعتبر أن قوى الاحتكاك مكافئة لقوة وحيدة $\vec{f} = -\mu\vec{v}$ حيث $\vec{v}$ متجهة سرعة G و μ معامل موجب .

1 - باستعمال الوثيقة (1) عين

شبه الدور T للذبذبات وقارنه

مع T_0 الدور الخاص للنواس .

2 - ماذا يمثل المنحنيان (أ) و

(ب) في الوثيقة الأولى ؟

3 - كيف تفسر تناقص الطاقة

الميكانيكية E_m للمتذبذب .

4 - أ - ما سرعة G عند

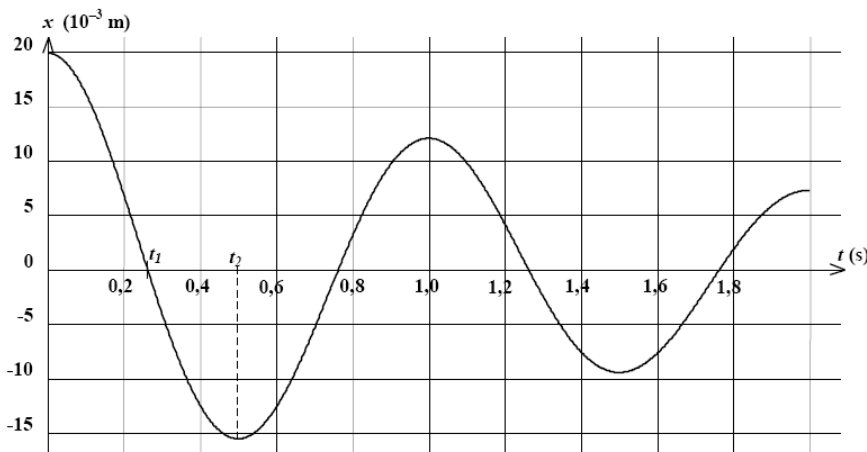
اللحظتين t_1 و t_2 ؟ علل

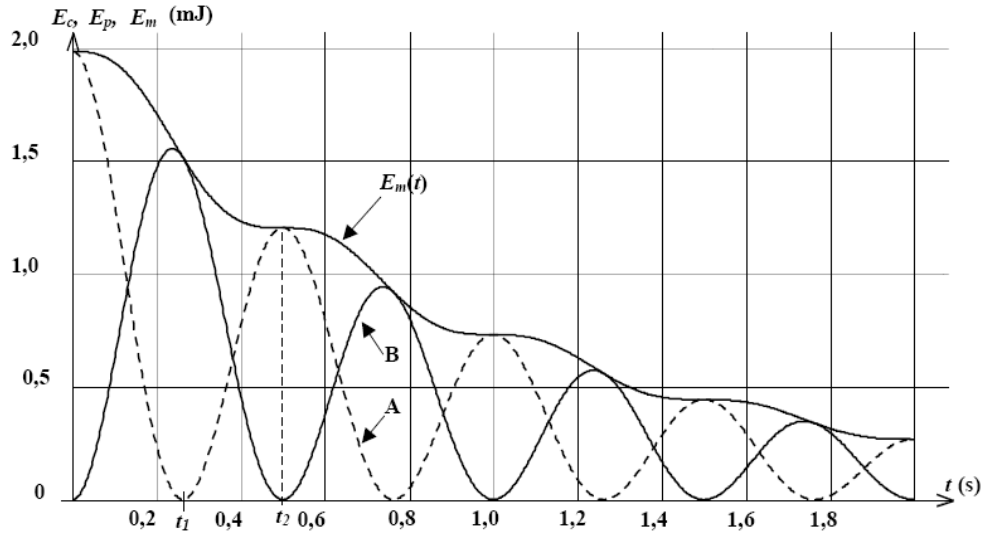
جوابك .

ب - استنتج قيمة الشدة f

عند هاتين اللحظتين .

ج - علل شكل المنحني E_m .

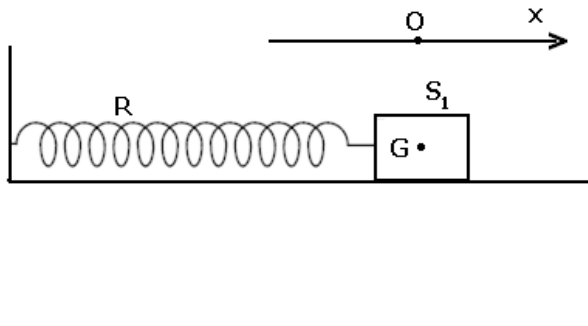




تمرين 6

نهمل جميع الاحتكاكات ونأخذ $g = 10 \text{ m/s}^2$

- I - نعتبر التركيب التجريبي الممثل في الشكل أسفله والمتكون من :
 - نابض R لفاته غير متصلة ، ومثلته مهملة وصلابته k
 - جسم صلب S_1 كتلته m_1 .

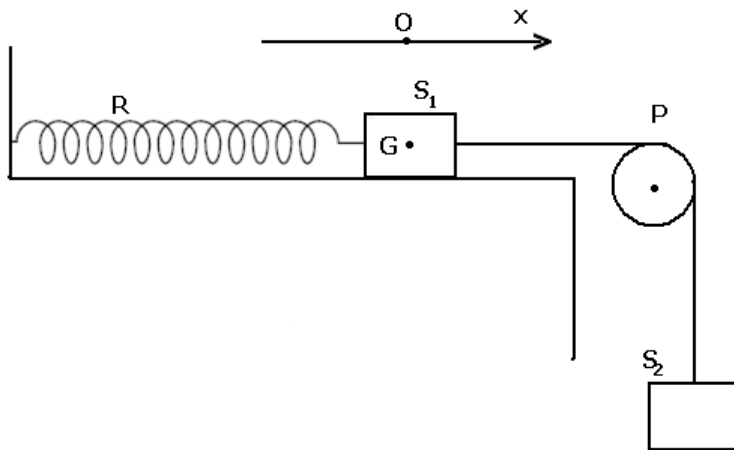


نزيح الجسم S_1 عن موضع توازنه ، في المنحى الموجب ، بمسافة x_0 ثم نحرره بدون سرعة بدئية في اللحظة $t = 0$. نختار كمرجع لطاقة الوضع المرنة ، الموضع الذي يكون فيه النابض غير مشوه ومرجعاً لطاقة الوضع الثقالية المستوى الأفقي المار من G .

1 - أعط تعبير الطاقة الحركية للمجموعة {الجسم S_1 ، النابض } .

2 - أعط تعبير طاقة الوضع للمجموعة {الجسم S_1 ، النابض } . واستنتج تعبير طاقتها الميكانيكية في لحظة t بدلالة k و x و $\dot{x}$.

3



II - نثبت المتذبذب المرن الأفقي السابق ، بطرف خيط غير قابل الامتداد وكتلته مهملة يمر دون انزلاق بمجرى بكرة (P) شعاعها r وكتلتها M ، ونعلق بالطرف الآخر جسماً صلباً (S_2) كتلته $m_2 = m_1 = m$ (أنظر الشكل) عزم قصور البكرة J_Δ بالنسبة للمحور الأفقي المار من مركزها هو $J_\Delta = \frac{1}{2} M r^2$ حيث $M = 2m$.

1 - حدد بدلالة المقادير اللازمة إطالة النابض عند التوازن .

2 - نزيح الجسم (S_2) نحو الأسفل بمسافة z_m ثم نحرره بدون سرعة بدئية عند اللحظة $t = 0$. يمثل الشكل أسفله تسجيل حركة نقطة من S_1 بالسلم الحقيقي ، خلال مدد زمنية متساوية ومنتالية $\tau = 40ms$.

2 - 1 عين الدور T_0 للمتذبذب .

2 - 2 عين الوسع x_m لحركة S_1 .

3 - باعتمادك على العلاقة الأساسية للحركة بين أن المعادلة التفاضلية لحركة الجسم S_1

تكتب على الشكل التالي : $\ddot{x} + \frac{1}{3} \frac{k}{m} x = 0$

(x أفصول مركز قصور الجسم S_1 عند اللحظة t)

4 - أكتب المعادلة الزمنية لحركة S_1 .

5 - حدد صلابة النابض k علما أن $m = 200g$

تمرين 7

يتكون نواس اللي من سلك فولادي رأسي ثابتة ليه C مثبت من طرفه الأعلى في حامل ، ويحمل في طرفه الأسفل قضيبا متجانسا AB ، طوله $\ell = 2cm$ ، عزم قصوره بالنسبة لمحور رأسي هو $J_A = 4.10^{-4} kg.m^2$.

ندير القضيب AB أفقيا حول المحور (Δ) في المنحى الموجب بالزاوية θ_m انطلاقا من موضع توازنه ، ثم نحرره بدون سرعة بدئية في اللحظة ذات التاريخ $t = 0$.

نمعلم موضع القضيب في كل لحظة بأفصوله الزاوي θ . الذي نقيسه

بالنسبة لموضع التوازن . نهمل جميع الاحتكاكات ونأخذ $\pi^2 = 10$.

1 - بتطبيق العلاقة الأساسية للحركة ، أوجد المعادلة التفاضلية لحركة القضيب ، واستنتج تعبير الدور الخاص T_0 بدلالة J_A و C .

2 - باختيار موضع التوازن القضيب مرجعا لطاقة الوضع للي ، أوجد تعبير الطاقة الميكانيكية للمجموعة { حامل ، سلك ، قضيب } بدلالة J_A و C

والأفصول الزاوي θ والسرعة الزاوية $\dot{\theta}$.

3 - يمثل المبيان أسفله مخططي الطاقة الميكانيكية وطاقة وضع اللي للمجموعة . باعتمادك على هذا المبيان أوجد :

3 - 1 القيمة القصوى لطاقة الوضع للي .

3 - 2 الوسع θ_m

3 - 3 ثابتة اللي للسلك C .

4 - أعط المعادلة الزمنية لحركة القضيب .

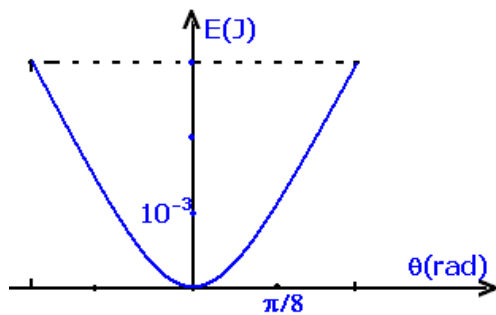
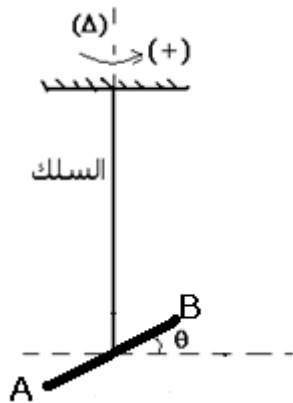
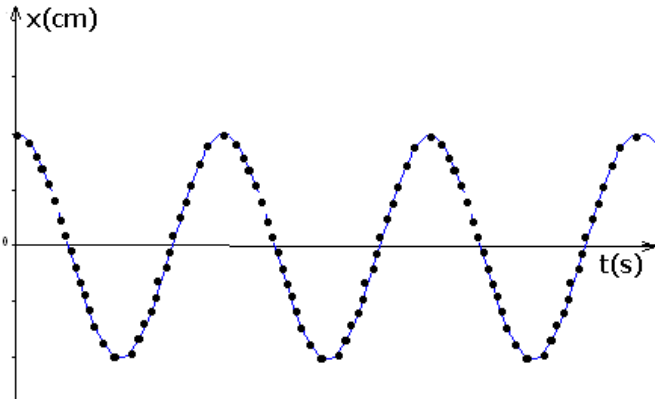
5 - نثبت على القضيب وعلى نفس المسافة $d = \ell / 4$ من

المحور (Δ) سحمتين مماثلتين كتليتهما $m_1 = m_2 = m$. ونزيح

القضيب عن موضع توازنه بنفس الزاوية θ_m ونحرره بدون سرعة بدئية .

أحسب الكتلة m ، علما أن المتذبذب ينجز 10 ذبذبات خلال مدو $\Delta t = 15s$.

نعطي $J'_\Delta = J_\Delta + 2md^2$ عزم قصور المجموعة { القضيب ، السحمتين } بالنسبة للمحور Δ .



تصحيح تمارين حول درس مظاهر الطاقة .

تمرين 1

1 - حساب طاقة الوضع المرنة المخزونة في النابض عند انضغاطه :
نعتبر الحالة المرجعية لطاقة الوضع المرنة عندما يكون النابض غير مشوه :
 $E_{pe} = \frac{1}{2}kx^2 + Cte$ في الحالة المرجعية : $E_{pe} = 0$ عند $x = 0$ أي أن $Cte = 0$ وبالتالي فطاقة الوضع

$$E_{pe} = \frac{1}{2}kx^2 \text{ : المرنة في هذه الحالة هي}$$

قبل قذف الكرة يكون النابض مضغوطا حيث طوله يساوي $\ell_0 / 2$ أي أن تقلص النابض هو

$$E_{pe} = \frac{1}{8}k\ell_0^2 = 6,3 \cdot 10^{-3} J \text{ وبالتالي فإن } x = \left| \frac{\ell_0}{2} - \ell_0 \right| = \left| \frac{\ell_0}{2} \right|$$

2 - شكل الطاقة التي اكتسبتها الكرة : طاقة حركية
السرعة القصوى لإرسال الكرة :

عند مرور الكرة والنابض من النقطة O تكون للكرة سرعة قصوى عند مروره من موضع توازنه حيث أنه حسب المعطيات كل طاقة الوضع المرنة تكتبها الكرة على شكل طاقة حركية :

$$E_{pe} = \frac{1}{2}mv_{\max}^2 \Rightarrow v_{\max} = \sqrt{\frac{2E_{pe}}{m}} = 0,36 m/s$$

تمرين 2

تعيين الدور الخاص من المبيان : $T_0 = 0,5s$

لنستنتج عزم قصور الساق :

من خلال المنحنى يتبين أن حركة النواس تذبذبية جيبية وتوصلنا خلال الدرس أن دورها الخاص هو

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{J_{\Delta}}{C}} \Rightarrow T_0^2 = 4\pi^2 \frac{J_{\Delta}}{C}$$

$$J_{\Delta} = \frac{C \cdot T_0^2}{4\pi^2} = 1,25 \cdot 10^{-7} kg \cdot m^2$$

يلاحظ أن هذه القيمة صغيرة جدا .

2

التسجيل .

3 - حساب الطاقة الحركية للنواس عند مروره من موضع توازنه :

موضع التوازن تكون سرعة النواس قصوى وتكون $\theta = 0$

بما أن الاحتكاكات مهملة فالطاقة الميكانيكية تكون منحنة خلال حركة النواس وتعبيرها يكون عند

$$\theta = \theta_m \text{ هي } E_m = \frac{1}{2}C\theta_m^2 + 0 = \frac{1}{2}C\theta_m^2 \text{ وعند موضع التوازن تكون } \theta = 0 \text{ و } \dot{\theta} = \dot{\theta}_m \text{ أي أن سرعة}$$

$$E_m = \frac{1}{2}J_{\Delta}\dot{\theta}_m^2 + 0 = \frac{1}{2}J_{\Delta}\dot{\theta}_m^2 \text{ وبالتالي}$$

$$\frac{1}{2}J_{\Delta}\dot{\theta}_m^2 = \frac{1}{2}C\theta_m^2 \Rightarrow \dot{\theta}_m = \theta_m\sqrt{\frac{C}{J_{\Delta}}} \text{ انحفاظ الطاقة الميكانيكية يكافئ}$$

تطبيق عددي :

$$\theta_m = 10^\circ = \frac{\pi}{18} rad$$

$$\dot{\theta}_m = 2,02 rad/s$$

4 - حساب طاقة الوضع اللي E_{pt} والطاقة الحركية E_C للنواس عند $\theta = 0,8rad$

لا يمكن لأن القيمة القصوى لهذه الحركة هي $0,174rad < 0,8rad$ $\theta_m = 10^\circ = \frac{\pi}{18}$

يمكن ان نتعامل نع هذا التمرين باعتبار $\theta = 0,08rad = 4,5^\circ$

نعلم أن $E_{pt} = \frac{1}{2}C\theta^2 + Cte$ نختار الحالة المرجعية التي يكون فيها القضيب في حالة توازنه المستقر

حيث $\theta = 0$ وبالتالي فالثابتة $Cte = 0$ أي أن $E_{pt} = \frac{1}{2}C\theta^2$

تطبيق عددي : $E_{pt} = 0,64.10^{-7} J$

الطاقة الحركية للنواس هي :

نعلم أ، الطاقة الميكانيكية للنواس هي :

$$E_m = E_{pt} + E_C \Rightarrow E_C = E_m - E_{pt}$$

$$E_C = \frac{1}{2}C(\theta_m^2 - \theta^2) = 0,024.10^{-5} J$$

تمرين 3

1 - دور الذبذبات الصغيرة :

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{J_\Delta}{mgd}}$$

تطبيق عددي : $T_0 = 2,01s$

2 - تعبير طاقة الوضع الثقالية للنواس الوازن :

نأخذ الحالة المرجعية $E_{pp} = 0$ عند $z = 0$ أي أننا نختار المحور $(O, \vec{k})$ موجه نحو الأعلى و O متطابقة

مع موضع التوازن G وبالتالي فإن $E_{pp} = mgz + Cte$

في الحالة المرجعية لدينا : $E_{pp} = 0 = 0 + Cte \Rightarrow Cte = 0$ أي أن $E_{pp} = mgz$ بحيث أن

$$E_{pp} = mgd(1 - \cos \theta) \text{ وبالتالي فإن } z = d(1 - \cos \theta)$$

باعتبار أن الذبذبات ذات وسع صغير فإن $1 - \cos \theta = \frac{\theta^2}{2}$ أي أن $E_{pp} = \frac{1}{2}mgd\theta^2$

3 - حساب $\dot{\theta}_{\max}$ السرعة الزاوية القصوى للمتذبذب

تكون للنواس الوازن سرعة زاوية قصوى عند مروره من موضع توازنه أي $\theta = 0$ أي أن $E_{pp \min} = 0$

والطاقة الميكانيكية في هذه الحالة هي $E_m = \frac{1}{2}J_\Delta \dot{\theta}_{\max}^2$

بما أن الاحتكاكات مهملة فإن هناك انحفاظ الطاقة الميكانيكية أي أن الطاقة الميكانيكية للنواس عند $\theta = \theta_{\max}$ تساوي الطاقة الميكانيكية للنواس عند مروره من موضع توازنه أي أن :

$$E_{pp \max} = \frac{1}{2}J_\Delta \dot{\theta}_{\max}^2 \Rightarrow \dot{\theta}_{\max} = \sqrt{\frac{2E_{pp \max}}{J_\Delta}}$$

$$\dot{\theta}_{\max} = 0,25rad$$

تمرين 4

1 - تحديد المنحنى الموافق لكل شكل من أشكال الطاقة : أنظر الشكل جانبه

2 - قيمة الدور T_0 لحركة النواس الوازن :

يلاحظ من خلال المنحنيات E_{pp} أو E_C دالتين دورتين دور كل منهما هو $T = \frac{T_0}{2}$ أي أن $T_0 = 2T$

وحسب الشكل فإن $T = 1s \Rightarrow T_0 = 2s$

3 - أ - طول النواس البسيط الذي له نفس الدور الخاص T_0 :

نعلم أن دور النواس البسيط : $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{\ell}{g}}$ لكي

يكون متوافق مع النواس الوازن الذي دوره $T_0 = 2s$

هو كالتالي : $4 = 4\pi^2 \frac{\ell}{g} \Rightarrow \ell = \frac{g}{\pi^2} = 1m$

ب - تعبير طاقة الوضع الثقالية القصوى للنواس

البسيط : $E_{pp} = mg\ell(1 - \cos \theta)$

بالنسبة لدبذبات ذات وسع صغير لدينا

$E_{pp} = \frac{1}{2} mg\ell \theta^2$ أي أن $1 - \cos \theta = \frac{\theta^2}{2}$

ج - لتأكد من أن التقريب المستعمل بالنسبة للزوايا

الصغيرة يتحقق أي قانون التوافق نحسب $\theta_{\max}$ من

خلال المعادلة التالية : $E_{pp\max} = \frac{1}{2} mg\ell \theta_{\max}^2$ باعتبار أن للنواس البسيط نفس الطاقة الميكانيكية نجد أن

$$\theta_{\max} = \sqrt{\frac{2E_{pp\max}}{mg\ell}} = 0,226rad = 13^\circ$$

تمرين 5

1 - تحديد شبه الدور T انطلاقا من المنحنى في الوثيقة جانبه :

من خلال الشكل يتبين أن شبه الدور هو : $T = 1s$

الدور الخاص للنواس هو :

$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 1s$ مما يبين أن شبه الدور والدور الخاص للمتذبذب تقريبا متساويان .

2 - تحديد المنحنيان (أ) و (ب) :

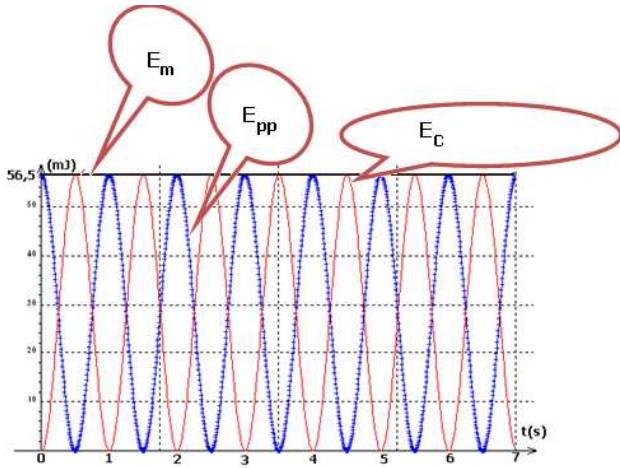
(أ) الطاقة الحركية للمتذبذب : $E_C = \frac{1}{2} m\dot{x}^2$

و (ب) طاقة الوضع المرنة $E_{pe} = \frac{1}{2} kx^2$

3 - يفسر تناقص الطاقة الميكانيكية E_m نتيجة وجود قوى الاحتكاك المسؤولة عن تبدد الطاقة على

شكل طاقة حرارية .

4 - أ سرعة G عند اللحظة t_1 :



عند اللحظة t_1 لدينا $x=0$ أي أن G تمر من موضع توازنها وبالتالي فإن السرعة في هذه النقطة قصوى أي أن الطاقة الحركية قصوى وطاقة الوضع منعدمة أي دنوية وبالتالي فالطاقة الميكانيكية

$$E_m(t_1) = E_{C\max}(t_1) \Rightarrow \frac{1}{2}m\dot{x}_{\max}^2 = E_m(t_1)$$

$$\dot{x}_{\max} = \sqrt{\frac{2E_m(t_1)}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1,6 \cdot 10^{-3}}{0,25}} = 0,113 \text{ m/s}$$

عند اللحظة t_2 تكون الطاقة الحركية دنوية أي $E_C(t_2) = 0 \Rightarrow v(t_2) = 0$

ب - قيمة الشدة $\vec{f}$ عند هاتين اللحظتين :

عند اللحظة t_1 تكون السرعة قصوى أي أن شدة القوة $f = \mu v$ ستكون كذلك قصوى $f_{\max} = \mu \cdot \dot{x}_{\max}$

عند اللحظة t_2 تكون السرعة منعدمة وبالتالي فشدة القوة $\vec{f}$ ستكون منعدمة كذلك .

ج - تعليل شكل المنحنى E_m

عندما تكون شدة قوة الاحتكاك منعدمة (مثلاً t_2) فإن الطاقة الميكانيكية تنحفظ وسيكون المنحنى

E_m عبارة عن جزء من عتبة أفقية (palier) وبعد تزداد شدة القوة أي أن الطاقة الميكانيكية تنقص .

وهذا الشكل ناتج عن أن قوى الاحتكاك غير ثابتة .

تمرين 6

1 - تعبير الطاقة الحركية للمجموعة { الجسم الصلب ، النابض }

$$E_C = E_C(S_1) + E_C(R)$$

بما أن كتلة النابض مهملة فإن طاقته الحركية منعدمة $E_C(R) = 0$ وبالتالي فإن الطاقة الحركية

$$E_C = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 \text{ هي : للمجموعة}$$

2 - تعبير طاقة الوضع للمجموعة :

$E_p = E_{pp} + E_{pe}$ بحيث أن E_{pp} طاقة الوضع الثقالية للجسم وهي منعدمة لأنه حسب المعطيات أن

$E_{pp} = 0$ في المستوى الذي يمر من G (حركة G أفقية وبالتالي فإن $z = 0$) و E_{pe} طاقة الوضع

المرنة للنابض وهي : $E_{pe} = \frac{1}{2}kx^2 + Cte$ تمثل x إطالة النابض عند اللحظة t لكون أن $\Delta\ell_0 = 0$ لأن

النابض أفقي .

حسب الحالة المرجعية أن $E_{pe} = 0$ عند $x = 0$ أي أن $Cte = 0$ وبالتالي فإن $E_p = \frac{1}{2}kx^2$

نستنتج الطاقة الميكانيكية للمجموعة :

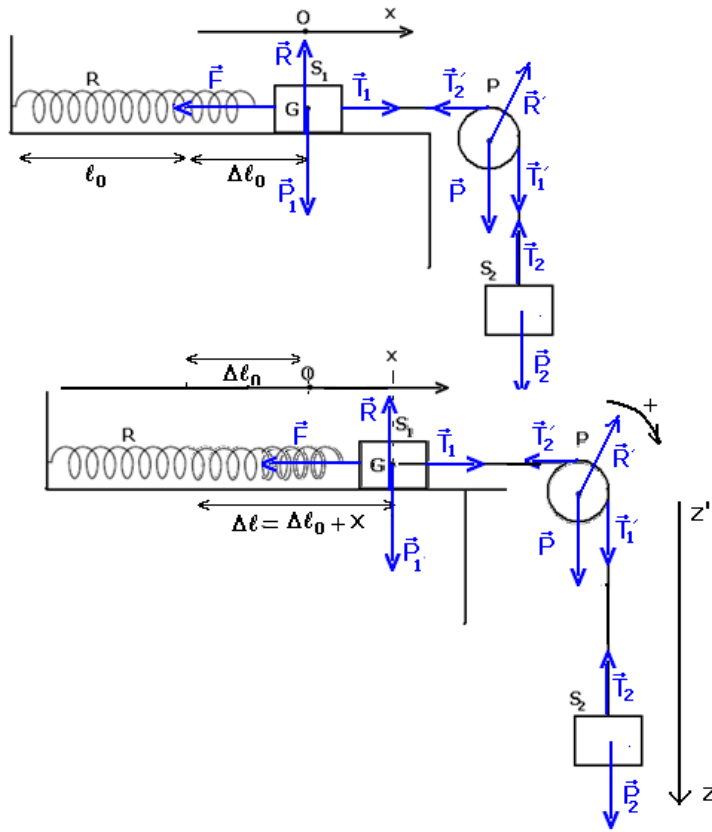
$$E_m = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

3 - المعادلة التفاضلية لحركة المتذبذب المرن :

بما أن الاحتكاكات مهملة فإن الطاقة الميكانيكية تنحفظ أي أن $\frac{dE_m}{dt} = 0$ وبالتالي فإن :

$$kx\dot{x} + m\ddot{x}\dot{x} = 0 \Rightarrow kx + m\ddot{x} = 0 \quad (\dot{x} \neq 0)$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0$$



II - 1 إطالة النابض عند التوازن :

من خلال التبيانة ، وبتطبيق شرطا التوازن على كل من الجسم S_1 و الجسم S_2 في حركة إزاحة والبكرة وهي في حركة دوران نحصل على :
دراسة توازن الجسم S_1 :

القوى المطبقة على S_1 : $\vec{P}_1$ وزن الجسم و $\vec{R}$ تأثير السطح الأفقي و $\vec{T}_1$ و توتر الخيط و $\vec{F}$ قوة ارتداد النابض .

$$\vec{P}_1 + \vec{T}_1 + \vec{R} + \vec{F} = \vec{0}$$

نسقط هذه العلاقة على $(O, \vec{i})$:

$$(1) -k\Delta\ell_0 + T_1 = 0$$

دراسة توازن الجسم S_2 :

القوى المطبقة على الجسم S_2 : $\vec{P}_2$ وزن الجسم S_2 ، $\vec{T}_2$ توتر الخيط .

$$\vec{P}_2 + \vec{T}_2 = \vec{0}$$

إسقاط العلاقة على $(O, \vec{k})$: $(2) mg - T_2 = 0$

دراسة توازن البكرة (قابلة للدوران حول محور ثابت)

القوى المطبقة على البكرة : $\vec{P}$ وزن البكرة ، $\vec{R}'$ تأثير المحور على البكرة ، $\vec{T}_1'$ و $\vec{T}_2'$ توتر الخيط .

$$\mathcal{M}_\Delta(\vec{P}) + \mathcal{M}_\Delta(\vec{R}') + \mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_1') + \mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_2') = 0$$

$\mathcal{M}_\Delta(\vec{P}) = 0$ و $\mathcal{M}_\Delta(\vec{R}') = 0$ لكون خطي تأثيرهما يمر من مجرى البكرة .

$$\mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_1') + \mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_2') = 0 \Rightarrow -T_1' \cdot r + T_2' \cdot r = 0$$

$$T_1' = T_2'$$

وبما أن الخيط غير قابل الامتداد وكتلته مهملة : $T_1' = T_1$ و $T_2' = T_2$ وبالتالي فإن $T_1 = T_2$

ومن العلاقتين (1) و (2) نستنتج أن $-k\Delta\ell_0 + mg = 0 \Rightarrow \Delta\ell_0 = \frac{mg}{k}$

2 - 1 الدور T_0 للمتذبذب وهو حسب التسجيل لدينا $T_0 = 30 \cdot \Delta t = 1,2s$

2 - 2 الوسع هو حسب المبيان : $x_m = 2cm = 2 \cdot 10^{-2}m$

3 - 1 المعادلة التفاضلية لحركة الجسم S_1

دراسة حركة الجسم S_1 وهو في حركة إزاحة :

القوى المطبقة على S_1 : $\vec{P}_1$ وزن الجسم و $\vec{R}$ تأثير السطح الأفقي و $\vec{T}_1$ و توتر الخيط و $\vec{F}$ قوة ارتداد النابض .

نطبق القانون الثاني لنيوتن في مرجع مرتبط بالأرض نعتبره غاليليا :

$$\vec{P}_1 + \vec{T}_1 + \vec{R} + \vec{F} = m \cdot \vec{a}$$

نسقط هذه العلاقة على $(O, \vec{i})$: $-k\Delta\ell + T_1 = m_1 \ddot{x}$ بحيث أن $\Delta\ell$ هي إطالة النابض عند اللحظة t وهي حسب الشكل :

$$-k(\Delta\ell_0 + x) + T_1 = m_1 \ddot{x} \quad : \Delta\ell = \Delta\ell_0 + x$$

دراسة حركة الجسم S_2 :

القوى المطبقة على الجسم S_2 :

$\vec{P}_2$ وزن الجسم S_2 ، $\vec{T}_2$ توتر الخيط

نطبق القانون الثاني لنيوتن في

مرجع مرتبط بالأرض نعتبره غاليليا :

$$\vec{P}_2 + \vec{T}_2 = m_2 \vec{a}$$

إسقاط العلاقة على $(O, \vec{k})$:

$$(2) \quad m_2 g - T_2 = m_2 \ddot{z}$$

دراسة حركة البكرة (حركة دوران حول محور ثابت)

القوى المطبقة على البكرة : $\vec{P}$ وزن البكرة ، $\vec{R}'$ تأثير المحور على البكرة ، $\vec{T}_1'$ توتر الخيط و $\vec{T}_2'$ توتر الخيط .

نطبق العلاقة الأساسية للتحريك في مرجع مرتبط بالأرض نعتبره غاليليا :

$$\mathcal{M}_\Delta(\vec{P}) + \mathcal{M}_\Delta(\vec{R}') + \mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_1') + \mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_2') = J_\Delta \ddot{\theta}$$

$\mathcal{M}_\Delta(\vec{P}) = 0$ و $\mathcal{M}_\Delta(\vec{R}') = 0$ لكون خطي تأثيرهما يمر من مجرى البكرة .

$$\mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_1') + \mathcal{M}_\Delta(\vec{T}_2') = J_\Delta \ddot{\theta} \Rightarrow -T_1' r + T_2' r = J_\Delta \ddot{\theta}$$

بما أن الخيط غير قابل الانزلاق على مجرى البكرة فإن $\ddot{x} = \ddot{z} = r \ddot{\theta} \Rightarrow \ddot{\theta} = \frac{\ddot{x}}{r}$

$$-T_1' + T_2' = J_\Delta \frac{\ddot{x}}{r^2}$$

وبما أن الخيط غير قابل الامتداد وكتلته مهملة : $T_1' = T_1$ و $T_2' = T_2$ بالتالي $(3) \quad -T_1 + T_2 = J_\Delta \frac{\ddot{x}}{r^2}$

نعوض العلاقتين (1) و (2) في العلاقة (3) نستنتج أن

$$-(m_1 \ddot{x} + k(\Delta\ell_0 + x)) + (m_2 g - m_2 \ddot{x}) = J_\Delta \frac{\ddot{x}}{r^2}$$

$$\ddot{x} \left(m_1 + m_2 + \frac{J_\Delta}{r^2} \right) - m_2 g + k\Delta\ell_0 + kx = 0$$

$$-m_2 g + k\Delta\ell_0 = 0 \Rightarrow \ddot{x} \left(m_1 + m_2 + \frac{J_\Delta}{r^2} \right) + kx = 0$$

$$m_1 = m_2 = m$$

$$J_\Delta = \frac{1}{2} Mr^2 = mr^2$$

$$3m\ddot{x} + kx = 0 \Rightarrow \ddot{x} + \frac{k}{3m} x = 0$$

3 _ 2 المعادلة الزمنية لحركة المتذبذب :

بما أن المعادلة التفاضلية خطية ومن الدرجة الثانية فإنها تقبل حلا جيبيا على الشكل التالي

$$x(t) = x_m \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}t + \varphi\right)$$

بحيث أن $T_0 = 1,2s$ و $x_m = 2.10^{-2}m$

تحديد φ ، عند اللحظة $t = 0$ لدينا

$$x(0) = x_m = x_m \cos \varphi \Rightarrow \cos \varphi = 1$$

$$\varphi = 0$$

5 - صلابة النابض :

من خلال المعادلة التفاضلية فإن الدور الخاص لحركة S_1 هو :

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{3m}{k}} \Rightarrow k = \frac{12\pi^2.m}{T_0^2} = 16,7 N / m$$

تمرين 7

1 - المعادلة التفاضلية لحركة القضيب :

بنفس الطريقة المتبعة في التمارين السابقة نتوصل إلى المعادلة التفاضلية التالية

$$\ddot{\theta} + \frac{C}{J_{\Delta}}\theta = 0$$

2

طاقة الوضع للمجموعة قضيب وسلك هي : $E_p = E_{pt} = \frac{1}{2}C\theta^2 + Cte$ وحسب الحالة المرجعية فإن

$Cte = 0$ أي أن الطاقة الميكانيكية للقضيب هي :

$$E_m = \frac{1}{2}J_{\Delta}\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}C\theta^2$$

3 - 1 القيمة القصوى لطاقة الوضع اللي : $E_{pt\max} = 3.10^{-3} J$

$$3 - 2 \text{ الوسع } \theta_m = \frac{\pi}{4} \text{ rad}$$

3 - 3 ثابتة اللي للسلك :

$$E_{pt\max} = \frac{1}{2}C\theta_{\max}^2 \Rightarrow C = \frac{2E_{pt\max}}{\theta_{\max}^2} = 9,72.10^{-3} N.m / rad$$

4 - المعادلة الزمنية لحركة القضيب : $\theta = \frac{\pi}{4} \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}t + \varphi\right)$

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{J_{\Delta}}{C}} = 2\pi\sqrt{\frac{4.10^{-4}}{9,7.10^{-3}}} = 1,3s$$

بالنسبة ل φ فحسب الشروط البدئية أنه عند اللحظة $t = 0$ لدينا $\varphi = 0$

$$\theta(0) = \theta_m = \theta_m \cos \varphi \Rightarrow \varphi = 0$$

وبالتالي فالمعادلة الزمنية هي : $\theta = \frac{\pi}{4} \cos(5t)$

5

القضيب فإن المجموعة المحصل عليها تكون متذبذب ميكانيكي وهو نواس اللي حيث معادلته التفاضلية

على الشكل التالي : $\ddot{\theta} + \frac{C}{J'_{\Delta}}\theta = 0$ بحيث أن J'_{Δ} عزم قصور المجموعة وهي حسب المعطيات

: أي أن المعادلة التفاضلية تصب على الشكل التالي :

$$\ddot{\theta} + \frac{C}{J_{\Delta} + 2m\left(\frac{\ell}{4}\right)^2} \theta = 0 \Rightarrow \ddot{\theta} + \frac{C}{J_{\Delta} + \frac{m\ell^2}{8}} \theta = 0$$

$$T'_0 = 2\pi \sqrt{\frac{J_{\Delta} + \frac{m\ell^2}{8}}{C}} \Rightarrow T_0'^2 = \frac{4\pi^2 \left(J_{\Delta} + \frac{m\ell^2}{8} \right)}{C} \Rightarrow CT_0'^2 = 4\pi^2 J_{\Delta} + 4\pi^2 \frac{m\ell^2}{8}$$

$$m = \frac{2CT_0'^2}{10\ell} - \frac{8J_{\Delta}}{\ell^2} = 2,9kg$$

الذرة وميكانيك نيوتن

Atome et mecanique de Newton

خاص بالعلوم الرياضية والعلوم التجريبية مسلك العلوم الفيزيائية

I - حدود ميكانيك نيوتن

1 - قانون نيوتن وقانون كولم

أ - قانون نيوتن : التأثير البيني التجاذبي

جسمان نقطيان A كتلته m_A و B كتلته m_B يطبق الواحد منهما على الآخر قوة تجاذب كوني اتجاهها هو المستقيم المار من A و B ، ومنحاهما نحو الجسم المؤثر ، وشدهما تساوي :

$$F_{A/B} = F_{B/A} = G \frac{m_A \cdot m_B}{(AB)^2}$$

بحيث $G = 6,67.10^{-11} N.m^2.kg^{-2}$ هي ثابتة التجاذب الكوني .

$$\vec{F}_{A/B} = -G \frac{m_A m_B}{(AB)^2} \vec{u}_{AB}$$

ب - قانون كولم

جسمان نقطيان A شحنته q_A و B شحنته q_B يطبق كلاهما على الآخر قوة تجاذب أو تنافر اتجاهها هو المستقيم المار من A و B ، ومنحاهما يتعلق بإشارتي q_A و q_B ، وشدهما تساوي :

$$F_{A/B} = F_{B/A} = k \frac{q_A \cdot q_B}{(AB)^2}$$

بحيث أن $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ هي ثابتة العزل في الفراغ

$$k = 9.10^9 N.m^2.C^{-2}$$

$$\vec{F}_{A/B} = k \frac{q_A \cdot q_B}{(AB)^2} \vec{u}_{AB}$$

ملحوظة : التأثير البيني التجاذبي في الذرة مهمل أمام التأثير البيني الكهروساكن .
مثلا في حالة ذرة الهيدروجين لدينا :

$$\frac{F_g}{F_e} = \frac{Gm_e \cdot m_p}{k.e^2} \approx 4,4.10^{-40}$$

2 - النموذج الكوكبي للذرة

باستعمال المماثلة بين قوى التأثير البيني التجاذبي الكوني ، وقوى البيني الكهروساكن ، ا رودرفورد في مطلع القرن العشرين " نموذجا كوكبيا " للذرة حيث نمذج النواة بكوكب ما ونمذج الإلكترونات بأقمار هذا لكوكب ز ومثلما تتحكم قوى التأثير البيني التجاذبي في حركة الأقمار حول الكوكب ، تتحكم قوى التأثير البيني الكهروساكن في حركة الإلكترونات حول النواة .

3 - حدود ميكانيك نيوتن

بالنسبة لمجموعة كوكبية (أرض - قمر اصطناعي) مثلا ، تسمح ميكانيك نيوتن بالتنبؤ بإمكانية وضع القمر الاصطناعي في مدار حول الأرض يمكن تغيير تلك الشروط البدئية ، فإن شعاع مدار القمر الاصطناعي (باعتباره دائريا) يمكنه أن يأخذ جميع القيم الممكنة .

باعتبار ذرة الهيدروجين وتخيلنا أن إلكترون الذرة في حركة دائرية منتظمة حول النو ميكانيك نيوتن يمكن لشعاع مدار الإلكترون أن يأخذ جميع القيم الممكنة ، وبالتالي فإن ذرتي

هيدروجين سيكون لهما حجمان مختلفان حسب شعاع المدار وهذا غير صحيح لأن ذرتي هيدروجين لهما نفس الحجم وبصفة عامة جميع ذرات الهيدروجين لها نفس المميزات . وهذا ما يجعل ميكانيك نيوتن تعجز عن تفسيره .

لا يمكن لميكانيك نيوتن أن تفسر الظواهر الفيزيائية التي تحدث على مستوى الذرات أو الجزيئات من بين هذه الظواهر الفيزيائية ، التبادلات الطاقية بين المادة وإشعاع ضوئي والتي تبرزها أطياف الذرات

II - كمية التبادلات الطاقية

يحدث تبادل الطاقة

– عند اصطدام ذرة بدقيقة مادية

– عندما يحدث تأثير بيني بين الذرة وإشعاع ضوئي .

سنة 1900م وضع الفيزيائي الألماني ماكس بلانك فرضية : المادة والضوء لا يمكنهما أن يتبادلا الطاقة إلا بكميات منفصلة تسمى **كمات الطاقة** .

الطاقة المتبادلة E_{ech} بين المادة وإشعاع ضوئي لا يمكنها أن تأخذ إلا قيما محددة ومنفصلة ، نقول أن هذه الطاقة المتبادلة مكماة .

وحسب مبدأ انحفاظ الطاقة ، فإن الطاقة المتبادلة من طرف ذرة تساوي تغير طاقتها بين قيمتين E_1 و E_2 أي أن $\Delta E = E_2 - E_1$.

1 - نموذج الفوتون

طور إنشتاين فرضية ماكس بلانك

على شكل كمات الطاقة ، وذلك بإثبات أن كمات الطاقة هاته تحملها دقائق تسمى **بالفوتونات** . ما هو الفوتون ؟

الفوتون دقيقة ليست لها كتلة ، وغير مشحونة ، تنتقل في الفراغ بسرعة الضوء : $c = 3,00.10^8 m/s$. تتكون موجة كهرومغناطيسية ترددها ν ، وطول موجتها في الفراغ λ من فوتونات .

طاقة كل فوتون : $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$.

ν تردد الموجة ب Hz و λ طول الموجة ب المتر m و h ثابتة بلانك $(J.s)$ و E طاقة الفوتون ب J . للتعبير عن طاقة الفوتون نستعمل غالبا الإلكترون – فولط : $1eV = 1,60.10^{-19} J$

تمرين تطبيقي :

أحسب بالجول ، ثم بالإلكترون فولط ، طاقة فوتون مقرون بإشعاع الأحمر لطيف يساوي $657nm$. نعطي : سرعة الضوء في الفراغ : $c = 3,00.10^8 m/s$ و ثابتة بلانك

$$h = 6,626.10^{-34} J.s$$

الجواب : طاقة الفوتون هي : $E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda}$

$$E = \frac{6,626.10^{-34} \times 3.10^8}{656.10^{-9}} = 3,03.10^{-19} J$$

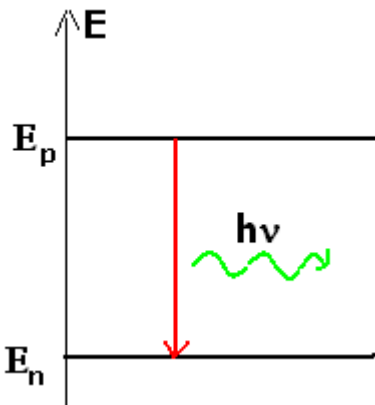
حساب طاقة الفوتون ب eV : $E = 1,89eV$

2 - موضوعات بوهر

تبين الدراسة التجريبية لطيف الانبعاث لذرة الهيدروجين في المجال المرئي أنه يتكون من عدة حزات ملونة توافق كل منها إشعاعا معيناً أحادي اللون ، وهو يتكون من أربع حزات طول موجاتها هو كالتالي : $\lambda_1 = 411nm$ و $\lambda_2 = 435nm$ و $\lambda_3 = 487nm$ و $\lambda_4 = 657nm$.

لتفسير هذه الظاهرة وضع العالم الفيزيائي الدنماركي نيلس بوهر موضوعات تحمل اسمه :

* تغيرات الطاقة لذرة تغيرات كمماة .



*

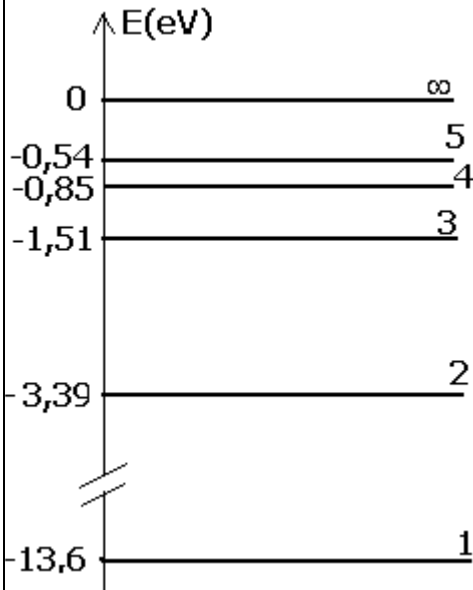
* يتم انبعاث فوتون تردده ν عندما تنتقل الذرة من مستوى طاقي E_p إلى مستوى طاقي E_n أقل

$$E_p - E_n = h\nu \quad \text{بحيث :}$$

III - كمية مستويات الطاقة .

1 - كمية مستويات الطاقة في الذرات

النموذج الذي وضعه بوهلر يتناسب والأفكار الجديدة للكمية ، يتمثل هذا النموذج في كون طاقة الذرة مكماة أي لا تأخذ سوى بعض القيم المنفصلة والمحددة تسمى **مستويات الطاقة** . أي أن كل مستوى طاقي له طاقة معينة ونميزها بعدد n يسمى **بالعدد الكمي** ، والذي يأخذ الأعداد 1 و 2 و 3



– مستوى الطاقة بالنسبة للعدد الكمي $n=1$ يسمى المستوى الأساسي وهو يوافق المستوى ذا الطاقة الأصغر (الحالة المستقرة للذرة)

– مستويات الطاقة ذات العدد الكمي $n > 1$ توافق المستويات المثارة .

– المستوى الطاقي ذو العدد الكمي $n = \infty$ يوافق الطاقة $E_{\infty} = 0$ حيث الإلكترون غير مرتبط بالنواة . إن هذا الاصطلاح يستوجب أن تكون لكل المستويات الطاقية أخرى طاقة سالبة .

مخطط مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين .

في غياب أي اضطراب خارجي ، إذا كانت الحالة الأساسية لذرة هي حالتها البدئية ، فإن الذرة تبقى في هذه الحالة . عندما تكتسب ذرة طاقة خارجية ، فإنها تنتقل من حالتها الأساسية إلى إحدى الحالات المثارة والتي تكون في الغالب غير مستقرة ، لكن سرعان ما تعود إلى إحدى حالاتها ذات مستوى طاقي أقل ، وذلك بفقدان طاقة تكون مكماة .

الانتقال هو المرور من حالة إلى أخرى ذات مستوى طاقي أكبر (إثارة) أو ذات مستوى طاقي أقل (فقدان الانارة)

تمرين تطبيقي :

باستعمال مخطط مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين :

1

الأساسية .

2 – ما هي أكبر قيمة ممكنة لطاقة الانتقال بين حالتين متتاليتين ؟

الجواب :

– 1

$$E_4 - E_1 = -0,85 - (-13,6) = 12,75 \text{ eV}$$

2 – الحالتان المتتاليتان اللتان تبعدان أكثر عن بعضهما البعض هما الحالة الأساسية والحالة المثارة الأولى :

$$E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$$

2 - كمية مستويات الطاقة في الجزيئات

تتكون الجزيئات من ذرات في تأثير بيني ، مما يكثر من عدد مستويات الطاقة ويوسعها مكماة أيضا ، وهي تتعلق بالإلكترونات ، وباهتزازات الجزيئة حول مركز الكتلة ، وبدورانها

3 - كمية مستويات الطاقة في النوى .

إن طاقة النواة مكماة كذلك ، بحيث أن وذلك بفقدان طاقة أو باكتسابها . كما يمكن للنواة أن تثار بفعل اصطدامها مع دقيقة مادية عالية الطاقة تتوفر الذرات والجزيئات والنوى على مستويات الطاقة مكماة .

عندما تتبادل هذه المجموعات طاقة مع الوسط الخارجي ، فإنها تنتقل من مستوى طاقي E_p إلى مستوى طاقي E_n أو العكس .

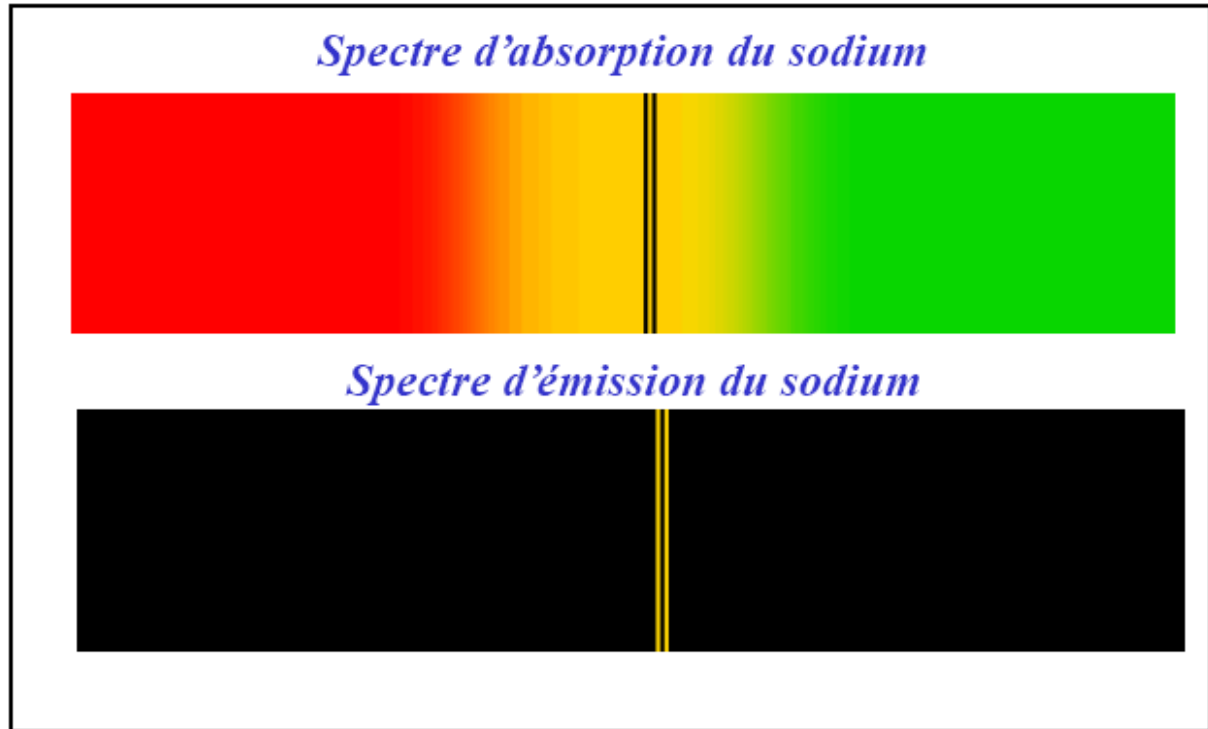
هذه الطاقة المتبادلة تحكمها علاقة بوهر : $\Delta E = E_p - E_n$ بحيث أن $E_p > E_n$

VI - تطبيقات على الأطياف .

