



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة القادسية كلية التربية  
قسم الكيمياء

# استخدام اللوغارتم في الكيمياء

بحث تقدم به الطلاب

عبد الكريم جميل

عباس غضبان كاظم

بحث مقدم الى مجلس كلية التربية/قسم الكيمياء كجزء من متطلبات نيل  
درجة بكالوريوس في الكيمياء

بأشراف

م.م نجوان نوري هاني

2017

1438

## الإهداء

أهدي هذا الجهد المتواضع .....

- إلى وجه الله سبحانه وتعالى وإلى رسول الإنسانية وطبيب البشرية الأول...  
سيدنا محمد صلى الله عليه واله وسلم .....

- إلى مصباح حياتي الذي ينير لي درب الشانك الطويل، إلى من يضحني بأغلى  
ما لديه، كنت جسراً لتعرف أمنيّاتي معنى الوصول...  
والدي العزيز .....

- إلى من يخفق قلبي لذكرها، وتزول همومي بلقائها ودعائها ويعجز لساني عن  
شكرها إلى أحق الناس بحسن صحابتي...  
أمي الغالية .....

- إلى توأم روحي وجسدي، إلى من كانوا لي سنداً على الدوام وربيعاً لحياتي، إلى  
من شاركوني السنين حلوها ومرها، لحظة بلحظة، وساعة بساعة...  
إخوتي .....

- إلى رفاق القلب والدراسة، أصدقاء الشباب، رمز الوفاء والإخلاص من هم في  
القلب....

أصدقائي .....

## شكر و تقدير

سارت بنا الأيام تطوي من عمرنا سنين مليئة بالذكريات والأمال  
ومضت بسرعة لتخط رحالها. وختاماً ونحن على أبواب التخرج لابد لنا أن نقف  
لحظة لنتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى رسل العلم اللذين لم يبخلوا علينا من  
بحر علمهم أعضاء الهيئة التدريسية في كلية التربية في جامعة القادسية ونخص  
بالشكر :

### الإستاذة: نجوان نوري هاني

التي تكرمت فأغننتنا من بحر علمها وواسع خبرتها وعصارة معرفتها  
من خلال الإشراف على بحثنا هذا والتي زودتنا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة  
ووفرت لنا كل المستلزمات وذللت لنا الصعوبات والتي أخذت من وقتها ساعات  
طويلة من أجل البحث والتدقيق لإنجاح هذا البحث.

## الفهرست

الفصل الأول		
المقدمة		
١	المقدمة	١-١
١	إستخدام اللوغاريتم	٢-١
٥	خواص الدالة اللوغاريتمية	٣-١
الفصل الثاني		
أنواع اللوغاريتمات		
٦	اللوغاريتم العشري	١-٢
٦	اللوغاريتم الطبيعي	٢-٢
الفصل الثالث		
الأس الهيدروجيني و علاقته باللوغاريتم		
١٠	مقدمة	١-٣
١٠	معادلة هينديرسون - هاسلبالج	٢-٣
١٦	قانون بير - لمبرت	٣-٣
١٩	معادلة بيرنست	٤-٣
الفصل الرابع		
الأس الهيدروجيني و علاقته باللوغاريتم		
٢١	مقدمة	١-٤
٢١	سرعة التفاعل المتجانس	٢-٤
٢٤	المصــــادر	

## فهرست الجداول

٢٢	يبين العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعل و درجة التفاعل	١-٤
----	--	-----

## فهرست الصور و الأشكال

١١	يبين العلاقة بين (PH) و $(\text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]})$	١-٣
----	---	-----

## ١-١-المقدمة

اكتشفت اللوغاريتمات في اوائل القرن السابع عشر الميلادي من قبل الملك الاسكتلندي جون نابيير ( ١٥٥٠ \_ ١٦١٧ م ) الذي كان شغوفاً بالرياضيات و من أهم أعماله استخدام اللوغاريتمات التي ساعدت في تبسيط الحسابات الفلكية المعقدة التي تحتوي في أغلبها على عمليتي الضرب و القسمة و تحويلها