تعريف بطيف ضوء

نسمي طيف ضوء مجموع الإشعاعات التي يتكون منها هذا الضوء ، ويتميز كل إشعاع منها بطول الموجة في الفراغ .

1 - أطياف الذرات



<http://www.unice.fr/lasi/pagesperso/golebiowski/cours.htm>

تمثل الوثيقة أعلاه طيف حزمات الامتصاص وطيف حزمات الانبعاث لذرة الصوديوم ويلاحظ أن الحزمات المظلمة تحتل نفس مواضع حزمات الانبعاث .

عندما تنتقل ذرة من مستوى طاقي E_p إلى آخر ذي طاقة E_n أقل فإنها تفقد طاقة تبعثها على شكل

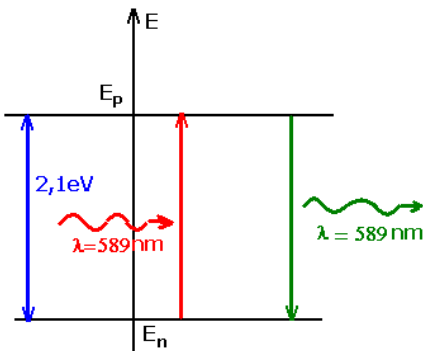
إشعاع تردده ν ، بحيث أن $\Delta E = E_p - E_n = h\nu$

* كلما كان الفرق ΔE كبيرا كلما كان التردد ν مهما .

* ترددات الإشعاعات المنبعثة تحددها مستويات الطاقة ؛ ففي طيف الانبعاث الذري ، كل حزمة أحادية اللون (أحادية طول الموجة) توافق انتقالا بين مستويين للطاقة .

* لا تتعلق مستويات الطاقة لذرة إلا بطبيعة الذرة . هذه الأخيرة تبعث إشعاعات تميزها والتي تكون قادرة على امتصاصها أيضا ؛ إن طيف الانبعاث لذرة يميز الذرة شأنه في ذلك شأن مستويات الطاقة .

وعند إضاءة ذرات بواسطة ضوء أحادي طول الموجة في الفراغ تردده ν ، تنتقل الذرة من مستوى طاقي E_n إلى مستوى طاقي E_p ($n < p$) مع



امتصاص الإشعاع إذا كانت $h\nu = E_p - E_n$

إذا كانت $h\nu$

اضطراب .

عندما تنتقل ذرة من مستوى طاقي E_n إلى مستوى طاقي E_p أكبر فإنها تمتص إشعاعا تردده ν

بحيث أن $\Delta E = E_p - E_n = h\nu$.

مثال نشاط تجريبي : دراسة طيف حرات الهيدروجين

تجربة :

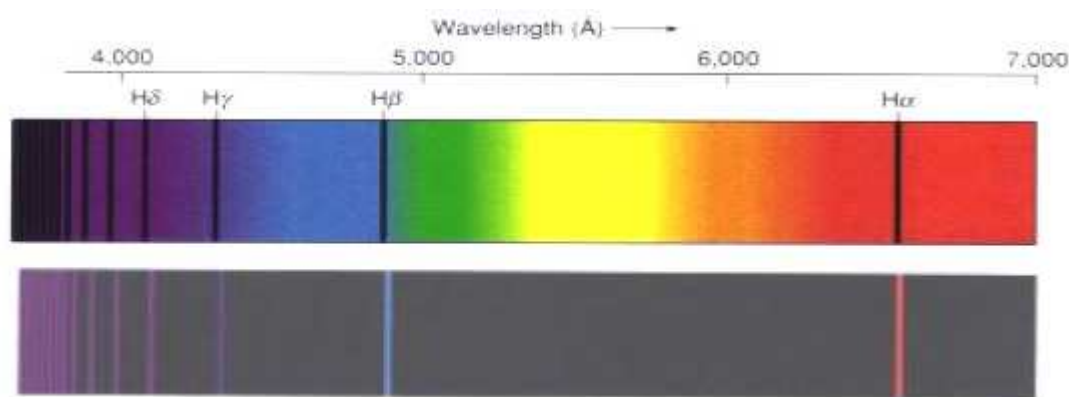
فينبعث منه ضوءا الذي يكون طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين . والذي يمكن معاينته بواسطة مطياف .

نلاحظ :

– طيف متقطع .

– يحتوي على حرات طيفية أهمها الأربع التالية :

657nm أحمر 487nm أزرق 435nm نيلي 411nm بنفسجي



Comparaison des spectres d'émission et d'absorption de l'hydrogène

www2.ac-lyon.fr/lyc69/herriot/SPC/2nde/cours/PHYSIQUE/chapP4.pdf

في سنة 1908 م اقترح ريتز علاقة رياضية تمكن من حساب أطوال الموجة لطيف الانبعاث لذرة الهيدروجين في المجالات المرئي ، وفوق البنفسجي ، وتحت الأحمر ، وترتبط هذه العلاقة أطوال الموجة λ_{np} بعددين طبيعيين n و p حيث $n=1$ أو $n=2$ أو $n=3$... و $p > n$ وهي :

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (1) \quad R_H = 1,09737320 \cdot 10^7 m^{-1} : \text{Rydberg ثابتة ريدبيرك}$$

انطلاقا من قيمة معينة لعدد n يمكن حساب متسلسلة من الحرات وذلك بتغيير العدد p .

– متسلسلة بالمر توافق $n=2$ وتعطي اطوال الموجة لأربع حرات مرئية توافق كل حرة قيمة معينة لعدد p .

– متسلسلة باشين نحصل عليها بالنسبة للعدد $n=3$ و $p > 3$

متسلسلة ليمان نحصل عليه بالنسبة للعدد $n=1$ و $p > 1$

– متسلسلة براكيت نحصل عليها بالنسبة للعدد $n=4$ و $p > 4$

في سنة 1913

توصل إلى كون طاقة ذرة هيدروجين معزولة هي : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ (eV) ؛ حيث n عدد صحيح موجب

يسمى العدد الكمي الرئيسي . يستخلص من هذا أن طاقة ذرة الهيدروجين مكماة بحيث لا تأخذ إلا قيما محددة ، يميزها العدد n .

استثمار :

- 1 - تحقق من صحة العلاقة (1) بحساب أطوال الموجة للحزات المرئية لمتسلسلة بالمير ، ثم قارن القيم المحصلة مع معطيات الوثيقة .
- 2 - أ - أحسب الترددات ν_{np} للحزات الأربع الأولى لمتسلسلات السالفة الذكر .
ب - أنقل قيم الترددات ν_{np} على محور رأسي للترددات ، ممثلا كل حزة بخط أفقي ، ومقرنا بكل حزة العددين n و p الموافقين .
يستعمل السلم $1cm \leftrightarrow 2.10^{14} Hz$
- 3 - أ - بين أنه إذا كانت طاقة الذرة مكماة ، فإن تغيرات الطاقة $(E_p - E_n)$ التي توافق التبادلات الطاقية مع الوسط الخارجي هي تغيرات مكماة أيضا .
ب - أثبت العلاقة التي تمكن من حساب الفرق $(E_p - E_n)$.

2 - أطراف الجزيئات :

يتكون طيف الامتصاص لجزيئة من حزات ومن مجالات الامتصاص ، حيث تنخفض الشدة الضوئية لإشعاع ممتص فجأة ، حيث يوافق كل قمة مقلوبة تردد الإشعاع الممتص .
رتبة قدر إشعاع ممتص هي $10^{11} Hz$ بالنسبة لجزيئة ، مما يدل على أن مجالات الامتصاص توجد غالبا في المجال تحت الأحمر ، وبالتالي فهي غير مرئية ، ومن ثم ينبغي تسجيلها باستعمال مكثفات ذات حساسية لهذه الإشعاعات .

إن تحليل طيف الامتصاص لجزيئة يمكن من التعرف على هذه الجزيئة ، كونه يقدم معلومات عن المجموعة الوظيفية وعن الروابط التي تحتوي عليها الجزيئة .

تمرين تطبيقي :

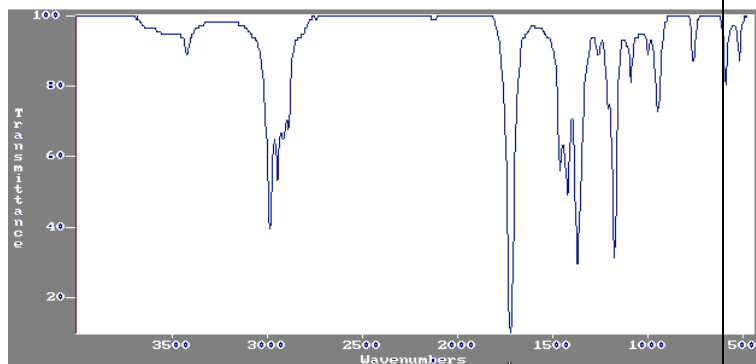
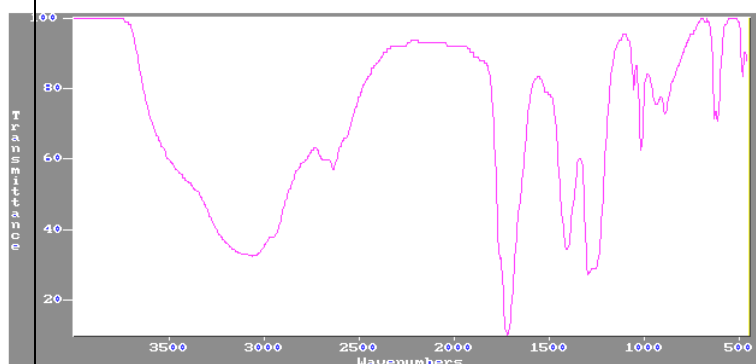
في الكيمياء العضوية تمتص المجموعات المميزة إشعاعات كهرمغناطيسية تمكن من التعرف على الجزيئات ، تتميز هذه الامتصاصات بعدد الموجة $\sigma = \frac{1}{\lambda} (cm^{-1})$ ، نقدم في الجدول التالي أمثلة منها :

المجموعة المميزة	$C=O$	$O-H$	$C=C$
$\sigma = \frac{1}{\lambda} (cm^{-1})$	1700	3350	1650

1 - أحسب بالوحدة (eV) طاقات الإشعاعات الممتصة من طرف المجموعات المميزة .

2 - ماذا تستنتج من خلال وجود شرائط الامتصاص بخصوص طاقة الجزيئة ؟

3 - نعتبر الجزيئة البوتان - 2 - أون وحامض الإيثانويك أكتب الصيغة نصف المنشورة لهاتين الجزيئتين .
أقرن بكل من الطيفين التاليين الجزيئة الموافقة .



3 - أطياف النوى

طاقة النواة هي أيضا مكماة ، ففي النشاط الإشعاعي ، تكون النوى الناتجة عن تفتت إشعاعي نوى مثارة . فقدان الإثارة لهذه النوى يصاحبه انبعاث فوتونات ذات طاقة عالية (إشعاعية النشاط γ) تميز النوى الباعثة .
رتبة قدر تغيرات الطاقة في النواة تناهز الميغا إلكترون - فولط (MeV) .

تمرين تطبيقي :

نعطي جانبه جدولين : الجدول (1) يقدم القيم المتوسطة لشعاعي مداري قمرين اصطناعيين وشعاع مدار القمر . ويعطي الجدول (2) الشعاعات الذرية لمجموعة من العناصر الكيميائية .

الجدول (1)

أقمار الأرض	شعاع المدار ب (km)
هوبل Hubble	$6,0.10^2$
سبوت 5 spot5	$8,3.10^2$
القمر La lune	$3,83.10^5$

الجدول (2)

العنصر الكيميائي	H	Fe	U
الشعاع الذري (pm)	25	140	175

1 - دراسة مجموعة الجدول (1)

1 - 1

المستعملة .

2 - 1

1 - 3 استنتج تعبير v^2 مربع سرعة مركز قصور القمر الاصطناعي بدلالة r شعاع مداره الذي نعتبره دائريا .

1 - 4 نقبل أن تعبير طاقة الوضع الثقالية للقمر الاصطناعي ذي الكتلة m هو : $E_{pp} = -G \frac{mM_T}{r}$ ، حيث

M_T كتلة الأرض ، و G ثابتة التجاذب الكوني و r شعاع مدار القمر الاصطناعي .

أوجد تعبير الطاقة الميكانيكية E_m للقمر الاصطناعي . هل E_m دالة متواصلة بدلالة r ؟

1 - 5 أعط بالترتيب رتبة قدر شعاع مدار كل جسم من الأجسام الواردة في الجدول (1) .

هل رتبنا قدر شعاعي مداري القمرين الاصطناعيين قابلتان للمقارنة مع رتبة قدر شعاع مدار القمر ؟

2 - دراسة مجموعة الجدول (2)

2 - 1 أعط تركيب الذرات 1_1H و ${}^{56}_{28}Fe$ و ${}^{238}_{92}U$

2 - 2 حدد رتبة قدر الشعاع الذري لكل عنصر . هل رتب القدر هاته قابلة للمقارنة فيما بينها ؟

2 - 3 فسر لماذا ذرات نفس العنصر الكيميائي لها نفس الشعاع الذري ؟

هل تعتبر المماثلة بين المجموعات : { أرض - أقمار اصطناعية } من جهة والمجموعة الذرية { نواة -

إلكترونات } من جهة ثانية مماثلة مشروعة ؟ ما تستخلص ؟

الذرة وميكانيك نيوتن

تمارين

نعطي $c = 3,00.10^8 \text{ m/s}$ و $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$ و $1\text{eV} = 1,60.10^{-19} \text{ C}$

تمرين 1

نعطي جانبه مخطط الطاقة لذرة الهيدروجين . المستوى الطاقي الأكبر ($n = \infty$) يوفق حالة تأين الذرة ، ونخصه اصطلاحيا بطاقة منعدمة .
المستوى $n=1$ يوافق الحالة الأساسية . أجب بصحيح أو خطأ على الاقتراحات التالية . معلقا جوابك .

1 - مستويات الطاقة ذات الأعداد من $n=2$ إلى $n=6$ توافق حالات مثارة لذرة الهيدروجين .

2 - المستوى ذو طاقة منعدمة هو الأكثر استقرارا .

3 - عندما تنتقل الذرة من المستوى $n=3$ إلى المستوى $n=2$ فإنها تبعث إشعاعا مرئيا .

4 - تبعث الذرة إشعاعا ينتمي للمجال فوق البنفسجي عندما تنتقل من المستوى $n=1$ إلى المستوى $n=3$

5 - يمكن لذرة هيدروجين توجد في حالتها الأساسية أن تمتص فوتونا طاقته $3,39\text{eV}$.

تمرين 2

نستعمل مخطط الطاقة لذرة الهيدروجين أعلاه .

1 - أحسب الطاقة التي ينبغي منحها لذرة الهيدروجين التي توجد في حالتها الأساسية لكي تتأين .

2 - طول الموجة في الفراغ لإشعاع منبعث خلال انتقال من مستوى طاقي إلى آخر يساوي 661nm . حدد هاذين المستويين .

تمرين 3

يمثل مخطط الطاقة جانبه مختصر لمستويات الطاقة لذرة الصوديوم :

يبين تحليل الضوء المنبعث من مصباح طيفي للصوديوم تواجد حزة طول موجتها 589nm .

1 - أحسب طاقة الفوتون المطابقة لهذا الإشعاع .

2 - حدد الانتقال المطابق لهذا الانبعاث .

تمرين 4

نعطي العلاقة $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$ مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين حيث n عدد صحيح وموجب $n \geq 1$.

1 - 1 - أحسب الطاقة المطابقة لكل من الحالة الأساسية والحالات الثلاث الأولى المثارة وحالة التأين
1 - 2 مثل هذه المستويات على مخطط للطاقة .

2 - بين أم ذرة الهيدروجين في حالتها الأساسية يمكن أن تمتص فوتونات طاقتها $10,2\text{eV}$ و $12,8\text{eV}$ و لا يمكنها امتصاص فوتون طاقتها $5,2\text{eV}$.

3 - في حالة الامتصاص :

3 - 1 مثل الانتقالات الممكنة على المخطط .

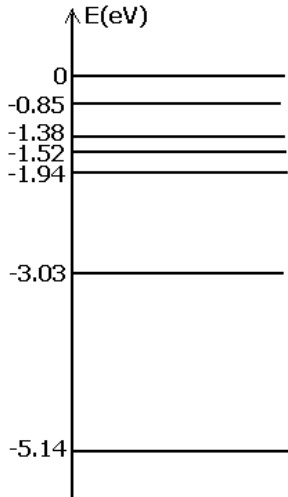
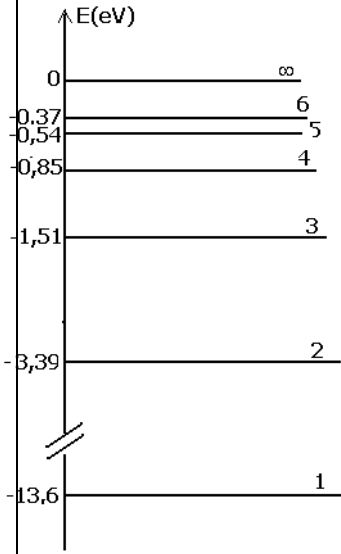
3 - 2 أحسب تردد وطول موجة الإشعاع المرتبط بالفوتونات ذات الطاقة $10,2\text{eV}$.

3 - 3 حدد موضع هذا الإشعاع على الطيف .

4 - هل يمكن إثارة ذرة الهيدروجين عند تصادمها :

4 - 1 إلكترون طاقتة الحركية 5eV ؟

4 - 2 مع إلكترون طاقتة الحركية 12eV .



التساؤلات التي تطرح على الكيميائي

I - مجالات الكيمياء وأنشطة الكيميائي

1 - مجالات الكيمياء

الكيمياء الثقيلة

صناعة مواد كيميائية بكميات كبيرة وبأقل كلفة وتصنف إلى قطاعين :
الكيمياء العضوية : تطورت هذه الكيمياء باكتشاف البترول حيث تستخرج منه جزيئات الأساس مثل الميثان والإيثان وإيثيلين والبنزن الخ ... والتي تستعمل كوسيط في تصنيع المنتجات العضوية كالمواد البلاستيكية والألياف الصناعية الخ....
الكيمياء المعدنية : فهي تهتم بإنتاج المركبات المعدنية الأساسية ، مثل حمض الكبريتيك H_2SO_4 و الأمونياك NH_3 والصودا $NaOH$ وثنائي الكلور Cl_2 وإيثانول C_2H_5OH إلخ

الكيمياء الدقيقة

تهتم الكيمياء الدقيقة بتحضير جزيئات معقدة عن طريق عدة تفاعلات كيميائية متوالية جزيئات الأدوية ، الملونات الغذائية والعطريات إلخ

الكيمياء الموازية

تستعمل الكيمياء والصباغة والبرنيق واللصاق إلخ....

2 - أنشطة الكيميائي

ما هي الأنشطة التي يقوم بها الكيميائي في مختلف هذه المجالات ؟

أ - الفصل والكشف

تقنيات الفصل :

الترشيح أبسط عملية يمكن أن يقوم بها الكيميائي لفصل نوعين كيميائيين .

مثال : عند إضافة محلول الصودا إلى محلول كبريتات النحاس أزرق هيدروكسيد النحاس II للحصول على هذا النوع الكيميائي نقوم بعملية الترشيح ثم التجفيف .

الاستخراج : هناك عدة تقنيات للاستخراج منها على الخصوص الاستخراج باستعمال مذيب والاستخراج بالتقطير المائي .

التحليل الكروماتوغرافي

التحليل الكروماتوغرافي على طبقة رقيقة

الدراسة التجريبية C.C.M

مرحلة التحضير :

* نأخذ قطعة من صفيحة (C.C .M) تكون الطور الثابت ونرسم عليها خطا ونضع على الخط قطرة من الزيت الليمونين المراد تحليلها وبجوارها قطرة من الليمونين التجاري هذه المجموعة الطور المتحرك .

* نأخذ كأس ونضع فيه كمية قليلة من مذيب مثلاً السيكلوهكسان وز في وضع رأسي بحيث تكون القطرة غير مغمورة في السائل المذيب .
*

وتهاجر مكونات القطرتين نحو الأعلى

* نخرج الصفيحة من الكأس عندما تصل جبهة المذيب على مقربة من حا كلما كان النوع الكيميائي أكثر ذوبانية في الطور المتحرك هاجر أكثر نحو الأعلى .

مرحلة الكشف الكروماتوغرافي

هذه المرحلة تمكن من إظهار مختلف البقع الموافقة للأنواع الكيميائية المكونة للخليط غير الملونة بحيث نحصل على رسم التحليل الكروماتوغرافي ويسمى بالغروماتوغرام . وذلك باستعمال إحدى التقنيات التالية :

– الإظهار بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم

– الإظهار بواسطة بخار ثنائي اليود وهو الذي نستعمله للكشف عن مكونات زيت زهرة الخزامى .

– الإظهار بواسطة الأشعة فوق البنفسجية .

كيفية استغلال الغروماتوغرام

النسبة الجبهية

نسمي النسبة الجبهية لنوع كيميائي المقدار :

$$R_f = \frac{h}{H}$$

h : المسافة المقطوعة من طرف النوع الكيميائي

H : المسافة المقطوعة من طرف المذيب خلال نفس

المدة الزمنية

ملاحظات : كلما كانت قيمة النسبة الجبهية لنوع

كيميائي كبيرة كان النوع الكيميائي أكثر ذوبانية في

المذيب المستعمل .

إذا وجدت بقع على نفس الارتفاع من خط الانطلاق ،

فإنها تتكون من نفس النوع الكيميائي .

الكشف بواسطة الخواص الفيزيائية

لكل نوع كيميائي خصائص فيزيائية تميزه وتشكل بطاقة هويته . ولتحقق من هوية نوع كيميائي نلجأ إلى مقارنة خصائصه الفيزيائية مع الخصائص الفيزيائية للأنواع الكيميائية معروفة من بين الخواص الفيزيائية هناك درجة حرارة الانصهار ودرجة حرارة الغليان والكثافة واللون والذوبانية ومعامل الانكسار والنسبة الجبهية الخ ...

ب - التصنيع

أصبحت الكيمياء حاليا تقوم بتصنيع عدد هائل من الجزيئات الجديدة مما جعلها تساهم بشكل كبير في تطور عدة مجالات كالزراعة والطب والصيدلة والرياضة الخ ...

مثال : تصنيع البراسيتامول paracétamol انطلاقا من أندريد الإيثانويك والبرأامينوفنول

para-aminophenol

غالبا ما يستعمل في عملية التصنيع تقنية التسخين بالارتداد .

ج - التحليل analyse

يمكن التحليل من مراقبة جودة الهواء والماء والمواد الغذائية والمنتجات الصناعية والكشف عن الأمراض الخ ...

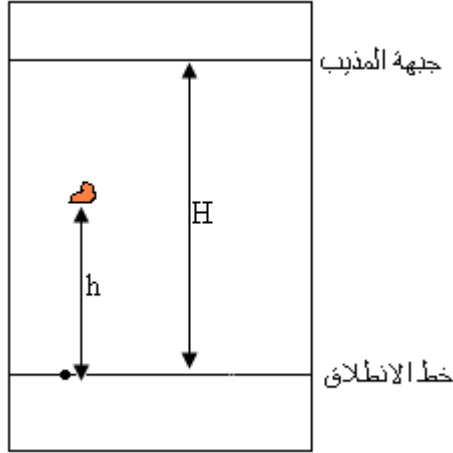
تستعمل في التحليل عدة تقنيات منها :

المعايير المخربة (أكسدة - اختزال ، حمض - قاعدة)

المعايير غير المخربة (قياس المواصلة والتحليل الغروماتوغرافي)

د - الرسكلة Recyclage

تفاديا لتلوث البيئة بمخلفات المنتجات الصناعية من جهة ونفاذ المواد الأولية من جهة ثانية أصبح من الضروري التفكير في رسكلة المواد المستعملة .



رسكلة المواد البلاستيكية له ضرورة اقتصادية وواجب لحماية البيئة من التلوث .

ه - التنقية

التنقية نشاط يسعى من خلال

مثال :

في الكيمياء العضوية : يمكن إعادة التبلور من تنقية الأجسام الصلبة

في الكيمياء المعدنية : يمكن التحليل الكهربائي بالأنود القابلة للذوبان من تنقية الفلزات .

II - وقع الكيمياء على حياتنا اليومية وعلى بيئتنا .

1 - وقع الكيمياء على حياتنا اليومية .

أ - الكيمياء في النظافة والصحة

لقد شهدت المواد الخاصة بالنظافة والصحة تطورا كبيرا مع انطلاقة الكيمياء في القرن العشرين

. ونذكر على سبيل المثال :

- المواد الفعالة في الأدوية

- المواد الصحية (مبيدات الحشرات ومبيدات الفطر ، الخ)

- المظهرات

- العطور

ب - الكيمياء في النقل ومواد البناء

- الإطارات المملوءة بالهواء المضغوط

- الصبغة

- المحروقات

ج - الكيمياء في التغذية

- العطريات

- الملونات

- مضادات التأكسد (تمكن الأطعمة من الحفاظ على خاصياتها لمدة أطول)

- تحليل الأغذية للتأكد من أنها لا تحتوي على البكتيريا وثنائي الأوكسيجين و النترات والمعادن

الثقيلة الخ ...

2 - وقع الكيميائي على البيئة

لقد أصبح عمل الكيميائي ضروريا في البيئة وذلك لـ

أولويات المجتمع ، فمن بين اهتمامته في هذا المجال :

- معالجة المياه الصالحة للشرب

- معالجة المياه المستهلكة في المصانع لضمان عدم تلوث الوسط الذي تصب فيه

- تحليل مياه البحيرات والأنهار والبحار لضمان عدم خطورتها على

- تحليل الهواء للمراقبة والتنبيه إلى تلوث الغلاف الجوي والحد من ظاهرة الاحتباس الحراري

III - التساؤلات التي تطرح على الكيميائي

لقد تم التطرق في مقررات السنوات السابقة إلى التحولات الكيميائية السريعة والتي تصل

فيها التفاعلات إلى التقدم الأقصى ، إلا أن التحولات ليست جميعها سريعة ولا تصل فيها

التفاعلات دائما إلى التقدم الأقصى وهذا ما سنتطرق إليه خلال السنة الختامية وذلك بإجابة

على الأسئلة التالية :

- هل تحول مجموعة كيميائية يكون دائما سريعا ؟

- هل تحول مجموعة كيميائية يكون دائما كليا ؟

- هل يمكن توقع منحى تطور مجموعة كيميائية ؟

- هل يمكن عكس المنحى التلقائي لتطور مجموعة كيميائية ؟

– كيف يتحكم الكيميائي في تحول المادة ؟

سنكتشف في البداية المظاهر المعيقة (البطء ، المحدودية) لبعض التحولات ، وبعد ذلك سنرى كيف استطاع الكيميائي التغلب عليها ، وكيف استطاع أن يتحكم في التحولات وتسريعها للرفع من مردودها أو تخفيض سرعتها للحد من تأثيرها ، كما سنرى كيف أصبح بإمكان الكيميائي تغيير المنحى التلقائي لبعض التحولات للحصول على الطاقة ، وكيف أصبح بإمكانه استعمال متفاعلات بديلة للتوصل بفعالية إلى النواتج نفسها .

تمرين الكيمياء : استخراج وتصنيع أسيتات الإيزوأميل .

الأوكالبتوس Eucalyptus شجرة من أصل أسترالي . تتكون أوراقها أساسا من مادة كيميائية تسمى بالأوكالبتول Eucalyptol يستعمل في الصناعة الصيدلية نظرا لمميزاته المضادة للأمراض المرتبطة بالتنفس كالربو مثلا .

I – استخراج الزيت الأساسية .

في حوجلة من 50ml ندخل 10g من ورق الأوكالبتوس مفتت و 50ml من الماء . نسخن الخليط لمدة عشرين دقيقة باستعمال عملية التسخين بالارتداد . ونترك الخليط يبرد ، ثم نرشحه فنحصل على رشاحة filtrat .
نضع الرشاحة في أنبوب التصفيق ونضيف إليها مذيب ملائم لاستخراج الزيت الأساسية من الأوكالبتوس فنحصل على طورين طور مائي و طور عضوي A .
لاختيار مذيب مناسب نعطي الجدول التالي :

المذيب	التولوين	السيكلوهيكسان	الإيثانول
الامتزاج مع الماء	لا يمتزج مع الماء	لا يمتزج مع الماء	يمتزج مع الماء
ذوبانية الأوكالبتول	ضعيفة	جيدة جدا	جيدة جدا
الكثافة	0,87	0,78	0,81

- 1 – أعط تبيانة بسيطة لعملية التسخين بالارتداد.
- 2 – ما هو الجسم المذيب الملائم في عملية التصفيق ؟ علل جوابك
- 3

- 4 – من ماذا يتكون الطور العضوي ؟ كيف يتم التخلص من المذيب ؟

II – عملية تصنيع الأسيتات الإيزوأميل Acétate d'isoamyle

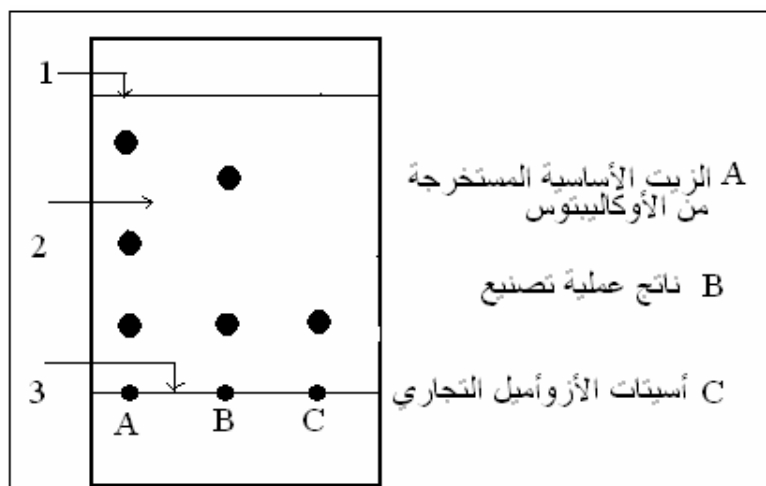
يمكن تصنيع مادة الأسيتات الإيزوأميل وذلك بخلط 5ml من كحول إيزوأميليك $C_5H_{12}O$ و 8ml من حمض الإيتانويك $C_2H_4O_2$ في حوجلة ونضيف إلى الخليط بعض قطرات من حمض الكبريتيك مركز من أجل تسريع التفاعل . بعد تسخين الخليط لمدة معينة باستعمال عملية التسخين بالارتداد نحصل على أسيتات الأزواميل $C_7H_{14}O_2$ و الماء H_2O . نفصل مرة أخرى باستعمال عملية التصفيق بعد إضافة 50ml من الماء المالح الطور العضوي عن الطور المائي .

- 1 – أكتب معادلة التفاعل الكيميائي خلال هذه العملية ؟
- 2 – هل أسيتات الأزواميل مادة طبيعية أم مصنعة ؟ علل جوابك .

III – عملية الكشف بالتحليل الغروماتوغرافي .

لمعرفة الأنواع الكيميائية التي تحتوي عليها المادة العضوية A نقوم بإنجاز تحليل غروماتوغرافي على طبقة رقيقة باستعمال كمذيب خليط من السيكلوهكسان وأسيتات الإيثيل

. فنحصل على الغروماتوغرام التالي



- 1 - حدد الطور المتحرك والطور الثابت خلال عملية التحليل الغروماتوغرافي
- 4 - أتمم الغروماتوغرام بوضع الاسم المناسب أمام كل رقم .
- 3 - كم نوعا كيميائيا تحتوي على المادة الكيميائية A ؟ علل الجواب .
- 4 - هل تم تصنيع مادة أسيتات الأزوأميل فعلا؟ علل الجواب .
- 5 - حدد النوع أو الأنواع الكيميائية التي تحتوي عليها A .

فرض محروس 2006_2007

تمرين الكيمياء : استخراج وتصنيع أسيتات الإيزوأميل .

الأوكالبتوس Eucalyptus شجرة من أصل أسترالي . تتكون أوراقها أساسا من مادة كيميائية تسمى بالأوكالبتول Eucalyptol كالربو مثلا .

I - استخراج الزيت الأساسية .

في حوجلة من 50ml ندخل 10g من ورق الأوكالبتوس مفتت و 50ml من الماء . نسخن الخليط لمدة عشرين دقيقة باستعمال عملية التسخين بالارتداد . ونترك الخليط يبرد ، ثم نرشحه فنحصل على رشاحة filtrat .

نضع الرشاحة في أنبوب التصفيق ونضيف إليها مذيب ملائم لاستخراج الزيت الأساسية من الأوكالبتوس فنحصل على طورين طور مائي و طور عضوي A .
لاختيار مذيب مناسب نعطي الجدول التالي :

المذيب	التولوين	السيكلوهيكسان	الإيثانول
الامتزاج مع الماء	لا يمتزج مع الماء	لا يمتزج مع الماء	يمتزج مع الماء
ذوبانية الأوكالبتول	ضعيفة	جيدة جدا	جيدة جدا
الكثافة	0,87	0,78	0,81

1 - أعط تبيانة بسيطة لعملية التسخين بالارتداد.

2 - ما هو الجسم المذيب الملائم في عملية التصفيق ؟ علل جوابك

3

4 - من ماذا يتكون الطور العضوي ؟ كيف يتم التخلص من المذيب ؟

II - عملية تصنيع الأسيتات الإيزوأميل Acétate d'isoamyle

يمكن تصنيع مادة الأسيتات الإيزوأميل وذلك بخلط 5ml من كحول إيزوأميليك $C_5H_{12}O$ و 8ml من حمض الإيتانويك $C_2H_4O_2$

التفاعل . بعد تسخين الخليط لمدة معينة با

الإيزوأميل $C_7H_{14}O_2$ و الماء H_2O . نفصل مرة أخرى باستعمال عملية التصفيق بعد إضافة 50ml من الماء المالح الطور العضوي عن الطور المائي .

1 - أكتب معادلة التفاعل الكيميائي خلال هذه العملية ؟

2 - هل أسيتات الإيزوأميل مادة طبيعية أم مصنعة ؟ علل جوابك .

III - عملية الكشف بالتحليل الغروماتوغرافي .

لمعرفة الأنواع الكيميائية التي تحتوي عليها المادة العضوية A نقوم بإنجاز تحليل غروماتوغرافي على طبقة رقيقة باستعمال كمذيب خليط من السيكلوهيكسان وأسيتات الإيثيل . فنحصل على الغروماتوغرام التالي :

1 - حدد الطور المتحرك والطور الثابت خلال

عملية التحليل الغروماتوغرافي

4 - أتمم الغروماتوغرام بوضع الاسم

المناسب أمام كل رقم .

3 - كم نوعا كيميائيا تحتوي عليه المادة

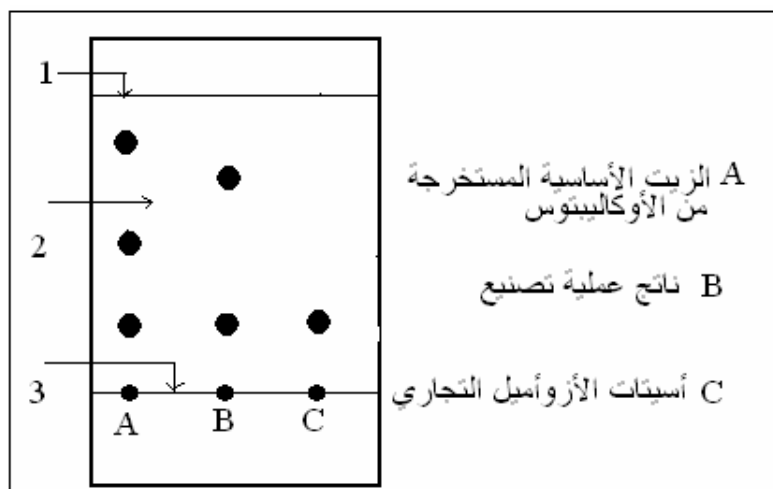
الكيميائية A ؟ علل الجواب .

4 - هل تم تصنيع مادة أسيتات الإيزوأميل

فعلا؟ علل الجواب .

5 - حدد النوع أو الأنواع الكيميائية التي

تحتوي عليها A .



التحولات السريعة والتحولات البطيئة العوامل الحركية

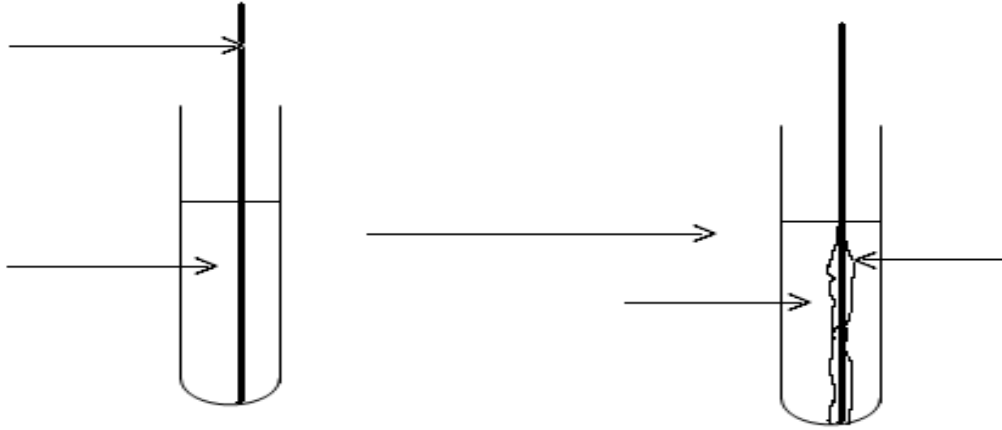
I - تذكير بالمزدوجات مختزل / مؤكسد .

1 - مثال لتفاعل أكسدة - اختزال . : التفاعل بين ايونات الفضة $Ag^+(aq)$ وفلز النحاس Cu .

الدراسة التجريبية :

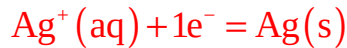
في أنبوب اختبار ، يحتوي على 5 ml من محلول نترات الفضة $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ نضع سلكا نظيفا من النحاس .

1 - اتمم التبيانة بوضع الاسم المناسب أمام كل سهم . ماهي ملاحظاتك ؟



2 - كيف تفسر هذه الملاحظات ؟

ظهور توضع ذي بريق فلزي حول الجزء المغمور من سلك النحاس . إنه فلز الفضة .
تكون فلز الفضة حسب نصف المعادلة التالية :



* يأخذ المحلول لونا أزرق مما يدل على تكون أيونات النحاس II وهي ناتجة عن تأكسد النحاس حسب نصف المعادلة التالية :



3 - حدد النوع الكيميائي الذي يلعب دور المؤكسد و النوع الكيميائي الذي يلعب دور المختزل .
و استنتج المزدوجات مختزل / مؤكسد المتداخلة في هذا التفاعل .

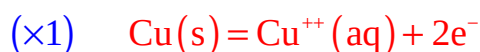
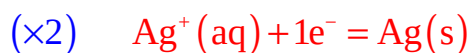
النوع الكيميائي الذي يلعب دور المؤكسد هو : أيون الفضة $Ag^+(aq)$ لكونه اكتسب إلكترونات واحدا خلال هذا التحول .

النوع الكيميائي الذي يلعب دور المختزل هو : فلز النحاس $Cu(s)$ لكونه فقد إلكترونات واحدا خلال هذا التحول .

المزدوجتين مختزل / مؤكسد : $Ag^+(aq) / Ag(s)$ و $Cu^{++}(aq) / Cu(s)$

4 - استنتج معادلة التفاعل بين ايونات الفضة و فلز النحاس

للحصول على المعادلة الحصيلة للتفاعل ننجز المجموع التالي :



I - 2. تعاريف

* **المؤكسد** هو نوع كيميائي قادر على اكتساب الكترون او اكثر، ويسمى النوع

الناتج، المختزل المرافق . $\text{oxydant} + \text{ne} = \text{réducteur}$

* **المختزل** هو نوع كيميائي قادر على منح الكترون او اكثر، ويسمى النوع الناتج،

المؤكسد المرافق $\text{réducteur} = \text{ne}^- + \text{oxydant}$

* **المزدوجة مختزل / مؤكسد** هي عبارة عن زوج مكون من مؤكسد ومختزل مرافقين.

تتميز المزدوجة مختزل / مؤكسد بنصف المعادلة اكسدة - مختزل:



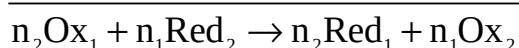
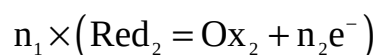
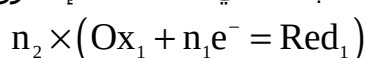
خلال تفاعل اكسدة - اختزال تتدخل مزدوجتان مختزل / مؤكسد حيث يحدث انتقال الالكترونات

بصفة عامة ، خلال تفاعل أكسدة اختزال تشارك مزدوجتان مؤكسد - مختزل $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ و

$\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$. حيث يتفاعل مؤكسد إحدى المزدوجات مع مختزل المزدوجة الأخرى .

مثلا عند تفاعل المؤكسد Ox_1 مع المختزل Red_2 اي ان Ox_1 و Red_2 متفاعلان . للحصول

على المعادلة الحصيلة للتفاعل ، نكتب نصفي المعادلة الإلكترونية ونجزا



مثال : اكتب معادلة تفاعل الاكسدة - اختزال بين ايونات البرمنغنات وايونات الحديد

(II) في وسط حمضي .

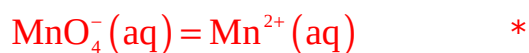
يحدث تفاعل أكسدة - اختزال بين المزدوجتين $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ و $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. النوعان

المتفاعلان هما المؤكسد $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ والمختزل (Fe^{2+})

نكتب نصفي معادلتى الاكسدة - اختزال الموافقين لهاتين المزدوجتين :

بالنسبة للمزدوجة $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

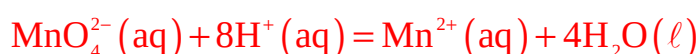
لكتابة هذه المعادلة نتبع الخطوات التالية :



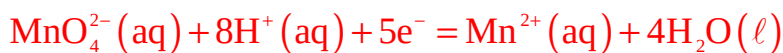
* توازن عنصر المنغنيز بين المؤكسد والمختزل . $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

* توازن عنصر الأوكسجين بإضافة جزيئات الماء : $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$

* توازن عنصر الهيدروجين بإضافة أيونات الهيدروجين (لأن التحول من أيونات البرمنغنات إلى أيونات المنغنير عديمة اللون تساهم فيه أيونات $\text{H}^+(\text{aq})$ أي يكون المحلول حمضيا)



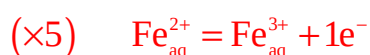
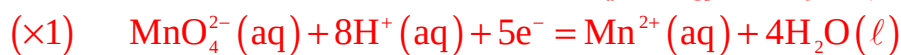
* توازن الشحن الكهربائية بإضافة الإلكترونات :



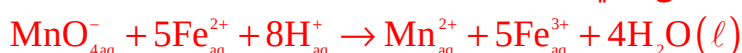
بالنسبة للمزدوجة $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$:



ثم ننجز المجموع التالي :



المعادلة الحصيلة للتفاعل هي :



II _ التحولات السريعة التحولات البطيئة

1 _ التحولات السريعة

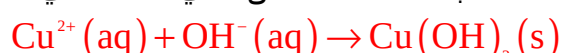
أ _ مثال : التفاعل بين أيونات الهيدروكسيد وايونات النحاس(II)

نصب في أنبوب اختبار 5ml من محلول كبريتات النحاس (II) ونضيف إليه قطرات من محلول الصودا .

1 _ ماذا تلاحظ ؟ ما اسم المركب الناتج ؟

ترسب جسم صلب لونه أزرق . محلول هيدروكسيد النحاس II صيغته $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

2 _ اكتب معادلة التفاعل التي تحدث في الأنبوب



3 _ ما هي رتبة قدر المدة الزمنية التي يحدث فيها التفاعل ؟ ما هو استنتاجك ؟

أقل من جزء الثانية لايمكن أن نتبعه بالعين المجردة إذن فهو تحول سريع .

ب _ تعريف

التحولات السريعة هي التحولات التي تحدث في مدة وجيزة أي لا يمكن تتبع

تطورها بالعين المجردة أو بأجهزة القياس المعتادة و المتوفرة في المختبر

II _ التحولات البطيئة

أ _ مثال : تفاعل أكسدة _ اختزال ذاتية لايونات ثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ في وسط حمضي

نمزج في كأس 10ml من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه $1.0\text{mol}/\ell$ و 50ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $0.10^{-1}\text{mol}/\ell$.

نسلط حزمة من الضوء الأبيض على جانب الكأس ونلاحظ محتواه .

يأخذ محتوى الكأس بعد لحظات لون يميل إلى الأزرق ثم يصبح اصفر ويفقد شفافيته بعد حين

1 _ على ماذا يدل التطور التدريجي للخليط التفاعلي ؟

خلال هذا التحول تنتج دقائق صلبة من الكبريت عالقة في المحلول بوجود الضوء ينتشت هذا

الأخير خاصة الضوء ذا الموجة الموافقة للضوء الأزرق . عند تكاثر كمية الكبريت الناتج يفقد

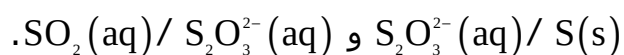
الخليط شفافيته ويصبح لونه أصفر .

2 _ ما هي رتبة قدر المدة الزمنية التي يحدث فيها التفاعل ؟ ما هو استنتاجك ؟

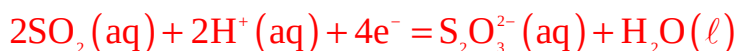
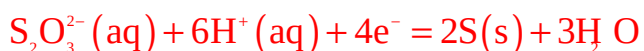
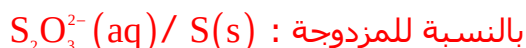
تقدر المدة الزمنية المستغرقة خلال هذا التحول بدقة تقريبا نستنتج أن التفاعل بطيء لكوننا

يمكن تتبعه بواسطة العين المجردة .

3 _ أثبت معادلة التفاعل أكسدة _ اختزال الذي تتدخل فيه المزدوجتان

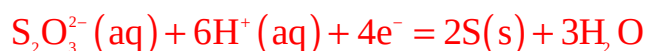


إثبات المعادلة الحصيلة للتفاعل :



في هذا التحول تلعب أيون ثيوكبريتات دور المؤكسد والمختزل وهو مانسميه بازدواجية التحول أو التحول الذاتي dismutation

للحصول على المعادلة الحصيلة لهذا التحول ننجز المجموع التالي :





ب - تعريف

التحولات البطيئة هي التي تستغرق من عدة ثواني إلى عدة ساعات بحيث يمكن تتبع تطورها بالعين أو بأجهزة القياس المتوفرة في المختبر

تمرين تطبيقي

صنف التحولات الكيميائية التالية الى تحولات سريعة وتحولات بطيئة في الجدول

اسفله :

تكون الصدأ

تكون راسب كلورور الفضة

احتراق الميثان

تفاعل حمض الكلوريدريك مع الزنك

التفاعل بين حمض الكلوريدريك و الصودا

تخمير كحولي

الاسترة

تفاعل الاكسدة - اختزال بين الزنك وايونات النحاس (II)

التحولات البطيئة	التحولات السريعة
تكون الصدأ	تكون راسب كلورور الفضة
تفاعل الاكسدة - اختزال بين الزنك وايونات النحاس (II)	التفاعل بين حمض الكلوريدريك و الصودا
تخمير كحولي	تفاعل حمض الكلوريدريك مع الزنك
الاسترة	احتراق الميثان

III – إبراز التجريبي للعوامل الحركية .

تعريف :

نسمي عاملا حركيا كيميائيا ، كل مقدار يمكن من تغيير سرعة تطور مجموعة كيميائية
1 – تأثير تراكيز المتفاعلات

تجربة :

نحضر في ثلاث كؤوس تحتوي على حجوم مختلفة من محلول حمض ليودور البوتاسيوم
 $K^+(aq) + I^-(aq)$ ذي تركيز $0,2 \text{ mol/l}$.

نصب في كل من هذه الكؤوس وفي نفس اللحظة 20ml من محلول الماء الأوكسيجيني ذي تركيز مولي 5.10^{-2} mol/l . نحرك بسرعة محتوى كل كأس ، ونلاحظ تطور لون الخليط في كل كأس .

1 – املاً الجدول التالي

كأس الرقم	(1)	(2)	(3)
حجم محلول اليودور البوتاسيوم	10ml	20ml	40ml
حجم حمض الكبريتيك	10ml	10ml	10ml
حجم الماء المقطر	60	50ml	30ml
حجم الماء الأوكسيجيني	20	20	20
حجم الخليط التفاعلي	100ml	100ml	100ml
التركيز البدئي $[I^-]_0$	$0,02 \text{ mol/l}$	$0,04 \text{ mol/l}$	$0,08 \text{ mol/l}$
التركيز البدئي $[H^+]_0$	$0,1 \text{ mol/l}$	$0,1 \text{ mol/l}$	$0,1 \text{ mol/l}$
التركيز البدئي $[H_2O_2]_0$	$0,01 \text{ mol/l}$	$0,01 \text{ mol/l}$	$0,01 \text{ mol/l}$
المدة الزمنية			

حساب التركيز البدئي للمتفاعلات

حساب التركيز البدئي للمتفاعلات :

$$[I^-]_0 *$$

$$[I^-]_0 = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_T}$$

C_0 التركيز البدئي لمحلول يودور البوتاسيوم و V_0 الحجم البدئي لمحلول يودور البوتاسيوم

$$[H_2O_2]_0 *$$

$$[H_2O_2]_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_T}$$

C_1 التركيز البدئي لمحلول الماء الأوكسيجيني و V_1 الحجم البدئي لمحلول الماء

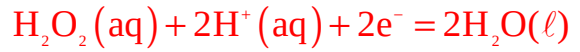
الأوكسيجيني .

2 – أكتب نصفي المعادلة المقرونين بالمزدوجتين $I_2(aq) / I^-(aq)$ و $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$

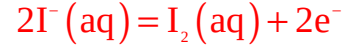
ثم استنتج معادلة التفاعل أكسدة - اختزال في الكأس .

حدد المؤكسد والمختزل في هذا التفاعل .

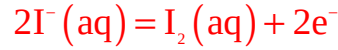
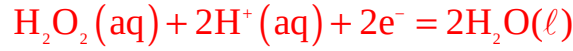
بالنسبة للمزدوجة : $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$



بالنسبة للمزدوجة $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$



في هذا التحول يلعب الماء الأوكسيجيني دور المؤكسد وأيونات اليودور دور المختزل .
للحصول على المعادلة الحصيلة لهذا التحول ننجز المجموع التالي :



3 - بمقارنة اللحظات t_1 ، t_2 ، t_3 وربطها مع التراكيز البدئية للأيونات $\text{I}^- \text{aq}$ في المحاليل ،
استنتج تأثير هذه التراكيز على سرعة التحول .

نلاحظ أن $t_1 < t_2 < t_3$ نستنتج أن التركيز البدئي للمتفاعلات له تأثير على تطور تحول كيميائي .
كلما كان التركيز البدئي لمتفاعل أكبر ، كلما كان تطور التحول أسرع

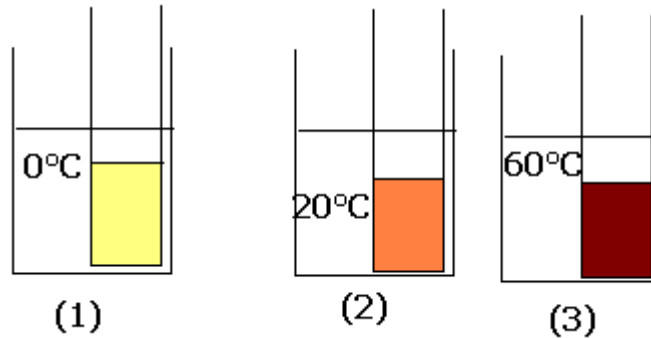
II - تأثير درجة الحرارة

تجربة :

نعتبر دائما تفاعل أكسدة الأيونات اليودور I^- بالماء الأوكسيجيني H_2O_2 :



نحضر ثلاثة أنابيب اختبار ، يحتوي كل واحد منها على 5ml من محلول محمض ليودور البوتاسيوم ذي التركيز المولي 0,2mol/l . نضع الأنبوب الأول في الكأس (1) التي تحتوي على خليط من الماء والثلج (0°C) والأنبوب الثاني في الكأس (2) التي تحتوي على ماء درجة حرارته اعتيادية 20°C والثالث في الكأس (3) التي تحتوي على الماء الساخن عند درجة الحرارة 60°C . في نفس الوقت نضيف 5ml من الماء الأوكسيجيني ذي التركيز المولي 5.10^{-2}mol/l إلى كل أنبوب اختبار ، ثم نحرك الخليط بسرعة .



ما تأثير درجة الحرارة على مدة تطور هذا التفاعل ؟
كلما كانت درجة حرارة الوسط التفاعلي مرتفعة كلما تم التوصل إلى الحالة النهائية للتحول خلال مدة أقل .

تؤثر درجة الحرارة على التحولات الكيميائية بطريقتين :

• **تسريع أو إطلاق تحول برفع درجة الحرارة .**

أمثلة لتسريع تحولات كيميائية :

تصنيع الألمونياك تفاعل بطيء عند درجة الحرارة الاعتيادية . من أجل تسريع هذا التحول يتم إنجازه عند درجة حرارة مرتفعة .

صناعة الحديد : تساعد درجة الحرارة المرتفعة في الأفران العالية Haut Fournaux (100°C) على تسريع اختزال أوكسيد الحديد إلى فلز الحديد .

طهي المواد الغذائية : نستعمل طنجرة الضغط لتسريع التحول الذي يحدث بين المواد المستعملة في الطهي .

• إبطاء أو توقيف تحول يخفض درجة الحرارة

أمثلة :

إبطاء تفاعلات التحلل بسبب الجراثيم microorganisme للمواد الغذائية وذلك بحفظها في درجة حرارة جد منخفضة .

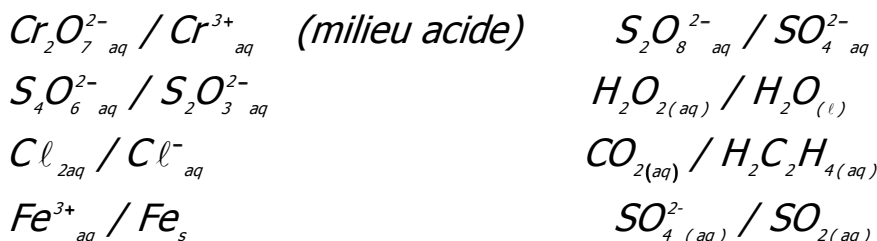
توقيف تحول كيميائي : نحتاج في مختبرات الكيمياء إلى تحليل تركيب ما عند لحظة معينة وبما أن الخليط هو في حالة تحول كيميائي مستمر ، يجب توقيفه عند لحظة إنجاز القياسات لتكون التحليلات صحيحة . في هذه الحالة نقوم بالغطس الكيميائي trempe وهو غمر الخليط في تلك اللحظة في حمام من الثلج (0°C) ويتوقف التفاعل .

يمكن كذلك إنجاز الغطس الكيميائي ، بإضا
لأن تخفيض تراكيز المتفاعلات ، يجعل التحول جد بطيء .

سلسلة تمارين الكيمياء
السنة الثانية بكالوريا 2007-2008
التحولات السريعة والتحولات البطيئة
العوامل الحركية

تمرين 1

أكتب نصف معادلة الأكسدة - اختزال المقرونة بكل مزدوجة من المزدوجات التالية ، مع تحديد النوع المؤكسد والنوع المختزل .



تمرين 2

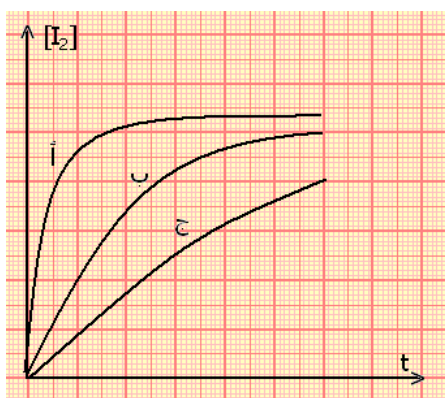
ندخل قطعة صغيرة من ورق الألومنيوم $Al_{(s)}$ في ثنائي البروم $Br_{2(l)}$ السائل ، فيحدث تفاعل ينتج عنه برومور الألومنيوم المكون من الأيونات $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Br^{-}_{(aq)}$.

- 1 - ما هي المزدوجتان مختزل / مؤكسد المتدخلتان في هذا التفاعل ؟
- 2 - أكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل .
- 3 - أحسب الكتلة القصوى للألومنيوم التي تتفاعل مع $2ml$ من ثنائي البروم .
 نعطي كثافة ثنائي البروم $d=3,1$ و $M(Br)=80g/mol$ و $M(Al)=27g/mol$.

تمرين 3

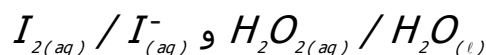
لدراسة بعض العوامل الحركية المؤثرة على تفاعل فوق أوكسيد الهيدروجين أو الماء الأوكسيجيني مع أيونات اليودور في وسط حمضي ننجز ثلاث تجارب حسب الظروف البدئية التالية :

- التجربة (1) : درجة الحرارة $25^{\circ}C$ و $[H_2O_2] = 0,05 mol / l$ و $[I_2] = 0,05 mol / l$
- التجربة 2 : درجة الحرارة $25^{\circ}C$ و $[H_2O_2] = 0,10 mol / l$ و $[I_2] = 0,10 mol / l$
- التجربة (3) : درجة الحرارة $50^{\circ}C$ و $[H_2O_2] = 0,10 mol / l$ و $[I_2] = 0,10 mol / l$



يبين الشكل أسفله منحنى تطور تركيز ثنائي اليود I_2 المتكون بدلالة الزمن بالنسبة لكل تجربة

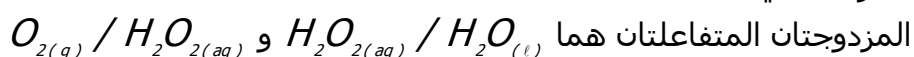
1 - أكتب معادلة تفاعل الأكسدة - اختزال بين المزدوجتين



2 - عين المنحنى الموافق لكل تجربة . علل أجوبتك .

تمرين 4

للماء الأوكسيجيني أو فوق أوكسيد الهيدروجين $H_2O_2(l)$ خاصيات مؤكسد - مختزل في آن واحد ، فهو يتفكك حسب تفاعل أكسدة - اختزال ذاتي .
 dismutation



- 1 - أكتب معادلة تفاعل أكسدة - اختزال الحاصل أثناء تفكك الماء الأوكسيجيني .
- 2 - لماذا يسمى بتفاعل أكسدة - اختزال ذاتي ؟
- 3

المنزلية ؟

تمرين 5 *

نريد تحديد النسبة الكتلية لأوكسيد القصدير II $\text{SnO}_2(\text{s})$ في معدن ما للقصدير .

1 - نأخذ عينة كتلتها $m=0,44\text{g}$ من هذا المعدن ، بعد سحقه ومعالجته في وسط حمضي وساخن بواسطة مسحوق الرصاص $\text{Pb}(\text{s})$ بوفرة ، فنحصل على محلول S يتكون أساسا من أيونات القصدير II وأيونات الرصاص II .

1 - 1

2 - 1

المعادلة الكيميائية الحاصلة . ما هو الدور الذي يلعبه الرصاص ؟ (مؤكسد أم مختزل)

2 - نعتبر أن الرصاص لا يتفاعل إلا مع أوكسيد القصدير II المتواجد في العينة . عند نهاية التفاعل نقوم بعزل الجسم الصلب المتبقي وبعد تنظيفه نضيفه إلى المحلول S .

نعاير المحلول S المحصل عليه بواسطة محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)})$ تركيزه

$C = 0,020 \text{ mol} / \ell$. خلال تفاعل المعايرة يتحول عنصر القصدير إلى أوكسيد القصدير II

2 - 1 ما هو الجسم الصلب المتبقي والذي تمت إضافته إلى المحلول S ؟ لماذا ؟

2 - 2 أثبت نصف المعادلة أكسدة - اختزال للمزدوجة $Cr_2O_7^{2-}_{aq} / Cr^{3+}_{aq}$.

2 - 3 استنتج المعادلة الكيميائية الحاصلة للتفاعل خلال معايرة المحلول S بواسطة محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم .

3 - نحصل على التكافؤ ، عندما تتم إضافة حجم $V_E=21,7\text{cm}^3$ من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم .

3 - 1 بين أنه عند نقطة التكافؤ لدينا العلاقة التالية : $C.V_E = \frac{n_i(Si^{2+})}{3}$

$n_i(Si^{2+})$ كمية المادة البدئية لأيونات القصدير II .

3 - 2 استنتج النسبة الكتلية لأوكسيد القصدير II في المعدن المدروس .

نعطي $M(\text{Sn})=118,7\text{g/mol}$

تمرين 6 *

نعتبر الأكسدة البطيئة لحمض الأوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ بواسطة أيونات البرمنغنات $\text{MnO}_4(\text{aq})$.

عند اللحظة $t=0$ ، نمزج $V_o = 25 \text{ ml}$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C_o = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$

وحجم $V_r = 20 \text{ ml}$ من حمض الأوكساليك تركيزه $C_r = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} / \ell$ ونضيف $V = 5,0 \text{ ml}$

من حمض الكبريتيك لجعل الوسط التفاعلي حمضي .

1

واستنتج المعادلة الكيميائية الحاصلة .

2 - أذكر النوع الكيميائي المؤكسد والنوع الكيميائي المختزل خلال هذا التحول .

3 - أحسب كمية المادة البدئية للمتفاعلات المتداخلة في هذا التفاعل .

4 - حدد المتفاعل المحد .

5 - أوجد الحصلة النهائية إذا اعتبرنا أن هذا التفاعل تام . واستنتج تركيز أيونات المنغنيز عند نهاية التفاعل .

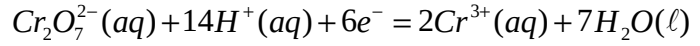
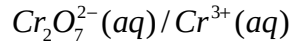
6

يتم إبراز تطور هذا التحول الكيميائي .

تصحيح السلسلة 1 الكيمياء التحولات الكيميائية

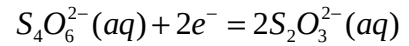
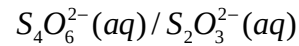
تمرين 1

نصف المعادلة الأكسدة والاختزال المقرونة بكل مزدوجة : *

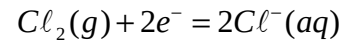
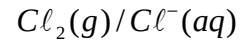


*

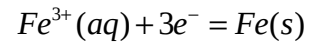
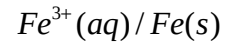
$S_4O_6^{2-}(aq)$: أيون تتراتيونات و $S_2O_3^{2-}(aq)$ أيون ثيو كبريتات



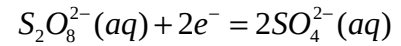
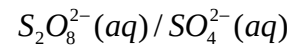
*



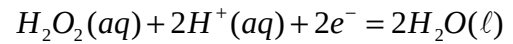
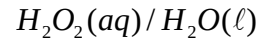
*



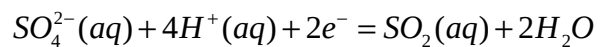
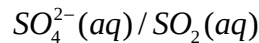
$S_2O_8^{2-}(aq)$: أيون بيروكسو ثنائي كبريتات



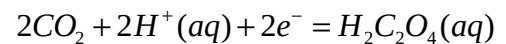
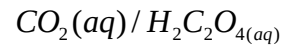
*



*

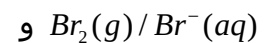


*



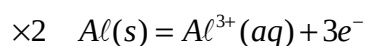
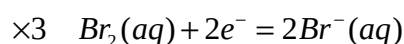
تمرين 2

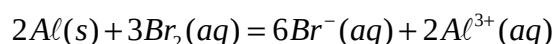
1 - المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل :



2 - المعادلة الكيميائية للتفاعل :

المتفاعلين هما : Al وثلاثي البروم Br_2 .





3 - حساب الكتلة القصوى للألومنيوم :

نحسب كمية المادة البدئية لثنائي البروم :

$$n_0(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}$$

$$d = \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V$$

$$n_0(\text{Br}_2) = \frac{\rho \cdot V}{M(\text{Br}_2)} = 0,039 \text{ mol}$$

الجدول الوصفي للتفاعل باستعمال تقدم التفاعل x :

2Al	3Br ₂	2(AlBr ₃)	التقدم	
n ₀ (Al)	n ₀ (Br ₂)	0	0	بداية التفاعل
n ₀ (Al)-2x	0,039-3x	2x	x	خلال التفاعل
n ₀ (Al)-2x _{max}	0,039-3x _{max}	2x _{max}	x _{max}	نهاية التفاعل

للحصول على الكتلة القصوى للألومنيوم المتفاعل مع ثنائي البروم يجب أن تختفي كل المتفاعلات أي يجب أن يكون التفاعل متساوي المولات أو ستيكيومتريا :

$$0,039 - 3x_{\text{max}} = 0 \quad \text{و} \quad n_0(\text{Al}) - 2x_{\text{max}} = 0$$

من العلاقة الثانية نستنتج أن $x_{\text{max}} = 0,013 \text{ mol}$ وبالتالي فإن

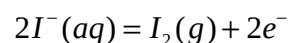
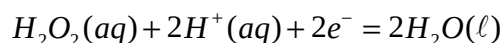
$$n_0(\text{Al}) - 2 \cdot 0,013 = 0 \Rightarrow n_0(\text{Al}) = 0,026 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} \Rightarrow m(\text{Al}) = 0,69 \text{ g}$$

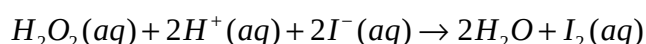
تمرين 3

1 - المعادلة الكيميائية :

حسب المعطيات المتفاعلين هما الماء الأوكسيجيني و أيونات اليودور I⁻ :



معادلة التفاعل هي :



2 - خلال التجربة (1) و (2) حافظنا على نفس درجة الحرارة وغيروا التركيز في المنحنى

التزايد أي أن تكون اليود في التجربة (2) سيصل إلى نهاية التفاعل قبل (1)

في التجربة 3 أن تركيز المتفاعلات هو نفسه في التجربة (2) وغيروا درجة الحرارة في المنحنى

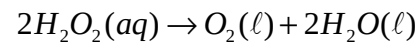
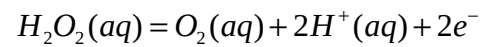
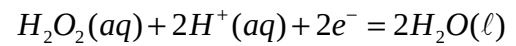
التزايد ونعلم أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة تكون سرعة تطور التفاعل أكبر أي أن تكون اليود

في التجربة (3) سيكون أسرع من (2) وبالتالي فالمنحنى (أ) يمثل التجربة (3) والمنحنى (ب)

يمثل التجربة (2) والمنحنى (ج) يمثل التجربة (1) .

تمرين 4

1 - معادلة التفاعل الأكسدة - اختزال الحاصل أثناء تفكك الماء :



2

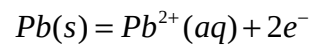
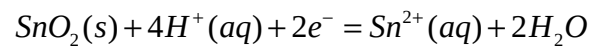
3

في الشروط الاعتيادية يكون هذا التفاعل بطيء جدا .

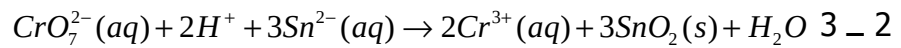
تمرين 5

عناصر الأجوبة :

1 - 2 :



2 - 1 الرصاص . نعيده إلى المحلول لكي يبقى أوكسيد القصدير هو المتفاعل المحد .



3 - 1

المولات .

3 - 2 : $\%(SnO_2)=45\%$

التتبع الزمني لتحول كيميائي سرعة التفاعل .

I - الطرق المستعملة في الحركة الكيميائية

1 - الهدف من الحركة الكيميائية

تهدف الحركة الكيميائية إلى تتبع تطور تحول كيميائي ، وخاصة بتحديد التقدم x بدلالة الزمن t : $x=f(t)$. لهذا الغرض تعتمد طرق فيزيائية وكيميائية .

2 - الطرق الفيزيائية :

نستعمل الطريقة الفيزيائية عندما تكون إحدى المقادير الفيزيائية القابلة للقياس في الوسط التفاعلي تتعلق بتركيز بعض الأنواع الكيميائية الموجودة في هذا الوسط .
 - قياس الموصلة (الوسط التفاعلي يحتوي على أيونات تخضع لتحول)
 - قياس pH (الوسط التفاعلي يحتوي على أيونات الأكسونيوم H_3O^+ تخضع لتحول حيث يسمح قياس pH بتحديد تركيز هذه الأيونات)
 - قياس الحجم والضغط (إذا كان التفاعل ينتج أو يستهلك غازات)
 - قياس الطيف الضوئي (spectrophotométrie) يستعمل عندما يكون أحد الأنواع المتدخلة ملونا .

3 - الطرق الكيميائية

ترتكز الطرق الكيميائية على معايرة أحد الأنواع الكيميائية خلال التفاعل . وهي طريقة سهلة غير أنها تنطوي على بعض العيوب :
 - يجب أن يكون تفاعل المعايرة سريع أمام التحول الكيميائي المدروس .
 - تنجز الدراسة بصفة متقطعة .
 - تتم العملية على عينات تأخذ من الوسط التفاعلي .
 نستخلص أن
 الكيميائية خلال الزمن .

II - تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بواسطة المعايرة .

1 - أكسدة أيونات اليودور بواسطة الماء الأوكسيجيني .

نشاط التجريبي 1

المناقشة :

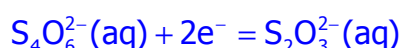
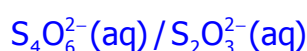
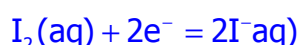
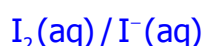
نأخذ أربعة كؤوس من حجم 100ml ونصب في كل واحد منها 20ml من الماء المثلج ونضعها في حمام يحتوي على خليط من الماء والثلج .
 نأخذ كأس من حجم 200ml ونصب فيها $V_1=50,0ml$ من محلول الماء الأوكسيجيني تركيزه $C_1=5,4.10^{-2}mol/l$ و 2ml من حمض الكبريتيك و 50,0ml من محلول يودور البوتاسيوم تركيزه $C_2=1,0.10^{-1}mol/l$ ، مع إضافة قليلا من صمغ النشأ و نشغل الميقت ونحرك الخليط التفاعلي .
 عند اللحظة $t_1=2min$ ، نأخذ حجما 10,0ml من الخليط التفاعلي ونصبه في إحدى الكؤوس التي تحتوي على الماء المثلج .
 - نعاير ثنائي اليود المتكون I_2 في العينة المأخوذة ، بواسطة المحلول المعيار لثيوكبريتات الصوديوم .
 نسمي V_E حجم المحلول المعيار المضاف للحصول على التكافؤ (تغيير لون الخليط)
 - نسجل قيمة V_E وندونها في جدول القياسات .
 - نعيد نفس العملية عند لحظات t مختلفة كما يوضح الجدول أسفله :

t(min)	2,0	6,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
V _E (ml)	1,2	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4
n(I ₂)mol	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7
x(mol)	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7

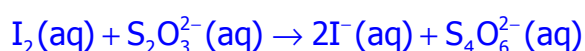
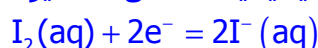
استثمار النتائج .

1 - لماذا نصب العينة من الخليط التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة ؟
نقوم بهذه العملية لتوقيف التفاعل باستعمال طريقتين ، التخفيف والبريد وتسمى بعملية الغطس .

2 - أنشئ جدول التقدم لتفاعل أيونات ثيوكبريتات وثنائي اليود
المزدوجتان المتدخلتان في هذا التفاعل هما :



خلال المعايرة تتفاعل أيونات ثيوكبريتات مع اليود سيحدث التفاعل في منحنى اختفاء اليود وبالتالي فالمعادلة الكيميائية لتفاعل المعايرة هي :



جدول التقدم للتفاعل خلال المعايرة :

معادلة التفاعل	$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$					
حالة المجموعة	التقدم x(mol)	كمية المادة (mol)				
البدئية	0	n(I ₂)	C V	كبيرة	0	0
خلال التحول	x _i	n(I ₂) - x _i	C V - 2x _i	كبيرة	2 x _i	x _i
النهائية	x _E	n(I ₂) - x _E	C V - 2x _E	كبيرة	2 x _E	x _E

3 - عبر عن كمية مادة ثنائي اليود المتكونة n(I₂) بدلالة الحجم المكافئ V_E والتركيز المولي C لمحلول ثيوكبريتات الصوديوم .
نعلم أنه عند التكافؤ لدينا :

$$\begin{cases} C \cdot V_E - 2x_E = 0 \\ n(I_2) - x_E = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_E = \frac{C \cdot V_E}{2} \\ n(I_2) = x_E \end{cases} \Rightarrow n(I_2) = \frac{C \cdot V_E}{2}$$

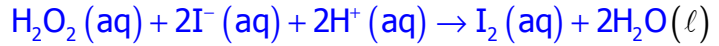
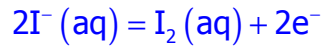
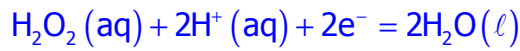
4 - أنشئ جدول تقدم التفاعل الموافق لهذا التحول وعبر بدلالة التقدم x عن كمية مادة ثنائي اليود n(I₂) المتكونة عند اللحظات t .

في هذا التفاعل تتدخل المزدوجتان : I₂(aq) / I⁻(aq) و H₂O₂(aq) / H₂O(ℓ)

نصف المعادلة لكل مزدوجة :



المتفاعلات في هذا التفاعل هما أيون اليودور والماء الأوكسيجيني :



معادلة التفاعل	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{I}^- (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\ell)$					
حالة المجموعة	التقدم $x(\text{mol})$	كمية المادة (mol)				
البدئية	0	C_1V_1	C_2V_2	كبيرة	0	0
خلال التحول	x_i	$\text{C}_1\text{V}_1 - x_i$	$\text{C}_2\text{V}_2 - 2x_i$	كبيرة	x_i	$2x_i$
النهائية	x_{max}	$\text{C}_1\text{V}_1 - x_{\text{max}}$	$\text{C}_2\text{V}_2 - 2x_{\text{imax}}$	كبيرة	x_{imax}	$2x_{\text{imax}}$

جدول تقدم التفاعل :

نلاحظ أن تعبير كمية مادة ثنائي اليود المتكونة عند اللحظة t هو : $n(\text{I}_2) = x_i$

من العلاقتين $n(\text{I}_2) = x_i$ و $n(\text{I}_2) = \frac{\text{C} \cdot \text{V}_E}{2}$ نستنتج أن $x_i = \frac{\text{C} \cdot \text{V}_E}{2}$

5 - أحسب x عند كل لحظة في 100ml من الخليط التفاعلي . اتمم الجدول السابق واستنتج التقدم الأقصى x_{max} .

العلاقة $n(\text{I}_2) = \frac{\text{C} \cdot \text{V}_E}{2}$ تمكن من تعيين كمية مادة $n(\text{I}_2)$ في عينة i (10ml من الخليط

التفاعلي) عند لحظة t .

وبما أن الخليط يتكون من 10 عينات ، فإن كمية مادة ثنائي اليود الكلية في الخليط عند كل لحظة t هي :

$n_t(\text{I}_2) = 10n(\text{I}_2)$ ومنه فإن $n_t(\text{I}_2) = 5 \cdot \text{C} \cdot \text{V}_E$ أي أن $x = 5 \cdot \text{C} \cdot \text{V}_E$.

$t(\text{min})$	2,0	6,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
$\text{V}_E(\text{ml})$	1,2	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4
$n(\text{I}_2)\text{mmol}$	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7
$x(\text{mmol})$	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7

من خلال الجدول يتبين أن التقدم الأقصى هو

$$x_{\text{max}} = 2,7 \text{ mmol}$$

6 - خط التمثيل المبياني $x = f(t)$ باختيار سلم ملائم .

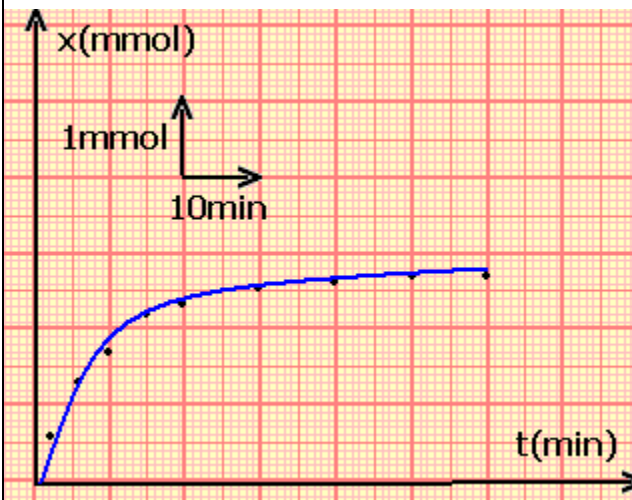
7 - حدد مبيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ الذي يوافق

تقدما يساوي نصف التقدم الأقصى .

8 - خط المماسين للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظتين

$t = 0$ و $t = 30 \text{ min}$. كيف يتطور المعامل الموجه لهدين

المماسين . ؟



III - تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية .

1 - تذكير بمواصلة جزء من محلول :

نعتبر عن مواصلة جزء من محلول أيوني ، مقطعه S وطوله L بالعلاقة التالية : $G = \rho \cdot \frac{S}{L}$

نسمي المعامل σ بموصلية المحلول ويعبر عنها ب S/m .

والمقدار $\frac{S}{L}$ يسمى بثابتة الخلية $K = \frac{S}{L}$ وهو يتعلق بأبعاد

الخلية .

تذكير بالموصلية المولية للأيونات :

يتميز كل أيون في محلول بقده (taille) وشحنته وحالة تميّه وهذا التميز يجعله يختلف عن باقي الأنواع الأيونية الأخرى الموجودة في المحلول ، من حيث قدرته على توصيل التيار الكهربائي .

نعتبر عن هذه القدرة بمقدار فيزيائي يسمى بالموصلية المولية الأيونية والتي يرمز ب عنها بالوحدة $S.m^2.mol^{-1}$.

العلاقة بين موصلية المحلول والموليات المولية الأيونية :

في محلول أيوني مائي يحتوي على n نوع من الأيونات X_i الأحادية الشحنة ، يساهم كل نوع من الأيونات في الموصلية الإجمالية للمحلول بمقدار خاص به هو : $\sigma_i = \lambda_i [X_i]$ ، حيث تكتب موصلية المحلول كالتالي :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$$

σ : الموصلية الإجمالية للمحلول نعتبر عنها $(S.m^{-1})$

$[X_i]$ التركيز المولي للنوع الكيميائي الأيوني X_i ونعتبر عنه ب mol/ℓ

λ_i الموصلية المولية الأيونية للنوع الكيميائي X_i ويعبر عنها ب $S.m^2.mol^{-1}$

تمرين تطبيقي :

حدد موصلية محلول مائي لكلور الصوديوم ذي تركيز $C = 10^{-2} mol/\ell$ عند درجة $25^\circ C$ باستعمال قيم الموصليات المولية الأيونية الموجودة في الجدول .

الحل :

لدينا :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} [Na_{aq}^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl_{aq}^-]$$

$$[Na_{aq}^+] = [Cl_{aq}^-] = 10^{-2} \text{ mol} / \ell = 10 \text{ mol} / \text{m}^3$$

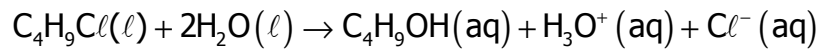
$$\lambda_{Na^+} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sigma = 126 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

2- تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية النشاط التجريبي 2

- يمكن تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصلية المولية للنواتج والموصلية المولية للمتفاعلات مهما .
مثال : يتفاعل 2 - كلورو - 2 مثيل بروبان مع الماء في خليط من الماء والكحول حسب المعادلة التالية :



$\lambda_{H_3O^+} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ و $\lambda_{Cl^-} = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ الفرق بينهما مهم جدا .

تجربة

نصب في كأس 50ml من الماء المقطر و 25ml من الكحول ، ونضع الكأس في حمام مريم درجة حرارته 20°C .
نأخذ حجما V=1,0ml من 2 - كلورو - 2 مثيل بروبان ونصبه في الكأس عند t=0 لحظة تشغيل الميقت .
نغير مقياس الموصلية ونغممر خلية القياس في الخليط بعد تحريكه ليصبح متجانسا
نسجل بعد كل 200s الموصلية $\sigma(t)$ للمحلول ونحصل على الجدول التالي :

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$\sigma(\text{S.m}^{-1})$	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905

1800	2000
1,955	1,955

استثمار النتائج :

1 - أكتب الصيغة نصف المنشورة لهذا المركب الكيميائي .

.....

3 - أنشئ جدول التقدم للتفاعل الحاصل .

معادلة التفاعل		$\text{RCl(l)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{ROH(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$					
الحالة	التقدم	كميات المادة					
الحالة البدئية	o	n_0	بوفرة		0	0	0
خلال التحول	x	$n_0 - x(t)$	—		$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}}$	—		x_{max}	x_{max}	x_{max}

4 - استنتج تعبير المواسلة بدلالة $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ و λ_{Cl^-} و K و $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

لدينا تعبير المواسلة $G = K \cdot \sigma$ أو $G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$ بحيث أن

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

$$G = K (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-])$$

وحسب جدول التقدم لدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$ وبالتالي :

$$G = K (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-])$$

$$G = K \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

5 - استنتج أن موصلية المحلول يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية :

$$\sigma(t) = \sigma_f \cdot \frac{x(t)}{x_{\text{max}}}$$

حسب العلاقة السابقة لدينا : $\sigma(t) = [\text{H}_3\text{O}^+] (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$

وحسب جدول التقدم لدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{x(t)}{V}$ يبقى حجم المحلول ثابتا . أي أن

$$\sigma(t) = \frac{x(t)}{V} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

عندما يصل التحول إلى الحالة النهائية لدينا : $x_f = x_{\text{max}} = n_0$

$$\sigma_f = \frac{x_{\text{max}}}{V} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

من العلاقتين :

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{x_{\text{max}}} \Rightarrow \sigma(t) = \sigma_f \cdot \frac{x(t)}{x_{\text{max}}}$$

6 - أحسب n_0 . واستنتج التقدم الأقصى x_{max} .

نعطي : الكتلة المولية ل 2 - كلورو - 2 مثيل بروبان $M=92,0\text{g/mol}$ ، كتلته الحجمية $\rho = 0,85\text{g/cm}^3$

كمية المادة البدئية ل 2 - كلورو - 2 مثيل بروبان هي : $n_0 = \frac{m}{M}$

بحيث أن $m = \rho \cdot V$ وبالتالي فإن $n_0 = \frac{\rho \cdot V}{M}$.

تطبيق عددي : $n_0 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{mol}$

حسب جدول التقدم التقدم الأقصى $x_{\max} = n_0 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{mol}$.

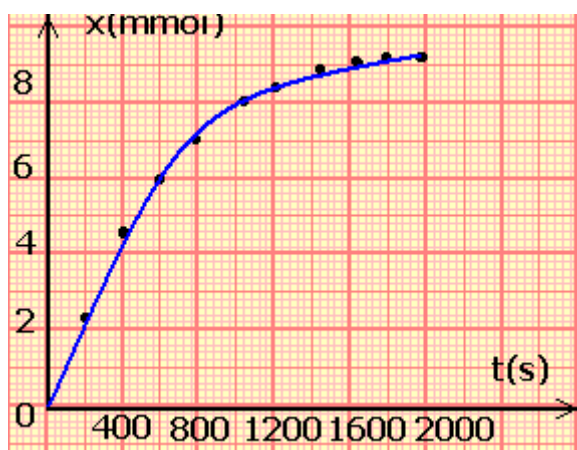
7 - استنتج تقدم التفاعل $x(t)$ عند كل لحظة t من لحظات القياس ، ومثل المنحنى $x=f(t)$ على ورق مليمتري .

من خلال الجدول السابق موصلية الخليط التفاعلي عندما يصل على الحالة النهائية

$$\rho_f = 1,955 \text{S.m}^{-1}$$

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
x(mmol)	0	2,40	4,60	5,98	6,90	7,82	8,62	8,73	8,96

1800	2000
9,20	9,20



تمثيل المنحنى $x=f(t)$ على ورق مليمتري :

VI - سرعة التفاعل وزمن نصف التفاعل .

1 - سرعة التفاعل .

يتميز التحول الكيميائي ، بالسرعة التي يحدث بها التفاعل .

كيف نحدد سرعة التفاعل الكيميائي ؟

1 - بالنسبة للمنحنى الممثل لتغيرات التقدم $x=f(t)$ بدلالة الزمن ، في التجربة الأولى ، خط المماسين للمنحنى عند اللحظتين $t=0$ و $t=30\text{min}$. كيف يتطور المعامل الموجه لهذين المماسين . ؟

بالنسبة للمماس T_1 :

المعامل الموجه لهذا المماس هو :

$$K_1 = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(2,5 - 0) \cdot 10^{-3}}{10 - 0} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{mol/min}$$

بالنسبة لـ T_2 :

المعامل الموجه لهذا المماس هو :

$$K_2 = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(2,5 - 2,3) \cdot 10^{-3}}{30 - 0} = 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

2 - علما أن سرعة التفاعل تتناسب مع المعامل الموجه لمماس المنحنى $x=f(t)$ عند نقطة أفصولها t هل سرعة التفاعل تتزايد أم تتناقص خلال الزمن ؟ من خلال الحساب السابق يتبين أن سرعة التفاعل تتناقص بدلالة الزمن .

تعريف بالسرعة الحجمية للتفاعل : نعرف السرعة الحجمية v عند اللحظة t لتفاعل يحدث داخل حجم ثابت V ، بقيمة مشتقة التقدم x للتفاعل بالنسبة للزمن عند اللحظة t ، مقسومة على الحجم V :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

السرعة الحجمية للتفاعل مقدار موجب .

وحداتها في النظام العالمي للوحدات : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ حيث يعبر عن V بـ m^3 و x بالمول . هناك وحدات عملية مثلا : $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}$.

يمكن كذلك التعبير عن السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة التركيز الفعلي لنوع كيميائي تطبيق :

الفعلي لثنائي اليود I_2 .

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{d\left(\frac{n(I_2)}{V}\right)}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

طرق تحديد سرعة السرعة الحجمية للتفاعل .

– **الطريقة المبيانية :** تتطلب رسم المماس للمنحنى $x=f(t)$ وحساب المعامل الموجه لهذا المماس . ثم نقسمه على حجم المحلول الذي يبقى ثابت خلال التحول .
– باستعمال جدول يمكن مباشرة من حساب السرعة v_i انطلاقا من القيم V و t_i و x_i .

تطور سرعة التفاعل خلال الزمن .

يمكن أن نتأكد كذلك من خلال حساب السرعة الحجمية للتحول في النشاط التجريبي الثاني ونتوصل إلى أن سرعة التفاعل تتناقص خلال تطور التحول

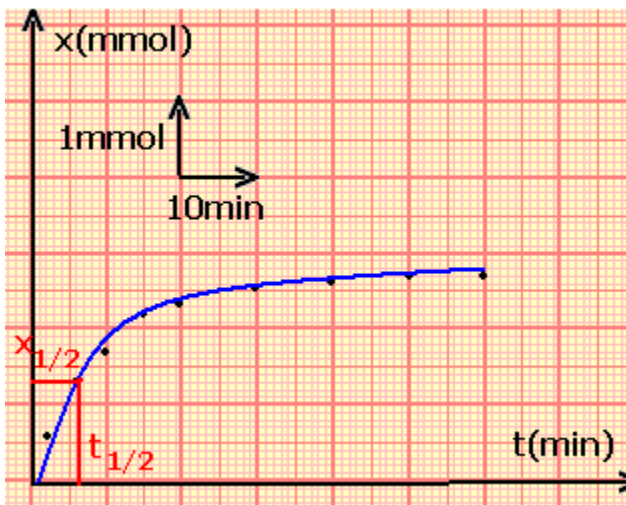
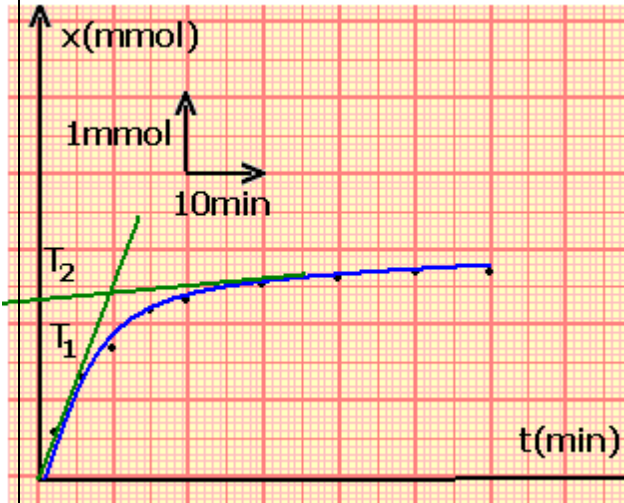
إذن بصفة عامة نستخلص أن :

سرعة التفاعل تتناقص خلال التحول الكيميائي .

2 - زمن نصف التفاعل .

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، هو المدة الزمنية التي يصل فيها التقدم x نصف قيمته النهائية

$$(x = \frac{x_f}{2}) x_f$$



إذا كان التحول كلياً (حيث يتم استهلاك الكلي لإحدى المتفاعلات) يوافق التقدم النهائي x_f

التقدم الأقصى x_{max} ، أي أنه عند $t_{1/2}$ يكون $x = \frac{x_{max}}{2}$

أهمية زمن نصف التفاعل : يمكن من تقييم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التحول الكيميائي المدروس وهذا يؤدي إلى جعل المجرب يختار الطريقة الملائمة لتتبع تطور التحول المدروس
مثال :

المعايرة يتطلب مدة زمنية معينة .

تعيين زمن نصف التفاعل :

في النشاط التجريبي الأول ، حدد مبياناً زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ الذي يوافق تقدماً يساوي نصف التقدم الأقصى .

نحسب $x_{max}=2,7\text{mmol}$ نستنتج أن $\frac{x_{max}}{2} = 1,35\text{mmol}$

على المبيان نبحث عن $t_{1/2}$ الموافقة للقيمة $\frac{x_{max}}{2} = 1,35\text{mmol}$

نجد مبياناً $t_{1/2}=0,6\text{min}$

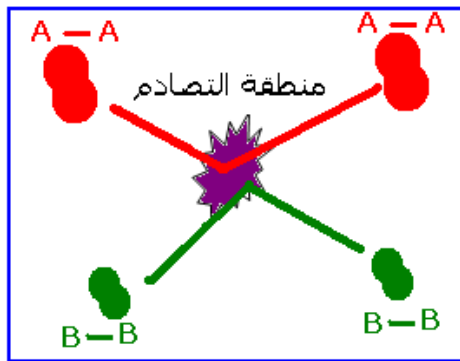
V - التفسير الميكروسكوبي

1 - الارتجاج الحراري

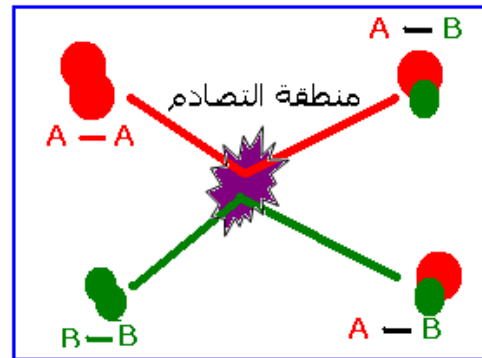
المكونات الكيميائية المتواجدة في مائع تتحرك بسرعة وبصفة دائمة وعشوائية ، مما يجعلها تتصادم فيما بينها بتردد مرتفع . كلما ارتفعت درجة الحرارة أي ارتجاج دقائق قوي ، كلما زادت قيم سرعات هذه المكونات وتردد تصادمها .

مثال : خليط يتكون من جزيئات A_2 و B_2 تمكن التصادمات من تحويل هذه الجزيئات إلى جزيئات AB .

لكي يكون التصادم فعالاً يجب كسر الرابطة $A-A$ والرابطة $B-B$ لتكون رابطتين $A-B$ وهذا يستلزم توفير كمية من الطاقة كافية لكي يكون هناك تصادم فعال .



تصادم غير فعال



تصادم فعال

2 - العوامل الحركية

تتعلق سرعة التفاعل باحتمال حدوث تصادم فعال بين المكونات الكيميائية المتفاعلة خلال مدة زمنية معينة . كلما كان هذا الاحتمال كبيراً كلما كانت سرعة التفاعل مرتفعة .

• **تأثير التركيز البدئي**

يزيد تردد التصادمات عندما يزيد عدد المكونات المتواجدة في حجم معين وبالتالي حدوث تصادم فعال .

كلما كان تركيز المتفاعلات مرتفعاً كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة .

• تأثير درجة الحرارة

ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى ارتفاع الارتجاج الحراري مما يؤدي إلى الزيادة في تردد التصادمات بين المكونات الكيميائية بالإضافة إلى ارتفاع سرعتها أي الزيادة في طاقتها الحركية الشيء الذي يؤدي إلى الزيادة في احتمال حدوث تصادمات فعالة . وبالتالي فكلما كانت درجة الحرارة مرتفعة كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة .

تمارين الكيمياء السلسلة 2

التتبع الزمن لتحول - سرعة التفاعل

الثانية بكالوريا علوم فيزيائية

2008 - 2007

تمرين 1 تتبع تحول كيميائي بالمعايرة

يباع محلول الماء الأوكسيجيني في الصيدليات ويستعمل كمطهر . إن الماء الأوكسيجيني يتحلل ببطء ، ليعطي ثنائي الأوكسيجين حسب التفاعل ذي المعادلة $2H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(l)$.
لدراسة حركية تحلل الماء الأوكسيجيني نحضر في كأس حجما $V=100,0ml$ من محلول الماء الأوكسيجيني ، تركيزه $C=6,0 \cdot 10^{-2} mol/l$ عند $t=0$.

يعطي الجدول أسفله مجموعة نتائج محصلة خلال التجربة :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
$[H_2O_2]$ ($10^{-2}mol/l$)	6,0	4,7	3,8	3,0	2,3	1,8	1,5	0,90	0,28

- 1 - أنشئ جدول تطور تقدم التفاعل ، واستنتج علاقة بين $n_i(H_2O_2)$ كمية مادة الماء الأوكسيجيني عند $t=0$ و $n(H_2O_2)$ كمية مادة الماء الأوكسيجيني عند اللحظة t والتقدم x .
- 2 - أحسب x بالنسبة لمختلف اللحظات المسجلة في جدول القياسات .
- 3 - خط المبيان الممثل للدالة $x=f(t)$ باستعمال السلم :
 $5 \text{ min} \leftrightarrow 1 \text{ cm}$
 $0,5 \text{ mol} \leftrightarrow 1 \text{ cm}$
- 4 - حدد مبيانيا السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t=5 \text{ min}$ و $t=30 \text{ min}$. ماذا تستنتج ؟
- 5 - عين زمن نصف التفاعل ، علما أن هذا التفاعل كلي .

تمرين 2

يتفاعل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مع محلول حمض الكلوريدريك حسب المعادلة :



لدراسة حركية هذا التفاعل ، نصب في حوجلة ، تحتوي على كمية وافرة من كربونات الكالسيوم ، حجما $V_A=100ml$ من محلول حمض الكلوريدريك ذي التركيز $C=0,10 \text{ mol/l}$.
نقيس ضغط ثنائي أوكسيد الكربون الناتج بواسطة لاقط فرقي للضغط ، مرتبط بحوجلة بواسطة أنبوب مطاطي يشغل الغاز حجما ثابتا $V=1 \text{ l}$ عند درجة الحرارة $\theta = 25^\circ C$ أي 298 K .
يعطي الجدول أسفله النتائج المحصلة .

t(s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$P(CO_2)(hPa)$	12,5	22,8	33,2	41,2	48,8	55,6	60,9	65,4	69,4	714,7

- 1 - بتطبيق علاقة الغازات الكاملة ، أحسب كمية مادة ثنائي أوكسيد الكربون n_2 عند كل لحظة .
- 2 - أنشئ جدول تطور التحول ، واستنتج العلاقة بين التقدم x و $n(CO_2)$.
- 3 - خط المبيان الممثل لتغيرات التقدم x بدلالة الزمن .
- 4 - عين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t=0$ و $t=50 \text{ s}$. ماذا تستنتج ؟
- 5 - علما أن التفاعل كلي وأن الأيونات $H_3O^+(aq)$ تكون المتفاعل المحد ، عين :
أ - التقدم الأقصى $x_{\max}$
ب - زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- 6 - اقترح طريقة أخرى تمكن من تتبع تطور هذا التفاعل . علل الجواب

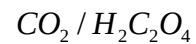
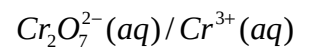
تمرين 3

- نريد إنجاز مناولة تتطلب محلولاً S_1 لحمض الأوكساليك تركيزه 60 mmol/l . تتوفر في المختبر على ميزان ذي دقة عالية والأواني الزجاجية اللازمة . المواد الكيميائية التالية : حمض الأوكساليك على شكل بلورات صيغته $(H_2C_2O_4, 2H_2O)$ وحمض الكبريتيك المركز والماء المقطر ومحلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم تركيزه $16,7 \text{ mmol/l}$.

- 1 - ما هي كتلة بلورات حمض الأوكساليك اللازمة لتحضير 100 ml من المحلول S_1 ؟
صف طريقة العمل لتحضير المحلول S_1 .

2 - ندرس التطور ، بدلالة الزمن ، لخليط مكون بدئيا من 50ml من المحلول S₁ و 50ml من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم .

2 - 1 أكتب معادلة التفاعل بين المزدوجتين :



نحتفظ بدرجة الحرارة ثابتة ، وتتبع تركيز الأيونات Cr^{3+} الناتجة عن التفاعل ، فنحصل على المنحنى التالي :

2 - 2 عرف السرعة الحجمية V لهذا التفاعل .

ما هي العلاقة التي تربط V ب $\frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$ ؟

2 - 3 حدد هذه السرعة عند اللحظتين $t=0$ و $t=50s$.

2 - 4 ما هو الحد الذي يؤول إليه تركيز الأيونات Cr^{3+} ؟

استنتج زمن نصف التفاعل .

2 - 5 فسر كيفيا ، تغيرات السرعة الحجمية لهذا

التفاعل خلال الزمن .

تمرين 4 (بكالوريا فرنسية)

في إطار مشروع متعدد الاختصاص حول موضوع يتعلق بعلم استكشاف المغارات . قرر تلاميذ السنة الثانية من سلك بكالوريا القيام برحلة علمية لاستكشاف مغارة والتي من الممكن أن يصادفوا سحابة غاز ثنائي أوكسيد الكربون

عندما تكون نسبته جد مرتفعة يؤدي ، داخل المغارة إلى للإ

الكربون عن تأثير المياه الجارية الحمضية على كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الموجود في الصخور الكيلسية . من أجل

التعرف أكثر على هذا التفاعل اقترح أستاذ الكيمياء على تلاميذته دراسة هذا التفاعل

معطيات :

- درجة حرارة المختبر خلال التجربة $25^\circ C$

- الضغط الجوي : $P_{atm} = 1,020.10^5 Pa$

- علاقة الغاز الكامل : $PV=nRT$

- ثابتة الغازات الكاملة $R=8,31SI$

- الكتل المولية الذرية : $M(C)=12g/mol, M(H)=1g/mol, M(O)=16g/mol, M(Ca)=40g/mol$

- كثافة غاز بالنسبة للهواء : $d = \frac{M}{29}$ بحيث أن M الكتلة المولية للغاز .

بداخل حوجلة ، نجرز التفاعل بين كربونات الكالسيوم وحمض الكلوريدريك . نتبع تكون ثنائي أوكسيد الكربون

بواسطة انتقال الماء داخل مخبر مدرج .

نصب في حوجلة حجما $V_S=100ml$ من حمض الكلوريدريك تركيزه $0,1mol/l$. عند اللحظة $t=0$ ندخل بسرعة في

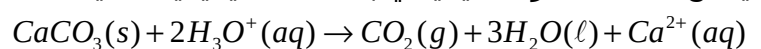
الحوجلة $2,0g$ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3(s)$ ونشغل في نفس الوقت الميقت . نسجل بجدول القياسات قيم

حجم ثنائي أوكسيد الكربون المحصل عليه خلال كل لحظة t . ضغط الغاز يساوي الضغط الجوي .

t(s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
V(CO ₂)(ml)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103

t(s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
V(CO ₂)(ml)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

يمكن نمذجة التحول الكيميائي بالمعدلة الكيميائية التالية :



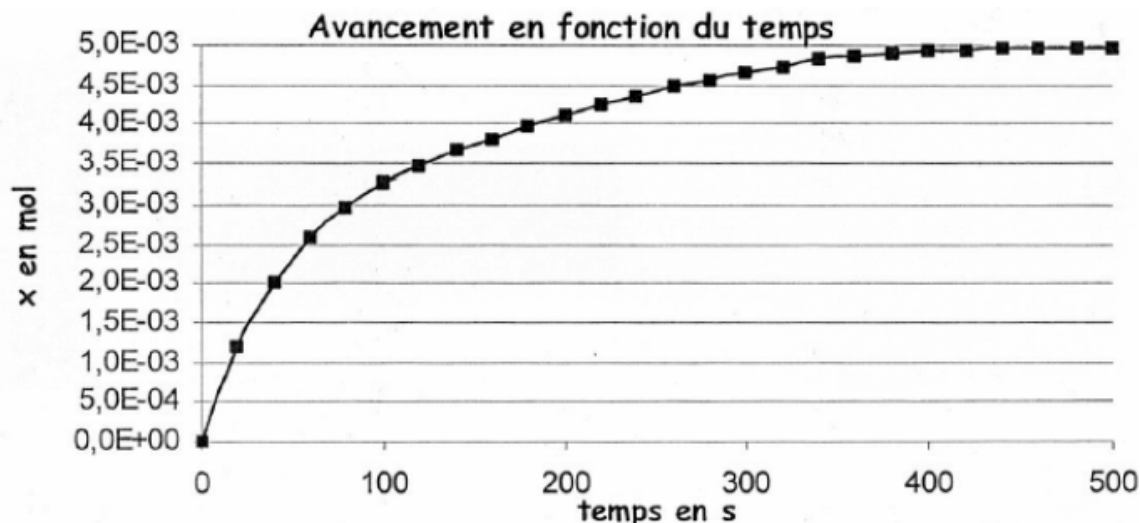
1 - أحسب كثافة غاز ثنائي أوكسيد الكربون بالنسبة للهواء . في أي جزء من المغارة يمكن لهذا الغاز أن يتجمع ؟

2 - أحسب كمية المادة البدئية لكل المتفاعلات .

3 - أنشئ جدول التقدم التفاعل . واستنتج التقدم الأقصى x_{max} . ما هو المتفاعل المحد ؟

4 - 1 أوجد تعبير التقدم x عند اللحظة t بدلالة V_{CO_2} و T و P_{atm} و R . أحسب قيمته عند اللحظة $t=20s$

- 4 _ 2 أحسب الحجم القصوي الممكن الحصول عليه في شروط التجربة . هل هذا التفاعل كلي ؟
5 _ تم حساب قيم x وحصلنا على التمثيل المبياني ل $x=f(t)$ أنظر المبيان 1



- 5 _ 1 أعط تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة التقدم x والحجم V_S للمحلول . كيف تتغير السرعة الحجمية خلال الزمن ؟ علل الجواب من خلال المبيان .
- 5 _ 2 عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$. حدد مبيانيا قيمته .
- 6 _ درجة حرارة المغارة المراد استكشافها أصغر من 25°C
- 6 _ 1 ما هو تأثير انخفاض درجة الحرارة على السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t=0$.
- 6 _ 2 مثل شكل المنحنى تطور التقدم x في هذه الحالة .
- 7 _ يمكن تتبع هذا التطور بقياس الموصلية σ للمحلول بدلالة الزمن .
- 7 _ 1 أجرد الأيونات المتواجدة في المحلول . حدد الأيون الذي لا يتدخل في التفاعل وتركيزه يبقى ثابت
- 7 _ 2 نلاحظ من خلال التجربة تناقص الموصلية . فشر بدون حساب هذه الملاحظة علما أن الموصلية الأيونية الحجمية للأيونات عند 25°C :
- $$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$
- $$\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 12,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$
- $$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,5 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$
- 7 _ 3 أحسب الموصلية σ للمحلول عند $t=0$.
- 7 _ 4 بين أن الموصلية مرتبطة بالتقدم x بالعلاقة التالية : $\sigma = 4,25 - 580x$
- 7 _ 5 أحسب موصلية المحلول بالنسبة للتقدم الأقصى .

تصحيح تمارين الكيمياء السلسلة 2 المتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

تمرين 1

1 - جدول تطور تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$2H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(l)$			
الحالة الزمنية	التقدم	كميات المادة			
بداية التفاعل	0	CV		0	0
خلال التفاعل	x	CV-2x		x	2x

نستنتج العلاقة بين كمية الماء الأوكسيجيني البدئية وكمية مادة الماء الأوكسيجيني عند اللحظة حسب جدول التطور التقدم لدينا خلال اللحظة t :

$$n(H_2O_2) = CV - 2x \Rightarrow x = \frac{1}{2}(CV - n(H_2O_2))$$

$$n(H_2O_2) = [H_2O_2] \cdot V$$

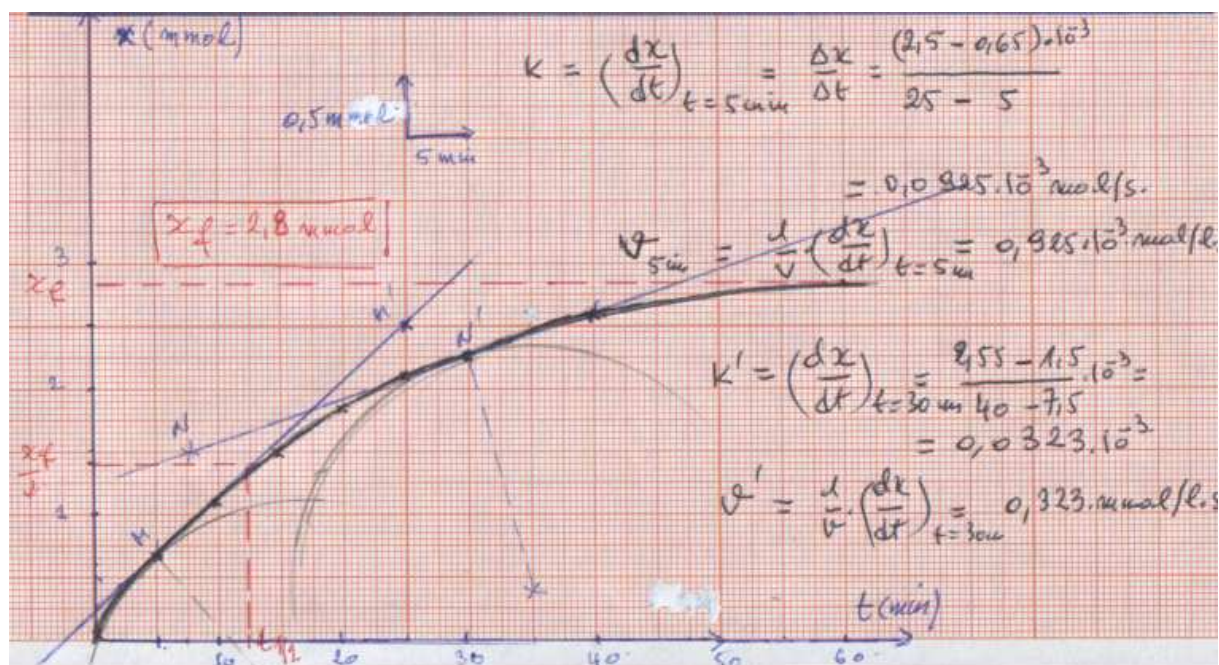
$$x = \frac{1}{2}(CV - [H_2O_2] \cdot V)$$

2 - حساب x بالنسبة لمختلف اللحظات المسجلة في جدول القياسات :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
X(mol).10 ⁻³	0	0,65	1,1	1,5	1,85	2,1	2,25	2,55	2,86

3_ المبيان :

أنظر الشكل (1)



4 - حدد مبياناً السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t=30$ min و $t=5$ min
نمثل المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة $t=5$ min ونحسب المعامل الموجه لهذا المماس فنحصل على :

عند اللحظة $t=5\text{min}$ تكون السرعة الحجمية للتفاعل هي : $v(t=5\text{min}) = 0,925\text{mmol} / \ell.s$
 عند اللحظة $t=30\text{min}$ تكون السرعة الحجمية للتفاعل هي : $v(t=30\text{min}) = 0,323\text{mmol} / \ell.s$
 نستنتج أن السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص خلال تطور المجموعة المتفاعلة .

5 - زمن نصف التفاعل :
 حسب التعريف أن زمن نصف التفاعل هو $t_{1/2}$ المدة الضرورية لكي يصبح التقدم x مساويا لنصف قيمته النهائية :

$$\frac{x_f}{2} = 1,45\text{mmol} \Rightarrow t_{1/2} = 12,5\text{min} \text{ أن } x_f = 2,9\text{mmol}$$

تمرين 2

1 - نطبق علاقة الغازات الكاملة لحساب كمية مادة ثنائي أوكسيد الكربون $n(\text{CO}_2)$ عند كل لحظة :

$$P.V = n(\text{CO}_2).R.T \Rightarrow n(\text{CO}_2) = \frac{P.V}{R.T}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{10^{-3}.P}{2476,38}$$

t(s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n(CO ₂)mmol	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,25	2,46	2,64	2,80	2,89

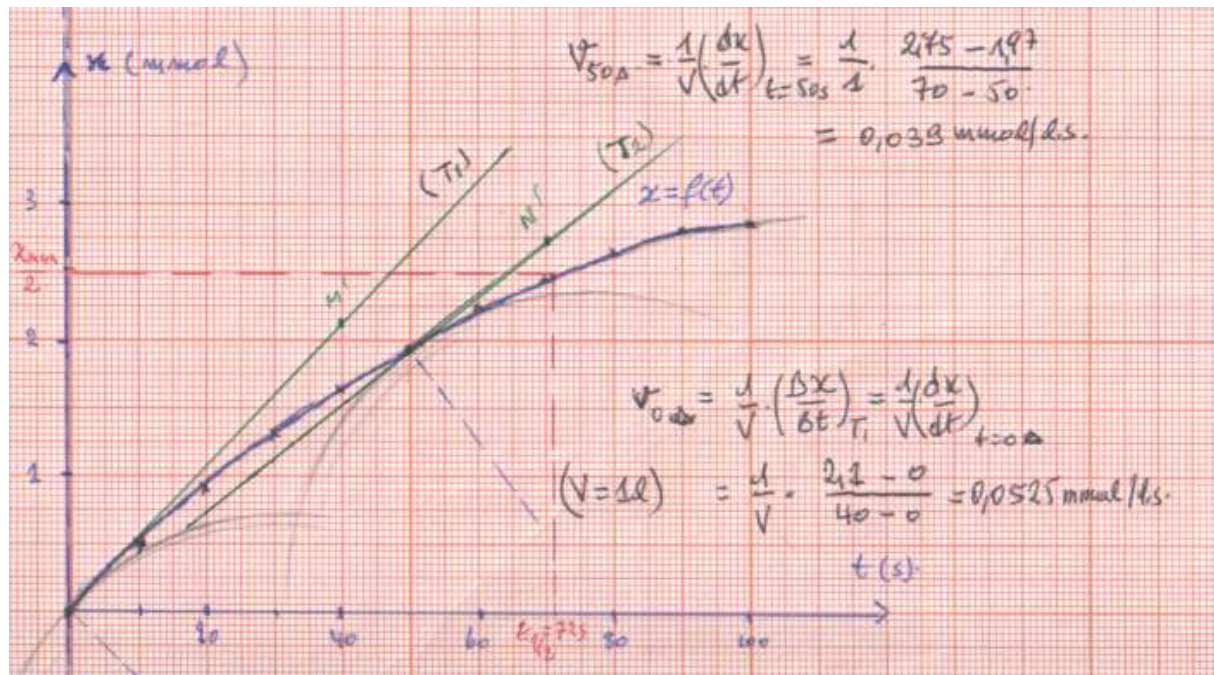
2 - جدول تطور التحول :

معادلة التفاعل		$\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{Ca}^{2+}(aq) + 3\text{H}_2\text{O}$					
الحالة	التقدم	كميات المادة					
الحالة البدئية	0	n_0	$C_A V_A$		0	0	
خلال التفاعل	x	$n_0 - x$	$C_A V_A - 2x$		x	x	
الحالة النهائية	$x_{\max}$	$n_0 - x_{\max}$	$C_A V_A - 2x_{\max}$		$x_{\max}$	$x_{\max}$	

من خلال الجدول يتبين أن $n(\text{CO}_2)=x$ وبالتالي سيكون الجدول كالتالي :

t(s)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n(CO ₂)mmol	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,25	2,46	2,64	2,80	2,89
x(mmol)	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,25	2,46	2,64	2,80	2,89

3 - خط المبيان $x=f(t)$



4 - تعيين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t=50s$ و $t=0s$
 نمثل المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة $t=0s$ و $t=50s$ ونحسب المعامل الموجه لهذا المماس فنحصل على :

عند اللحظة $t=0s$ تكون السرعة الحجمية للتفاعل هي : $v(t=0s) = 0,0525 \text{ mmol} / \text{l.s}$

عند اللحظة $t=50s$ تكون السرعة الحجمية للتفاعل هي : $v(t=50s) = 0,039 \text{ mmol} / \text{l.s}$

نستنتج أن السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص خلال تطور المجموعة المتفاعلة .

5 - في حالة أن التفاعل كلي وأن المتفاعل المحد هو H_3O^+ فإنه حسب جدول الوصفي للتقدم :

$$C_A V_A - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{C_A V_A}{2} = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

زمن نصف التفاعل نحصل عليه عندما يصبح التقدم مساويا لنصف التقدم النهائي وبما أن التفاعل تام

فهو يساوي نصف التقدم الأقصى : $\frac{x_{\max}}{2} = 2.5 \text{ mmol}$ وفي التمثيل المبياني نحصل على

$$t_{1/2} = 72s$$

6

التقدم لأيون الكالسيوم يتغير مع الزمن .

تمرين 3

1 - كتلة بلورات حمض الأوكساليك اللازمة لتحضير 100mL من المحلول S_1 :

نعلم أن علاقة التي تربط بين التركيز وكمية المادة هي :

$$C_1 = \frac{n}{V} \text{ أي أن الكتلة اللازمة لبلورات حمض الأوكساليك من أجل تحضير } V=100\text{mL} \text{ من المحلول } S_1$$

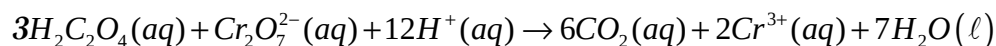
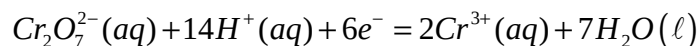
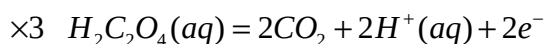
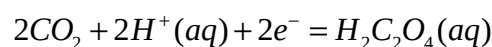
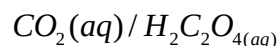
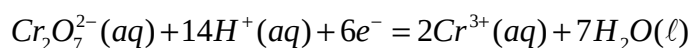
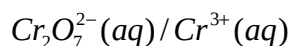
هي:

$$n = C_1 \cdot V \Rightarrow \frac{m}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})} = C_1 V$$

$$m = C_1 \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})$$

تطبيق عددي : $m=0,756g$.

2 - 1 معادلة التفاعل بين المزدوجتين :



2 - 2 تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{نعرف السرعة الحجمية لهذا التفاعل بالعلاقة التالية :}$$

بحيث أن x تقدم التفاعل .

$$\text{العلاقة التي تربط بين } v \text{ السرعة الحجمية للتفاعل و } \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} :$$

حسب المعادلة التفاعل وجدول التطور لهذا التفاعل لدينا :

$$n(Cr^{3+}) = 2x \Rightarrow x = \frac{n(Cr^{3+})}{2}$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Rightarrow v = \frac{d}{dt} \left(\frac{n(Cr^{3+})}{2V} \right) \Rightarrow v = \frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$$

2 - 3 بواسطة طريقة المماسات للمنحنى وبحساب المعامل الموجه وهو يساوي :
بالنسبة ل $t=0s$:

$$K = \frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} = \left(\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \right)_{t=0s} = 0,75 \text{ mmol} / \ell.s$$

$$v = \frac{K}{2} = 0,375 \text{ mmol} / \ell.s$$

بالنسبة ل $t=50s$:

$$K' = \frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} = \left(\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \right)_{t=50s} = 0,126 \text{ mmol} / \ell.s$$

$$v = \frac{K'}{2} = 0,063 \text{ mmol} / \ell.s$$

2 - 4 من خلال الجدول الوصفي لتقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$3H_2C_2O_4(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 12H^+(aq) \rightarrow 6CO_2(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$						
الحالة	التقدم	كميات المادة ب mmol						
البداية	0	3	0,835			0	0	
خلال التفاعل	x	3-3x	0,835-x			6x	2x	
النهائية	$x_{\max}$	3-3 $x_{\max}$	0,835- $x_{\max}$			6 $x_{\max}$	2 $x_{\max}$	

يلاحظ أن المتفاعل المحد في هذا التفاعل هو أيونات ثنائي كرومات . التعليل :
 $0,825mmol < 1mmol$

$$0,835 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 0,835 \cdot 10^{-3} mol$$

وبالتالي فإن التقدم الأقصى هو :
 أي أن

$$n(Cr^{3+}) = 2x_{\max} = 1,67 \cdot 10^{-3} mol$$

$$[Cr^{3+}] = \frac{n(Cr^{3+})}{V} \Rightarrow [Cr^{3+}] = 16,7 mmol / \ell$$

وهذا التركيز هو الحد الذي تؤول إليه أيونات ثنائي الكرومات .

نستنتج زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو عندما يصعب التقدم x يساوي نصف التقدم النهائي وهو يساوي في هذه الحالة التقدم الأقصى أي :

$$\frac{x_{\max}}{2} = \frac{[Cr^{3+}]_{\max}}{2} = 8,35 mmol / \ell.s$$

من خلال المبيان نحصل على $t_{1/2} = 35s$

تمرين 4

1 - حساب كثافة غاز ثنائي أوكسيد الكربون :

$$d = \frac{M(CO_2)}{29} \Rightarrow d = 1,52$$

من خلال هذه النتيجة يتبين أن غاز ثنائي أوكسيد الكربون أكثر كثافة من الهواء أي أنه سيتجمع الأماكن السفلى للمغارة .

2 - حساب كمية مادة المتفاعلات :

كمية مادة أيونات الأوكسونيوم :

$$n_0(H_3O^+) = CV_s = 10^{-2} mol$$

كمية مادة كربونات الكالسيوم :

$$n_0(CaCO_3) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = 2,0 \cdot 10^{-2} mol$$

3 - جدول التقدم للتفاعل :

معادلة التفاعل		$CaCO_3(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(aq) + 3H_2O(\ell)$				
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
البدئية	0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0	0	
خلال التفاعل	x	$2,0 \cdot 10^{-2} - x$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	x	
النهائية	$x_{\max}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$	$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	

المتفاعل المحد : نقارن $\frac{n_0(H_3O^+)}{2}$ و $\frac{n_0(CaCO_3)}{1}$ فنستنتج أن أيونات الأيونيوم هي المتفاعل

المحد . ومنه نستنتج التقدم الأقصى :

$$1 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 5 \cdot 10^{-3} mol$$

1 - 4

المتكون خلال هذا التفاعل وضغطه يساوي الضغط الجوي يمكن أن نكتب :

$$P_{atm} \cdot V_{CO_2} = n(CO_2) \cdot R \cdot T$$

وحسب جدول تقدم التفاعل فإن كمية مادة غاز ثنائي أوكسيد الكربون المتكون عند اللحظة $n(CO_2) = x$

$$P_{atm} \cdot V_{CO_2} = x \cdot R \cdot T \Rightarrow x = \frac{P_{atm} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T}$$

نعوض في علاقة الغازات الكاملة :

$$V_{CO_2} = 29 \text{ ml} = 29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

عند اللحظة $t=20\text{s}$ لدينا حسب جدول القياسات

$$x = \frac{1,020 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 298} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

في العلاقة السابقة :

4 _ 2 الحجم القصوي الممكن الحصول عليه في هذه التجربة :

$$V_{CO_2 \text{ max}} = \frac{x_{\text{max}} \cdot R \cdot T}{P_{atm}} \Rightarrow V_{CO_2 \text{ max}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 121 \text{ ml}$$

يلاحظ من خلال جدول القياسات أن $V_{CO_2 \text{ max}} = V_{CO_2 \text{ final}} = 121 \text{ ml}$ وبالتالي فالتفاعل تام .

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{5 _ 1 تعبير السرعة الحجمية للتفاعل :}$$

$\frac{dx}{dt}$ تمثل المعامل الموجه لمماس المنحنى $x=f(t)$.

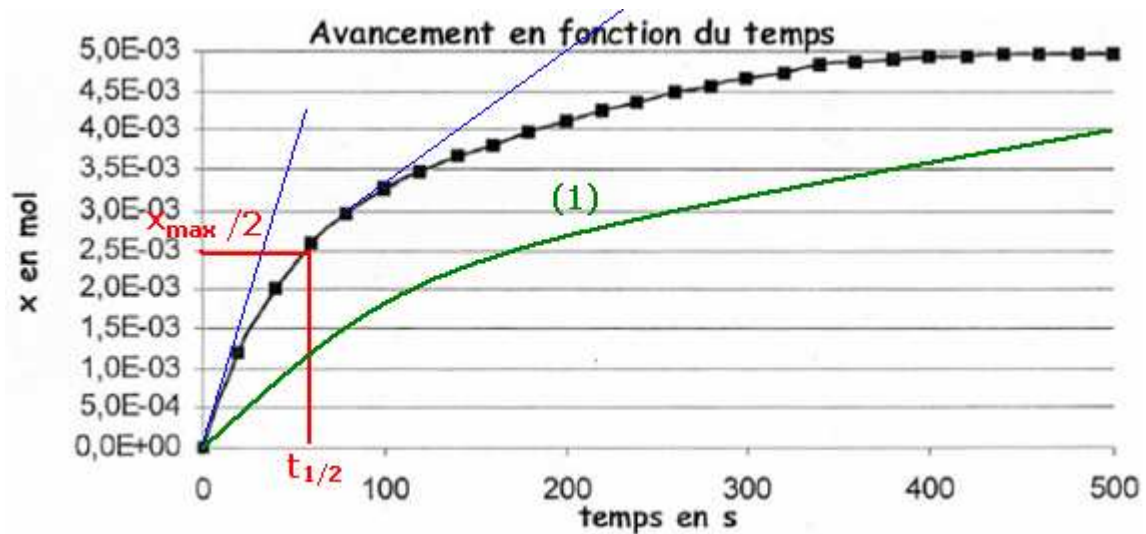
من خلال تمثيل المماس في لحظات مختلفة يتبين أن معامل الموجه يتناقص مع الزمن
السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص مع الزمن t .

5 _ 2 تعريف زمن نصف التفاعل : هو المدة الزمنية التي يصل فيها التقدم إلى نصف قيمته النهائية .

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow t_{1/2} = 57 \text{ s} \quad \text{من خلال المنحنى يتبين أن :}$$

6 _ 1 عند انخفاض درجة الحرارة ستتناقص السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t=0$ ستكون أقل
من الحالة الأولى (25°C) .

6 _ 2 أنظر الشكل : المنحنى (1)



7 _ 1 جرد الأيونات المتواجدة في المحلول : $H_3O^+(aq), Ca^{2+}(aq), Cl^-(aq)$

الأيون الذي لا يتدخل في التفاعل هو أيون الكلورور .

7 _ 2 تفسير تناقص الموصلية للمحلول :

من خلال معادلة التفاعل نلاحظ أنه لتكوين أيون كالسيوم يجب أن تختفي أيونين من أيونات الأكسونيوم وحسب المعطيات أن الموصلية المولية لأيونات الأوكسيونيوم مهمة جدا بالنسبة لأيونات الكالسيوم وبالتالي فموصلية المحلول ستتناقص .

7 _ 3 حساب موصلية المحلول عند $t=0$

ملاحظة : عند اللحظة $t=0$ لا توجد أيونات الكالسيوم في الخليط التفاعلي .

$$\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$$

$$[H_3O^+]_0 = [Cl^-] = C$$

$$\sigma_0 = C(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$$

$$\sigma_0 = 4,25 S.m^{-1}$$

7 _ 4

لنبين العلاقة التالية : $\sigma = 4,25 - 580x$

موصلية المحلول في اللحظة t هي :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \frac{CV_s - 2x}{V_s} + \lambda_{Cl^-} C + \lambda_{Ca^{2+}} \frac{x}{V_s}$$

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times C + \frac{x}{V_s} (\lambda_{Ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3O^+})$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V_s} (\lambda_{Ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3O^+})$$

$$\sigma = 4,25 - 580x$$

ملاحظة : أن الحجم بالوحدة m^3

7 _ 5 حساب موصلية المحلول بالنسبة للتقدم الأقصى : $\sigma_{\max} = 4,25 - 580x_{\max} = 1,35 S.m^{-1}$

التحولات الكيميائية التي تحدث في المنحنيين . Transformation chimique s'effectuant dans les deux sens

I _ التفاعلات حمض _ قاعدة (تذكير)

1 _ المزدوجات قاعدة / حمض

تعريف :

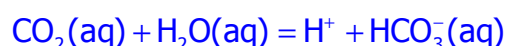
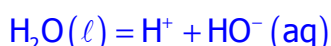
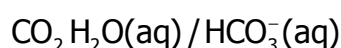
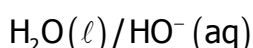
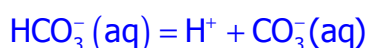
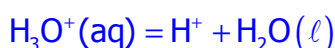
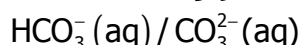
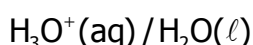
نسمي حمضا حسب برنشتد، كل نوع كيميائي قادر على فقدان بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي .

نسمي قاعدة ، كل نوع كيميائي قادر على اكتساب بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي .
نعرف مزدوجة قاعدة/حمض (HA/A^- أو BH^+/B) بنصف المعادلة حمض - قاعدة .



تمرين تطبيقي :

أكتب نصف المعادلة للمزدوجات قاعدة/حمض التالية :



ملحوظة : يلاحظ أن H_2O و HCO_3^- تارة تتصرف كقاعدة وتارة تتصرف كحمض . لذلك نسميها أمفوليتات .

2 _ التحول حمض - قاعدة

نعرف تفاعل حمض - قاعدة كل تحول كيميائي يحدث خلاله انتقال بروتونات بين النوع الحمضي والنوع القاعدي .

تمرين تطبيقي :

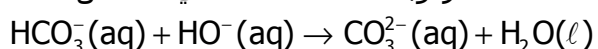
1 _ أكتب معادلة التفاعل حمض - قاعدة التي يمكن أن تحدث بين :

أ _ حمض المزدوجة $H_3O^+(aq) / H_2O(\ell)$ و قاعدة المزدوجة $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$

ب _ حمض المزدوجة $H_2O(\ell) / HO^-(aq)$ و قاعدة المزدوجة $NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$

ج _ حمض المزدوجة $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ و قاعدة المزدوجة $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$

2 _ حدد المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل :



II _ تعريف وقياس pH محلول مائي .

1 _ تعريف pH محلول مائي

الخاصيات الحمضية أو القاعدية لمحلول ما تتعلق بتركيز الأيونات H_3O^+ المتواجدة في المحلول .

$$10^{-14} \text{ mol / l} [H_3O^+] \leq 1 \text{ mol / l}$$

نلاحظ أن القيم العددية صعبة الاستعمال لكونها جد صغيرة التركيز لذ تم إدراج مقدار pH .

يعرف pH بالنبة للمجاليات المائية ذات التراكيز الضعيفة ، $[H_3O^+] \leq 5.10^{-2} \text{ mol / l}$ بالعلاقة

التالية : $pH = -\log[H_3O^+]$ ، تمثل $[H_3O^+]$ العدد الذي يقيس التركيز المولي لأيونات

الأوكسيونيوم ، ونعبر عنه بالوحدة : mol / l .

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

$$\log 10 = 1$$

$$\log 1 = 0$$

$$\log a \cdot b = \log a + \log b$$

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

$$\log 10^x = x \log 10 = x$$

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

تذكير لبعض خاصيات الدالة اللوغاريتمية تمرين تطبيقي :

تتوفر على أربعة محاليل مائية (A) و (B) و (C) و (D) تركيز أيونات الأوكسونيوم في في المحلولين (A) و (B) تباعا هو :

$$[H_3O^+]_B = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol / } \ell \text{ و } [H_3O^+]_A = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

pH المحلولين (C) و (D) تباعا هو : $pH_C = 2,8$ و $pH_D = 8,9$.

1 - أحسب pH المحلولين (A) و (B) .

نستعمل الآلة الحاسبة $pH_A = 2,7$ و $pH_B = 4,3$

2 - أحسب قيمة تركيز الأيونات $[H_3O^+]$ في المحلولين (C) و (D) .

نستعمل الآلة الحاسبة (10^x)

$$[H_3O^+]_D \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol / } \ell \text{ و } [H_3O^+]_C \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

3 - كيف يتغير تركيز أيونات H_3O^+ عند تزايد pH ؟

عند تزايد قيمة الـ pH يتناقص تركيز الأيونات H_3O^+ ، والعكس صحيح .

البرهان :

ليكن A و B محلولان مائيان تركيزهما $[H_3O^+]_A$ و $[H_3O^+]_B$ بحيث أن $[H_3O^+]_A > [H_3O^+]_B$

لدينا من المتساوية السابقة :

$$\log [H_3O^+]_A > \log [H_3O^+]_B$$

$$-\log [H_3O^+]_A < -\log [H_3O^+]_B$$

$$pH_A < pH_B$$

2 - قياس pH محلول مائي .

يمكن قياس pH محلول مائي من تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم $[H_3O^+]$ وكذلك الحالة النهائية

لتفاعل كيميائي .

عمليا نستعمل طريقتان لقياس pH محلول مائي :

أ - استعمال الكواشف الملونة

الكواشف الملونة مواد عضوية عند استعمالها وسط يتغير فيه تركيز أيونات الأوكسونيوم أي يتغير لونها بوضوح .

تجربة : نأخذ ثلاثة محاليل ذات pH مختلف ($pH < 6,0$ ، $6,0 < pH < 7,6$ ، $pH > 7,6$) نلاحظ بالتتابع أن

الكاشف الملون أزرق البروموتيمول BBT يأخذ الألوان التالية : أصفر ، أخضر ، أزرق .

يسمى المجال $[6,0 ; 7,6]$ منطقة انعطاف الكاشف الملون أزرق البروموتيمول .

ويسمى اللون الذي يأخذه المحلول في هذا المجال باللونية الحساسة (اللون الأخضر) .

يمكن كذلك أن نستعمل ورق pH للقياس pH وهو ورق مشبع بالكواشف الملونة حيث نغمره

في المحلول المراد قياسه ونقارن اللون الذي يظهر بسلم اللونية المرافق لورق

يمكن ورق pH من تحديد قيمة pH بفارق وحدة .

ب - استعمال pH-متر .

مبدأ الـ pH - متر :

يتكون الـ pH - متر من مجس يكون في غالب الأحيان عبارة عن إلكترود ، مركبة من إلكترودين

، إلكترود مرجعية ذات جهد ثابت وإلكترود للقياس .

يمكن فرق الجهد الكهربائي $U=a-b.pH$ المقاس بين هذين الإلكترودين من قياس pH محلول مائي شريطة أن يعبر الجهاز مسبقا ليأخذ الـ pH – متر بعين الاعتبار قيمتي الوسيطين a و b . والتي تتعلق بدرجة الحرارة وبطبيعة الإلكترودين .
تقدر دقة القياس بواسطة الـ pH – متر تقريبا ب 0,1 وحدة ، وتكون هذه الدقة من رتبة 0,05 بالنسبة للأجهزة الأكثر دقة .

كيفية استعمال pH – متر :

– يجب قبل إنجاز أي قياس غسل الإلكترود المركبة بالماء المقطر ومسحها بورق نشاف
– يجب تعيير جهاز الـ pH – متر بواسطة محلولين عياريين لهما pH معروف .
* الضبط الأول يجب أن يكون بواسطة محلول عيار ذي $pH=7$
* الضبط الثاني يجب أن يكون ب $pH=4$ إذا كان المحلول المدروس حمضيا أو ب $pH=9$ إذا كان المحلول المدروس قاعديا .
– بعد الانتهاء من القياسات يجب غسل الإلكترود بالماء المقطر ووضعها في غمدها الوقائي
ج – دقة قياس الـ pH .

تمرين :

لنعتبر محلولاً مائياً ، حيث يعطي قياس pH المحلول القيمة 3,20 حسب هذه الإشارة تكون دقة قياس الـ pH من رتبة 0,05 يعني أن $3,15 \leq pH \leq 3,25$
1 – ما هو تأطير تركيز الأيونات H_3O^+ ؟

$$10^{-3,25} \leq 10^{-pH} \leq 10^{-3,15}$$

$$10^{-3,25} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-3,15}$$

$$5,623.10^{-4} \text{ mol / } \ell \leq [H_3O^+] \leq 7,079.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

حساب الارتياح المطلق :

$$\Delta[H_3O^+] = \frac{7,079.10^{-4} \text{ mol / } \ell - 5,623.10^{-4} \text{ mol / } \ell}{2} = 0,7.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

$$[H_3O^+] = 6,3 \pm 0,7.10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

2 – ما هي دقة تحديد تركيز الأيونات H_3O^+ ؟

حساب دقة القياس أو الارتياح النسبي :

$$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{7.10^{-5}}{6,3.10^{-4}} = 0,11$$

III – التحولات الكلية وغير الكلية .

1 – إبراز تحول غير كلي .

النشاط التجريبي 1

نصب في حوجة معيرة سعتها $V_0=500,0\text{ml}$ مملوءة بالماء المقطر ، حجما $V=1,00\text{ml}$ من حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجود في قنبنة لصيقتها تحمل المعلومات الموجودة على الوثيقة جانبه .

بعد تجانس المحلول المحصل عليه نقيس pH المحلول المحصل عليه بواسطة جهاز pH – متر ، نحصل على النتيجة التالية : $pH=3,10$.

1 – اكتب معادلة التفاعل حمض – قاعدة الذي يحدث بين حمض الإيثانويك والماء .

acide acétique 99 - 100%
pur

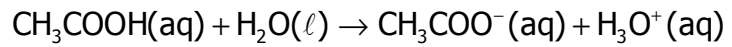
C_2H_4O M=60,05g/mol

Point de cristallisation 16,0-16,6°C

CH_3COOH % 99,5 d=1,05

خلال هذا التفاعل يحدث انتقال البروتونات من حمض المزدوجة
 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ إلى قاعدة المزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

معادلة التفاعل كالتالي :



2 _ أحسب كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك المستعمل .
 لدينا كمية المادة البدئية لحمض الإيثانويك هي :

$$n_i = \frac{m_i}{M} \quad \text{بحيث أن}$$

$$d = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}} \Rightarrow \rho_{\text{acide}} = d \cdot \rho_{\text{eau}}$$

$$\rho_{\text{acide}} = \frac{m}{V} \Rightarrow m_i = \rho_{\text{acide}} \cdot V = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V$$

$$n_i = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$$

$$n_i = \frac{1,05 \times 1 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}}{60} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3 _ أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية .
 انطلاقا من قيمة pH حدد التقدم النهائي للتفاعل .

المعادلة الكيميائية		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$				
الحالة	التقدم	كميات المادة				
البدئية	0	n_i	بوفرة		0	0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة		x	x
النهائية	x_{max}	$n_i - x_{\text{max}}$	بوفرة		x_{max}	x_{max}

_ المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك لأن الماء دائما يوجد بوفرة .

_ التقدم الأقصى :

$$n_i - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow 1,75 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$$

استقرار pH الخليط التفاعلي على القيمة 3 يدل على أن المجموعة توجد في حالتها النهائية أي أن تركيز الأيونات $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في هذه الحالة هو :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1} \approx 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

حسب جدول التقدم أن : $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ فإن التقدم النهائي للتفاعل هو :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f \Rightarrow x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_f$$

$$x_f = 1,7 \cdot 10^{-2} \times 500 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3 - قارن التقدم النهائي والتقدم الأقصى . ماذا تستنتج ؟

$x_f < x_{max}$ التقدم النهائي أصغر من التقدم الأقصى

وتكون كمية حمض الإيثانويك في الحالة النهائية هي :

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_i - x_f \Rightarrow n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

نستنتج أن المتفاعل المحد لم يختلف كلياً وبالتالي فالتحول المدروس ليس كلياً ، فكل المتفاعلات والنواتج تتواجد معا في الحالة النهائية .

2 - نسبة التقدم النهائي .

لمقارنة التقدم النهائي لتفاعل مع تقدمه الأقصى نعرف مقدار يسمى **نسبة التقدم النهائي** للتفاعل

$$\text{ونرمز له بالحرف } \tau \text{ حيث } \tau = \frac{x_f}{x_{max}} .$$

وهو مقدار بدون وحدة . $0 < \tau < 1$ ويمكن أ، نعبر عنه بنسبة مئوية .

ملحوظة : في حالة $\tau = 1$ أي أن $x_f = x_{max}$ يعني أن التفاعل كلي .

4 - أحسب نسبة التقدم النهائي في النشاط السابق .

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{0,0175} = 2,3 \cdot 10^{-2} = 2,3\% \quad \text{لدينا حسب العلاقة :}$$

وهذا يدل على أن 2.3 من بين 100 جزيئة لحمض الإيثانويك هي التي تفاعلت مع الماء . أي أن التفاعل محدود (غير كلي)

3 - منجها تطور تحول كيميائي .

المناولة 2 في النشاط التجريبي 1

نضيف حوالي 0,50g من بلورات الإيثانوات الصوديوم CH_3COONa فنلاحظ أن pH يأخذ قيمة 5,10 .

1 - كيف تطورت قيمة pH ؟

$$\text{pH}_2 > \text{pH}_1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_1 < [\text{H}_3\text{O}^+]_2$$

2 - في أي منحى تطورت المجموعة الكيميائية ؟

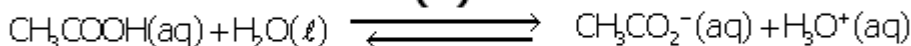
مما يدل على أن المجموعة تطورت في منحى تناقص الأيونات H_3O^+ ، أي في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

3 - قارن منحيي التطور في الحالتين .

تطورت المجموعة في منحى اختفاء الأيونات H_3O^+ لأن الحجم بقي ثابتا تقريبا ، وبالتالي فإن المجموعة تطورت في المنحى غير المباشر لمعادلة التفاعل .

المنحى المباشر

(1)



(2)

المنحى غير المباشر

نستنتج أن التفاعل الحاصل يحدث في منحين نقول أن هذا **التفاعل محدود** وننمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية مع استعمال الإشارة التالية : $\rightleftharpoons$

ونعمم هذه النتيجة بالنسبة لجميع تفاعلات حمض - قاعدة على الشكل التالي :

يحدث خلال تفاعل كيميائي غير كلي ، تفاعل في المنحين . (المباشر وغير المباشر لمعادلة التفاعل)

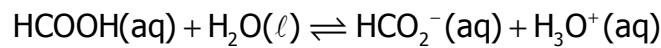
IV - حالة توازن مجموعة كيميائية .

تعريف حالة توازن مجموعة كيميائية

مثال :

نحضر محلولاً (S) لحمض الميثانويك HCOOH بإذابة $n_i = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ من حمض الميثانويك في الماء الخالص للحصول على 1ℓ من محلول (S) .

تكون المجموعة المحصلة مقر تحول كيميائي نمذجه بتفاعل معادلته :



يبين قياس pH المحلول (S) أن التقدم النهائي للتفاعل هو : $x_f = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

ما تركيب المجموعة في الحالة النهائية ؟

ننشئ جدول التقدم لتطور المجموعة الكيميائية :

المعادلة الكيميائية		$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$					
الحالة	التقدم	كميات المادة					
البدئية	0	$n_i(\text{HCOOH})$	بوفرة		0		0
خلال التفاعل	x	$n_i - x$	بوفرة		x		x
النهائية	x_f	$n_i - x_f$	بوفرة		x_f		x_f

في الحالة النهائية وحسب جدول التقدم لدينا :

$$n_f(\text{HCOO}^-) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

وبالنسبة لحمض الميثانويك لدينا :

$$n_f(\text{HCOOH}) = n_i - x_f = 5,00 \cdot 10^{-3} - 0,86 \cdot 10^{-3} = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

يلاحظ أن المجموعة في الحالة النهائية تتكون من المتفاعلات والنواتج التي تبقى كمية مادتها ثابتة خلال الزمن أي أن المجموعة الكيميائية في حالة توازن كيميائي .

نعم هذه النتيجة :

يمكن خلال التحول الكيميائي لبعض المجموعات ، أن نحصل على حالة تتواجد فيها

المتفاعلات والنواتج معا بنسب ثابتة . تسمى هذه الحالة النهائية ، حالة التوازن

الديناميكي.

V - التفسير الميكروسكوبي لحالة التوازن الديناميكي .

تكون مجموعة كيميائية في حالة توازن كيميائي ، إذا بقيت درجة الحرارة والضغط وتراكيز المتفاعلات والنواتج ثابتة خلال الزمن .

كيف نفسر ميكروسكوبيا هذا اللاتطور ؟ وما مدلول التوازن الكيميائي من وجهة النظر الميكروسكوبية ؟

نعتبر المجموعة الكيميائية التالية : $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$

ماذا نعني بحدوث تفاعل بين A و B ؟ يعني أن تصادمهما يؤدي إلى تكون نوعان كيميائيان C و D وذلك نتيجة التصادمات الفعالة والتي تؤدي إلى تكسير الروابط فحين هناك تصادمات غير فعالة لا تغير الروابط فكلما كان تراكيز الأنواع الكيميائية كبيرة ، كان احتمال الالتقاء والتصادمات الفعالة كبيرا وبالتالي تكون سرعة التفاعل أكبر .

إذا كانت المجموعة في الحالة البدئية تضم النوعين A و B فإن التفاعل يحدث بدئيا في المنحنى المباشر

$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D} . \text{ بسرعة } v_1 \quad (1)$$

ينتج عن تزايد تقدم هذا التفاعل ، خلال الزمن :

- تناقص كميتي النوعين A و B وبالتالي تناقص عدد التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تناقص السرعة v_1 .
 - تزايد كميتي النوعين C و D وبالتالي تزايد عدد التصادمات الفعالة بينهما مما يؤدي إلى تزايد السرعة v_2 في المنحنى غير المباشر $C + D \rightarrow A + B$
- عند تساوي سرعتين v_1 و v_2 فإن كمية مادة المتفاعل A التي يستهلكها التفاعل المباشر تساوي كميته المتكونة خلال التفاعل في المنحنى غير المباشر . أي أن التراكيز المولية للمجموعة تبقى ثابتة خلال الزمن . لكن على م
الحرارة والضغط و pH لا تتغير .

تمارين الكيمياء
التحولات الكيميائية التي تحدث في منحنيين .
السلسلة 1
السنة الثانية بكالوريا علوم فيزيائية وعلوم رياضية

تمرين 1 *

- إذابة حمض النتريك الخالص في الماء تفاعل كلي .
 1 - أكتب معادلة هذا التفاعل .
 2 - نذيب 0,63g من حمض النتريك في الماء المقطر لتحضير 1l من المحلول الحمضي .
 أحسب pH هذا المحلول .
 نعطي : $M(N)=14g/mol$ ، $M(H)=1g/mol$ ، $M(O)=16g/mol$.

تمرين 2 *

- أعطى قياس pH محلول حمض الإيثانويك ، تركيزه : $C=2,0 \cdot 10^{-3} mol/l$ و $pH=3,7$.
 1 - هل التفاعل بين حمض الإيثانويك والماء كلي أم غير كلي ؟ علل جوابك .
 2 - حدد المزدوجتين قاعدة /حمض المتفاعلتين واكتب معادلة التفاعل .
 3 - حدد نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .

تمرين 3 *

- باستعمال مقياس pH ، يحمل إشارة الصانع $\Delta pH = 0,05$ ، لقياس pH محلول حمضي حصلنا على $pH=3,90$.
 1 - أحسب تركيز أيونات الأوكسونيوم في المحلول .
 2 - أطر قيم تركيز أيونات الأوكسونيوم .
 3 - استنتج الارتياح $\Delta [H_3O^+]$ الذي ارتكب في قياس تركيز أيونات الأوكسونيوم .
 4 - أحسب الدقة في تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم .

تمرين 4 *

- نحضر عن طريق التخفيف حجما V لحمض الإيثانويك $CH_3COOH(aq)$ تركيزه $C=0,10 mol/l$.
 1 - أكتب معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك والماء .
 2 - تساوي موصلية المحلول المحصل $\sigma = 4,9 mS.m^{-1}$ ، أحسب تركيز مختلف الأيونات المتواجدة في المحلول . نعطي : $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 mS.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{H_3O^+} = 35 mS.m^2.mol^{-1}$.
 3 - أحسب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل محض الإيثانويك والماء .
 ماذا تستنتج بخصوص ميزة هذا التفاعل ؟
 4 - أحسب pH المحلول .

تمرين 5

- نمزج حجما $V=5 ml$ من محلول نترات الرصاص $Pb^{2+}(aq)+2NO_3^-(aq)$ تركيزه $C_A=2,0 \cdot 10^{-2} mol/l$ وحجما $V_A=50 ml$ من محلول يودور البوتاسيوم $K^+(aq)+I^-(aq)$ تركيزه $C_B=4,0 \cdot 10^{-2} mol/l$ ، فنلاحظ تكون راسب أصفر ليودور الرصاص $PbI_2(s)$.
 نرشح الخليط وبع غسل وتجفيف الراسب ، نحدد كتلته ، فنجد $m=0,41g$.
 1 - أكتب معادلة الترسب .
 2 - أحسب كمية مادة كل من أيونات الرصاص وأيونات اليودور في الحالة البدئية . ماذا نلاحظ بخصوص تركيب هذا الخليط ؟
 3 - ما هو التقدم الأقصى لتفاعل الترسب ؟
 4 - أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستنتج ؟
 5 - ما هو تركيب المجموعة ، بالمول ، في الحالة النهائية ؟

تمرين 6 *

نتوفر على محلول مائي S_A لحمض الكلوريدريك تركيزه من المذاب المستعمل $C_A=2,0.10^{-3} \text{mol/l}$ ومحلول مائي S_B لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه من المذاب المستعمل $C_B=1,2.10^{-3} \text{mol/l}$. نمزج حتما $V_A=100 \text{ml}$ من المحلول S_A وحما $V_B=150 \text{ml}$ من المحلول S_B .
نحرك الخليط فنلاحظ ارتفاع درجة الحرارة .

بعد الرجوع إلى درجة الحرارة البدئية يعطي قياس pH الخليط : $\text{pH}=4,1$.

1 _ أعط الأدوات الضرورية لقياس pH الخليط .

2 _ أجرد الأنواع الكيميائية المتواجدة في كل من S_A و S_B .

3

الهيدروكسيد .

4 _ 1 أحسب كميتي المادة البدئيتين $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ و $n_i(\text{OH}^-)$ في الخليط .

4 _ 2 أنشئ الجدول الوصفي للتحويل باستعمال التقدم x .

5 _ أحسب التركيز f $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في الخليط عند الحالة النهائية ، واستنتج قيمة التقدم النهائي .

6 _ أوجد نسبة التقدم النهائي . ماذا تستنتج ؟

تمرين 7 *

نتوفر على محلولين S_1 و S_2 حمضيين ، لهما نفس التركيز : $C=5,0.10^{-2} \text{mol/l}$.

S_1 محلول البروميديريك أو برومور الهيدروجين ذو $\text{pH}=1,3$.

S_2 محلول حمض الأسكوربيك (فيتامين C) ذو $\text{pH}=2,7$.

1 _ أكتب المعادلة العامة لتفاعل بين حمض صيغته AH و الماء .

2 _ أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية باستعمال التقدم مع اعتبار AH تركيز المذاب AH المستعمل و V حجم المحلول .

3 _ باستغلال الجدول الوصفي :

3 _ 1 بين أن تحول حمض البرميديريك في الماء تحول كلي .

3 _ 2 أكتب معادلة التفاعل الذي يمتدج هذا التحول .

4 _ باستغلال الجدول الوصفي :

4 _ 1 أوجد نسبة التقدم النهائي للتفاعل بين حمض الأسكوربيك والماء .

4 _ 2 ماذا تستنتج ؟ أكتب إذن معادلة هذا التفاعل .

5 _ يؤدي التحول المدرورس في السؤال 4 إلى توازن كيميائي .

5 _ 1 أجرد الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول S_2 ، واحسب تراكيزها .

5 _ 2 فسر مجهرية كيف تتحقق حالة التوازن . ولماذا نسليه بتوازن كيميائي ديناميكي ؟

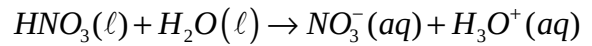
معطيات : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq}), \text{HBr}(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$

تصحيح تمارين الكيمياء
التحولات الكيميائية التي تحدث في منحنيين .
السلسلة 1
السنة الثانية بكالوريا علوم فيزيائية وعلوم رياضية

تمرين 1

- إذابة حمض النتريك الخالص في الماء تفاعل كلي .
 1 - أكتب معادلة هذا التفاعل .
 2 - نذيب 0,63g من حمض النتريك في الماء المقطر لتحضير 1l من المحلول الحمضي .
 أحسب pH هذا المحلول .
 نعطي : $M(N)=14g/mol$ ، $M(H)=1g/mol$ ، $M(O)=16g/mol$.
 الجواب :

1 - معادلة التفاعل



2 - حساب pH المحلول :

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

نحسب التركيز المولي لأيونات H_3O^+ :
 من خلال الجدول الوصفي للتفاعل :

الحالة	التقدم	$HNO_3(\ell) + H_2O(\ell) \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
البدئية	0	n_0	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	n_0-x	وفير	x	x
نهاية التفاعل	x_{max}	n_0-x_{max}	وفير	x_{max}	x_{max}

حساب كمية المادة البدئية لحمض النتريك :

$$n_0 = \frac{m}{M(HNO_3)} = 0,1mol \quad \text{وبما أن الماء وفير فإن المتفاعل المحد هو : حمض النتريك .}$$

$$[H_3O^+] = [NO_3^-] = n_0 / V = 0,1mol / \ell \quad \text{وبالتالي فإن } x_{max} = n_0 = 0,1mol$$

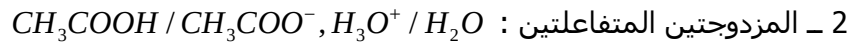
$$pH=1 \quad \text{أي أن}$$

تمرين 2

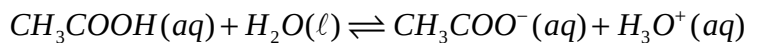
- أعطى قياس pH لمحلول حمض الإيثانويك ، تركيزه : $C=2,0 \cdot 10^{-3}mol/\ell$ و $pH=3,7$.
 1 - هل التفاعل بين حمض الإيثانويك والماء كلي أم غير كلي ؟ علل جوابك .
 2 - حدد المزدوجتين قاعدة /حمض المتفاعلتين واكتب معادلة التفاعل .
 3 - حدد نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .
 الجواب :

1 - نعلم أنه بالنسبة لتفاعل كلي $pH=-\log C$ لأن المتفاعل المد هو الحمض أي أنه سيختفي كلياً .
 نحسب pH انطلاقاً من تركيز المحلول ، افتراضاً أن التفاعل كلي : $pH = -\log C = 2,69$

وهذه القيمة تخالف قيمة pH المحصل عليها وبالتالي فالافتراض خاطئ وأن التفاعل غير كلي .



معادلة التفاعل :



3 - نسبة التقدم النهائي للتفاعل :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n(H_3O^+)}{n_0(CH_3COOH)} = \frac{[H_3O^+]}{C}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol / } \ell$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{1,99 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 9,95 \cdot 10^{-2} = 9,95\%$$

تمرين 3

باستعمال مقياس pH ، يحمل إشارة الصانع $\Delta pH = 0,05$ ، لقياس pH محلول حمضي حصلنا على $pH = 3,90$.

- 1 - أحسب تركيز أيونات الأوكسونيوم في المحلول .
- 2 - أطر قيم تركيز أيونات الأوكسونيوم .
- 3 - استنتج الارتباط $\Delta[H_3O^+]$ الذي ارتكب في قياس تركيز أيونات الأوكسونيوم .
- 4 - أحسب الدقة في تحديد تركيز أيونات الأوكسونيوم .

تمرين 4

نحضر عن طريق التخفيف حجما V لحمض الإيثانويك $CH_3COOH(aq)$ تركيزه $C = 0,10 \text{ mol / } \ell$.

- 1 - أكتب معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك والماء .
- 2 - تساوي موصلية المحلول المحصل $\sigma = 4,9 \text{ mS.m}^{-1}$ ، أحسب تركيز مختلف الأيونات المتواجدة في

المحلول . نعطي : $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

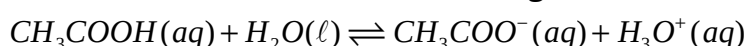
- 3 - أحسب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل حمض الإيثانويك والماء .

ماذا تستنتج بخصوص ميزة هذا التفاعل ؟

- 4 - أحسب pH المحلول .

الجواب :

- 1 - معادلة التفاعل :



- 2 - حساب مختلف تركيز الأيونات المتواجدة في المحلول :

ننشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

الحالة	التقدم	$CH_3COOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
البديئية	0	n_0	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	$n_0 - x$	وفير	x	x
نهاية التفاعل	x_f	$n_0 - x_f$	وفير	x_f	x_f

حسب المعادلة عند نهاية التفاعل لدينا $n(H_3O^+) = n(CH_3COO^-) = x_f$

موصلية المحلول عند نهاية التفاعل : $\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-]$

عند نهاية التفاعل لدينا $n(H_3O^+) = n(CH_3COO^-) = x_f$ أي أن

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{x_f}{V}$$

$$\sigma = [H_3O^+] (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})} = \frac{4,9 \cdot 10^{-3}}{39,1 \cdot 10^{-3}} = 0,125 \text{ mol} / \bar{m}^3 = 0,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$$

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 0,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$$

$$[CH_3COOH] = C - [H_3O^+] = 0,10 - 0,125 \cdot 10^{-3} = 0,0998 \text{ mol} / \ell$$

3 - حساب نسبة التقدم :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]}{C} = 0,125 \cdot 10^{-2} = 0,125\%$$

نستنتج أن هذا التفاعل جد محدود في المنحنى المباشر .

4 - حساب pH المحلول :

$$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = 3,9$$

تمرين 5

نمزج حجما $V=50\text{ml}$ من محلول نترات الرصاص $Pb^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq)$ تركيزه $C_A=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$ وحجما $V_A=50\text{ml}$ من محلول يودور البوتاسيوم $K^+(aq) + I^-(aq)$ تركيزه $C_B=4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$ ، فنلاحظ تكون راسب أصفر ليودور الرصاص $PbI_2(s)$.

نرشح الخليط وبع غسل وتجفيف الراسب ، نحدد كتلته ، فنجد $m=0,41\text{g}$.

1 - أكتب معادلة الترسب .

2 - أحسب كمية مادة كل من أيونات الرصاص وأيونات اليودور في الحالة البدئية . ماذا نلاحظ بخصوص تركيب هذا الخليط ؟

3 - ما هو التقدم الأقصى لتفاعل الترسب ؟

4 - أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستنتج ؟

5 - ما هو تركيب المجموعة ، بالمول ، في الحالة النهائية ؟
الجواب :

1 - معادلة الترسب : $Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow PbI_2(s)$

2 - حساب كمية مادة أيونات الرصاص وأيونات اليودور في الحالة البدئية :

$$n_0(Pb^{2+}) = C_A V_A = 1 \text{ mmol}$$

$$n_0(I^-) = C_B V_B = 2 \text{ mmol}$$

نلاحظ أن كمية المادة البدئية للمتفاعلات تتناسب مع المعاملات التناسبية أي أن الخليط ستوكيومتري

3 - الجدول الوصفي للتفاعل :

معادلة التفاعل		$Pb^{2+}(aq)$	+	$2I^-(aq)$	$\rightarrow$	$PbI_2(s)$
الحالة البدئية	0	$n_0(Pb^{2+})$		$n_0(I^-)$		0
خلال التفاعل	x	$n_0(Pb^{2+}) - x$		$n_0(I^-) - 2x$		x
الحالة النهائية	$x_{\max}$	$n_0(Pb^{2+}) - x_{\max}$		$n_0(I^-) - 2x_{\max}$		$x_{\max}$

بما أن الخليط ستوكيومتري فإن كل المتفاعلات تختفي عند نهاية التفاعل ؛ أي أن

$$n_0(Pb^{2+}) - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C_A V_A = 1 \text{ mmol}$$

$$n_0(I^-) - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{C_B V_B}{2} = 1 \text{ mmol}$$

وبالتالي فالتقدم الأقصى هو : $x_{max} = 1mmol$

نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_{max}}{x_{max}} = 1$$

نستنتج أن التفاعل كلي .

تركيب المجموعة في الحالة النهائية :

$$n(Pb^{2+}) = n(I^-) = 0$$

$$n(NO_3^-) = 2C_A V_A = 2mmol$$

$$n(K^+) = C_B V_B = 2mmol$$

$$n(PbI_2) = 1mmol$$

تمرين 6

نتوفر على محلول مائي S_A لحمض الكلوريدريك تركيزه من المذاب المستعمل $C_A = 2,0 \cdot 10^{-3} mol/l$ ومحلول مائي S_B لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه من المذاب المستعمل $C_B = 1,2 \cdot 10^{-3} mol/l$. نمزج حتما $V_A = 100ml$ من المحلول S_A وحجما $V_B = 150ml$ من المحلول S_B .

نحرك الخليط فنلاحظ ارتفاع درجة الحرارة .

بعد الرجوع إلى درجة الحرارة البدئية يعطي قياس pH الخليط : $pH = 4,1$.

1 - أعط الأدوات الضرورية لقياس pH الخليط .

2 - أجرد الأنواع الكيميائية المتواجدة في كل من S_A و S_B .

3

الهيدروكسيد .

4 - 1 أحسب كميتي المادة البدئيتين $n_i(OH^-)$ و $n_i(H_3O^+)$ في الخليط .

4 - 2 أنشئ الجدول الوصفي للتحويل باستعمال التقدم x .

5 - أحسب التركيز $[H_3O^+]_f$ في الخليط عند الحالة النهائية ، واستنتج قيمة التقدم النهائي .

6 - أوجد نسبة التقدم النهائي . ماذا تستنتج ؟

الجواب :

1 - الأدوات الضرورية لقياس pH :

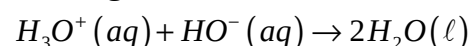
- جهاز pH متر

- محلول عيار $pH = 7$ و $pH = 4$

- ماء مقطر .

2 - الأنواع الكيميائية المتواجدة في S_A : H_3O^+ , H_2O , Cl^- في المحلول S_B : Na^+ , HO^- , H_2O

3 - المعادلة الكيميائية للتفاعل :



4 - 1 حساب كميتي المادة البدئيتين لأيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد :

$$n_i(H_3O^+) = C_A V_A = 0,2mmol$$

$$n_i(HO^-) = C_B V_B = 0,18mmol$$

3 - الجدول الوصفي للتفاعل :

معادلة التفاعل		$H_3O^+(aq)$	+	$HO^-(aq)$	$\rightarrow$	$2H_2O(l)$
الحالة البدئية	0	$C_A V_A$		$C_B V_B$		0
خلال التفاعل	x	$C_A V_A - x$		$C_B V_B - x$		2x
الحالة النهائية	x_f	$C_A V_A - x_f$		$C_B V_B - x_f$		2x _f

5 - التركيز النهائي لأيونات الأوكسونيوم :

$$pH = 4,1 \Rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-4,1} = 7,9.10^{-5} \text{ mol / } \ell$$

قيمة التقدم النهائي :

$$n(H_3O^+)_f = C_A V_A - x_f \Rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} - \frac{x_f}{V_A + V_B}$$

$$\Rightarrow x_f = C_A V_A - (V_A + V_B)[H_3O^+]_f \approx 0,18 \text{ mmol}$$

6 - نسبة التقدم النهائي :

حساب التقدم الأقصى : من خلال كمية المادة البدئية للمتفاعلات يتبين أن المتفاعل المحد هو أيونات

$$C_B V_B - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_B V_B = 0,18 \text{ mmol} \text{ الهيدروكسيد :}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,18}{0,18} = 1$$

وبالتالي فإن التفاعل كلي :

تمرين 7

تتوفر على محلولين S_1 و S_2 حمضيين ، لهما نفس التركيز : $C = 5,0.10^{-2} \text{ mol / } \ell$.

S_1 محلول البروميديريك أو برومور الهيدروجين ذو $pH = 1,3$.

S_2 محلول حمض الأسكوربيك (فيتامين C) ذو $pH = 2,7$.

1 - أكتب المعادلة العامة لتفاعل بين حمض صيغته AH و الماء .

2 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور المجموعة الكيميائية باستعمال التقدم مع اعتبار C_{AH} تركيز المذاب AH المستعمل و V حجم المحلول .

3 - باستغلال الجدول الوصفي :

3 - 1 بين أن تحول حمض البرميديريك في الماء تحول كلي .

3 - 2 أكتب معادلة التفاعل الذي يرمز هذا التحول .

4 - باستغلال الجدول الوصفي :

4 - 1 أوجد نسبة التقدم النهائي للتفاعل بين حمض الأسكوربيك والماء .

4 - 2 ماذا تستنتج ؟ أكتب إذن معادلة هذا التفاعل .

5 - يؤدي التحول المدروس في السؤال 4 إلى توازن كيميائي .

5 - 1 أوجد الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول S_2 ، واحسب تراكيزها .

5 - 2 فسر مجهريا كيف تتحقق حالة التوازن . ولماذا نسيمه بتوازن كيميائي ديناميكي ؟

معطيات : $C_6H_8O_6(aq) / C_6H_7O_6^-(aq), HBr(aq) / Br^-(aq)$

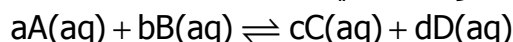
حالة توازن مجموعة كيميائية Etat d'équilibre d'un système chimique

I - خارج التفاعل Q_r .

لدراسة حالة مجموعة كيميائية نستعمل مقدار يميز التحول الحاصل في كل لحظة يسمى خارج التفاعل ونرمز له ب Q_r .

1 - حالة مجموعة تحتوي فقط على أنواع مذابة .

نعتبر مجموعة كيميائية تخضع لتحول كيميائي نمذجه بالمعادلة التالية:



الأنواع الكيميائية A و B و C و D مذابة في محلول مائي . a و b و c و d معاملات التناسبية أو الستوكيومترية .

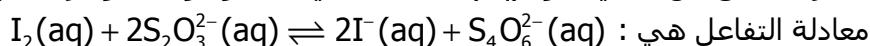
يعرف خارج التفاعل المقرون بالتفاعل في المنحى (1) المنحى المباشر بالنسبة لحالة معينة للمجموعة الكيميائية بالعلاقة :

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

[X] يمثل العدد الذي يقيس التركيز المولي الفعلي للنوع X نعبّر عنه ب mol/ℓ في حالة معينة للمجموعة. يمكن أن تكون هذه الحالة بدئية $[X_i]$ أو حالة نهائية $[X_f]$ أو حالة ما $[X]$ لمجموعة أثناء تطورها .

تمرين تطبيقي 1

نعتبر التفاعل بين ثنائي اليود $I_2(aq)$ المذاب في الماء و أيونات تيومبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$



في اللحظة t ، تكون تراكيز الأنواع الكيميائية المذابة هي :

$$[I_2] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell$$

$$[S_2O_3^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell$$

$$[I^-] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\ell$$

$$[S_4O_6^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\ell$$

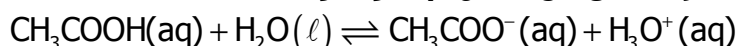
أحسب خارج التفاعل المقرون بالتحول الحاصل في المنحى المباشر (1)؟
جميع الأنواع الكيميائية مذابة في الماء ، إذن خارج التفاعل ، عند اللحظة t المقرون بالتحول الحاصل في المنحى المباشر هو :

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = 125$$

يعبر عن خارج التفاعل بعدد دون وحدة .

تمرين تطبيقي 2

نعتبر التفاعل بين حمض الإيثانويك والماء نمذجه بالمعادلة التالية :



1 - أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بالتحول في المنحى المباشر (1).

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

2 - نجد في اللحظة t :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_t = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$$

أحسب خارج هذا التفاعل في اللحظة t

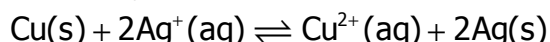
$$Q_r = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

ملحوظة :

عن خارج التفاعل بدون وحدة .

2 - حالة مجموعة تحتوي على أجسام صلبة .

نعتبر تفاعل أكسدة فلز النحاس بأيونات الفضة $\text{Ag}^+(\text{aq})$ حسب المعادلة التالية :



المجموعة غير متجانسة لكونها تضم أجساما صلبة .

في لحظة t تضم المجموعة كل من النوعين الكيميائيين المذابين Ag^+ و Cu^{2+} وكذلك الفليزين Cu و Ag . تركيز الجسم الصلب غير معروف لذا نعوضه بالعدد 1 في خارج التفاعل عند اللحظة t ، وبالتالي يكون خارج التفاعل هو :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

اصطلاح :

تمرين تطبيقي 3

1 - أكتب معادلات ترسيب كلورور الفضة AgCl وكبريتات الفضة Ag_2SO_4 ، ومعادلة دويان فوسفات الفضة Ag_3PO_4 .

2 - أعط في كل حالة ، تعبير خارج التفاعل .

3 - خارج التفاعل عند حالة التوازن

1 - تعريف :

نسمي خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما تكون المجموعة المدروسة في حالة التوازن .

عندما تصل المجموعة إلى حالة التوازن ، تبقى التراكيز المولية الفعلية لمختلف الأنواع الكيميائية المكونة لهذه المجموعة ثابتة خلال الزمن ، وتأخذ قيما $[X]_{eq}$ معينة يمكن تحديدها بطرق مختلفة مثلا قياس الموصلية أو (الموصلية)

نشاط تجريبي : تحديد قيمة خارج التفاعل بقياس الموصلية .

نغمر خلية قياس في حجم V لمحلول S لحمض الإيثانويك تركيزه $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$ ، فنجد قيمة موصلية المحلول عند 25°C هي : $\sigma = 5,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1 - حدد في حالة التوازن التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية المذابة .
نعطي عند درجة الحرارة 25°C :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 - استنتج قيمة خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ ، عند التوازن .

II - ثابتة التوازن المقرونة بتحول كيميائي .

هل تتعلق قيمة خارج التفاعل ، في حالة توازن مجموعة بالحالة البدئية ؟

نشاط تجريبي 2 : تأثير الحالة البدئية على خارج التفاعل في حالة التوازن .

نقيس الموصلية σ لمحاليل حمض الإيثانويك ذات تراكيز مولية مختلفة عند درجة الحرارة 25°C وندون النتائج في الجدول التالي :

C(mol/l)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\sigma(S.m^{-1})$	$16,2 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

1

التفاعل $Q_{r,eq}$ عند التوازن ، بالنسبة لكل محلول .
نعطي :

$$\lambda_{H_3O^+} = 35,0 mS.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 mS.m^2.mol^{-1}$$

2 - ماذا نستنتج ؟

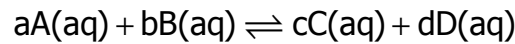
خلاصة :

عند درجة حرارة معينة ، يكون خارج التفاعل عند التوازن ثابتا أيا كانت الحالة البدئية للمجموعة .

1 - تعريف ثابتة التوازن

بالنسبة لتفاعل معين ، يأخذ خارج التفاعل عند التوازن قيمة $Q_{r,eq}$; تسمى ثابتة التوازن K ولا تتعلق إلا بدرجة الحرارة .

تكتب ثابتة التوازن ، بالنسبة لتفاعل في محلول مائي ، منمذج بالمعادلة



$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b} : \text{على الشكل التالي :}$$

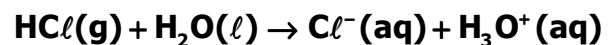
ملحوظة : يعبر عن ثابتة التوازن بعدد بدون وحدة .

2 - ثابتة التوازن لتحويل كلي

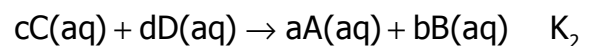
نعتبر أن التفاعل كليا عندما يكون تركيز المتفاعل المحد تقريبا منعدما أو يؤول إلى قيمة جد صغيرة أي عندما تكون K كبيرة جدا ($K > 10^4$) .

في هذه الحالة نستعمل سهما منفردا في المعادلة الحصيلة .

مثال : تفاعل كلورور الهيدروجين مع الماء فاعل كلي :

**3 - ثابتة التوازن في المنحى غير المباشر**

نعتبر التفاعلين اللذين يحدثان في المنحيين (1) و (2) :



عند التوازن يكون تعبير ثابتة التوازن بالنسبة لكل تفاعل هو تعبير خارج التفاعل عند التوازن

$$K_1 = Q_{r1,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

$$K_2 = Q_{r2,eq} = \frac{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}$$

$$K_1 = \frac{1}{K_2} : \text{من العلاقتين نستنتج أن :}$$

تمارين تطبيقي 3

نعتبر تفاعل ترسيب كلورور الفضة حيث ثابتة توازنه هي $K_1 = 5,5 \cdot 10^{10}$. بينما تفاعل ذوبان كلورور الفضة

في الماء ثابتة توازنه $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

1 - أحسب تراكيز الأنواع الأيونية Ag^+ و Cl^- الموجودة في كل محلول .

2 - ماذا تستنتج ؟

أن التفاعل في المنحى المباشر هو تفاعل كلي . بينما في المنحى غير المباشر أي ذوبان كلورور الفضة في الماء هو تفاعل جد محدود .

III - الوسائط المؤثرة على نسبة التقدم النهائي

1 - تأثير الحالة البدئية على نسبة التقدم النهائي .

نشاط تجريبي 3

نقيس موصلية أربعة محاليل لحمض الإيثانويك ذات تراكيز مختلفة بواسطة مقياس المواصلة ونحصل على الجدول التالي :

$C(mol/l)$	$1,0.10^{-2}$	$5,0.10^{-3}$	$2,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$
$\sigma(S.m^{-1})$	$16,2.10^{-3}$	$11,4.10^{-3}$	$6,9.10^{-3}$	$4,9.10^{-3}$

1 - أحسب نسبة التقدم النهائي بالنسبة لكل حالة

2 - ماذا تستنتج ؟

خلاصة :

تتعلق قيمة نسبة التقدم النهائي بالحالة البدئية للمجموعة ، فكلما كانت التراكيز صغيرة ، كانت نسبة التقدم النهائي كبيرة .

2 - تأثير ثابتة التوازن على نسبة التقدم النهائي .

كيف تمكن ثابتة التوازن الكيميائي من توقع نسبة التقدم النهائي لتفاعل ؟

نشاط تجريبي 4 : مقارنة نسبة التقدم النهائي لتفاعلين .

نأخذ محلولين حمضين لهما نفس التركيز $C=1,0.10^{-2}mol/l$.

محلول S_1 محلول حمض الإيثانويك و محلول S_2 محلول حمض الميثانويك .

ثابتة التوازن لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $K_1=1,6.10^{-5}$

ثابتة التوازن لتفاعل حمض الميثانويك مع الماء : $K_2=1,6.10^{-4}$.

نقيس موصليتي المحلولين S_1 و S_2 فنجد تبعا :

$$\sigma_1 = 153\mu S.cm^{-1} \text{ و } \sigma_2 = 510\mu S.cm^{-1}$$

1

1 و S_2 ؟

2 - حدد نسبة التقدم النهائي لكل تفاعل ؟

$$\lambda_{H_3O^+} = 35,0mS.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09mS.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{HCOO^-} = 5,46mS.m^2.mol^{-1}$$

خلاصة :

كلما كانت ثابتة التوازن كبيرة ، كانت نسبة التقدم النهائي مرتفعة .

حالة توازن مجموعة كيميائية السلسلة 2

تمرين 1 حالة التفاعل حمض - قاعدة كلي . *

- نعتبر محلولاً مائياً S لكلورور الهيدروجين تركيزه $C=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. موصلية المحلول $\sigma = 0,43 \text{ S.m}^{-1}$.
- 1 - أكتب معادلة تفاعل كلورور الهيدروجين مع الماء .
 - 2 - أعط تعبير الموصلية σ للمحلول بدلالة الموصليات المولية الأيونية وتراكيز الأيونات المتواجدة في المحلول .
 - 3 - حدد تراكيز هذه الأيونات في المحلول .
 - 4 - ما هو استنتاجك بالنسبة لهذا التفاعل ؟
- نعطي : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ عند درجة حرارة 25°C .

تمرين 2

- نقيس بواسطة خلية ($S=1,0 \text{ cm}^2$; $L=1,0 \text{ cm}$) قياس المواصلة ، مواصلة محلول مائي لحمض البنزويك تركيزه $C=5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ فنجد : $G=2,03 \cdot 10^{-4} \text{ S}$.
- 1 - أكتب معادلة التفاعل الذي حدث في هذا المحلول .
 - 2 - حدد تركيز الأنواع الكيميائية الأيونية المتخلطة في هذا التفاعل .
 - 3 - أحسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .
 - 4 - أحسب ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة هذا التفاعل .
- نعطي : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,23 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

تمرين 3 **

- 1 - أكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء .
- 2 - أكتب تعبير ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة هذا التفاعل .
- 3 - نعتبر مجموعة كيميائية حجمه $V=100 \text{ ml}$ وتركيزها بحمض الميثانويك المأخوذ هو : $C=0,010 \text{ mol/l}$. علماً ، ثابتة التوازن $K=1,6 \cdot 10^{-4}$ في حالة التوازن ، ، تحقق من أن تقدم التفاعل في حالة التوازن هو : $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
- 4 - ما التراكيز الفعلية لمختلف الأنواع الكيميائية في حالة التوازن ؟ استنتج pH المحلول .

تمرين 4 *

- نحضر محلولاً S لحمض الميثانويك HCOOH تركيزه $C=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ بتخفيف متتالي لمحلول تجاري لهذا الحمض كثافته $d=1,22$ ، والنسبة الكتلية للمحلول في الحمض التجاري تساوي $p=80\%$. نقيس مواصلة المحلول S بواسطة مقياس للمواصلة ثابتة خلية $k=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$ فنجد $G=5,4 \cdot 10^{-3} \text{ S}$.
- 1 - أحسب الحجم V_0 للمحلول التجاري الذي يجب أخذه لتحضير $V=1,0 \text{ l}$ من محلول S_0 تركيزه $C_0=1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$.
 - 2 - صف الطريقة المتبعة لتحضير $V'=100 \text{ ml}$ من المحلول S انطلاقاً من المحلول S_0 .
 - 3 - أكتب معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك والماء .
 - 4 - بالنسبة للمحلول S :

$$4 - 1 \text{ أنشئ جدول تطور التحول ، واستنتج التقدم الحجمي الأقصى } x_{V_{\max}} \left(x_{V_{\max}} = \frac{x_{\max}}{V} \right)$$

- 4 - 2 أحسب التقدم الحجمي عند التوازن ونسبة التقدم النهائي . ماذا تستنتج ؟

5 - أحسب pH المحلول S .

6 - أعط تعبير خارج التفاعل واستنتج قيمة تجريبية لثابتة التوا

معطيات : الكتلة الحجمية للماء $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$

الكتلة المولية لحمض الميثانويك : $M(\text{HCOOH}) = 46 \text{ g/mol}$ الموصلية المولية الأيونية عند درجة

حرارة 25°C : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{HCOO}^-} = 5,46 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

حالة توازن مجموعة كيميائية تصحيح السلسلة 2

تمرين 1 حالة التفاعل حمض - قاعدة كلي . *

نعتبر محلولاً مائياً S لكلورور الهيدروجين تركيزه $C=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. موصلية المحلول $\sigma = 0,43 \text{ S.m}^{-1}$.

- 1 - أكتب معادلة تفاعل كلورور الهيدروجين مع الماء .
- 2 - أعط تعبير الموصلية σ للمحلول بدلالة الموصليات المولية الأيونية وتراكيز الأيونات المتواجدة في المحلول .

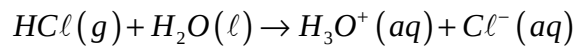
3 - حدد تراكيز هذه الأيونات في المحلول .

4 - ما هو استنتاجك بالنسبة لهذا التفاعل ؟

نعطي : $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ عند درجة حرارة 25°C .

الجواب :

1 - معادلة التفاعل :



2 - تعبير الموصلية σ

الجدول الوصفي للتفاعل :

نشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

الحالة	التقدم	$\text{HCl}(g)$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightarrow$	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	+	$\text{Cl}^-(aq)$
البدئية	0	$C_A V_A$		وفير		0		0
خلال التفاعل	x	$C_A V_A - x$		وفير		x		x
نهاية التفاعل	x_f	$C_A V_A - x_f$		وفير		x_f		x_f

عند نهاية التفاعل لدينا :

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = n_f(\text{Cl}^-) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{Cl}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{Cl}^-]_f \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} \Rightarrow \sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

3 - تحديد تراكيز الأيونات في المحلول :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})} = 10 \text{ mol/m}^3 = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

بما أن $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = C_A$ فإن التفاعل كلي .

تمرين 2

نقيس بواسطة خلية (S=1,0cm²; L=1,0cm) قياس الموصلة ، موصلة محلول مائي لحمض البنزويك

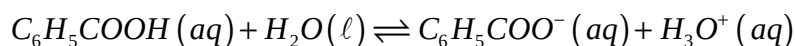
تركيزه $C=5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ فنجد : $G=2,03 \cdot 10^{-4} \text{ S}$.

- 1 - أكتب معادلة التفاعل الذي حدث في هذا المحلول .
- 2 - حدد تركيز الأنواع الكيميائية الأيونية المتدخلة في هذا التفاعل .
- 3 - أحسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .
- 4 - أحسب ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة هذا التفاعل .

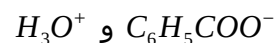
نعطي : $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,23 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

الجواب :

1 - معادلة التفاعل :



2 - تراكيز الأنواع الكيميائية الأيونية المتدخلة في التفاعل :
الأنواع الأيونية المتدخلة في التفاعل :



ننشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

الحالة	التقدم	$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
البدئية	0	$C_A V_A$	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	$C_A V_A - x$	وفير	x	x
نهاية التفاعل	x_f	$C_A V_A - x_f$	وفير	x_f	x_f

عند نهاية التفاعل لدينا :

$$x_f = n_f(H_3O^+) = n_f(C\ell^-) \Rightarrow [H_3O^+]_f = [C_6H_5COO^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\sigma = [H_3O^+]_f \cdot \lambda_{H_3O^+} + [C_6H_5COO^-]_f \cdot \lambda_{C_6H_5COO^-} \Rightarrow \sigma = [H_3O^+]_f (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5COO^-})$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5COO^-})} = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

$$[C_6H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

3 - نسبة التقدم النهائي :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

$$x_f = [H_3O^+]_f \cdot V$$

$$x_{max} = C \cdot V$$

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = 0,11 = 11\%$$

4 - ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة هذا التفاعل :

$$K = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [C_6H_5COO^-]_f}{[C_6H_5COOH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f} = 6,28 \cdot 10^{-5}$$

تمرين 3 **

1 - أكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء .

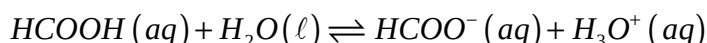
2 - أكتب تعبير ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة هذا التفاعل .

3 - نعتبر مجموعة كيميائية حجمه $V=100\text{ml}$ وتركيزها بـ حمض الميثانويك المأخوذ هو : $C=0,010\text{mol/l}$
علماً ، ثابتة التوازن $K=1,6 \cdot 10^{-4}$ في حالة التوازن ، ، تحقق من أن تقدم التفاعل في حالة التوازن هو : $1,2 \cdot 10^{-4}\text{mol}$

4 - ما التراكيز الفعلية لمختلف الأنواع لكيميائية في حالة التوازن ؟ استنتج pH المحلول .

الجواب :

1 - معادلة التفاعل :



2 - تعبير ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل :

$$K = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$$

3 - التحقق من أ، تقدم التفاعل في حالة التوازن هو :

الجدول الوصفي للتفاعل :

ننشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

الحالة	التقدم	$HCOOH(aq)$	$+ H_2O(\ell) \rightleftharpoons$	$HCOO^-(aq)$	$+ H_3O^+(aq)$
البدئية	0	$C_A V_A$	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	$C_A V_A - x$	وفير	x	x
نهاية التفاعل	x_f	$C_A V_A - x_f$	وفير	x_f	x_f

عند نهاية التفاعل لدينا :

$$[H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$$

$$K = \frac{\frac{x_{eq}^2}{V^2}}{C - \frac{x_{eq}}{V}} \Rightarrow K = \frac{x_{eq}^2}{C \cdot V^2 - x_{eq} \cdot V}$$

$$x_{eq}^2 + K \cdot V \cdot x_{eq} - K \cdot C \cdot V^2 = 0$$

$$x_{eq} = \frac{-K \cdot V \pm \sqrt{K^2 V^2 + 4C \cdot K \cdot V^2}}{2}$$

$$x_{eq} = \frac{-K \cdot V + \sqrt{K^2 V^2 + 4C \cdot K \cdot V^2}}{2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

4 - تراكيز الفعالية لمختل الأيونات الموجودة في المحلول :

$$[H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$$

$$[HCOOH]_{eq} = C - [H_3O^+]_{eq} = 0,0088 \text{ mol} / \ell$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = 2,92$$

تمرين 4*

نحضر محلولاً S لحمض الميثانويك $HCOOH$ تركيزه $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$ بتخفيف متتالي لمحلول تجاري لهذا الحمض كثافته $d = 1,22$ ، والنسبة الكتلية للمحلول في الحمض التجاري تساوي $p = 80\%$. نقيس مواسلة المحلول S بواسطة مقياس للمواسلة ثابتة خليته $k = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$ فنجد $G = 5,4S$.

1 - أحسب الحجم V_0 للمحلول التجاري الذي يجب أخذه لتحضير $V = 1,0 \ell$ من محلول S_0 تركيزه $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} / \ell$.

2 - صف الطريقة المتبعة لتحضير $V' = 100 \text{ ml}$ من المحلول S انطلاقاً من المحلول S_0 .

3 - أكتب معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك والماء .

4 - بالنسبة للمحلول S :

$$4 - 1 \text{ أنشئ جدول تطور التحول ، واستنتج التقدم الحجمي الأقصى } x_{V_{\max}} \left(x_{V_{\max}} = \frac{x_{\max}}{V'} \right)$$

4 - 2 أحسب التقدم الحجمي عند التوازن ونسبة التقدم النهائي . ماذا تستنتج ؟

5 - أحسب pH المحلول S .

6

معطيات : الكتلة الحجمية للماء $\rho_{eau} = 1g / cm^3$

الكتلة المولية لحمض الميثانويك : $M(HCOOH) = 46g / mol$ الموصلية المولية الأيونية عند درجة

حرارة $25^\circ C$: $\lambda_{H_3O^+} = 35,0mS.m^2.mol^{-1}$, $\lambda_{HCOO^-} = 5,46mS.m^2.mol^{-1}$

الجواب :

حساب الحجم V للمحلول التجاري الذي يجب أخذه من المحلول S_0 كتافته d ونسبته الكتلية p للحصول على محلول تركيزه C_0 وحجمه V_0 .

نعلم أن التركيز C_0 للمحلول المراد الحصول عليه هو :

$$C_0 = \frac{n(HCOOH)}{V_0}$$

$n(HCOOH)$ كمية مادة حمض الإيثانويك الخالص الموجود في الحجم V_0 أي أن الكتلة المأخوذة من المحلول S_0 هي :

$$n(HCOOH) = \frac{m(HCOOH)}{M(HCOOH)} \Rightarrow m(HCOOH) = n(HCOOH) \cdot M(HCOOH)$$

$$C_0 = \frac{m(HCOOH)}{M(HCOOH) \cdot V_0}$$

حساب كتلة حمض الإيثانويك الخالص الموجودة في V :
* كتلة المحلول التجاري المأخوذة من القينة هي :

$$d = \frac{\rho_{HCOOH}}{\rho_{eau}} \Rightarrow \rho_{HCOOH} = d \times \rho_{eau}$$

$$\frac{m'(HCOOH)}{V} = d \times \rho_{eau} \Rightarrow m'(HCOOH) = d \times \rho_{eau} V$$

و V حجم هذه الكتلة المأخوذة من المحلول التجاري . ونعلم أن p هي النسبة الكتلية لحمض الميثانويك أي أن كتلة حمض الميثانويك الخالص الموجودة في V هي :

$100g$ من المحلول تحتوي على $80g$ من $HCOOH$ خالص إذن $d \times \rho_{eau} V$ تحتوي على $m(HCOOH)$ خالصة .

$$m(HCOOH) = p \cdot d \times \rho_{eau} V$$

$$C_0 = \frac{m(HCOOH)}{M(HCOOH) \cdot V_0} = \frac{p \cdot d \times \rho_{eau} \times V}{M(HCOOH) \cdot V_0}$$

$$V = \frac{C_0 \times M(HCOOH) \cdot V_0}{p \cdot d \times \rho_{eau}} = 4,7ml$$

2 - وصف الطريقة المتبعة لتحضير $V' = 100ml$ من المحلول S انطلاقا من المحلول S_0 :

* نحسب الحجم v الذي يجب أخذه من المحلول S_0 للحصول على محلول S حجمه V وتركيزه C ؛ نطبق علاقة التخفيف :

$$C \cdot V' = C_0 \cdot v \Rightarrow v = \frac{C}{C_0} V' = 10ml$$

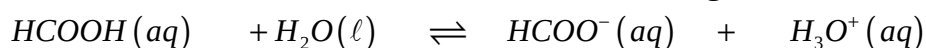
* نأخذ هذه الحجم بواسطة ماصة من فئة $10ml$.

* نضعها في حوضلة معيارية من فئة $100ml$.

* نضيف الماء المقطر ونحرك قبل الوصول إلى الخط المعياري .

*

3 - معادلة التفاعل :



4 - 1 جدول الوصفي للتحويل :

الحالة	التقدم	$HCOOH(aq)$	$+ H_2O(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-(aq)$	$+ H_3O^+(aq)$
البدئية	0	$C_A V_A$	وفير		0	0
خلال التفاعل	x	$C_A V_A - x$	وفير		x	x
نهاية التفاعل	x_f	$C_A V_A - x_f$	وفير		x_f	x_f

حساب التقدم الحجمي الأقصى :

$$x_{Vmax} = \frac{x_{max}}{V'} = \frac{C \cdot V'}{V'} = C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol / } \ell$$

$$x_{Veq} = \frac{x_{eq}}{V'} = \frac{[H_3O^+] \cdot V'}{V'} = [H_3O^+] \quad \text{4 - 2 حساب التقدم الحجمي عند التوازن :}$$

حسب المعطيات أن موصلية المحلول عند التوازن هي :

$$x_{Veq} = [H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq}$$

$$\sigma = [H_3O^+]_f \cdot \lambda_{H_3O^+} + [HCOO^-]_f \cdot \lambda_{HCOO^-} \Rightarrow \sigma = [H_3O^+]_f (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})} = \frac{5,4 \times 10^{-2}}{40,46 \cdot 10^{-3}} \text{ mol / m}^3 = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

$$x_{Veq} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol / } \ell$$

$$\tau = \frac{x_{Veq}}{x_{Vmax}} = 13\% \quad \text{نسبة التقدم النهائي :}$$

نستنتج أن التفاعل جد محدود في المنحنى المباشر .

$$pH = -\log [H_3O^+] = 2,9 \quad \text{5 -}$$

6 - حساب ثابتة التوازن K :

$$K = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C - [H_3O^+]_{eq}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي .

I - الجداء الأيوني للماء

1 - التحلل البروتوني الذاتي للماء .

نشاط 1

الماء المقطر المستعمل بمختبر الكيمياء ليس خالصا لأنه يحتوي على ثنائي أوكسيد الكربون و كذا بعض الأنواع من الأيونات . فالمختبرات المختصة هي الوحيدة التي تتوفر على المعدات الضرورية لتحضير الماء الخالص .

تقنيا يتميز الماء الخالص عند درجة الحرارة 25°C بموصلية $\sigma_{H_2O} = 5,5.10^{-6} S.m^{-1}$ و $pH = 7,0$.

1

فهل يمكن وصف الماء الخالص بعازل للكهرباء أم موصل رديء ، أم موصل جيد ؟ $\sigma_{Cu} = 5,9.10^7 S.m^{-1}$

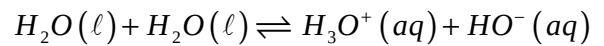
2 - الماء H_2O هو قاعدة مزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$ وحمض المزدوجة $HO^-(aq)/H_2O(\ell)$.

2 - 1 أكتب معادلة التفاعل بين الحمض H_2O و القاعدة H_2O

الماء نوع أمفوليتي ، حيث يلعب دور الحمض في المزدوجة $HO^-(aq)/H_2O(\ell)$ ودور القاعدة في

المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$ وبالتالي يحدث داخل الماء تفاعل حمض قاعدة بين حمض المزدوجة

الأولى وقاعدة المزدوجة الثانية ، حسب المعادلة التالية :



يسمى التفاعل في المنحى المباشر بالتحلل البوتوني للماء

2 - 2 علل تواجد أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ وأيونات الهيدروكسيد HO^- في الماء الخالص .

توجد أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد في الماء الخالص نتيجة التحلل البروتوني الذاتي للماء

2 - 3 حدد عند 25°C بالنسبة لحجم $V=1\ell$ من الماء الخالص ، تقدم التفاعل عند التوازن والتقدم

الأقصى . استنتج نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .

نعطي : الكتلة الحجمية للماء $\rho_{eau} = 1g/cm^3$

ننشئ جدول الوصفي للتقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$		
البدئية	0	$n_i(H_2O)$	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i(H_2O)-x$	x	x
عند التوازن	x_{eq}	$n_i(H_2O)-x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

حسب الجدول الوصفي لدينا عند التوازن :

تقدم التفاعل عند 25°C :

$$x_{eq} = n_{eq}(H_3O^+) = [H_3O^+].V$$

$$x_{eq} = 10^{-pH}.V = 10^{-7} mol/\ell$$

التقدم الأقصى هو :

لنفترض أن التفاعل كلي أي أن المتفاعل المحد هو الماء :

$$n_i(H_2O) - 2x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n_i}{2}$$

$$x_{max} = \frac{m(H_2O)}{2.M(H_2O)} = \frac{\rho_{eau}.V}{2M(H_2O)} = 28mol$$

نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau = \frac{X_{\text{éq}}}{X_{\text{max}}} = 3,6.10^{-9}$$

مما يبين أن التفاعل جد محدود في المنحى المباشر أي الماء الخالص يحتوي أساسا على جزيئات الماء وكمية جد ضعيفة من أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد .

التحلل البروتوني الذاتي للماء ، تفاعل جد محدود .

2 _ 4 أعط تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل . ما قيمتها عند 25°C ؟
ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي :

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}$$

تسمى بالجاء الأيوني للماء .

نعرف الجاء الأيوني للماء بالنسبة للمحاليل المائية بالعلاقة :

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}$$

تتعلق الثابتة K_e بدرجة حرارة المحلول .

عند 25°C تأخذ الثابتة $K_e = 1,0.10^{-14}$

نستعمل كذلك الثابتة $pK_e = -\log K_e$

تتزايد قيمة الثابتة K_e بتزايد درجة الحرارة .

تمرين تطبيقي :

تتوفر على محلولين A و B عند درجة الحرارة 25°C .

تركيز الأيونات HO^- في المحلول A هو : $[HO^-]_A = 4,3.10^{-4} \text{ mol / } \ell$ و pH المحلول B هو $pH = 9,2$

1 _ أحسب pH المحلول A .

2 _ أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد HO^- في المحلول B .

2 _ المحاليل الحمضية والمحايدة والقاعدية .

من خلال الجاء الأيوني للماء نستنتج :

يكون في محلول محايد $[HO^-] = [H_3O^+]$ و $pH = pK_e$

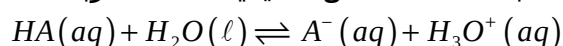
يكون في محلول حمضي : $[HO^-] < [H_3O^+]$ و $pH < \frac{1}{2} pK_e$

يكون محلول قاعدي : $[HO^-] > [H_3O^+]$ و $pH > \frac{1}{2} pK_e$

II _ ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض

1 _ تعريف

تكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند ذوبان الحمض HA في الماء على الشكل التالي :



تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل بثابتة الحمضية ويعبر عنها بالعلاقة التالية

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

لا تتعلق ثابتة الحمضية إلا بدرجة الحرارة .

مثال : $K_A(NH_4^+ / NH_3) = 8,0.10^{-11}$ عند درجة حرارة 0°C

$K_A(NH_4^+ / NH_3) = 6,3.10^{-10}$ عند درجة حرارة 5°C

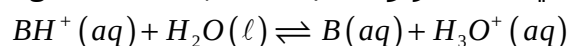
$K_A(NH_4^+ / NH_3) = 3,1.10^{-9}$ عند درجة حرارة 50°C

نعرف الثابتة pK_A للمزدوجة AH/A^- بالعلاقة $pK_A = -\log K_A$

المزدوجة	pK_A	اسم المزدوجة
H_3O^+ / H_2O	0	أيون الأوكسونيوم
$HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$	1,9	أيون هيدروجينوكبريتات
$H_3PO_4(aq) / H_2PO_4^-(aq)$	2, 1	حمض الفوسفوريك
$HF(aq) / F^-(aq)$	3,5	حمض الفليوريدريك
$HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$	3,8	حمض الميثانويك
$C_6H_5COOH(aq) / C_6H_5COO^-(aq)$	4,2	حمض البنزويك
$CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$	4,8	حمض الإيثانويك
$CO_2, H_2O / HCO_3^-(aq)$	6,4	حمض ثنائي أوكسيد الكربون
$NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$	9,2	أيون الأمونيوم
$HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$	10,3	أيون هيدروجينوكربونات
$H_2O(\ell) / HO^-(aq)$	14,0	الماء

ملحوظة :

في حالة المزدوجة BH^+/B تكتب معادلة تفاعل الحمض BH^+ مع الماء على الشكل التالي :



تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة BH^+/B هو :

$$K_A = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

2 - العلاقة بين pH و ثابتة الحمضية K_A .

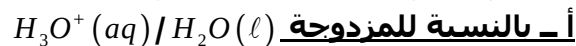
بالنسبة لكل مزدوجة A/B يكن أن نكتب :

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$$

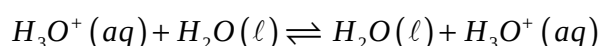
$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

3 - ثابتنا الحمضية بالنسبة للماء .

الماء نوع أمفوليتي يتدخل في مزدوجتين قاعدة / حمض :



ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة H_3O^+ / H_2O هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض H_3O^+ مع الماء .

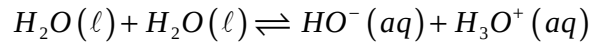


$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_{A1} = 0$$

نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A1} بالعلاقة التالية :



ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$ هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض H_2O مع الماء .

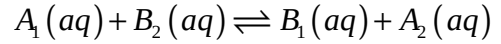


نعتبر عن الثابتة الحمضية K_{A2} بالعلاقة التالية : $pK_{A2} = pK_e$: $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e \Rightarrow$

$$K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} \Rightarrow pK_{A2} = 14 \text{ لدينا } 25^\circ C$$

4 - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة .

نعتبر التفاعل حمض - قاعدة بين الحمض A_1 المنتمي للمزدوجة A_1/B_1 والقاعدة B_2 المنتمية للمزدوجة A_2/B_2 :



نعتبر عن ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل ب :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} \Rightarrow K = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2] \cdot [H_3O^+]}$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-pK_1}}{10^{-pK_2}} = 10^{(pK_2 - pK_1)}$$

III - مقارنة سلوك الأحماض والقواعد في محلول مائي .

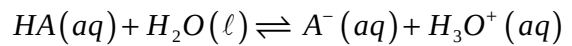
1 - مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .

نشاط تجريبي 2

نعتبر محلولين S_1 و S_2

pH = 3.4	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ $1.8 \cdot 10^{-5}$	محلول حمض الإيثانويك (CH_3COOH) S_1
pH = 2.9	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$ $1.8 \cdot 10^{-4}$	محلول حمض الميثانويك (HCOOH) S_2

1 - أكتب معادلة التفاعل الذي عند إذابة الحمض HA في الماء .



2 - أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز C للمذاب المأخوذ .

الحالة	التقدم	$HA(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
الحالة البدئية	0	CV	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	CV-x	وفير	x	x
حالة التوازن	x_{eq}	CV- x_{eq}	وفير	x_{eq}	x_{eq}

عند التوازن نكتب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

3 - أتمم الجدول التالي :

الحمض	حمض الإيثانويك	حمض الميثانويك
pH	3,4	2,9
τ	4%	12,6%
K_A	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
pK_A	4,75	3,74

4 - كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها التركيز نفسه ؟

كلما كان pH

5 - ما تأثير قيمة الثابتة الحمضية K_A على نسبة التقدم النهائي ؟

من خلال الجدول يتبين أن نسبة التقدم النهائي تكون مرتفعة كلما كانت ثابتة الحمضية أكبر بالنسبة لمحاليل حمضية لها التركيز نفسه .

خلاصة :

يكون حمض A_1 أقوى من حمض A_2 ، إذا كانت ، بالنسبة للتركيز نفس ، نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء أكبر ($\tau_1 > \tau_2$)

6 - أكتب تعبر K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي للتفاعل في حالة محلول حمضي .
من خلال الجدول الوصفي نستنتج أن :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [A^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$[AH]_{\text{éq}} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \tau \cdot C$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_A = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C - \tau \cdot C} \Rightarrow K_A = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$$

K_A دالة تصاعدية ل τ وبالتالي فإذا كانت : $\tau_1 > \tau_2$ فإن $K_{A1} > K_{A2}$ وبالتالي $pK_{A1} < pK_{A2}$

خلاصة :

بالنسبة لأحماض في محاليل مائية لها نفس التركيز ، يكون حمض أقوى ، إذا :
- كان pH المحلول ضعيفا .

- كانت ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة المتدخلة كبيرة ، أي أن الثابتة pK_A صغيرة .

2 - مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي

نشاط تجريبي 3

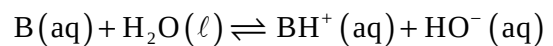
نعتبر محلولين S_1 و S_2 لهما نفس التركيز $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، عند 25°C .

S_1 : محلول الأمونياك $K_{A1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$

S_2 : محلول مثيل أمين $K_{A2} = 2 \cdot 10^{-11}$

نقيس pH هذين المحلولين عند 25°C ، فنجد تباعا $pH_1 = 10,6$ و $pH_2 = 11,4$.

1 - أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند إذابة القاعدة B في الماء .



2 - أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز للمذاب C المأخوذ .

$$\tau = \frac{n(HO^-)_{\text{éq}}}{n_i(B)} = \frac{[HO^-]}{C} = \frac{10^{pH - pK_e}}{C}$$

3 - كيف تتغير نسبة التقدم النهائي τ بدلالة pH محاليل قاعدية لها نفس التركيز ؟

يتبين من التعبير ل τ بدلالة pH أنه كلما كان pH أكبر ، كانت τ أكبر بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز .

القاعدة	الأمونياك	مثيل أمين
pH	10,6	11,4
τ	4%	25%
K_A	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
pK_A	9,2	10,7

4 - حدد في هذه الحالة كيف تتغير τ بدلالة K_A .

تبين النتائج أنه كلما كانت τ أكبر تكون K_A أصغر وال pK_A أكبر

الحالة	التقدم	$B(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons BH^+(aq) + HO^-(aq)$			
الحالة البدئية	0	$n_i(B)$	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i(B)-x$	وفير	x	x
حالة التوازن	x_{eq}	$n_i(B)-x_{eq}$	وفير	x_{eq}	x_{eq}

لدينا ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل هي :

$$K = \frac{[BH^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$K = \frac{[BH^+]_{eq} [H_3O^+]}{[B]_{eq}} \times [HO^-]_{eq} \times [H_3O^+] = \frac{1}{K_A} \cdot K_e$$

$$K = \frac{K_e}{K_A}$$

يمكن التعبير عن ثابتة التوازن K بدلالة نسبة التقدم النهائي كالتالي :

$$x_{max} = C \cdot V \quad \text{لدينا } [B]_i = C \quad \tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} \quad \text{حيث أن } \tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$$

$$K = \frac{[BH^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

$$K = \frac{K_e}{K_A} = \frac{C\tau^2}{1-\tau} \Rightarrow K_A = \frac{1-\tau}{C\tau^2} \cdot K_e$$

أي أن ثابتة التوازن دالة تصاعدية ل τ

وأن K_A دالة تنازلية ل τ

خلاصة :

بالنسبة للنفس التركيز ، تكون قاعدة أقوى (τ كبيرة) ، إذا :

– كان pH المحلول كبيراً .

– كانت ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة المتدخلة صغيرة أي الثابتة pK_A كبيرة .

IV مخططات الهيمنة والتوزيع .

1 – مخططات الهيمنة

بالنسبة للمزدوجة حمض – قاعدة A(aq)/B(aq) في محلول مائي تتحقق العلاقة التالية :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

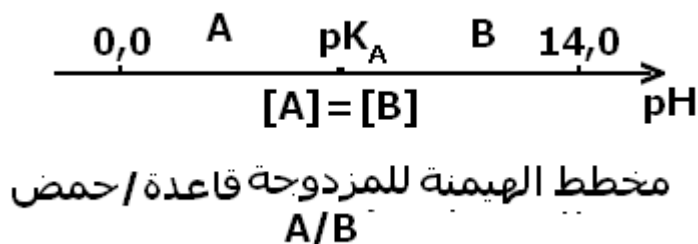
نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :

إذا كان $pH = pK_A$ أي أن $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$ يكون

$[A] = [B]$ يكون للحمض وقاعدته المرافقة لهما

نفس التركيز . ولا يهيمن أي من النوعين .

إذا كان $pH > pK_A$ أي أن $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$ ، يكون



$[A] < [B]$ تهيمن القاعدة B .

إذا كان $pH < pK_A$ أي أن $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$ ، يكون $[A] > [B]$ يهيمن الحمض A

تمرين تطبيقي : حدد مجال pH الذي يهيمن فيه حمض وقاعدة المزدوجة NH_4^+/NH_3 نعطي $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

2 - مخططات التوزيع .

لنعتبر محلولاً مائياً ، يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B .

نسمي نسبة الحمض في محلول المقدار $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$ وكذلك نسبة القاعدة في المحلول

$$\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]} \quad \text{المقدار :}$$

يمثل مخطط التوزيع في الشكل جانبه لنوعي المزدوجة CH_3COOH / CH_3COO^- تطور النسبتين المئويتين للحمض والقاعدة بدلالة pH المحلول ، عند نفس درجة الحرارة . عند تقاطع المنحنيين يكون $\alpha(B) = \alpha(A)$ إذن

$$[A] = [B] \quad \text{أي أن} \quad pH = pK_A$$

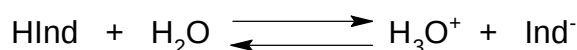
3 - الكواشف الملونة

أ - تعريف

الكاشف الملون حمض عضوي ضعيف أو قاعدة ضعيفة إذا وجد في محلول مائي فإن لوني الحمض وقاعدته المرافقة مختلفين .

ب - تأين الكاشف الملون في الماء

نرمز للصيغة العامة للكاشف الملون ب Hind المعادلة الحصيلة لتأين



الكاشف الملون في الماء Hind الصيغة الحمضية للكاشف الملون Ind^- الصيغة القاعدية للكاشف الملون

$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad \text{يتميز هذا التوازن بثابتة حمضية } K_A :$$

والتي يمكن كتابتها على الشكل التالي :

$$pH = pK_{Ai} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

حيث يمكن تمييز ثلاث حالات :

= الحالة الأولى : $[Ind^-]_e \gg [HInd]_e$

الصيغة القاعدية للكاشف هي التي تسيطر، ففي هذه الحالة $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10$

$$\log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{Ai} \geq 1 \quad \text{إذن} \quad pH \geq pK_{Ai} + 1$$

الحالة الثانية : $[Ind^-]_e < [HInd]_e$

الصيغة الحمضية للكاشف هي التي تسيطر ففي هذه الحالة عندنا :

$$\log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq -1 \quad \text{أي أن} \quad \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq 10$$

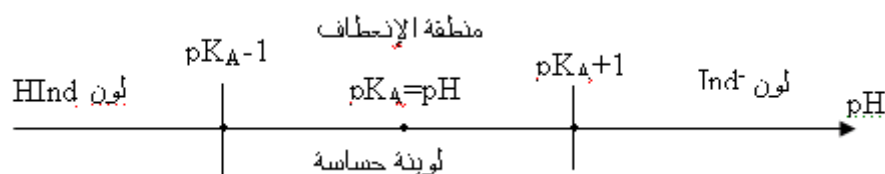
$$pH \leq pK_{Ai} - 1 \quad \text{إذن} \quad pH - pK_{Ai} \leq -1$$

الحالة الثالثة : $[Ind^-] = [HInd]$

لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني $HInd$ و Ind^- الذي يؤدي إلى منطقة الانعطاف . وتسمى اللونية المحصل عليها **بلونية حساسة** . وفي هذه الحالة تكون $K_A = [H_3O^+]$

$$pK_A = pH$$

ومنطقة pH المحصورة بين $pK_{Ai} - 1$ و $pK_{Ai} + 1$ تسمى بمنطقة الانعطاف



٧ - المعايرة حمض - قاعدة

1 - تعريف

معايرة محلول حمض (أو قاعدة) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل (أو القاعدة المستعملة) في هذا المحلول ، وذلك بإنجاز تفاعل حمض - قاعدة يسمى بتفاعل المعايرة .

شروط تفاعل المعايرة :

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

- كلياً : يستهلك فيه المتفاعل المحد كلياً .

- سريعاً : ينتهي لحظياً أو بعد مدة قصيرة .

- انتقائياً : لا يتفاعل النوع المعيار المختار إلا مع النوع المعيار .

2 - طريقة المعايرة

المعايرة الملوانية وهي تعتمد على تغير لون الخليط خلال التفاعل .

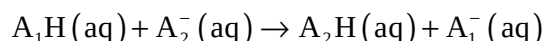
المعايرة بقياس الموصلية : وهي تعتمد على تتبع تطور موصلية الخليط خلال التفاعل .

المعايرة بقياس pH وهي تعتمد على تتبع تطور pH الخليط خلال التفاعل .

3 - التكافؤ

يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض - قاعدة ، عند اختفاء المتفاعلين (المعيار والمعاير) حسب النسب الستوكيومترية أي نسب توافق المعاملات التناسبية الموافقة لمعدلة تفاعل المعايرة

مثلاً أثناء معايرة محلول مائي لحمض A_1H بمحلول مائي لقاعدة A_2^- يحدث تفاعل بين حمض المزدوجة A_1H/A_1^- وقاعدة المزدوجة A_2H/A_2^- حسب المعادلة التالية :



عند التكافؤ لدينا : $n(A_1H) = n(A_2^-)$

ملحوظة : أثناء المعايرة تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل :

= قبل التكافؤ ، يكون المعيار متفاعلاً محدداً للتفاعل .

= بعد التكافؤ يكون المعيار متفاعلاً محدداً للتفاعل .

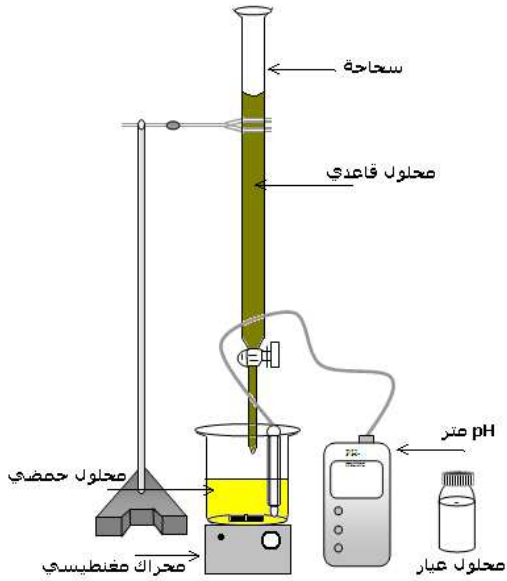
4 - معلمة التكافؤ

نمعلم التكافؤ بالتغير المفاجئ للمميزة الفيزيائية المتغيرة خلال التفاعل (لون المحلول ، pH ، الموصلية) .

عند التكافؤ ، تكون كميتا المتفاعلين (المعيار والمعاير) شبه منعدمة ، ويسمى حجم المحلول المعيار المضاف ، حجم التكافؤ ونرمز له ب V_E .

VI - المعايرة بقياس pH

1 - طريقة العمل .



لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH تتبع الخطوات التالية :
 - نعين بواسطة ماصة حجما معيناً V_A من المحلول المعيار ذي تركيز مجهول مثلاً ونصبه في كأس .

- نضيف إلى محتوى الكأس قليلاً من الماء المقطر ونغمر فيه مجس جهاز pH - متر بعد ضبطه بواسطة محاليل عيارية، ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانساً .

- نملأ السحاحة المدرجة بالمحلول المعيار ذي تركيز معروف .
 - نصب تدريجياً بواسطة السحاحة ، محلول المعيار ونقيس pH الخليط عند كل إضافة .

- ندون في جدول ، الحجم المضاف V_B من المحلول المعيار و pH الخليط عند كل إضافة ، ثم نخط المنحنى $pH=f(V_B)$.

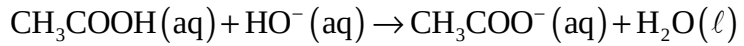
2 - معايرة حمض بقاعدة

النشاط التجريبي 4: معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .

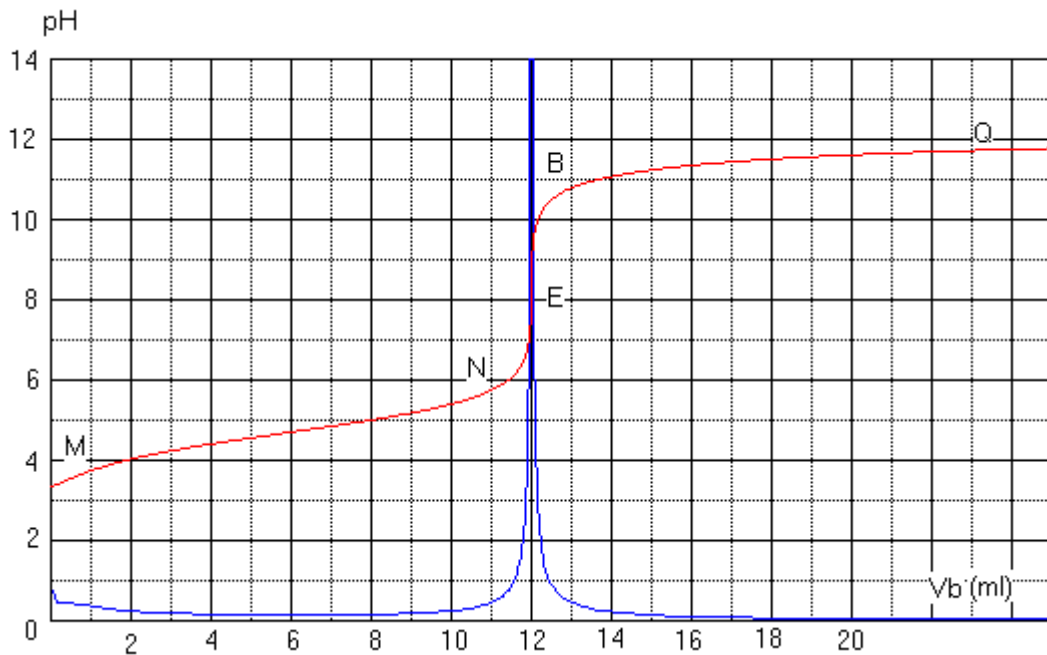
تجربة : في كأس يحتوي على $V_a=20\text{ml}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a=10^{-2}\text{mol/l}$ ، نصب تدريجياً بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه $C_b=10^{-2}$ ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_b(\text{ml})$	0	2	4	6	8	12	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	21.5	22	24	26	28
pH	3.4	3.8	4.2	4.4	4.6	5	5.4	5.75	5.9	6.1	6.4	8.6	10.4	10.7	10.9	11	11.3	11.5	11.6

أ - معادلة تفاعل المعايرة :



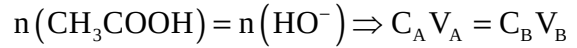
ب - منحنى تغير pH : $pH = f(V_b)$



– المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :

- * الجزء MN : $0 < V_B < 11 \text{ ml}$ يتغير pH قليلا لأن HO^- تختفي كليا . HO^- هو المتفاعل المحد .
- * الجزء NB : $11 \text{ ml} < V_B < 13 \text{ ml}$ يتغير مفاجئ ل pH يوافق تغير المتفاعل المحد . توجد في هذا الجزء نقطة انعطاف E تطابق نقطة التكافؤ .
- * الجزء BQ : $V_B > 13 \text{ ml}$ يتغير pH قليلا وينتهي إلى قيمة حدية أصبحت HO^- ولم يعد تحول كيميائي وصار المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك .

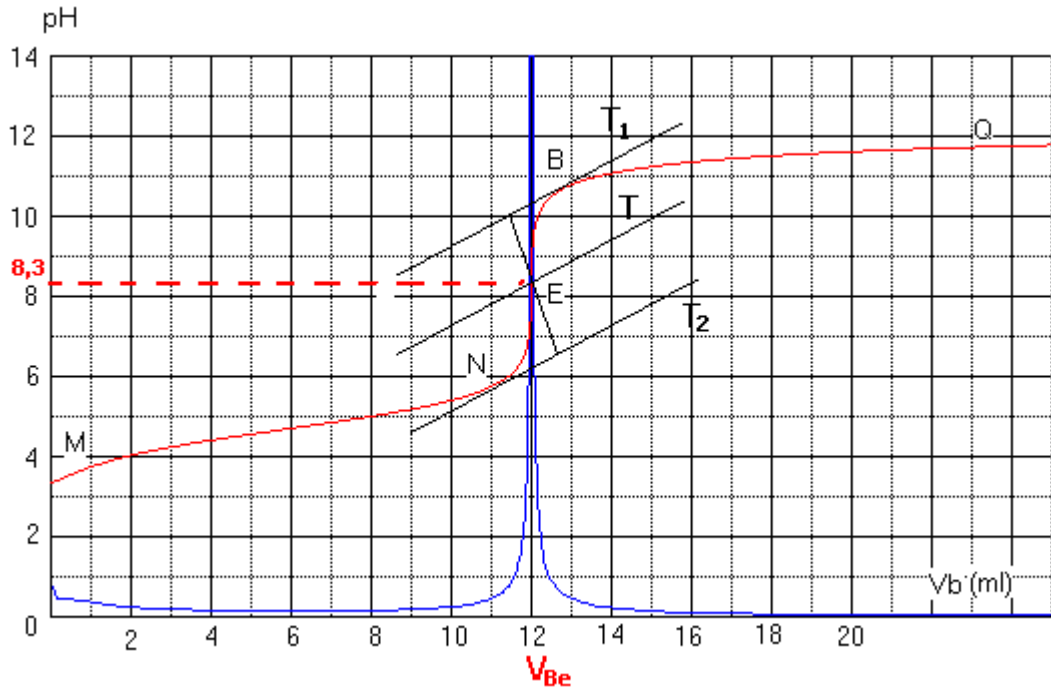
المعايرة عند التكافؤ نحصل على :



ج – كيفية تحديد نقطة التكافؤ .

* طريقة المماسات :

يمكن تحديد نقطة التكافؤ E للمعايرة الحمضية القاعدية بطريقة هندسية تعتمد خط مماسين T_1 و T_2 للمنحنى $\text{pH} = f(V_B)$ متوازيين من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ ، ثم خط المستقيم T الموازي للمماسين ويوجد على نفس المسافة بينهما .



* طريقة الاشتقاق .

لتحديد نقطة التكافؤ يمكن كذلك استعمال مجدول ، خط المنحنى $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ مشتقة الدالة

$\text{pH} = f(V_b)$ بالنسبة للحجم المضاف V_b .

عند الأفصول V_{be} ، حجم المحلول المعيار عند التكافؤ ، تكون قيمة المشتقة $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$

مطرافاً (قيمة قصوى أو دنيا)

نلاحظ في الشكل أعلاه أن $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ يأخذ قيمة قصوى عند الأفصول $V_E = V_{be} = 12 \text{ ml}$ ، و pH

الخليط عند التكافؤ يساوي 8,3 .

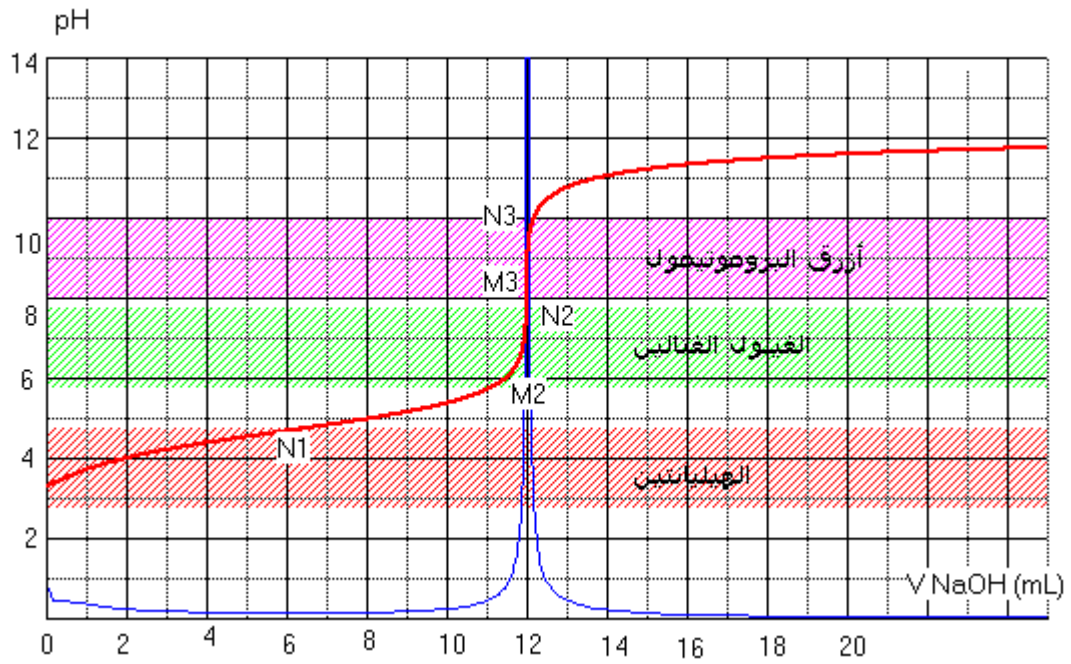
V - المعايرة الملوانية

1 - مبدأ المعايرة الملوانية .

يمكن تحديد حجم التكافؤ V_E لمعايرة حمضية - قاعدية باستعمال كاشف ملون مناسب للمعايرة .
أثناء المعايرة الملوانية تتم معلمة التكافؤ بتغيير لون الكاشف الملون المضاف إلى المحلول المعيار .

2 - اختيار الكاشف الملون لمعايرة حمضية - قاعدية .

لتحديد الكاشف الملون المناسب يجب تمثيل من يمثل حجم المحلول المعيار المضاف .
مثال : خلال معايرة حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم



نلاحظ من خلال المنحنى :

- أ، الهيلانثين ينتهي من الانعطاف عند N_1
- أزرق البروموثيمول يبدأ في الانعطاف عند النقطة M_2 وينتهي من لانعطاف عند النقطة N_2 .
- الفينول الفثالين يبدأ في الانعطاف عند النقطة M_3 وينتهي عند النقطة N_3 وأن منطقة انعطافه (8,2-10,0) تضم نقطة التكافؤ $pH_E=8,3$ أي أنه يمكن استعمال هذا الكاشف الملون للمعايرة .

خلاصة :

يكون كاشف ملون مناسباً لمعايرة حمضية - قاعدية ، إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة نقطة التكافؤ .

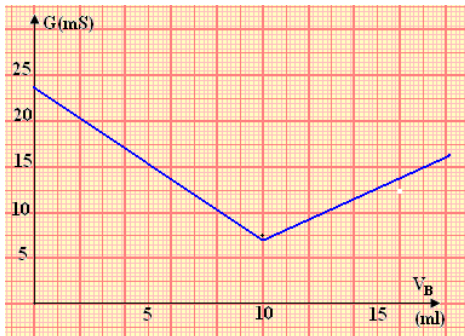
IV - تتبع معايرة حمض - قاعدة بقياس الموصلية .

لتتبع معايرة حمض - قاعدة بقياس الموصلية ، نرسم المبيان $\sigma = f(V)$ الذي يمثل تطور الموصلية σ بدلالة الحجم V للمحلول المضاف .

يوافق التكافؤ تقاطع الجزئين المستقيمين لهذا المنحنى .

VII - نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية .

نعتبر تفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية لحمض الإيثانويك بمحلول الصودا (التجربة السابقة)



معادلة التفاعل : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 جدول الوصفي لتطور التفاعل :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
البدئية	0	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	وفير
خلال التفاعل	x_f	$C_A V_A - x_f$	$C_B V_B - x_f$	x_f	وفير

لتكن $V_B < V_{BE}$ حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف
 في هذه الحالة المتفاعل المحد هو المتفاعل المعيار ، أي أيونات الهيدروكسيد⁻ وبالتالي فالتقدم الأقصى في هذه الحالة هو : $x_{max} = C_B V_B$

* يمكن قياس pH الخليط التفاعلي من تحديد التركيز $[\text{HO}^-]$ واستنتاج كمية مادة (HO^-) : n_f

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ و $\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ وحسب الجدول الوصفي :

$$[\text{HO}^-] = \frac{C_B V_B - x_f}{V_A + V_B} \Rightarrow x_f = C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)}$$

وبالتالي فإن نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau_f = \frac{C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)}}{C_B V_B}$$

عند حساب نسبة التقدم لتفاعل المعايرة بالنسبة لحجوم V_B مختلفة وأصغر من V_{Be} نحصل على $\tau \approx 1$
 أي أن التحول لمقرون بتفاعل المعايرة - الحمضية القاعدية تحول كلي .

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي التمارين

السنة الثانية سلك بكالوريا علوم فيزيائية ورياضية .

تمرين 1

فينولات الصوديوم C_6H_5ONa مركب أيوني كثير الذوبان في الماء .

- 1 - أكتب معادلة تفاعل ذوبانه في الماء .
 - 2 - علل الميزة القاعدية للمحلول المحصل ، باستعمال معادلة تفاعل الأيون $C_6H_5O^-$ مع الماء .
 - 3 - نقيس pH محلول فينولات الصوديوم فنجد $pH=11,3$.
- أ - ما هو النوع المهيمن للمزدوجة $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$ في هذا المحلول ؟

ب - أحسب النسبة $\frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$

ج - حدد قيمة ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل عند $25^\circ C$.

نعطي $pK_A(C_6H_5OH/C_6H_5O^-)=10,0$ و $K_e=10^{-14}$

تمرين 2

ماء جافيل عبارة عن محلول مائي لكلورور الصوديوم وهيبوكلوريت الصوديوم حيث يكون أيون الهيبوكلوريت العنصر الكيميائي الفعال وهو القاعدة المرافقة لحمض الهيبوكلورو غير المستقر في الماء

- 1 - ما هي المزدوجة قاعدة/حمض التي ينتمي إليها العنصر الفعال في ماء جافيل . ؟
- 2 - انطلاقا من أي pH يمكن اعتبار أن العنصر الفعال في ماء جافيل مهيمن ؟ علل الجواب .

3 - أحسب النسبة $\frac{[ClO^-]_{\text{éq}}}{[ClOH]_{\text{éq}}}$ بالنسبة لـ $pH=7,5$.

(توافق هذه القيمة لـ pH ماء خالص أضيفت إليه قطرات من ماء جافيل المخفف)

4

يكون ثنائي أوكسيد الكربون المذاب حمض المزدوجة $CO_2, H_2O/HCO_3^-(aq)$

- 4 - 1 ما المتفاعل المتدخل في هذا التفاعل ؟ أكتب معادلته .
 - 4 - 2 حدد ثابتة التوازن K المقرونة بالمعادلة هذا التفاعل بدلالة K_{A_1} و K_{A_2}
- نعطي: $pK_{A_1}(HClO(aq)/ClO^-(aq))=7,3$ و $pK_{A_2}(CO_2, H_2O/HCO_3^-(aq))=6,4$

تمرين 3

- 1 - يبين الشكل جانبه مخطط توزيع حمض الهيبوكلورو أو تحت الكلوروز $HClO(aq)$ وقاعدته المرافقة أيون تحت الكلوريت $ClO^-(aq)$.

1 - 1 حدد مبيانيا الثابتة pK_A للمزدوجة $HClO(aq)/ClO^-(aq)$

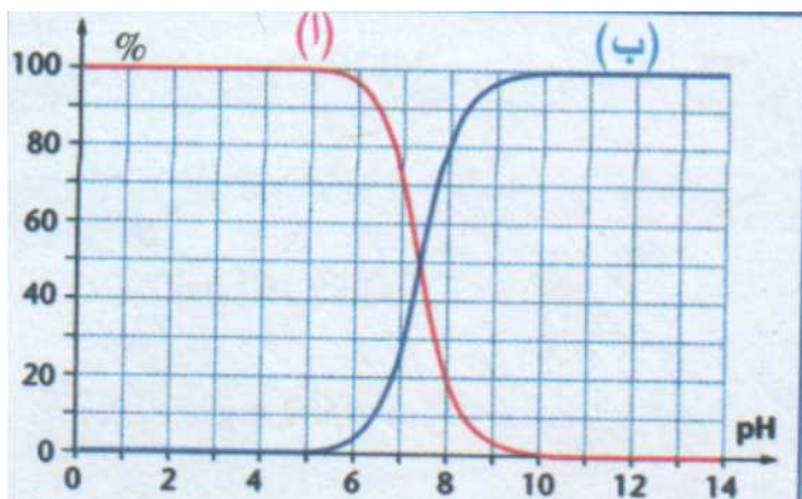
- 1 - 2 استنتج مخطط هيمنة هذه المزدوجة 1 -
- 3 أي من المنحنيين (أ) و (ب) يوافق أيون الهيبوكلوريت ؟

1 - 4 أكتب معادلة تفاعل $HClO(aq)$ مع

الماء .

- 2 - نمزج حجما $V_1=20ml$ من محلول مائي S_1 من حمض تحت الكلوروز تركيزه $C_1=1,0.10^{-2}mol/l$ مع حجم $V_2=10ml$ من محلول S_2 لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_2=C_1$. نقيس pH الخليط فنجد $pH=7,3$.

نأخذ $pK_{A_1}(HClO(aq)/ClO^-(aq))=7,3$.



2 - 1 أكتب معادلة تفاعل حمض تحت الكلوروز مع أيونات الهيدروكسيد .

2 - 2 أحسب الحاصل $\frac{[ClO^-]_{\text{éq}}}{[ClOH]_{\text{éq}}}$ في الخليط .

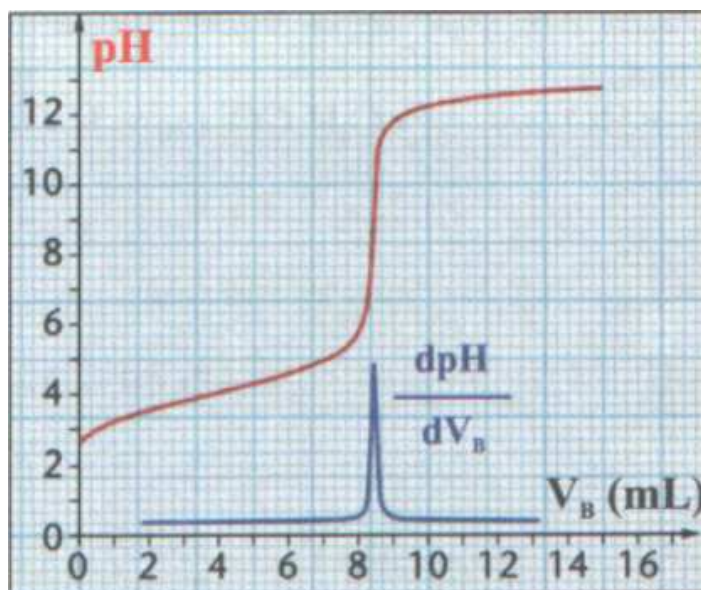
2 - 3 أنشئ جدول تطور التحول الكيميائي الحاصل ثم حدد التقدم النهائي لهذا التحول

2 - 5 عبر عن ثابتة التوازن K المقرونة بتفاعل $HClO(aq)$ مع HO^- بدلالة K_e و K_A ثابتة الحمضية للمزدوجة

$HClO(aq)/ClO^-$ ، ثم احسب K ، هل النتيجة تتوافق مع استنتاج السؤال 4 ؟
نعطي : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

تمرين 4

نعاير حجما $V_A = 10,0 \text{ ml}$ من محلول حمض البنزويك $C_6H_5COOH(aq)$ تركيزه C_A بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$. نضيف تدريجيا المحلول المعاير إلى المحلول المعاير ، ونسجل قيمتي pH الخليط والحجم المضاف V_B عند كل إضافة . نمثل في الشكل



أسفله المنحنيين $pH = f(V_B)$ و $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$.

1 - أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

2 - حدد مبيانيا إحداثيتي نقطة التكافؤ E .

3 - ما العلاقة بين C_A و C_B و V_A و V_B ؟ استنتج قيمة التركيز C_A .

4 - باستعمال المنحنى $pH = f(V_B)$ ، حدد قيمة pH

الخليط عند إضافة الحجم $V_B = 4,0 \text{ ml}$ ، استنتج تركيز أيونات الهيدروكسيد HO^- المتبقية في الكأس ثم كمية مادتها .

حدد نسبة التقدم النهائي للتفاعل المعايرة بالنسبة لـ $V_B = 4,0 \text{ ml}$. استنتج .

5 - اقترح كاشفا ملونا لإنجاز هذه المعايرة من بيم

الكواشف المدرجة في الدرس . علل هذا الاختيار .

نعطي الجداء الأيوني للماء : $K_e = 10^{-14}$.

تمرين 5

حمض الأسكوربيك $C_6H_8O_6$ المعروف بالفيتامين C مختزل طبيعي يوجد في عدة خضر وفواكه ، نقصه في الجسم يعرض الشخص إلى الإصابة بداء الحفر scorbut . نجده في الصيدلة على شكل أقراص تحمل علبتها الإشارة " فيتامين C 500 أو C 1000 "

I - نأخذ في كأس ، حجما $V_A = 20,0 \text{ ml}$ من محلول حمض الأسكوربيك ، تركيزه $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، ونضيف إليه حجما V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

1 - أكتب معادلة التفاعل الحاصل .

2 - عند 25°C يساوي الحجم V_B المضاف $5,0 \text{ ml}$ ويساوي pH الخليط المتفاعل 4,0 . استنتج التركيز $[H_3O^+]$ في الخليط .

3 - أحسب التركيز $[HO^-]$ في الخليط واستنتج كمية المادة $n_f(HO^-)$ في الخليط في حالته النهائية .

4 - أنشئ جدول تطور هذا التفاعل واحسب التقدم النهائي x_f للتفاعل . ماذا تستنتج ؟

II - نسحق قرصا من الفيتامين C500 في مدقة ونذيب المسحوق في قليل من الماء المقطر . نضع الناتج المحصل في ورق معياري (100ml) ونملأه بالماء المقطر ونخلط جيدا فنحصل على محلول S . نأخذ حجما $V_A = 10,0 \text{ ml}$ من المحلول S ونعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيز المذاب فيه $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. باستعمال كاشف ملون مناسب ، نحصل على التكافؤ عند إضافة حجم $V_{BE} = 14,4 \text{ ml}$ من المحلول المعاير .

الكاشف الملون	أحمر الميثيل	أزرق البروموثيمول	أحمر الكريزول
منطقة الانعطاف	6,2-4,2	7,6-6,0	8,8-7,2

3 - أحسب كمية مادة حمض الأسكوربيك في 100ml من المحلول المعيار .

4 - استنتج ب mg ، كتلة حمض الأسكوربيك في قرص من الفيتامين C500 . هل هذه النتيجة مطابقة لإشارة الصانع على علبة الأقراص ؟

معطيات الكتل المولية : $M(O)=16g/mol$, $M(C)=12,0g/mol$, $M(H)=1g/mol$

تمرين 6

نذيب كتلة m من ميثيل أمين (جسم صلب أبيض صيغته $CH_3NH_2(s)$ في الماء المقطر عند $25^\circ C$ للحصول على محلول S_B حجمه $V=500ml$ وتركيزه المذاب C_B .

نأخذ من المحلول S_B عينة حجمها $V_B=50,0ml$ ونعايرها بواسطة محلول S_A لحمض الكلوريدريك تركيزه المولي $[H_3O^+]_A = 1,0 \cdot 10^{-1} mol/l$

وذلك بواسطة قياس ال pH بعد كل إضافة .

تمكن النتائج المحصلة من خط المنحنى

$pH = f(V_A)$ التالي :

1 - ما الذي يدل على أن ميثيل أمين قاعدة ؟

2 - أكتب المعادلة الكيميائية لتفاعل المعايرة .

نشير إلى أن تفاعل ميثيل أمين مع الماء تفاعل

غير كلي 3 - حدد إحداثيتي نقطة التكافؤ E .

3 - استنتج قيمة التركيز C_B ثم أحسب قيمة

m .

4 - تحقق بواسطة قيمة pH المحلول S_B أن تفاعل ميثيل أمين مع الماء تفاعل غير كلي .

5 - 1 حدد التقدم الأقصى x_{max} لتفاعل المعايرة عند إضافة الحجم $V_A=10ml$.

5 - 2 عبر بدلالة قيمة pH عن نسبة التركيزين $\frac{[CH_3NH_2]_f}{[CH_3NH_3^+]_f}$ عند إضافة الحجم $V_A=10,0ml$ ثم عبر عن هذه

النسبة بدلالة x_f واستنتج قيمة x_f .

5 - 3 أحسب نسبة التقدم النهائي x_f لتفاعل المعايرة بالنسبة للحجم $V_A=10,0ml$.

5 - 4 أحسب ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة . هل توافق قيمتها جواب السؤال السابق ؟

6 - 1 ما هي الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التكافؤ .

6 - 2 أحسب النسبة $\frac{[CH_3NH_2]_E}{[CH_3NH_3^+]_E}$ عند التكافؤ .

هل توافق النتيجة جواب السؤال السابق ؟

نعطي : عند $25^\circ C$

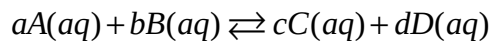
$pK_A(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)=10,7$, $pK_e=14$ $M(H)=1g/mol$, $M(N)=14g/mol$, $M(C)=12g/mol$

التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

I - تذكير بخارج التفاعل

1 - تعبير خارج التفاعل

نعتبر مجموعة كيميائية عند درجة حرارة T تخضع لتحول كيميائي نعبّر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية :



نعبّر عن خارج التفاعل المقرون بمعادلة التفاعل بالعلاقة التالية :

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

نعبّر عن التركيز $[X]$ ب mol / ℓ .

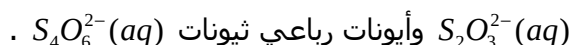
ملحوظة : لا تدخل النواع الكيميائية الصلبة والمذيب في تعبير خارج التفاعل .
عندما تكون المجموعة في توازن كيميائي يأخذ خارج التفاعل Q_r قيمة غير متعلقة بالتركيب البدئي للخليط ، قيمة ثابتة التوازن K

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

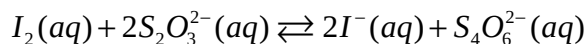
2 - قيمة خارج التفاعل عند التوازن .

تمرين تطبيقي 1

لدينا محلول مائي حجمه V يحتوي على ثنائي اليود $I_2(aq)$ وأيونات اليودور $I^-(aq)$ وأيونات ثيوكبريتات



يمكن أن تكون هذه المجموعة مقرا لتفاعل كيميائي معادلته هي :



التراكيز البدئية للأنواع الكيميائية الموجودة في هذه المجموعة :

$$[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,30 mol / \ell \quad [I_2]_0 = 0,20 mol / \ell$$

$$[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,020 mol / \ell \quad [I^-]_0 = 0,50 mol / \ell$$

1 - أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بالمعادلة التفاعل الكيميائي .

حسب التعريف ، نكتب خارج التفاعل :

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2}$$

2 - أحسب قيمته

* في الحالة البدئية :

$$Q_r = \frac{[I^-]_0^2 [S_4O_6^{2-}]_0}{[I_2]_0 [S_2O_3^{2-}]_0^2} = \frac{(0,5)^2 \cdot 0,02}{0,2 \cdot (0,3)^2} = 0,28$$

* عند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15 mol / \ell$

الجدول الوصفي لتطور التقدم لهذا التفاعل والذي يعتبر تفاعل اكسدة - اختزال :

معادلة التفاعل الكيميائي		$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة	التقدم	التركيزات المولية الفعلية			
بداية التفاعل	0	0,20	0,30	0,50	0,02
خلال التفاعل	$\frac{x}{V}$	$0,20 - \frac{x}{V}$	$0,30 - \frac{2x}{V}$	$0,50 + \frac{2x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$

قيمة خارج التفاعل عند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15 \text{ mol} / \ell$ هي :

$$Q_{r,t} = \frac{\left(0,50 + \frac{2x}{V}\right)^2 \left(0,02 + \frac{x}{V}\right)}{\left(0,20 - \frac{x}{V}\right) \cdot \left(0,30 - \frac{2x}{V}\right)^2}$$

عند اللحظة t ، لدينا $\frac{x}{V} = 0,05 \text{ mol} / \ell \Rightarrow [I_2]_t = 0,20 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol} / \ell$

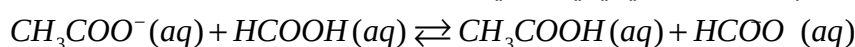
نستنتج $Q_{r,t} = 4,2$

II - توقع تطور مجموعة كيميائية

تمرين تطبيقي : تحديد منحنى تطور مجموعة

تفاعل المزدوجتان $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ و $HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$ في الماء

حسب المعادلة الكيميائية التالية :



$$K_{A1}(HCOOH / HCOO^-) = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{A2}(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذا المعادلة الكيميائية عند 25°C هي $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$

نمزج في ثلاث كؤوس A و B و C محلول حمض الإيثانويك ومحلول إيثانوات الصوديوم ومحلول حمض الميثانويك ومحلول ميثانوات الصوديوم لها التركيز نفسه $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} / \ell$ وذلك حسب الحجم المبينة في الجدول التالي :

C	B	A	الكأس	
1,0	5,0	10,0	$V_1(\text{ml})$	محلول حمض الميثانويك
1,0	10,0	10,0	$V_2(\text{ml})$	محلول ميثانوات الصوديوم
10,0	20,0	10,0	$V_3(\text{ml})$	محلول حمض الإيثانويك
1,0	1,0	10,0	$V_4(\text{ml})$	محلول لإيثانوات الصوديوم
3,8	3,7	4,2	pH الخليط عند التوازن	
1	2	1	$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	

0,1	0,05	1	$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$	
10	40	1	$Q_{r,i}$	
1	0,8	2,5	$\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$	
0,1	0,08	0,25	$\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$	
10	10	10	$Q_{r,eq}$	

استثمار :

1 - أحسب في الحالة البدئية قيمتي النسبتين $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ و $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ واستنتج قيم $Q_{r,i}$.

نعتب أن حجم الخليط بالنسبة لكل مجموعة هو : $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

لدينا التركيز البدئي للأنواع الكيميائية في كل مجموعة هو :

$$[HCOOH]_i = \frac{C.V_1}{V}, [HCOO^-]_i = \frac{C.V_2}{V}$$

$$[CH_3COOH]_i = \frac{C.V_3}{V}, [CH_3COO^-]_i = \frac{C.V_4}{V}$$

$$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_2}{V_1}, \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_4}{V_3}$$

نستنتج قيمة $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH]_i \cdot [HCOO^-]_i}{[CH_3COO^-]_i [HCOOH]_i} = \frac{V_3 \cdot V_2}{V_4 \cdot V_1}$$

النتائج : أنظر الجدول

2 - عبر ، عند التوازن ، عن النسبتين $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$ و $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$

بدلالة $[H_3O^+]$ و K_A . أحسب هاتين النسبتين

بالنسبة للمزدوجة $HCOOH / HCOO^-$ لدينا أن

$$pH = pK_{A1} + \log \left(\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} \right) \Rightarrow \frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} = 10^{pH - pK_{A1}}$$

$$pH = pK_{A2} + \log \left(\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \right) \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = 10^{pH - pK_{A2}}$$

3 - استنتج قيمة خارج التفاعل في الحالة النهائية .

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [HCOO^-]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq} [HCOOH]_{eq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$$

4 - ماذا يمكن أن نستنتج من مقارنة قيمة $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K بخصوص تطور المجموعة ؟
 تمكن مقارنة خارج التفاعل $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة التفاعل الكيميائي من توقع منحنى التطور التلقائي للمجموعة في كل خليط .

في الكأس A : $Q_{r,i} = 1 < K$

لدينا $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} > \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ أي أن النسبة $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ تتزايد .

لدينا كذلك $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} < \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ أي تتناقص النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ وبالتالي فالتفاعل

يحدث في منحنى تكون أيونات الميثانوات وحمض الإيثانويك .
 أي أن المجموعة في الكأس A تطورت في المنحنى المباشر للمعادلة .

في الكأس B $Q_{r,i} = 40 > K$

لدينا حسب الجدول أن $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} < \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ أي أن النسبة $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ تتناقص

لدينا كذلك $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} > \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ أي تتزايد النسبة $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ وبالتالي فالتفاعل

يحدث في منحنى تكون حمض الميثانويك وأيونات الإيثانوات أي أن المجموعة B تتكور في المنحنى غير المباشر للمعادلة الكيميائية .

في الكأس C $Q_{r,i} = 10 = K$

لدينا حسب الجدول أن $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} = \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ و كذلك $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$

في هذه الحالة لا تتغير تراكيز الأنواع الكيميائية أي أن المجموعة لا تتطور .

خلاصة :

تطور مجموعة كيميائية وفق المنحنى الذي يجعل خارج التفاعل يؤول نحو ثابتة التوازن

كيف يمكن تحديد المنحنى التلقائي لمجموعة كيميائية ؟

نحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية ونقارنه مع ثابتة التوازن K .

تكون لدينا ثلاث حالات :

- إذا كان $Q_{r,i} < K$

- إذا كان $Q_{r,i} > K$ تتطور المجموعة تلقائيا في المنحنى غير المباشر .

- إذا كان $Q_{r,i} = K$ تكون المجموعة في توازن كيميائي (ليس هناك تطور)

التطور التلقائي لمجموعة كيميائية أنشطة وتمارين

تمرين تطبيقي 1

لدينا محلول مائي حجمه V يحتوي على ثنائي اليود $I_2(aq)$ وأيونات اليودور $I^-(aq)$ وأيونات ثيوكبريتات



يمكن أن تكون هذه المجموعة مقرا لتفاعل كيميائي معادلته هي :



التراكيز البدئية للأنواع الكيميائية الموجودة في هذه المجموعة :

$$[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,30 \text{ mol / } \ell \quad [I_2]_0 = 0,20 \text{ mol / } \ell$$

$$[S_4O_6^{2-}]_0 = 0,020 \text{ mol / } \ell \quad [I^-]_0 = 0,50 \text{ mol / } \ell$$

1 - أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بالمعادلة التفاعل الكيميائي .

2 - أحسب قيمته

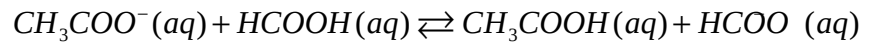
2 - 1 في الحالة البدئية

2 - 2 عند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15 \text{ mol / } \ell$

تمرين تطبيقي 2: تحديد منحى تطور مجموعة

تتفاعل المزدوجتان $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ و $HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$ في الماء

حسب المعادلة الكيميائية التالية :



$$K_{A1}(HCOOH / HCOO^-) = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{A2}(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذا المعادلة الكيميائية عند $25^\circ C$ هي $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$

نمزج في ثلاث كؤوس A و B و C محلول حمض الإيثانويك ومحلول إيثانوات الصوديوم ومحلول حمض الميثانويك ومحلول ميثانوات الصوديوم لها التركيز نفسه $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol / } \ell$ وذلك حسب الحجم المبينة في الجدول التالي :

C	B	A	الكأس	
1,0	5,0	10,0	$V_1(m\ell)$	محلول حمض الميثانويك
1,0	10,0	10,0	$V_2(m\ell)$	محلول ميثانوات الصوديوم
10,0	20,0	10,0	$V_3(m\ell)$	محلول حمض الإيثانويك
1,0	1,0	10,0	$V_4(m\ell)$	محلول لإيثانوات الصوديوم
3,8	3,7	4,2	pH الخليط عند التوازن	
			$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	
			$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$	

			$Q_{r,i}$	
			$\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$	
			$\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$	
			$Q_{r,eq}$	

استثمار :

1 - أحسب في الحالة البدئية قيمتي النسبتين $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$ و $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ واستنتج قيم $Q_{r,i}$.

نعتبر أن حجم الخليط بالنسبة لكل مجموعة هو : $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

2 - عبر ، عند التوازن ، عن النسبتين $\frac{[HCOO^-]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$ و $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$

بدلالة $[H_3O^+]$ و K_A . أحسب هاتين النسبتين

3 - استنتج قيمة خارج التفاعل في الحالة النهائية .

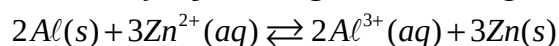
4 - ماذا يمكن أن نستنتج من مقارنة قيمة $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K بخصوص تطور المجموعة ؟

تمرين 3

نعتبر مجموعة كيميائية تتكون من الزنك Zn والألومينيوم Al ، وأيونات الزنك Zn^{2+} بتركيز

$C = 0,15 \text{ mol} / \ell$ وأيونات الألومينيوم Al^{3+} بتركيز $C' = 2.10^{-3} \text{ mol} / \ell$.

يمكن أن يحدث تفاعل أكسدة واختزال معادلته :



ثابتة التوازن لهذا التفاعل $K = 4.10^{93}$.

1 - أعط تعبير خارج التفاعل الموافق للمعادلة .

2 - كيف ستتطور المجموعة تلقائياً ؟ علل جوابك

3 - نفس السؤال في حالة $C = 2.10^{-8} \text{ mol} / \ell$ و $C' = 1,0 \text{ mol} / \ell$

تمرين 4

لتكن المجموعة الكيميائية التالية ، المحصلة بمزج :

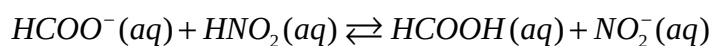
- $V_1 = 15,0 \text{ ml}$ من محلول يحتوي على أيونات الفورميات $HCOO^-(aq)$ تركيزه $C_1 = 0,15 \text{ mol} / \ell$

- $V_2 = 15,0 \text{ ml}$ من محلول حمض النتروز HNO_2 تركيزه $C_2 = 0,20 \text{ mol} / \ell$

- $V_3 = 10,0 \text{ ml}$ من محلول حمض الفورميك $HCOOH$ تركيزه $C_3 = 0,10 \text{ mol} / \ell$

- $V_4 = 10,0 \text{ ml}$ من محلول يحتوي على أيونات النتريت NO_2^- تركيزها $C_4 = 0,10 \text{ mol} / \ell$

نعتبر معادلة التفاعل حمض - قاعدة التالية :



1 - حدد التراكيز البدئية للأنواع المتواجدة في الخليط قبل بداية التطور .

2 - أعط تعبير الحرفي لخارج التفاعل . أحسب قيمته :

2 - 1 في الحالة البدئية

2 - 2 أثناء التطور عندما يصبح $[HCOO^-] = 0,020 \text{ mol} / \ell$

2 - 3 في أي منحى تتطور المجموعة ؟

تمرين 5

يستعمل حمض الكلوريدريك في المسابيح لضبط ال pH ، أما تحت كلوريت الصوديوم فهو يستعمل كمظهر .

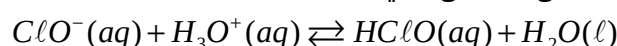
تتم باستمرار مراقبة pH ماء المسبح بواسطة مجس ويتم ضبطه أوتوماتيكيا بضخ المنتج المصحح ، بحيث يبقى pH في مستواه العادي (7,6 – 7,2) .

1 - خلال مراقبة ال pH قاس المجس القيمة $pH = 8,5$ ، تؤدي هذه القيمة إلى التهاب العين .

عين في هذه الحالة النوع المهيمن بالنسبة للمزدوجة $HClO / ClO^-$.

2 - أحسب الخارج $\frac{[ClO^-]_i}{[HClO]_i}$ لحظة هذه المراقبة .

3 - لإرجاع pH إلى قيمته العادية تم ضخ $0,10 \text{ mol}$ من حمض الكلوريدريك في ماء المسبح . معادلة التفاعل الحاصل هي :



أحسب ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل .

4 - الحالة البدئية للمجموعة هي كالتالي :

- حجم ماء المسبح $V = 1,0 \cdot 10^5 \text{ l}$ ،

- يحتوي ماء المسبح على $0,10 \text{ mol}$ من أيونات الأوكسونيوم H_3O^+

- الخارج $\frac{[ClO^-]_i}{[HClO]_i}$ هو الذي تم حسابه في السؤال 2 -

4 - 1 أحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية

4 - 2 حدد منحى تطور المجموعة بتطبيق معيار التطور التلقائي .

4 - 3 بين أن pH ماء المسبح يتناقص .

التحولات التلقائية في الأعمدة

I - الانتقال التلقائي للإلكترونات

1 - الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية مختلطة .

- الدراسة التجريبية :

نمزج في كأس :

1 - $V = 20\text{ml}$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II تركيزه المولي $C = 1,0\text{mol} / \ell$

2 - $V' = 20\text{ml}$ من محلول مائي لكبريتات الزنك II تركيزه المولي $C' = 1,0\text{mol} / \ell$

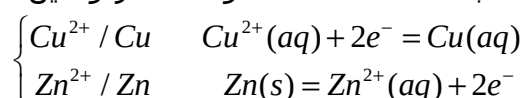
نغمز في الخليط صفيحة من النحاس وأخرى من الزنك

1 - ماذا نلاحظ ؟

توضع فلز النحاس على صفيحة الزنك واختفاء تدريجي للون الأزرق للمحلول .

2 - هل ما يلاحظ يتوافق مع منحنى التطور التلقائي المتوقع ؟

نكتب أنصاف المعادلة الموافقة للمزدوجتين الأكسدة واختزال ،



المعادلة الحصيلة لهذا التفاعل : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

بحيث أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل : $K = 4.10^{36}$

تعبير خارج التفاعل عند بداية التفاعل : $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{n_i(Zn^{2+})}{n_i(Cu^{2+})} = \frac{C'V'}{CV} = 1$ وبالتالي فإن

$$Q_{r,i} < K$$

توضع النحاس وتكون أيونات الزنك وهذا ما تؤكدته التجربة .

3 - أين يحدث انتقال الإلكترونات خلال هذا التفاعل للأكسدة - اختزال ؟

يحدث هذا الانتقال في نفس الخليط الموجود في الكأس أي أن هناك تماس بين الأنواع الكيميائية مما

يجعل انتقال الإلكترونات ممكنا .

2 - الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية منفصلة .

هل يمكن إنجاز انتقال الإلكترونات بين مؤكسد ومختزل دون أن يكونا في تماس مباشرة ؟

النشاط التجريبي 2 : تفاعل أكسدة - اختزال بين أنواع كيميائية منفصلة .

نغمز صفيحة من النحاس في كأس يحتوي على $V = 20\text{ml}$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II

تركيزه المولي $C = 1,0\text{mol} / \ell$.

في كأس ثاني يحتوي على $V' = 20\text{ml}$ محلول

مائي لكبريتات الزنك II تركيزه $C' = 1,0\text{mol} / \ell$ ،

نغمز صفيحة من الزنك .

نصل المحلولين بشريط من ورق الترشيح مبلل

بمحلول كلورور البوتاسيوم $K^+(\text{aq}) + Cl^-(\text{aq})$

نصل الصفيحتين الفلزييتين بجزء دائرة تحتوي على

مليثمبومتر وموصل أومي مقاومته $R = 10\Omega$

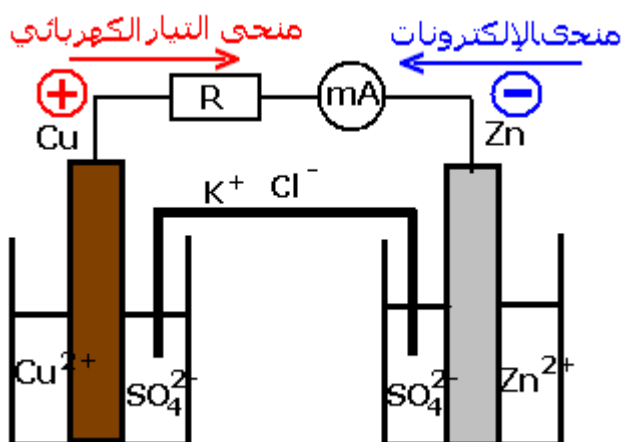
وقاطع التيار . أنظر الشكل ، ثم نغلق قاطع التيار .

استثمار :

1 - حدد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن

مرور التيار الكهربائي في هذه الدارة ؟

حملات الشحنة المسؤولة عن مرور التيار في هذه الدارة هي :



— الإلكترونات في الصفيحتين وفي أسلاك الربط والموصل الأومي والمليئيمتر .
— الأيونات المتوحدة في المحلولين .

2 — حدد منحى التيار الكهربائي المشار من طرف المليئيمتر .
التيار الكهربائي يمر من خارج المحلولين من صفيحة النحاس نحو صفيحة الحديد .
3 — استنتج منحى انتقال مختلف حملة الشحنة الكهربائية .
تنتقل الإلكترونات خارج المحلولين في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي أي من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس . وتنتقل الأيونات في المحلولين كالآتي :
تنتقل الأيونات Cu^{2+}, Zn^{2+}, K^+ في منحى التيار الكهربائي .
تنتقل الأيونات Cl^-, SO_4^{2-} في المنحى المعاكس لمنحى التيار .

4 — ماذا يحدث على مستوى التماس فلز — محلول في الصفيحتين ؟
على مستوى التماس بين الف
على الشكل التالي :

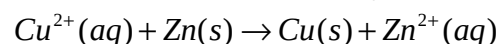
— على مستوى صفيحة الزنك ، تحرر

حسب نصف المعادلة التالية : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

— على مستوى صفيحة النحاس تستهلك الإلكترونات نتيجة اختزال أيون النحاس

المعادلة التالية : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$

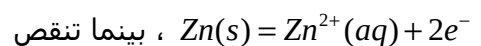
5 — قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في النشاط الأول .
نفس التطور السابق أي نحصل على المعادلة التالية :



يلاحظ أنه حدث فعلا انتقال الإلكترونات من فلز الزنك إلى أيونات النحاس II وهما في غير تماس مباشر ، والسلك الرابط بين الفليزين هو الذي سمح بانتقال الإلكترونات .

6 — ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

دور القنطرة الأيونية هو فصل المتفاعلين مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الكهربائي للمحلول ومرور التيار الكهربائي .
تفسير : عند مرور التيار الكهربائي تزداد الأيونات Zn^{2+} في المحلول (1) حسب نصف المعادلة التالية :



أيونات Cu^{2+} في المحلول (2) لكي يكون هناك توازن على مستوى الشحن تهاجر الأيونات SO_4^{2-} من المحلول (2) نحو

المحلول (1)

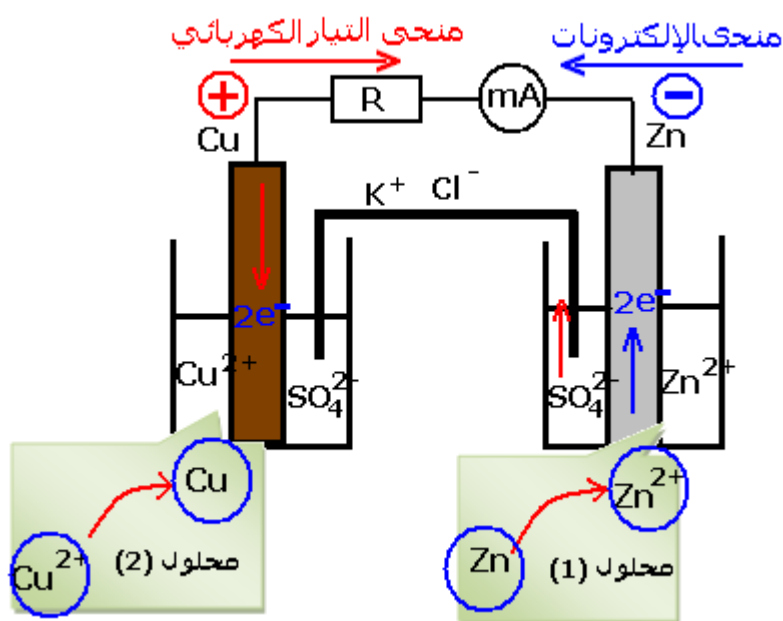
3 — خلاصة :

يمكن أن يحدث انتقال تلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل منفصلة (عند ربط الفليزين بموصل كهربائي ووصل المحلولين فيما بينهما بقنطرة أيونية)

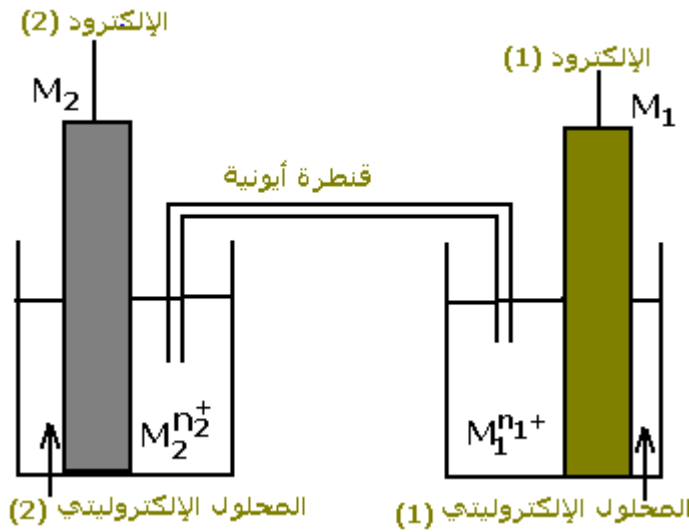
II — تكوين واشتغال عمود

1 — تكوين عمود

يتكون عمود ، عمودا ، من :



– صفيحتين فليزيتين M_1 و M_2 الأولى مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق $M_1^{n_1+}$ ،
والثانية مغمورة في محلول يحتوي على
الكاتيون الموافق $M_2^{n_2+}$.



– قنطرة أيونية ، تصل المحلولين فيما بينهما .
نسمي M_2 و M_1 الإلكترودان اللذان يكونان
قطبي العمود . وسمي المحلولان المحتويان
على الكاتيونات $M_2^{n_2+}$ و $M_1^{n_1+}$ بالمحلولين
الإلكتروليتين .

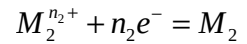
يسمى العمود زنك – نحاس بعمود دانييل
نسبة إلى مخترعه . John Daniell

2 – اشتغال العمود

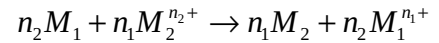
المزدوجتان المتدخلتان خلال اشتغال العمود
هما : $M_2^{n_2+} / M_2$ و $M_1^{n_1+} / M_1$ حيث M_1 و
 M_2 يلعبان دور المختزل .

– M_1 المكون للقطب السالب يتأكسد إلى أيونات $M_1^{n_1+}$ حسب نصف المعادلة : $M_1 = M_1^{n_1+} + n_1e^-$
هذه الأكسدة هي التي تمنح الإلكترونات إلى الدارة الخارجية .

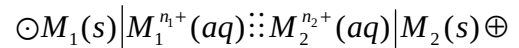
– الكاتيون $M_2^{n_2+}$ الموجودة في المحلول الذي غمر فيه الفلز المكون للقطب الموجب M_2 ، يختزل
حسب نصف المعادلة التالية :



حيث ترد الإلكترونات اللازمة لهذا الاختزال من
الدارة الخارجية أي أنه خلال اشتغال العمود
يحدث تفاعل أكسدة واختزال نمذج معادلته
الكيميائية على الشكل التالي :



يمثل هذا العمود بالتبينة اصطلاحية التالية :



**يسمى الإلكترود السالب الذي تحدث على
مستواه أكسدة الفلز M_1 ، الأنود .**

**يسمى الإلكترود الموجب الذي تحدث على
مستواه اختزال الكاتيون $M_2^{n_2+}$ ، الكاثود**

تسمى المقصورة التي تحتوي على الفلز والكاتيون الموافق له بنصف العمود .

3 – مميزات عمود

يتميز العمود مثل كل مولد بالمميزات التالية :

– ثنائي قطب ، أي يتوفر على قطب موجب (P) وقطب سالب (N)

– قوة كهربائية E ويعبر عنها بالفولط

– مقاومة داخلية r

يطبق قانون أوم بين مربطي العمود $U_{PN} = E - rI$

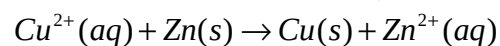
* نحدد قطبية العمود وشدة التيار الكهربائي بواسطة أمبيرمتر (النشاط التجريبي الثاني يمكن من
قياس شدة التيار الكهربائي المار في العمود I)

* نحدد قطبية العمود والقوة الكهربائية بواسطة فولطمتر :

نقيس التوتر بين مربطي العمود عندما لا يمر فيه أي تيار كهربائي ، $U = E - rI$ ، بما أن $I = 0$ فإن $U = E$ وحسب إشارة التوتر المقاس يمكن من تحديد قطبية العمود .
* يمكن كذلك تحديد القوة الكهرومحركة E والمقاومة الداخلية للعمود من خلال مميزته (أنظر السنة جدد علوم مشترك)

III - التطور التلقائي لمجموعة مكونة للعمود .

لقد تم التوصل في النشاط التجريبي (2) أن معادلة اشتغال العمود تكتب على الشكل التالي :



قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي : $K = 4,0.10^{36}$

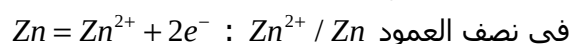
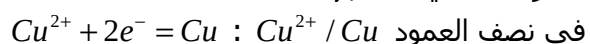
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]_i}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]_i} = \frac{C'}{C} = 1$$

نحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية :

$$Q_{r,i} < K$$

الكهربائية ويتطور هذا التفاعل إلى أن يصل إلى حالة التوازن حيث $Q_{r,i} = K$.

يمكن منحنى التطور المتوقع من معرفة منحنى التفاعلين الممكنين على مستوى الإلكترودين بالنسبة للدارسة التي قمنا بها :



أي تنتقل الإلكترونات خارج العمود من إلكترود الزنك نحو إلكترود النحاس . ومنه نستنتج أن منحنى التيار التيار داخل وخارج العمود .

خلاصة :

يكون العمود أثناء الاشتغال ، مجموعة في غير حالة التوازن . (التقدم x يزداد ، وخارج التفاعل Q_r يزداد كذلك و $I \neq 0$)

تتطور المجموعة حسب معيار التطور التلقائي

عند التوازن يكون العمود مستهلكا أي ليس بإمكانه إنتاج أو توليد التيار الكهربائي ($x = x_{eq}$ و

$$Q_{r,eq} = K \text{ أي أن } I = 0$$

تمرين تطبيقي :

ننجز العمود الممثل جانبه :

محلول كلورور الفضة حجمه $V = 50,0\text{ml}$ وتركيزه المولي

$C = 0,20\text{mol} / \ell$ ؛ محلول كلورور الحديد II حجمه

$V' = 50,0\text{ml}$ وتركيزه المولي $C' = 0,10\text{mol} / \ell$.

القنطرة الأيونية الملحية من محلول مائي لنترات

البوتاسيوم $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ، يشير الفولطمتر إلى

توتر سالب .

1 - أعط التبيانة الاصطلاحية لهذا العمود .

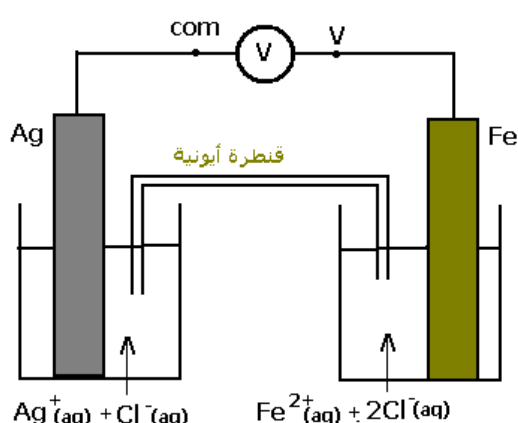
2 - أكتب معادلتى التفاعلين الذين يحدثان على مستوى

الإلكترودين .

3 - حدد منحنى انتقال مختلف حملة الشحن الكهربائية

4 - ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

5



IV _ الدراسة الكمية لعمود .

1 _ كمية الكهرباء القصوى الممكن تمريرها من طرف عمود .

تعريف :

تساوي كمية الكهرباء القصوى $Q_{\max}$ ، المتدخلة خلال اشتغال مولد كهركيميائي ، القيمة المطلقة للشحنة الكلية للإلكترونات المنتقلة .

$$Q_{\max} = n(e^-) \cdot N_A \cdot |-e| = n(e^-) \cdot F$$

نعرف القيمة المطلقة لشحنة مول واحد من الإلكترونات بالفرادي ونرمز له ب F أي أن $1F = N_A \cdot |-e|$

$$F = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1.6 \cdot 10^{-19} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

(تذكير : نعلم أنه خلال المدة الزمنية Δt يمر من المقطع S لموصل كهربائي يمر فيه تيار كهربائي مستمر ، N إلكترون . شحنة كل إلكترون هي $-e$. مجموع الشحن التي تجتاز المقطع S هي :

$$N \cdot (-e) \text{ ، نعرف كمية الكهرباء القصوى التي تجتاز المقطع S خلال المدة الزمنية القصوى } \Delta t_{\max}$$

$$Q_{\max} = |N \cdot (-e)| = N \cdot e \text{ : بالعلاقة التالية :}$$

إذا انتقلت $n(e^-)$ مول إلكترون خلال $\Delta t_{\max}$ فإن كمية الكهرباء في هذه الحالة ستكون :

$$Q_{\max} = n(e^-) \cdot N_A \cdot |-e| = n(e^-) \cdot F \text{ : وبالتالي فستكون العلاقة هي : } n(e^-) = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = n(e^-) \cdot N_A$$

وحسب تعريف شدة التيار الكهربائي الذي ينتجه العمود خلال المدة الزمنية $\Delta t_{\max}$ ، $Q_{\max} = I \cdot \Delta t_{\max}$ ،

تسمى $Q_{\max}$ كذلك **سعة العمود**

2 _ حالة تفريغ جزئي .

العمود خزان للطاقة الكهربائية يمكن أن تستهلك هذه الطاقة دفعة واحدة أو في أغلب الحالات تستهلك جزئيا عندما يمرر العمود شحنة كهربائية عبر الدارة خلال مدة زمنية Δt ، دون أن يصل إلى حالة التوازن أي أن التفاعل يحدث بتقدم $x < x_f$ ونعبر في هذه الحالة عن كمية الكهرباء الممررة خلال المدة Δt

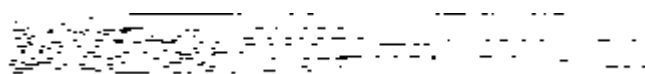
$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot F \text{ : بالعلاقة :}$$

3 _ كميات المادة المتدخلة .

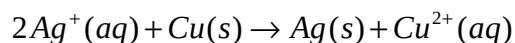
هل يمكن ربط كميات المادة للأنواع المتدخلة في العمود وكمية الكهرباء التي يمررها ؟

تمرين تطبيقي :

لدينا العمود ذو التبيانة الاصطلاحية التالية :



بحيث تتطور المجموعة في المنحى المباشر للمعادلة :



يولد العمود خلال المدة $\Delta t = 1,5 \text{ min}$ ، تيارا شدته $I = 86,0 \text{ mA}$

1 _ أحسب كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة .

2 _ أحسب تغير كمية أيونات النحاس II وتغير كمية مادة أيونات الفضة خلال المدة نفسها .

3 _ استنتج تغير كتلة الفضة التي ستظهر على إلكترود الفضة .

التحول القسري لمجموعة كيميائية خاص بالعلوم الرياضية والعلوم الفيزيائية

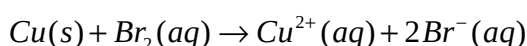
I - التحولات القسرية

1 - التحولات التلقائية (تذكير)

يحدث التحول التلقائي لمجموعة كيميائية عندما تتطور المجموعة الكيميائية تلقائيا دون إعطائها أي طاقة من المحيط الخارجي . أي تكون المجموعة في غير حالة التوازن وتتطور تلقائيا من الحالة البدئية نحو حالة التوازن ونعبر عنه بالعلاقة $Q_r = K$.

مثال تطبيقي :

نعتبر تفاعل بين محلول ثنائي البروم $Br_2(aq)$ وفلز النحاس $Cu(s)$ حيث ينتج عنه أيونات النحاس II و أيونات البروم $Br^-(aq)$ حسب المعادلة التالية :



ثابتة التوازن لهذا التفاعل : $K = 1,25.10^{25}$

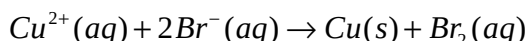
1 - أحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية . ماذا تستنتج ؟

$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_i \cdot [Br^-]_i^2}{[Br_2]_i} = 0$$

خارج التفاعل عند الحالة البدئية هو :

أي أن $Q_{r,i} < K$ وبالتالي فالمجموعة ستتطور في المنحى المباشر ، منحى تكون $Br^-(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$.

2 - في حالة ما اعتبرنا محلولاً مائياً لبرومور النحاس II فهو يحتوي على أيونات النحاس II $Cu^{2+}(aq)$ و أيونات البرومور $Br^-(aq)$ ، تكون معادلة التفاعل المتوقعة :



أحسب ثابتة التوازن K' في هذه الحالة . ماذا تستنتج ؟

ثابتة التوازن هي $K' = \frac{1}{K} = 8,3.10^{-26} \approx 0$ أي أن ثابتة التوازن صغيرة جدا وتساوي تقريبا الصفر أي أن

المجموعة توجد في حالة توازن . وبالتالي فإنها لا تتطور تلقائيا .

2 - التحولات القسرية .

كيف يمكن أن نجبر أو نفسر مجموعة كيميائية على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي ؟

أ - الدراسة التجريبية : التحليل الكهربائي .

ننجز التركيب التجريب الممثل جانبه والمتكون من أنبوب على شكل U يحتوي على محلولاً مكوناً من $10ml$ من محلول ثنائي البروم $Br_2(aq)$ تركيزه $10mmol / \ell$ و $20ml$ من محلول برومور البوتاسيوم تركيزه $1,0mol / \ell$ و $20ml$ من محلول كبريتات النحاس تركيزه $1,0mol / \ell$. نغمر في فرعي الأنبوب إلكترودان ، الأول من الغرافيت والثاني من النحاس (خراطة النحاس) . نصل الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر $1,5V$ مركب على التوالي مع أمبير متر بحيث يكون القطب السالب للمولد مرتبطاً بالإلكترود النحاس والمربط com مرتبط بالإلكترود الغرافيت .

1 - عين منحى التيار الكهربائي الذي يفرضه المولد .

يفرض المولد تياراً يمر عبر الأمبير متر من إلكترود النحاس نحو إلكترود الغرافيت .

2 - استنتج منحى حملة الشحنات الكهربائية

الإلكترونات : تتحرك في أسلاك الربط وفي الإلكترودين وفق المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي أي من إلكترود الغرافيت نحو إلكترود النحاس

الأيونات : تتحرك في المحلول بحيث تتوجه الكاتيونات ($K^+(aq), Cu^{2+}(aq)$) نحو الكاتود المرتبط بالقطب السالب للمولد ، وتتوجه الأنيونات ($SO_4^{2-}(aq), Br^-(aq)$) نحو الأنود المرتبط بالقطب الموجب للمولد .

3 - كيف تتطور المجموعة عند

مرور تيار كهربائي المفروض من

طرف المولد ؟

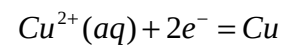
نلاحظ توضع النحاس واختفاء اللون

الأزرق على إلكترود الغرافيت

الكاتود ، نفسر ذلك بحدوث

اختزال الكاتيونات $Cu^{2+}(aq)$

وذلك باكتساب إلكترونات :



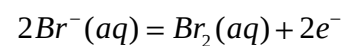
بجوار إلكترود النحاس الأنود

نلاحظ اصفرار المحلول حيث

تأكسدت الأنيونات $Br^-(aq)$ وذلك

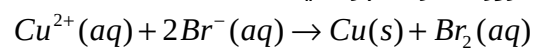
بمنحها الإلكترونات إلى إلكترود

الغرافيت حسب المعادلة التالية :



وبالتالي فإن التفاعل المحدث عند

مرور التيار الكهربائي :



أي أن المولد للتوتر المستمر أجبر أو قسّر المجموعة على التطور في المنحى المع

لمنحى تطورها التلقائي . يسمى هذا التحول القسري بالتحليل الكهربائي .

II - الدراسة الكمية للتحليل الكهربائي :

أثناء التحليل الكهربائي تنتقل خلال المدة Δt كمية الكهرباء Q من إلكترود إلى أخرى بواسطة المولد

الكهربائي .

إذا كانت شدة التيار الكهربائي المارة في المحلل I ثابتة خلال Δt فإن $Q = I \cdot \Delta t$.

نعلم أن كمية الكهرباء مرتبطة بكمية مادة الإلكترونات المنتقلة من إلكترود إلى أخرى عبر المولد

بالعلاقة التالية : $Q = n(e^-) \cdot F$ أي أن $n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$.

4 - في النشاط التجريبي السابق أوجد تعبير كتلة النحاس المتكونة خلال التحليل الكهربائي خلال

المدة Δt ، نعتبر أنه خلال المدة الزمنية Δt يمر في الدارة تيار شدته I ثابتة .

ننشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

التفاعل الكيميائي		$Cu^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) \rightarrow Cu(s) + Br_2(aq)$				
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة				
البدئية	0	CV	C'V'	0	0	
Δt	x	CV - x	C'V' - x	x	x	2x

حسب جدول التقدم لدينا $n(Cu) = x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \cdot F}$

وبالتالي فإن كتلة النحاس المتكون:

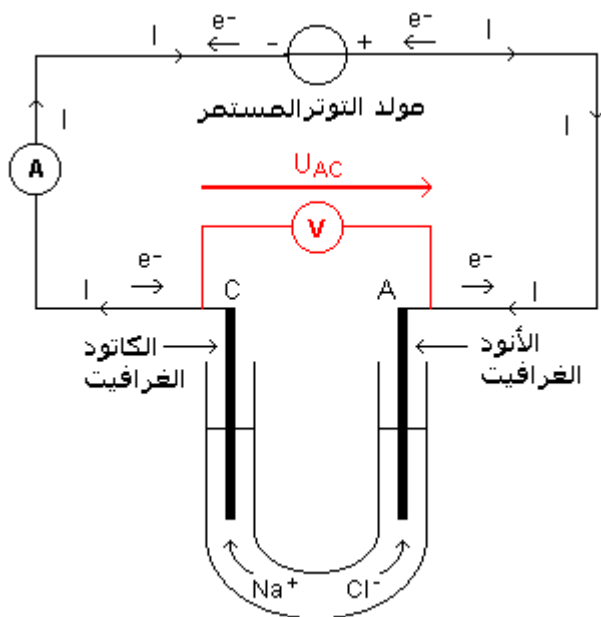
$$m(Cu) = n(Cu) \cdot M(Cu) = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} M(Cu)$$

III - التحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم

كيف نتعرف فعلا على النواتج المتكونة عند إنجاز تحليل كهربائي ؟

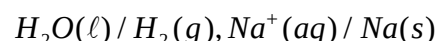
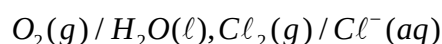
النشاط التجريبي 2

نملاً أنبوباً على شكل U بمحلول كلورور الصوديوم ،
نغمّر في كل طرف للأنبوب إلكتروداً من الغرافيت
ونصل الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر
(3,5V) ، فيحدث تطور قسري .



بعد مرور بضعة دقائق ، ندخل شريطاً من الورق مبللاً
بالأنديجو في الفرع الذي يوجد فيه الأنود ، فنلاحظ
اختفاء لون الأنديجو ، ثم نأخذ في أنبوب اختبار قليلاً
من المحلول الموجود في فرع الكاثود ونضيف إليه
قطرات من الفينول الفثالين ، فنلاحظ أن لونه يصبح
وردياً .

1 - من خلال جرد الأنواع الكيميائية المتواجدة في
المحلول واعتماداً على المزدوجات مختزل/مؤكسد
التالية حدد التفاعلات الممكنة حدوثها عند كل
إلكترود ؟



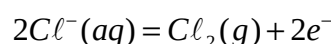
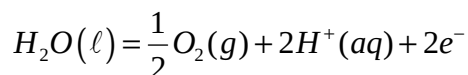
ما هي الأنواع المتواجدة في المحلول ؟

الغرافيت (لا يتفاعل) ، الماء ، أيونات الصوديوم Na^+ ، أيونات الكلورور Cl^-

نعلم أنه عند الأنود تحدث أكسدة ، الأنواع الكيميائية التي يمكن أن تلعب دور المختزل هي مختزلات

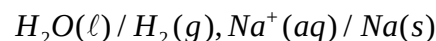
المزدوجات التالية : $O_2(g) / H_2O(l), Cl_2(g) / Cl^-(aq)$

الأكسدة يمكن حدوثها عند الأنود هما :

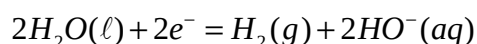
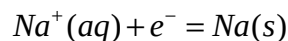


نعلم أنه عند

المزدوجات التالية :



الاختزال يمكن حدوثها عند الكاثود هما :



2 - من الروائز المنجزة ، استنتج النواتج المتكونة فعلاً خلال هذا التحليل .

من خلال الملاحظة يتبين أنه على كل إلكترودين انطلاق غاز .

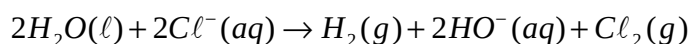
على مستوى الأنود وحسب الرائز أزرق الأنديجو أن الغاز المنطلق يفقد لون هذا الرائز أي أن الغاز هو

ثنائي الكلور Cl_2 أي أن التفاعل المحدث هو : $2Cl^-(aq) = Cl_2(g) + 2e^-$

عند الكاثود ينطلق غاز ثنائي الهيدروجين H_2 وبدل ظهور اللون الوردي لفينول الفثالين على تكون أيونات

الهيدروكسيد وبالتالي فالتفاعل المحدث هو : $2H_2O(l) + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-(aq)$

3 - أثبت المعادلة الحصيلة لهذا التحليل الكهربائي .



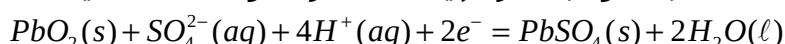
IV تطبيقات التحليل الكهربائي

- تحضير وتنقية العديد من الفلزات
- تحضير بعض المواد كماء جافيل وأيونات البرمنغنات والماء الأوكسيجيني وثنائي الكلور وثنائي الهيدروجين إلخ ...
- إعادة شحن البطاريات السيارات والهواتف المحمولة

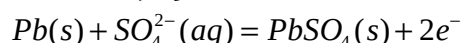
1 – المرمك الرصاصي

يتكون المرمك الرصاصي من إلكترونين من الرصاص . أحدهما مغطى بثنائي أوكسيد الرصاص . المحلول الإلكتروليتي الذي يغمر فيه هذان الإلكترودان هو خليط من حمض الكبريتيك $2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ وكبريتات الرصاص $PbSO_4(s)$ II . يمكن للمرمك أن يشتغل كمولد ، حيث يمنح الطاقة الكهربائية إلى دائرة خارجية وذلك أثناء التطور التلقائي ، نقول أن المرمك يفرغ . يمكن للمرمك أن يشتغل كمستقبل عندما نركب بين مربطيه مولدا يفرض عليه تيارا منحاه مع لمنحى تيار التفريغ ، نقول أن المرمك يشحن . معادلة التفاعل التي تحدث في مرمك رصاصي : حالة الاشتغال كمولد :

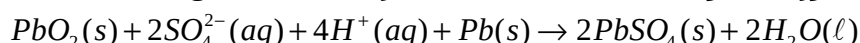
عند القطب الموجب للمرمك يحدث الاختزال ذو المعادلة التالية :



عند القطب السالب للمرمك تحدث أكسدة :

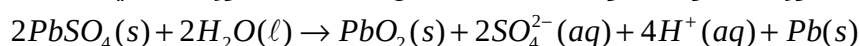


تتطور المجموعة حسب المنحى المباشر لمعادلة التفاعل :



في حالة الاشتغال كمستقبل :

في حالة تفريغ المرمك يمكن شحنه وذلك بتركيبه مع مولد للتوتر المستمر يفرض تيارا في المنحى المعاكس الملاحظ أثناء التفريغ . في هذه الحالة يكون المرمك عبارة عن محلل كهربائي يستقبل الطاقة فتتطور المجموعة نحو المنحى المعاكس لمنحى التطور التلقائي .

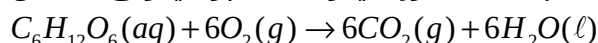


ملحوظة :

2 – التحولات التلقائية والتحولات القسرية في عالم الأحياء

– التحول التلقائي المرافق للتنفس .

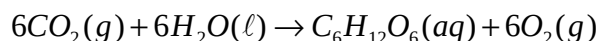
أنه سيرورة بيولوجية معقدة ، تحدث خلالها عدة تحولات تلقائية يتدخل فيها ثنائي الأوكسيجين استهلاك الغليكوز في وسط حيواني وفق التفاعل ذي المعادلة :



وهو تحول تلقائي في المنحى المباشر ، ناشر للحرارة ويساهم خاصة في الحفاظ على درجة حرارة جسم الانسان في حدود $37^\circ C$ ، وذلك بتحول الطاقة المتوفرة في الطعام إلى الطاقة اللازمة ليقوم الجسم بوظائفه بواسطة تفاعل كيميائي يحصل في كل خلية من الجسم في عالم الأحياء .

– التحول القسري المرافق للتركيب الضوئي .

يمكن التركيب الضوئي في النباتات الكلورفيلية ، من إنتاج السكريات وثنائي الأوكسيجين انطلاقا من ثنائي أوكسيد الكربون والماء المتوفرين في الغلاف الجوي . ويتم ذلك وفق تفاعل قسري بفضل الطاقة الواردة من أشعة الشمس .



التحولات التلقائية في الأعمدة والتحولات القسرية لمجموعة كيميائية التمارين

تمرين 1

نضع في كأس حجم V_1 من محلول كبريتات النحاس II ونغمر فيه صفيحة من النحاس ونضع في كأس آخر حجم V_2 من محلول نترات الرصاص ونغمر فيه صفيحة من الرصاص . نصل المحلولين بقنطرة ملحقة لنترات الأمونيوم $(NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq))$.

1 - أرسم تبيانة العمود ،

2 - نصل إلكترود الرصاص بالمربط com وإلكترود النحاس بالمربط الآخر لفولطمتر ، فيشير هذا الأخير إلى القيمة $U = +0,48V$. حدد قطبية العمود وقوته الكهرومحركة .

3 - استنتج التفاعل الذي يحدث بجوار كل إلكترود أثناء اشتغال العمود .

4 - أكتب معادلة الأكسدة - اختزال المقرونة بالتحو

معطيات : المزدوجتان المتفاعلتان : $Pb^{2+}(aq) / Pb(s)$ ، $Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$

تمرين 2

نكون عمود حديد / قصدير حيث المزدوجتان المتفاعلتان هما : $Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$ ، $Sn^{2+}(aq) / Sn(s)$ ، كل

نصف عمود يحتوي على حجم $V = 200ml$ من المحلول الأيوني تركيزه يساوي : $C = 5,0 \cdot 10^{-2} mol / \ell$

وإلكترود كتلتها $m = 10g$ نصل إلكترود الحديد بإلكترود القصدير بواسطة أمبيرمتر A وموصل أومي مقاومته R ، فيمر فيه تيار كهربائي شدته $I = 30mA$ لمدة $\Delta t = 20h$.

معطيات : الكتل المولية : $M(Fe) = 55,8g / mol$ ، $M(Sn) = 118,7g / mol$ ،

الشحنة الابتدائية : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ ،

ثابتة أفوكادرو $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

1

العمود ، علما أن الحديد يتأكسد خلال اشتغال العمود .

2 - أعط التمثيل الاصطلاحي للعمد .

3 - أحسب كمية الكهرباء Q الممنوحة خلال مدة الاشتغال Δt .

4 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحول مبينا الحالة البدئية والحالة النهائية .

5 - أحسب تغير كل من الإلكترودين عندما يكون التقدم أقصى .

تمرين 3

1 - نعتبر عمود لوكلانشي حيث يحتوي على قنطرة ملحقة لكروور الأمونيوم .

1 - 1

1 - 2 هل عمود لوكلانشي ملحي أم قلاني ؟

2

$MnO_2(s) / MnO(OH)(s)$ و $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$. غير أن الإلكتروليت عوض بمحلول قاعدي .

2 - 1 أكتب نصف المعادلة المقرونة بكل مزدوجة علما أننا نحصل على المزدوجة $MnO_2(s) / MnO(OH)(s)$

في وسط قاعدي .

2 - 2 نصل إلكترود الزنك بالمربط com للفولطمتر وإلكترود الكربون المغمور في محلول ثنائي لأوكسيد

المغنيزيوم MnO_2 بالمربط الآخر للفولطمتر ، فيشير إلى توتر موجب .

أعط التمثيل الاصطلاحي للعمود .

2 - 3 أثناء مدة اشتغال العمود تتفاعل $20g$ من فلز الزنك مع $0,97g$ من ثنائي أوكسيد المغنيز .

أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحول . أحسب التقدم الأقصى .

2 - 4 أحسب عدد الإلكترونات المتبادلة أثناء مدة الاشتغال . أحسب مدة اشتغال العمود ، علما أن العمود

يعطي تيارا شدته $I = 50mA$

3 - يعطي العمود تيارا شدته $I = 50mA$ خلال مدة $\Delta t = 1h30min$ من الاشتغال .

3 _ 1 أحسب بالكولوم وبالأمبير-ساعة كمية الكهرباء Q التي تمر في الدارة .

3 _ 2 استنتج تغير كتلة الزنك .

معطيات : الكتل المولية :

$$M(Zn) = 65,4g / mol, M(Mn) = 54,9g / mol, M(O) = 16g / mol, M(H) = 1g / mol$$

الشحنة الابتدائية : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ ، ثابتة أفوكادرو $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ الفاردي : $1F = 96500C / mol$

تمرين 4

ننجز العمود زنك/ فضة المؤلف من المزدوجتين $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$ و $Ag^+(aq) / Ag(s)$ ، حيث حجم المحلول الأيوني في كل نصف عمود هو $100ml$ والتركيزان البدئيان للأيونات $Ag^+(aq)$ و $Zn^{2+}(aq)$ متساويان :

$$[Zn^{2+}]_i = [Ag^+]_i = 0,20mol / \ell$$

كتلة الجزء المغمور من إلكترود الزنك في المحلول هي : $m_i(Zn) = 2,0g$ أثناء اشتغال العمود ، يتوضع فلز الفضة على إلكترود الفضة .

1 _ لأعط التمثيل الاصطلاحي للعمود زنك / فضة .

2

اشتغاله .

3 _ تساوي ثابتة هذا التفاعل $K = 1,0 \cdot 10^{52}$

بتطبيق معيار التطور التلقائي ، تحقق من منحى التطور الحاصل في العمود .

4 _ 4 كيف يتغير تركيز كل من الأيونات Ag^+ و Zn^{2+} أثناء اشتغال العمود ؟

4 _ 2 كيف يتم الحفاظ على الحياد الكهربائي في محلولي نصف العمود ؟

5 _ 1 أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحول .

5 _ 2 أحسب التقدم الأقصى x_{max} واستنتج المتفاعل المحد .

6 _ يمكن للعمود أن يعطي تيارا كهربائيا $I = 0,15A$ خلال مدة Δt .

6 _ 1 أوجد تعبير Δt بدلالة x_{max} والفاردي F و I .

6 _ 2 أحسب Δt واستنتج كمية الكهرباء القصوى للعمود .

التحليل الكهربائي : خاص بالعلوم الرياضية والعلوم الفيزيائية .

تمرين 5

ننجز التحليل الكهربائي لمحلول مائي لكبريتات الزنك $Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$.

عند نهاية التحليل الذي دام $35,0min$ ، حيث تم تزويده بتيار شدته $I = 0,63A$ ، تزايدت كتلة الكاثود ب

$$\Delta m = 448mg$$

1 _ أكتب معادلة الاختزال الكاثودي

2 _ أحسب تقدمه x عند نهاية التحليل .

3 _ أكتب العلاقة التي تربط بين x و Δm والكتلة المولية $M(Zn)$ للزنك .

4 _ استنتج قيمة $M(Zn)$.

تمرين 6

نركب على التوالي محللين كهربائيين الأول يحتوي على $200ml$ من محلول نترات الفضة

$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ تركيزه $C_1 = 0,1mol / \ell$ والثاني يحتوي على $150ml$ من محلول كبريتات النحاس II

$Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ تركيزه $C_2 = 0,10mol / \ell$.

الإلكترودات المستعملة لا تشارك في هذا التحليل الكهربائي .

1 _ أرسم التركيب التجريبي لإنجاز هذا التحليل الكهربائي .

2 _ أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند كاثود كل محلل .

3 _ خلال مدة التحليل والتي دامت $15min$ تزايدت كتلة كاثود المحلل الأول ب $1,2g$. أحسب شدة التيار

الكهربائي في الدارة .

- 4 _ استنتج تغير كتلة كاثود المحلل الثاني خلال مدة التحليل . هل هذا التغير عبارة عن تزايد أم تناقص الكتلة
- 5 _ حدد التركيزين النهائيين لكل من $Ag^+(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$ على التوالي في المحلل الأول والمحلل الثاني .
- معطيات : $M(Cu) = 63,5g / mol, M(Ag) = 108g / mol$

تفاعلات الأسترة والحلمأة Réaction d'estérification et d'hydrolyse

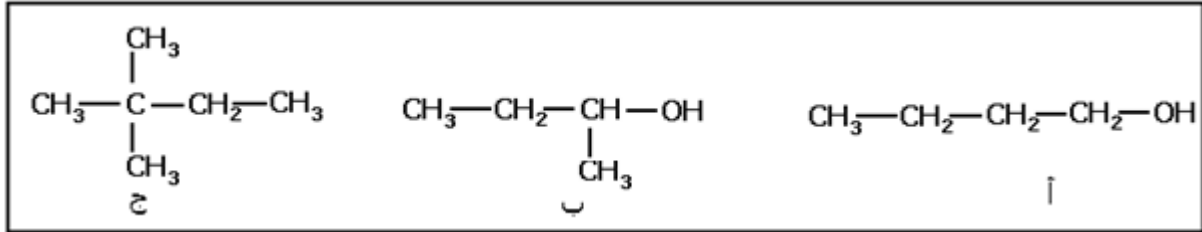
I - الكحولات والأحماض الكربوكسيلية

1 - الكحولات

- تتميز جزيئة الكحولات المجموعة المميزة $-OH$ مرتبطة بمجموعة ألكيلية .
- الصيغة العامة للكحول هي : $R-OH$ بحيث أن R - جذر ألكيلي .
- هناك ثلاثة أصناف من الكحولات :
- الكحول الأولي : $R-CH_2-OH$
- الكحول الثانوي : $R-CR'H-OH$
- الكحول الثالثي : $R-CR'R''-OH$

- تسمية الكحول : يسمى الكحول باسم الألكان الموافق له مع إضافة اللاحقة - أول (-ol) إلى نهاية الاسم مسبقة برقم يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية .

تمرين تطبيقي :



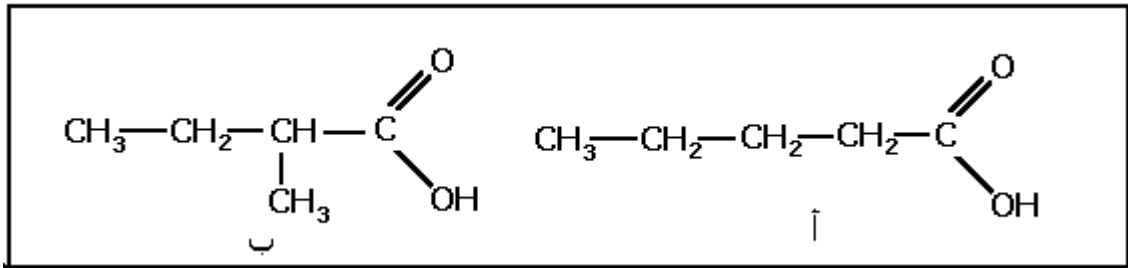
صنف الكحولات التالية واعط أسمائها :

2 - الأحماض الكربوكسيلية

- يحتوي الحمض الكربوكسيلي على المجموعة المميزة $-COOH$
- الصيغة العامة لحمض كربوكسيلي هي $R-COOH$
- تسمية الأحماض الكربوكسيلية : يتركب اسم حمض كربوكسيلي من كلمة حمض متبوعة باسم الألكان الذي له نفس الهيكل الكربوني مع إضافة اللاحقة ويك (oïque) إلى نهاية الاسم .

تمرين تطبيقي 2

أعط أسماء الأحماض الكربوكسيلية التالية :

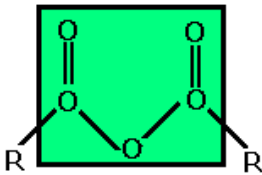


II - أندريدات الحمض - الإسترات .

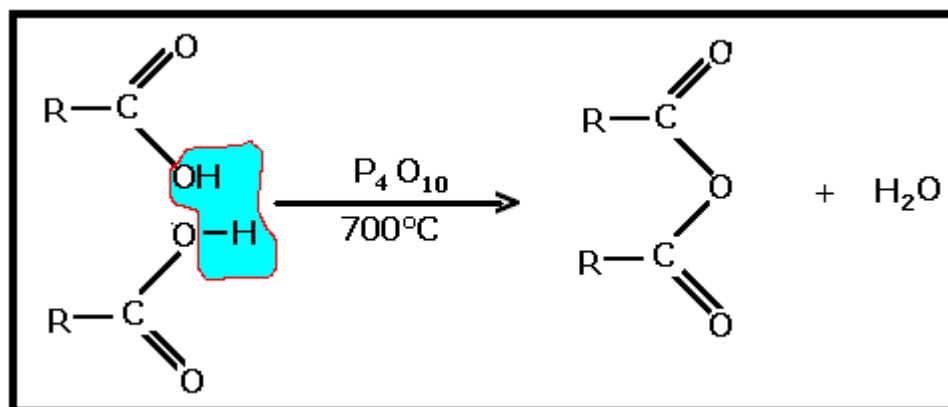
1 - أندريد الحمض

- تحتوي جزيئة أندريد الحمض على المجموعة المميزة : $-CO-O-CO-$
- الصيغة العامة لأندريد الحمض هي : $R-CO-O-CO-R$
- كيفية الحصول على أندريد الحمض :

تسخين الحمض الكربوكسيلي ، عند درجة الحرارة 700°C وبوجود مزيل قوي للماء (أوكسيد الفوسفور) نحصل على أندريد الحمض ، ويتم هذا التفاعل



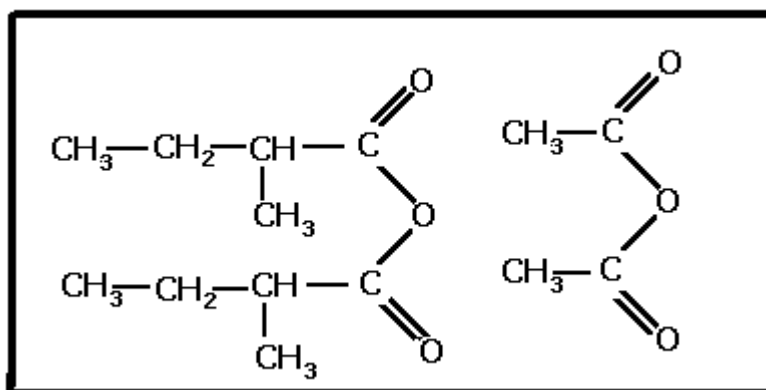
بحذف جزيئة الماء بين جزيئتين للحمض الكربوكسيلي .
معادلة التفاعل تكتب بصفة عامة على الشكل التالي :



تسمية أندريدات الحمض :
يسمى أندريد الحمض باسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، مع تعويض كلمة حمض بكلمة أندريد .

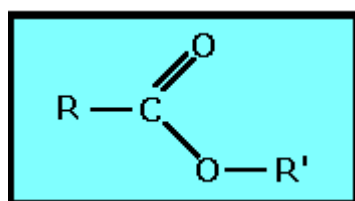
تمرين تطبيقي :

أعط أسماء اندريدات الحمض التالية :



2 - الإسترات

تضم جزيئة الإستر المجموعة المميزة :

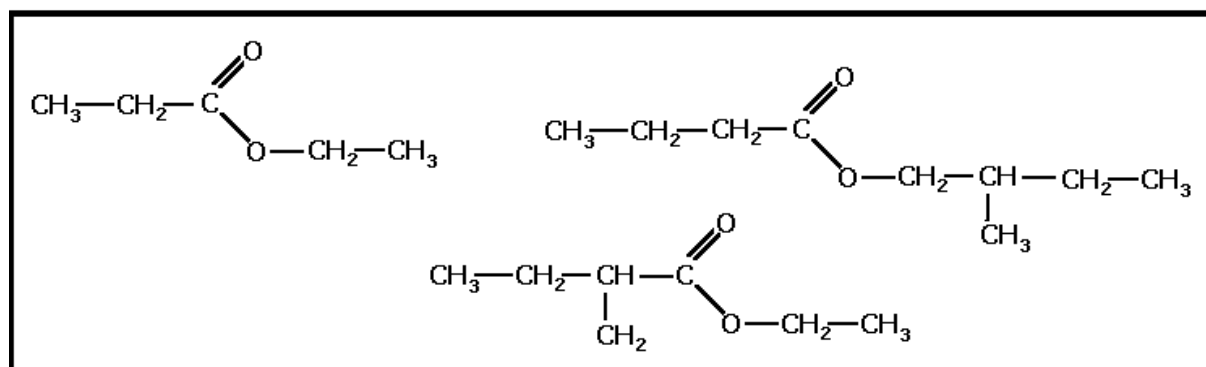


الصيغة العامة للإستر هي :

حيث R مجموعة ألكيلية أو ذرة هيدروجين ويمثل R' قطعا مجموعة ألكيلية .
تسمية الاسترات :

يتركب اسم الاستر من جزئين :
الجزء الأول يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي بتعويض اللاحقة "يك" باللاحقة "وات"
الجزء الثاني يوافق المجموعة الألكيلية المرتبطة بذرة الأوكسيجين .

تمرين تطبيقي :



3 _ تصنيع الاسترات

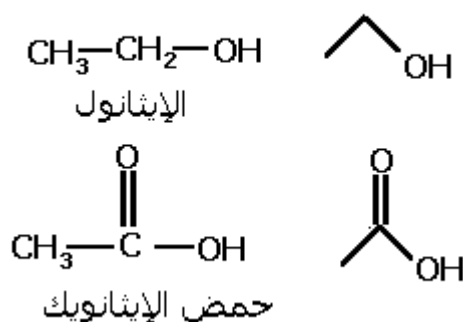
للإسترات دور كبير في تكوين العطور ، لأنها مركبات ذات رائحة معطرة وقابلة نسبيا للتطاير
دراسة تجريبية : تصنيع إيثانوات الإثيل .

نصب في دورق 50ml من حمض الإيثانويك و 5ml من الإيثانول ونضيف إليه بعض قطرات من حمض الكبريتيك بحذر .

نسد الدورق بمبرد هوائي ، ونضعه في حمام مريم درجة حرارته 80°C لمدة عشر دقائق تقريبا .

نصب محتوى الدورق في كأس مخروطية ، تحتوي على ماء مالح ، فنشم رائحة لم تكن موجودة لحظة مزج المتفاعلين ، ويظهر ناتج غير قابل للذوبان في الماء .

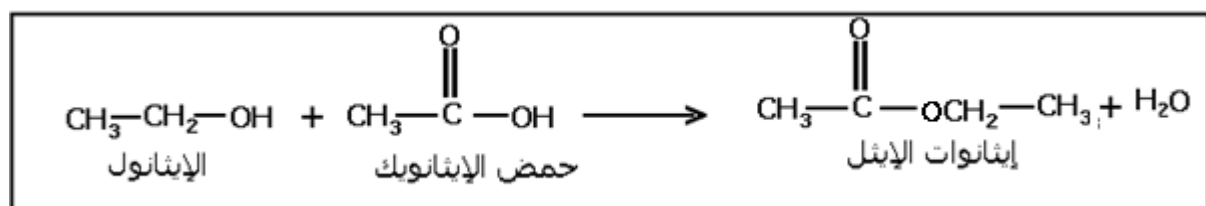
1 _ أكتب الصيغ نصف المنشورة وأعط الكتابة الطبولوجية لكل من حمض الإيثانويك والإيثانول .



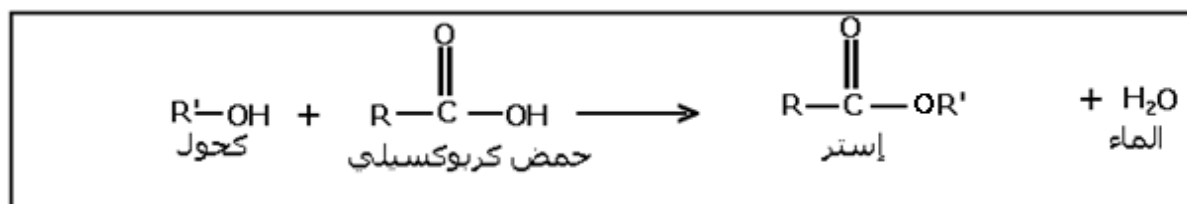
2

معادلته الكيميائية .

لقد حدث تفاعل كيميائي أدى إلى ناتج غير قابل للذوبان في الماء المالح وذو رائحة مميزة للإسترات إذن فهو إستر اسمه لإيثانوات الإيثل التفاعل يسمى بتفاعل الأسترة .
 تكتب معادلته الكيميائية :



بصفة عامة ، الأسترة هي التفاعل بين حمض كربوكسيلي وكحول ويؤدي إلى تكون إستر والماء .



4 - حلمأة إستر

نشاط التجريبي 2 : تسخين خليط مكون من إيثانوات الإيثيل والماء .

نصب في حوجلة صغيرة ، 10ml من الماء المقطر ، ونضيف إليه 10ml من إيثانوات الإيثيل وبعض قطرات حمض الكبريتيك .

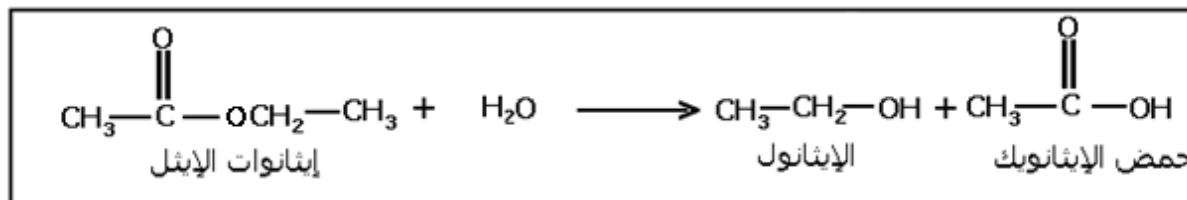
بعد تحريك الخليط نقيس pH فنجد أن pH = 7 نثبت مبردا رأسيا على فوهة الحوجلة ، ثم نضع هذه الأخيرة في مسخن الحوجلة بعد تبريد الخليط ، نلاحظ أن pH = 5 .

1 - على ماذا يدل يدل تغير ال pH الملاحظ ؟

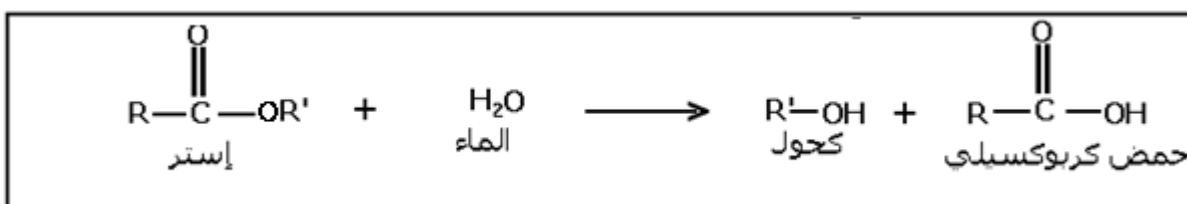
pH

2 - ما هو التفاعل الذي حدث بين الماء و الإستر ؟

هناك تفاعل بين إيثانوات الإيثيل (إستر) والماء وناتج هذا التفاعل هو حمض إيثانويك حسب المعادلة الكيميائية التالية :



يسمى هذا التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة ، تفاعل الحلمأة .
بصفة عامة يعبر عن تفاعل حلمأة إستر بالمعادلة :



III - الدراسة التجريبية لحالة توازن الأسترة والحلمأة

1 - مميزات تفاعل الأسترة

نشاط تجريبي 3 : إبراز مميزات تفاعل الأسترة

في أواخر القرن التاسع عشر قام العالم برتولو وتلميذه بيان دويان جيل بدراسة تفاعل أسترة مختلف الأحماض والكحولات .

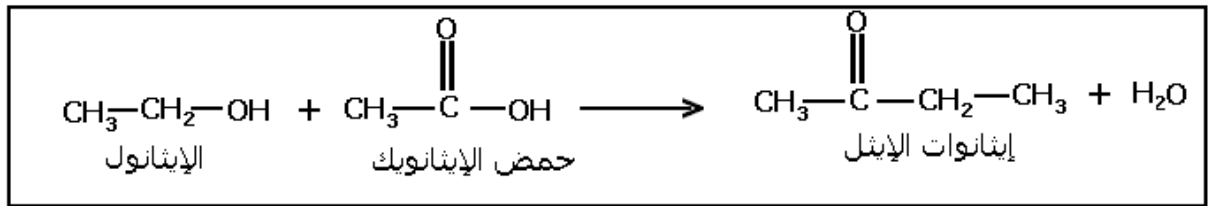
في سنة 1862 م قام برتولو بدراسة منهجية للتفاعل بين حمض الإيثانويك والإيثانول ، وأبرز من خلالها تواجد تفاعلين عكوسين يؤديان إلى توازن كيميائي .

فيما يلي نرض وصف مبدأ التجارب المنجزة من طرف برتولو وتلميذه .
 – إنجاز خليط متساوي المولات لحمض الإيثانويك والإيثانول .
 – توزيع الخليط بكميات متساوية على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) ووضعها في حمام مريم درجة حرارته 20°C ، عند اللحظة $t=0$.
 – إخراج ، عند اللحظة t ، حبابة وتبريدها ومعايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم بوجود فينول الفثالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتبقي .
 يعطي الجدول التالي النتائج التي حصل عليه برتولو وبيان دوسان جيل :

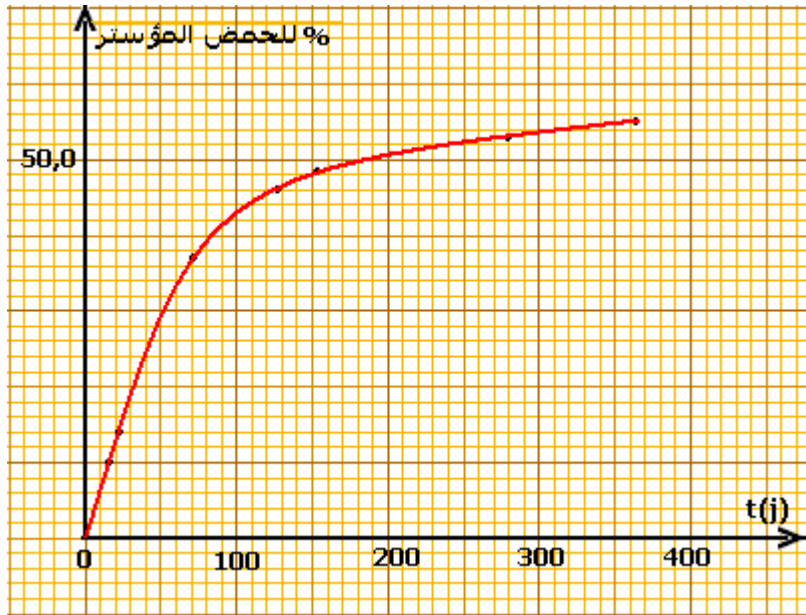
المدة : $t(\text{jours})$	15	22	70	128	154	277	386
نسبة الحمض المؤستر	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0

استثمار

أكتب معادلة تفاعل الأسترة الذي أنجزه برتولو وتلميذه .



2 – أرسم المبيان الممثل للنسبة المئوية للحمض المؤستر بدلالة الزمن .



3 – ما هي مميزات تفاعل الأسترة ؟

– الأسترة تفاعل بطيء

– تؤول النسبة المئوية للحمض

المؤستر نحو قيمة حدية أصغر من

100% أي لأن تفاعل الأسترة ،

تفاعل محدود (غير كلي) .

2 – مميزات تفاعل الحلمأة

نشاط تجريبي 4 : إبراز مميزات

تفاعل الحلمأة

لدراسة تفاعل الحلمأة اتبع

الكيميائيان نفس البروتوكول التجريبي

السابق :

– تحضير خليط يتكون من مول واحد

من بنزوات الإيثيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ و

83 مولا من الماء .

– توزيع الخليط بكميات متساوية على عدة حبابات (أنابيب محكمة السد) ووضعها في حمام

مريم درجة حرارته 20°C ، عند اللحظة $t=0$.

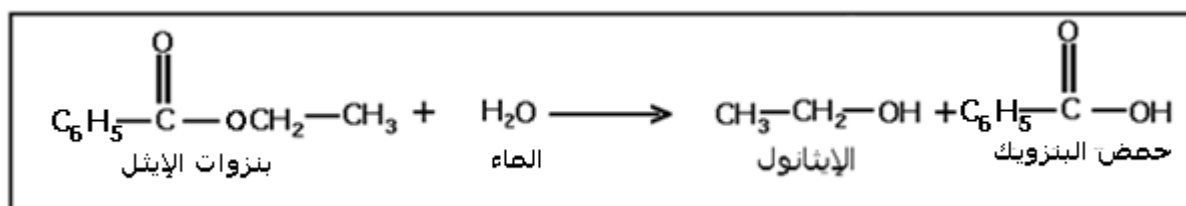
– إخراج ، عند اللحظة t ، حبابة وتبريدها ومعايرة محتواها بواسطة محلول هيدروكسيد

الصوديوم بوجود فينول الفثالين ، وذلك لتحديد كمية الحمض المتكون خلال الحلمأة

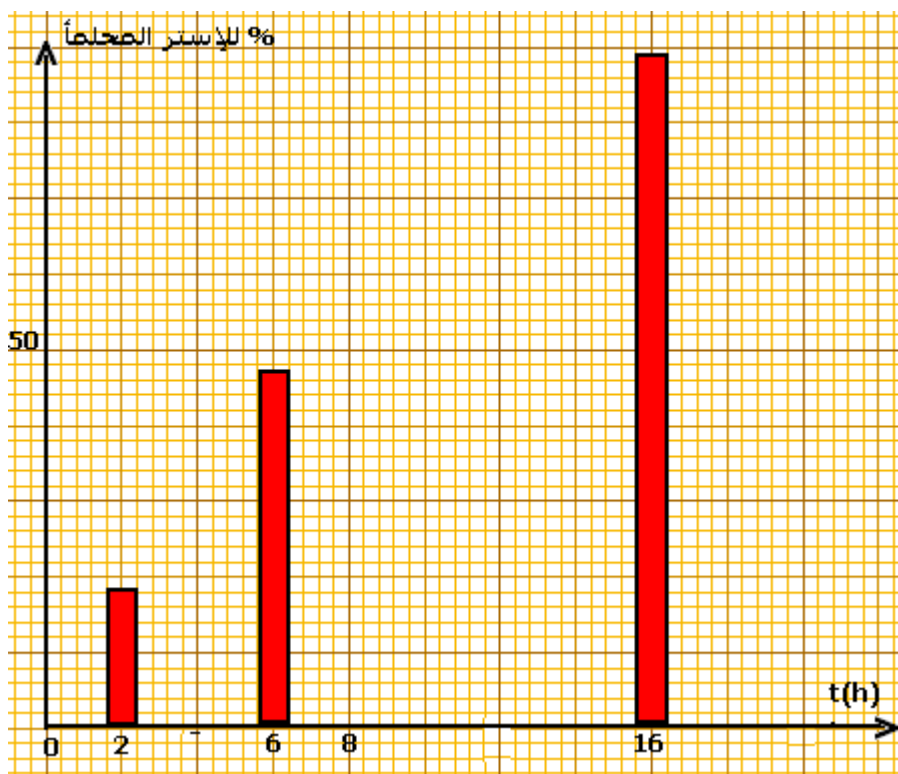
يعطي الجدول النسبة المئوية للإستر المحلماً عند 200°C بدلالة الزمن :

المدة $t(h)$	2	6	16
% للإستر المحلماً	18,2	47,0	88,8

1 - أكتب معادلة تفاعل حلمأة بنزوات الإثيل $C_6H_5COOC_2H_5$.



2 - مثل بواسطة المخطط المضلعي ، النسبة المئوية للإستر المحلماً بدلالة الزمن



يمثل المخطط المضلعي

النسبة المئوية للإستر المحلماً

عند درجة حرارة 200°C

3 - ما هي مميزات تفاعل

الحلمأة ؟

- تفاعل الحلمأة تفاعل بطيء .

4 - حدد نسبة التقدم النهائي

τ لتفاعل الحلمأة .

يحتوي الخليط في الحالة

البدئية على 1mol من بنزوات

الإيثل و 83mol من الماء ،

التقدم الأقصى للتفاعل هو :

$x_{\max} = 1\text{mol}$ لكن الإستر

المحلماً لم يتجاوز $88,8\%$ أي

أن نسبة التقدم هي :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,888}{1} = 0,888$$

أي أن تفاعل الحلمأة تفاعل غير كلي فهو محدود .

3 - التوازن أسترة - حلمأة

لنبين أن تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة يؤديان إلى توازن كيميائي :

تفاعل الأسترة : تكون سرعة التفاعل في البداية كبيرة جداً لأن تركيزي المتفاعلين كبيران

خلال التفاعل تتناقص السرعة نتيجة استهلاك المتفاعلين

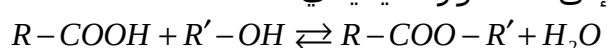
والماء المتكونين بسرعة تتزايد تدريجياً نتيجة تزايد تركيزي الماء والإستر المتكونين إلى أن

تصبح

خلاصة :

- تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة تفاعلات متزامنان يحدثان في منحنيين متعاكسين ويؤديان معاً

إلى حالة توازن كيميائي .



- عندما يصبح للأسترة والحلمأة ، السرعة نفسها ، تكون المجموعة مقرر توازن كيميائي يتميز

بالثابتة :

$$K = \frac{[\text{RCOOR}']_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{éq}} [\text{R'OH}]_{\text{éq}}}$$

ملحوظة : لا يعتبر الماء في تفاعلات الأسترة والحلماء كمذيب وهذا ما يجب الانتباه إليه خلال حساب خارج التفاعل .

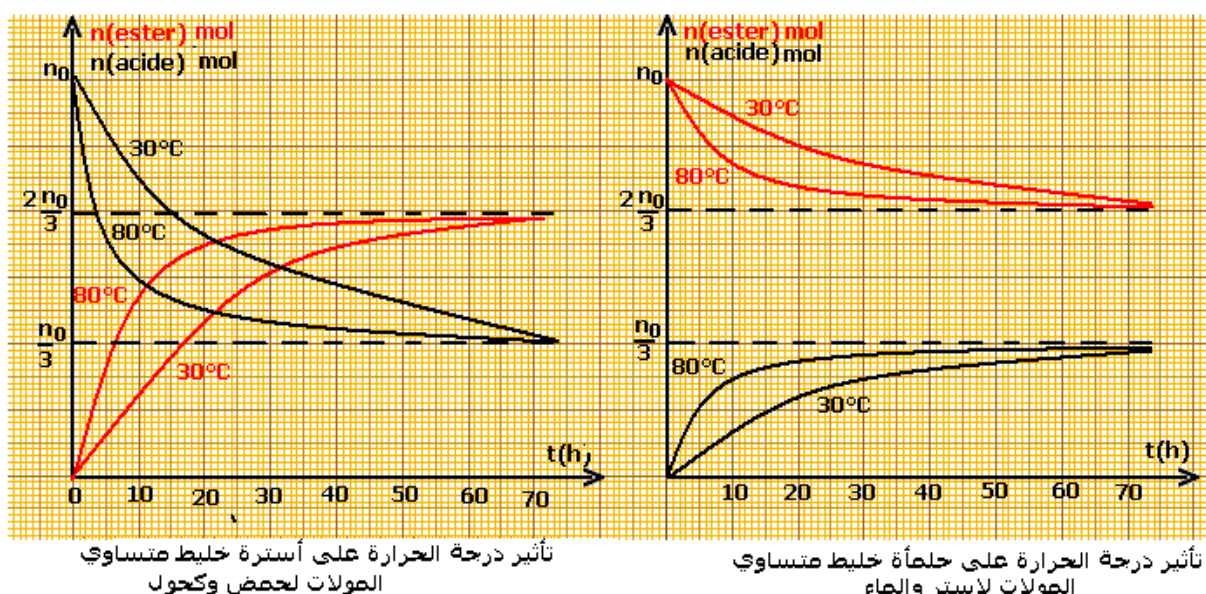
4 _ التحكم في تفاعل الأسترة والحلماء

تفاعل الأسترة وتفاعل الحلماء تفاعلات بطيئين . ما هي العوامل التي تتحكم في سرعتهما ؟
4 _ 1 تأثير درجة الحرارة

نشاط تجريبي 5 : تأثير درجة الحرارة .

يمكن التحكم في سرعة تفاعل كل من الأسترة والحلماء بتغيير درجة حرارة الخليط التفاعلي نتبع تجريبيا عند درجة حرارة مختلفتين $\theta_1 = 30^\circ C$ و $\theta_2 = 80^\circ C$

تطور خليط متساوي المولات لحمض الإيثانويك والإيثانول (n_0 مول من الحمض و n_0 من الكحول) فنحصل على المبيان (1). (على اليسار)
تطور خليط متساوي المولات لإيثانوات الإثيل والماء فنحصل على المبيان (2) (على اليمين)



– من خلال المبيانين ما هو تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ؟
– نلاحظ أنه خلال ارتفاع درجة الحرارة يجعل المجموعة تصل إلى حالة التوازن خلال مدة أقصر
– نلاحظ أن المنحنيات الأربع تؤول إلى نفس التقدم النهائي أي كانت درجة حرارة الوسط التفاعلي . ونستنتج أن ارتفاع درجة الحرارة ، لا يغير تركيب المجموعة عند التوازن .
خلاصة :

يمكن ارتفاع درجة الحرارة من وصول حد التوازن أسترة – حلماء بسرعة أكبر دون تغيير هذا الحد .

ملحوظة : عمليا لرفع درجة حرارة الوسط لتفاعلي أي الزيادة في سرعة التفاعل ننجز التفاعل باستعمال تركيب التسخين بالارتداد .

4 _ 2 تأثير الحفاز

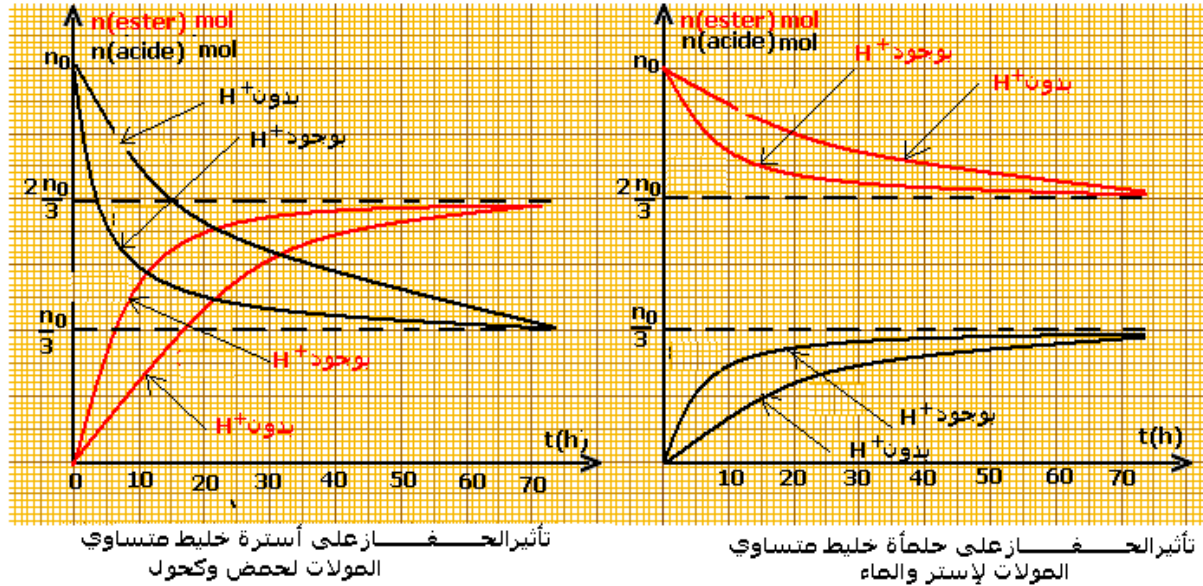
تعريف :

الحفاز نوع كيميائي يرفع سرعة التفاعل دون أن يتدخل في معادلة التفاعل .

النشاط التجريبي 6 : تأثير الحفاز على سرعة التفاعل .

ننجز تفاعل الأسترة والحلماء لخليط متساوي المولات :

- لحمض الإيثانويك لإيثانول بدون إضافة حمض الكبريتيك ، ثم بإضافة بعض قطرات حمض الكبريتيك فنحصل على المبيان (1)
- للإيثانوات الإثيل والماء
- فنحصل على المبيان (2)



استنتج دور أيونات H^+ خلال تفاعل الأسترة والحلمأة من خلال تحليل المنحنيين .
 – نلاحظ أن الأيونات H^+ المضافة إلى الوسط التفاعلي تلعب دور الحفاز بالنسبة لكل من تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة . لكون أن المجموعة تصل إلى حالة التوازن في مدة زمنية أقصر مقارنة مع المجموعة التي لم تتم فيها إضافة H^+ .
 – نلاحظ أن الحفاز لا يمكن من تغيير تركيب حالة التوازن .

خلاصة :

يمكن الحفاز من تسريع التفاعل دون تغيير تركيب المجموعة عند التوازن .

VI – التحكم في الحالة النهائية لمجموعة كيميائية .

من خلال الدراسة السابقة تبين أن تفاعل الأسترة وتفاعل الحلمأة تفاعلات غير كليان ويؤديان إلى توازن كيميائي حيث أن نسبة التقدم النهائي $x_f < x_{max}$ لذلك يمكن تقييم فعالية التقدم بتعريف مردوده .

1 – تعريف مردود تحول كيميائي .

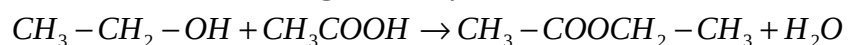
يساوي المردود r ، لتفاعل كيميائي خارج كمية المادة n_{exp} المحصلة تجريبيا على كمية المادة n_{max} المنتظر الحصول عليها .

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}}$$

تمرين تطبيقي :

خلال تفاعل الأسترة والحلمأة بين $1,0\text{mol}$ من حمض الإيثانويك و $1,0\text{mol}$ من الإيثانول ، يكون مردود هذا التفاعل هو 60% .

1 – أكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل .



2 – أوجد تركيبة الخليط في الحالة النهائية .

معادلة التفاعل		$CH_3 - CH_2 - OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3 - COOCH_2 - CH_3 + H_2O$				
الحالة	التقدم	كميات المادة				
البدئية	0	0,1	0,1		0	0
خلال التفاعل	x	0,1-x	0,1-x		x	x
عند التوازن	x_{eq}	0,1- x_{eq}	0,1- x_{eq}		x_{eq}	x_{eq}

نعلم أن مردود التفاعل هو : $r = \frac{n_{exp}}{n_{max}} = \frac{x_f}{x_{max}} = 0,6 \Rightarrow x_f = 0,6mol$ وبالتالي فتركيبه الخليط عند

التوازن هي :

$$n(alcool) = n(acide) = 0,4mol$$

$$n(ester) = n(eau) = 0,6mol$$

2 - تأثير النسب البدئية لكميات مادة المتفاعلات :

النشاط التجريبي 7 : استعمال أحد المتفاعلات بوفرة

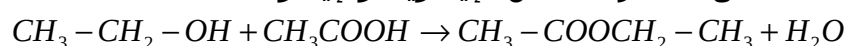
ننجز خمس تجارب لتفاعل حمض الإيثانويك مع الإيثانول (تفاعل الأسترة) انطلاقا من مجموعات كيميائية تراكيدها البدئية مختلفة ، وندون النتائج المحصلة في الجدول التالي

التركيب البدئي للمجموعة	الحمض	1	1	2	1	3
الكحول	1	2	1	3	1	
نسبة التقدم النهائي %	67	84	84	90	90	90

ماذا تستنتج من تحليل نتائج هذه التجربة ؟

يلاحظ أن كميات المادة البدئية لحمض الإيثانويك والإيثانول لها تأثير على نسبة التقدم النهائي للتفاعل ، فكلما كان أحد المتفاعلين مستعملا بوفرة ، كانت نسبة التقدم النهائي أكبر يمكن كذلك التوصل إلى نفس الاستنتاج بواسطة معيار التقدم التلقائي .

مثلا تفاعل الأسترة لحمض الإيثانويك والإيثانول :



يعبر عن خارج التفاعل عند التوازن بالعلاقة التالية :

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3COOC_2H_5]_{eq} [H_2O]_{eq}}{[C_2H_5OH]_{eq} [CH_3COOH]_{eq}}$$

عند استعمال أحد المتفاعلين بوفرة ستكون $Q_r < Q_{r,eq} = K$ أي أن المجموعة ستتطور في

المنحى المباشر .

خلاصة : يكون مردود الأسترة مرتفعا كلما كان أحد المتفاعلات مستعملا بوفرة .

ملحوظة : لا تتعلق نسبة التقدم النهائي بطبيعة الحمض الكربوكسيلي المستعمل ، لكن بالمقابل تتعلق بصنف الكحول المستعمل .

صنف الكحول	نسبة التقدم النهائي
كحول أولي	67%
كحول ثانوي	60%
كحول ثالثي	5%

3 - إزالة أحد النواتج

لإن تفاعل الحلمأة هو الذي يحد من تفاعل الأسترة ، فإذا وقع تماس بين الماء والاستر المتكون فإن تفاعل الحلمأة يحدث ولتفادي هذا التفاعل يجب إزالة الماء أو الإستر من الوسط التفاعلي حتى يصبح خارج التفاعل $Q_r < K$ فتتطور المجموعة في المنحى المباشر .

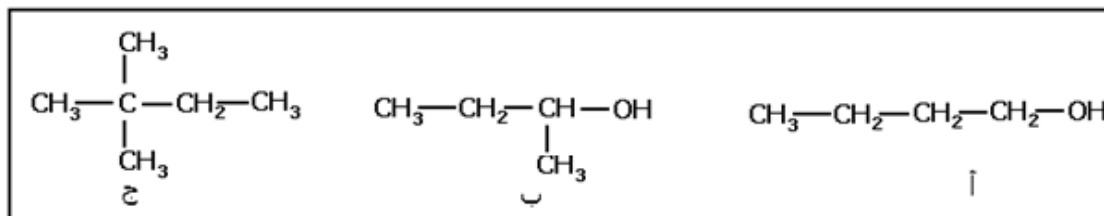
الطريقة العملية لإزالة الإستر : في حالة درجة حرارة غليان الإستر أصغر من درجة حرارة المكونات الأخرى للمجموعة فإنه يمكن أن نزيل الإستر من المجموعة بالتقطير المجزأ الطريقة العملية لإزالة الماء : يمكن إزالة الماء تدريجيا أثناء تكونه بإضافة إلى الوسط التفاعلي مادة متعطشة للماء وغير قابلة للتفاعل مع المكونات الأخرى للمجموعة مثال : كربونات البوتاسيوم اللامائي .

خلاصة تؤدي إزالة الماء أو الإستر من الوسط التفاعلي ، إلى تطور المجموعة في المنحى المباشر(تكون الاستر) وتحسين مردود الأسترة .

تفاعلات الأسترة والحمأة Réaction d'estérification et d'hydrolyse

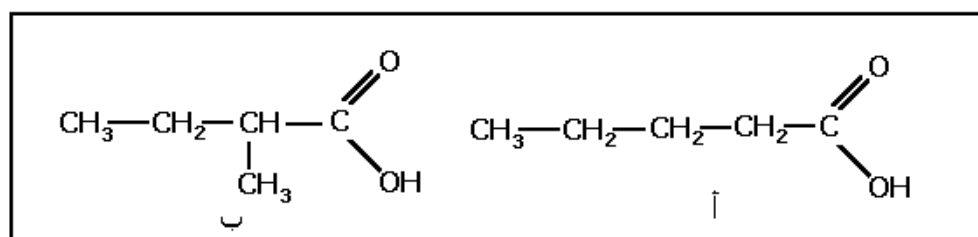
تمرين 1

صنف الكحولات التالية واعط أسمائها



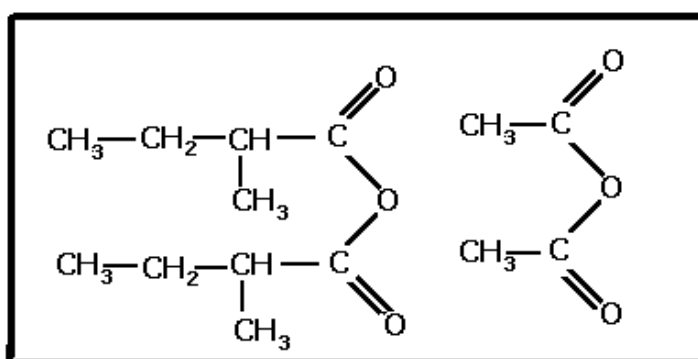
تمرين 2

أعط أسماء الأحماض الكربوكسيلية التالية :



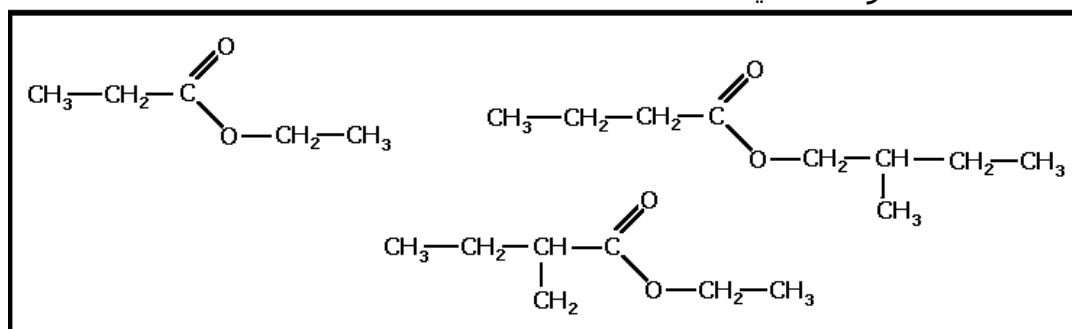
تمرين 3

أعط أسماء اندريدات الحمض التالية :



تمرين 4

أعط أسماء الاسترات التالية



تمرين 5

خلال تفاعل الأسترة والحلمأة بين $1,0\text{mol}$ من حمض الإيثانويك و $1,0\text{mol}$ من الإيثانول ، يكون مردود هذا التفاعل هو 60% .

- 1 - أكتب المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل .
- 2 - أوجد تركيبة الخليط في الحالة النهائية .
- 2 - تأثير النسب البدئية لكميات مادة المتفاعلات :

تمرين 6

نعتبر تفاعل أسترة بين حمض كربوكسيلي صيغته $R-COOH$ وكحول صيغته $R'-CH_2-OH$ عند اللحظة $t=0$ تم خلط $0,20\text{mol}$ من الحمض و $0,20\text{mol}$ من الكحول . نجز هذا التفاعل بوجود حمض الكبريتيك وبواسطة التسخين بالارتداد .

- 1 - أكتب المعادلة الكيميائية لتفاعل الأسترة .
- 2 - نعرف التقدم x للتفاعل بكمية مادة الاستر المتكون خلال الزمن . أتمم الجدول الوصفي للتفاعل :

معادلة التفاعل		acide	+	alcool	→	ester	+	eau
الحالة	التقدم	كميات المادة						
البدئية	0	0,20		0,20		0		0
خلال التفاعل	x							
عند التوازن	x_{eq}							

3 - أحسب التقدم الأقصى لتفاعل الأسترة إذا افترضنا أن التفاعل كلي .

4 - تعطي التجربة التقدم عند التوازن للإستر $x_{eq} = 0,13\text{mol}$ ،

4 - 1 أتمم الجدول الوصفي للتفاعل

4 - 2 أحسب مردود هذا التحول

4 - 3 ما هو تعليقك على هذه القيمة ؟

5 - نعوض الكحول $R'-CH_2-OH$ بـ $R_1-CHOH-R_2$

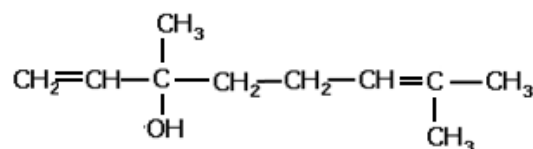
5 - 1 أعط الصيغة نصف المنشورة للإستر الناتج وحدد صنف الكحول المستعمل

5 - 2 علما أن مردود هذا التحول الجديد هو 60% ، أحسب القيمة الجديدة للتقدم عند التوازن

5 - 3 استنتج قيمة ثابتة التوازن باستعمال هذ الكحول الجديد

تمرين 7

يستعمل عطر برائحة الخزامى أو أسيتات ليناليل Acétate de Linalyle لتعطير الصابون ، وهو نوع كيميائي يوجد في النكهة الطبيعية للخزمي . يمكن تحضيره في المختبر انطلاقا من التفاعل بين حمض الإيثانويك واللينالول Linalol .
عند درجة الحرارة العادية يوجد اللينالول كسائل عديم اللون ومعطر ، صيغته نصف المنشورة هي :



1 - 1 انقل إلى ورقتك الصيغة نصف المنشورة للينالول وضع دائرة حول المجموعة المميزة للكحول .

1 - 2 حدد صنف هذا الكحول .

- 2 - ما هي المجموعة الكيميائية التي تنتمي إليها أسيتات ليناليل Acétate de Linalyle . ؟
- 3 - 1 باستعمال الصيغ نصف المنشورة أكتب معادلة التفاعل الكيميائي المقرون بتحضير أسيتات ليناليل Acétate de Linalyle .
- 3 - 2 ما هي مميزات هذا التحول الكيميائي ؟
- 4 - نستعمل خليطا متساوي المولات من اللينالول وحمض الإيثانويك بوجود حمض باراتوليبي الكبريتونيك $\text{acide paratoluène sulfonique}$ والذي يلعب دور الحفاز . ما هو دور الحفاز ؟
- 5 - نعطي ثابتة التوازن لهذا التحول : $K = 3 \times 10^{-3}$.
- 5 - 1 أكتب تعبير خارج التفاعل $Q_{r,i}$ عند بداية التفاعل .
- 5 - 1 علل منحنى التطور التلقائي للمجموعة .
- 6 - عند نهاية التحول وبعد التبريد نقوم بفصل أسيتات ليناليل Acétate de Linalyle بالتقطير . حصلنا على 2,5ml من أسيتات ليناليل Acétate de Linalyle انطلاقا من 40ml للينالول .
- 6 - 1 ما هو حجم حمض الإيثانويك المستعمل ؟
- 6 - 2 عرف بمردود التفاعل واحسب مردود هذا التركيب .
- 6 - 3 هل هذه النتيجة مفاجئة ؟
- 7 - المردود في هذه الشروط التجريبية رديء ، لكن بالمقابل فإن اللينالول هو مادة باهضة الثمن .
- 7 - 1 اقترح طريقة تمكن من الرفع من المردود دون تغيير الجهاز المستعمل
- 7 - 2 ما هو الجهاز الآخر الذي يمكن من الرفع من مردود التفاعل ؟

اللينالول Linalol	حمض الإيثانويك	أسيتات ليناليل Acétate de Linalyle	اسم النوع الكيميائي
0,87	1,05	0,89	الكثافة
199	118	220	درجة حرارة الغليان (°C)
154	60	196	الكتلة المولية g/mol

تمرين 8 - تصنيع إستر (مباراة فرنسية 2002)

نعطي الكتل المولية الذرية للعناصر الكيميائية التالية : $M(H) = 1g/mol$ و $M(C) = 12g/mol$ و $M(O) = 16g/mol$.

- نريد تصنيع إستر انطلاقا من تفاعل حمض الإيثانويك و بنتن - 1 أول pentan - 1 ol
- 1 - أكتب باستعمال الصيغ نصف المنشورة المعادلة الحصيلة لهذا التفاعل الكيميائي . أعط اسم الاستر الناتج . واذكر خاصيتين أساسيتين لهذا التفاعل .
- 2 - المناولة
- المرحلة الأولى : ندخل في حوجة حجما $V_1 = 22ml$ من بنتن - 1 أول pentan - 1 ol وحمضا V_2 من حمض الإيثانويك . ونضيف 1ml من حمض الكبريتيك مركز وبعض من حصى الخفاف pierres ponce ثم نسخن الخليط بالارتداد مدة 30 min .
- المرحلة الثانية : بعد التبريد نصب محتوى الحوجة في حبابة الصفيق ampoule à décanter والتي تحتوي على 50ml من الماء المثلج مع الاحتفاظ بحصى الخفاف . بعد التحريك والصفيق نحصل على طبقتين غير قابلتين للامتزاج non miscible إحداهما تحتوي على الاستر . بعد التحريك والمعالجة نحصل على 17g من الاستر .
- معطيات :

الاستر المحضر	حمض الإيثانويك	بنتن - 1 أول	اسم النوع الكيميائي
---------------	----------------	--------------	---------------------

	Pentan -1 - ol		
الكتلة الحجمية عند 20°C ب (g / ml)	0,81	1,05	0,87
الذوبانية في الماء	ضعيفة	جيدة	ضعيفة
الكتلة المولية g/mol	88	60	130

- 2 - 1 ما هو دور التسخين ؟ وما هو دور استعمال التسخين بالارتداد ؟
- 2 - 2 ضع تبيانة موضحا فيها الأجهزة المستعملة في عملية التسخين بالارتداد .
- 2 - 3 ما هو دور حمض الكبريتيك المركز ؟ ما هو دور حصى الخفاف ؟
- 2 - 4 أوجد بدلالة المعطيات التعبير الحرفي للحجم V_2 لحمض الإيثانويك المستعمل لكي يكون الخليط البدئي متساوي المولات . أحسب قيمته .
- 2 - 5 ما هو التفاعل المشوش الذي يمكن أن يحصل خلال عملية التصفيق في حالة عدم استعمال الماء المثلج ؟
- 2 - 6 ضع تبيانة لعملية التصفيق موضحا وضعية و اسم الطورين . ما هي الاحتياطات التي يجب العمل بها خلال التحريك في عملية التصفيق ؟
- 2 - 7 احسب مردود هذا التصنيع .
- 3 - تطور التحول .
- 3 - 1 مثل على الورقة شكل المنحنى الممثل لتغيرات كمية مادة الاستر المتكون بدلالة الزمن t .
- 3 - 2 ما هي التغيرات التي ستطرأ على هذا المنحنى في الحالات التالية :
- أ - عند الرفع من درجة الحرارة
- ب - عند عدم استعمال حمض الكبريتيك المركز
- ج - عند استعمال حمض الإيثانويك بوفرة بالنسبة للكحول .
- 4 - نريد أن نحضر هذا الاستر بمردود جيد .
- 4 - 1 أعط اسم والصيغة نصف المنشورة للمتفاعل الممكن استعماله عوض حمض الإيثانويك
- 4 - 2 أكتب المعادلة الحاصلة لهذا التفاعل وأذكر خاصياته .

كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

I - لماذا تغيير المتفاعل ؟

تعتبر التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأسترة بين حمض كربوكسيلي وكحول وحملة الإستر بطيئة ومحدودة . ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز ، وتحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة أو بإزالة أحد النواتج .

لكن هذه الطرائق تستهلك م

من أجل تخفيض هذه الكلفة بادر الكيميائيون إلى البحث عن طرائق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى يتم اختيارها بحيث لا تحدث التحولات المعاكسة وتصبح التحولات كلية

فكيف يتم تحضير الاسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟

وفي أي ظروف يمكن إنجاز حملة الإستر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول ؟

II - تصنيع إستر انطلاقا من أندريد الحمض وكحول .

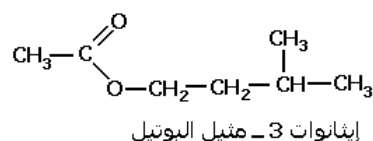
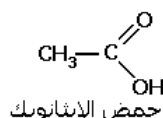
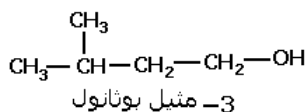
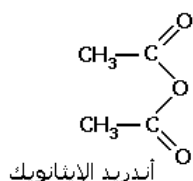
تتسم الأندريدات الحمض بتفاعليتها ، حيث تعوض الأحماض الكربوكسيلية في عدة تفاعلات خصوصا منها المتعلقة بتخلا

1 - تفاعل أندريد الحمض مع كحول

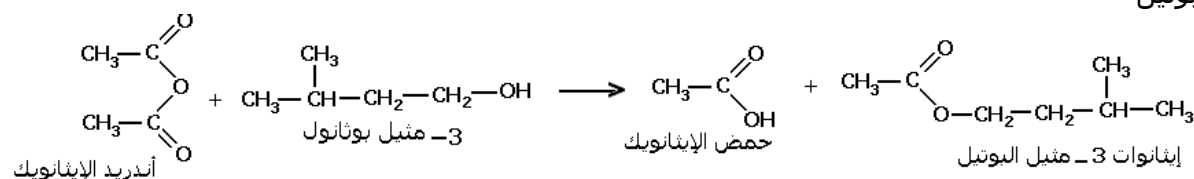
نشاط تجريبي 1

نصب في أنبوب اختبار 8ml من الكحول الإيزوميلي (3 - ميثيل بوتان - 1 - أول) ، ونضيف 7ml من أندريد الإيثانويك ، نحرك ونضع الخليط لبضع دقائق في حمام مريم عند الحرارة 50°C .

نفرغ المحتوى في كأس به ماء مالح ، ونحرك ، ثم نترك الخليط يسكن فنلاحظ تكون طور سائل زيتي نغمس شريط ورق الترشيح في الطور العلوي ونشم الرائحة المنبعثة منه تشبه رائحة الموز والإحاص تدل على تكون إستر وهو إيثانوات 3- ميثيل البوتيل .



1 - أكتب الصيغ نصف المنشورة لكل من 3 - ميثيل بوتان - 1 - أول وحمض الإيثانويك و إيثانوات 3- ميثيل البوتيل



2 - استنتج معادلة هذا التفاعل .

3 - ما الذي يميز هذا التفاعل عن الأسترة التي تم التطرق إليها سابقا ؟

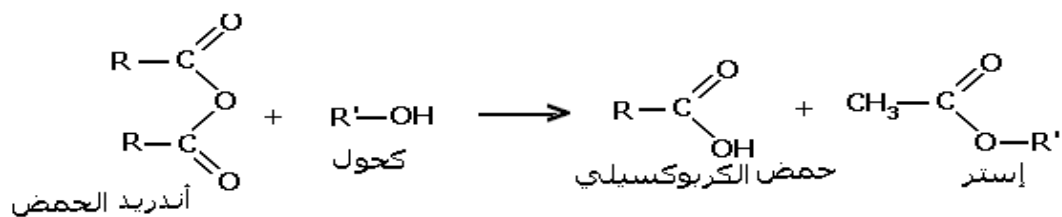
يتميز هذا التفاعل عن سابقه أنه سريع وكلبي حيث يكون التقدم النهائي للتفاعل قصويا .

4 - لماذا لا تحدث حملة الإستر الناتج ؟

لأن تكون الأستر في وسط لا مائي يجعل حلماته غير ممكنة .

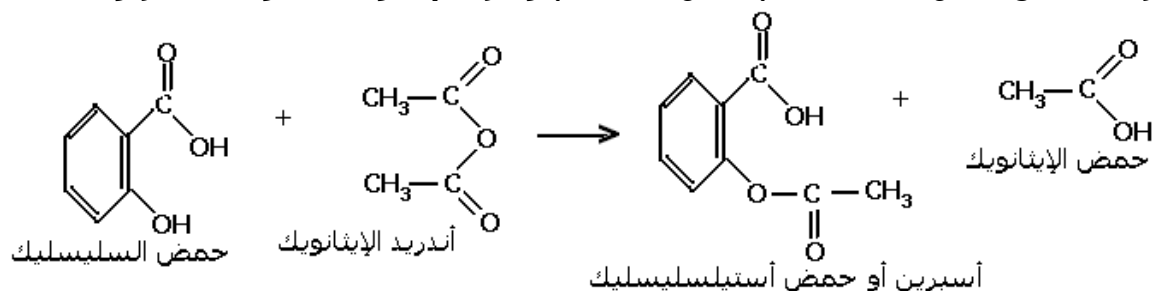
بصفة عامة :

تفاعل أندريد الحمض مع كحول تفاعل كلي وسريع حيث يعطي إسترا ، ويكون فيه التقدم النهائي للتفاعل قصويا أي مردود أقصى .



2 - تطبيقات : تحضير الأسبيرين

الأسبيرين أو حمض الأسيتيلسليسيليك دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم ومقاوم للحمى يحضر انطلاقاً من حمض السليسيليك (حمض الصفصاف) وأندريد الإيثانويك للحصول على مردود أقصى :



III - الحلمأة القاعدية للإسترات : التصبن

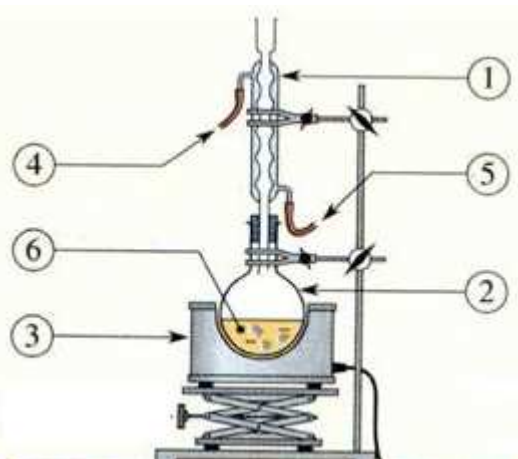
1 - تفاعل إستر مع الأيونات $\text{HO}^-(aq)$

رأينا في الدرس السابق أن حلمأة إستر بالماء هو تفاعل بطيء ومحدود . يمكن لهذا التحول أن يكون كلياً إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم .

نشاط تجريبي 2

نصب في حوالة 5ml من بنزوات الإيثيل ونضيف قليلاً من حصى الخفاف ونضيف بحذر 25ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم .
نجز تركيب التسخين بالارتداد ونسخن لمدة عشر دقائق . نترك الخليط يبرد ، ونفرغه في كأس بها قطع ثلج ، ثم نضيف تدريجياً ، وبحذر ، مع التحريك قليلاً من حمض الكلوريدريك .
استثمار :

1 - ارسم تبيانة التركيب التجريبي للتسخين بالارتداد لإنجاز هذا التفاعل .



(1) : مبرد (2) حوالة (3) مسخن كهربائي (4) خروج ماء

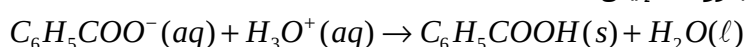
دافئة (5) دخول الماء بارد (6) الخليط التفاعلي

2 - على ماذا نحصل في الكأس ؟

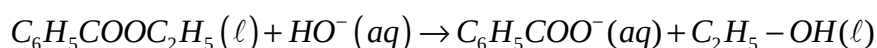
نحصل في الكأس على أيونات بنزوات نتيجة تفاعل بنزوات الإيثيل مع أيونات الهيدروكسيد $\text{HO}^-(aq)$

3 - ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ إعطاء حمض البنزويك ؟

النوع الكيميائي الذي تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم إعطاء حمض البنزويك هو أيون البنزوات الناتج عن تفاعل أيونات هيدروكسيد مع بنزوات الإيثيل .



4



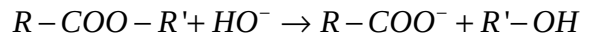
5 - قارن هذه الحلمأة مع حلمأة الإستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق .

الحملة بوجود قاعدة مركزة تؤدي إلى تفاعل كلي وسريع .

خلاصة :

يمكن تعميم هذه النتائج على جميع الاسترات ، حيث يتحول الإستر تحت تأثير أيونات هيدروكسيد $HO^-(aq)$ إلى أيونات كربوكسيلات وكحول ، يدعى هذا التحول تصبنا . (لكونه يؤدي إلى تحضير الصابون انطلاقا من مواد دهنية) .

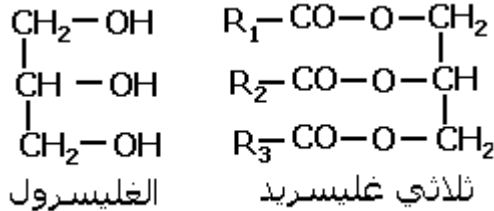
في وسط قاعدي يكون الحمض الكربوكسيلي أقلية والنوع الأكثر هو القاعدة المرافقة ، أيون كربوكسيلات $RCOO^-$ ، الذي لا يتفاعل مع الكحول . وبالتالي لا يمكن أن يحدث تفاعل الأسترة ، ونحصل على تقدم التفاعل النهائي مساو للتقدم الأقصى أي تفاعل كلي .
بصفة عامة ، تؤدي الحملة القاعدية (أو التصبن) لإستر إلى تكون أيون كربوكسيلات وكحول وفق تحول سريع وكلي . نكتب معادلة التفاعل :



2 - تطبيقات في تصبن الأجسام الدهنية .

يتم تحضير الصابون بتصبن الأجسام الدهنية التي تحتوي على

2 - 1 الأجسام الدهنية



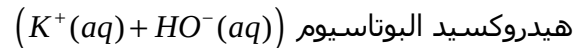
الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات عضوية طبيعية ، نباتية وحيوانية تتكون أساسا من ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل أسترة بين البروبان - 1,2,3 ثلاثي أول (أو الغليسرول) والأحماض الدهنية .
الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون .

أمثلة : حمض اللوريك (Acide laurique $C_{11}H_{23}COOH$) وحمض الأوليك (Acide oleique)



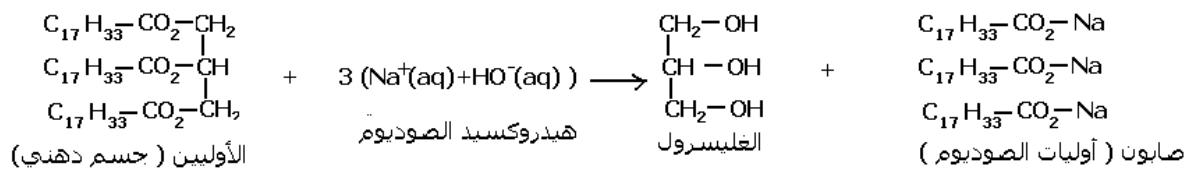
2 - 2 تحضير الصابون

يتم تصبن الأجسام الدهنية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq) + HO^-(aq))$ أو



يتم في هذا التصبن تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسريد مع الأيونات HO^- حيث يتكون الغليسرول وثلاث أيونات كربوكسيلات .

ينتج الصابون عن تصبن ثلاثي الغليسريد . وهو عبارة عن كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة للأحماض الدهنية ذات سلاسل طويلة بين 10 إلى 20 ذرة كربون .



2 - 3 خاصيات الصابون

أ - الصابون في الماء

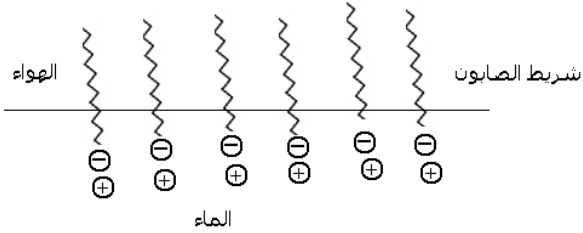
الذوبانية :

يذوب الصابون في الماء المقطر إلى حدود $100g / \ell$ ، وهو قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء الذي

يحتوي على أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}(aq)$ أو أيونات المغنيزيوم $Mg^{2+}(aq)$ حيث يترسب في هذه المحاليل.



– يحتوي أيون كربوكسيلات ذو سلسلة كربونية طويلة المتواجدة في الصابون على جزأين :
الجزء الأول هو عبارة عن مجموعة كربوكسيلات الأيوني COO^- المتواجد في رأس السلسلة ، وهو قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفيلي *Hydrophyle* (محب للماء)
الجزء الثاني ، هو عبارة عن سلسلة كربونية طويلة غير قابلة للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفوبي *hydrophobie* (كاره للماء)



– يتميز الجزء الهيدروفوبي بعدم قابليته للذوبان في الماء ، إلا أنه يقبل التماس مع الزيت لأن بنيته تشبه بنية الأجسام الدهنية ، لذا يسمى الجزء الليوفيلي *Lipophyle* (محب للدهون)

– في محلول مائي تكون أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :

- * يتكون على سطح المحلول شريط صابون أو قشرة من الصابون،
- * وتتكون في المحلول مجموعات مماثلة تدعى ميسيلات ، أو ذرات حكمية . تتجمع السلسلات الكربونية الهيدروفوبية داخل الميسيلات بينما تكون مجموعات كربوكسيلات محيطها .

ب – خاصيات التنضيف

عندما نضع ثوبا ملطخا بمادة دهنية ، مثل الزيت النباتية ، في ماء صابوني ، تتحطم الميسيلات على البقع الدهنية على البقع الدهنية ، وبالتالي ترتبط الأجزاء الهيدروفوبية مع المواد الدهنية ، وبالفرك تفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوسة داخل الميسيلات في المحلول .

تتنافر الميسيلات لكونها محاطة بأيونات Na^+ أو K^+ وتتشتت في الماء .

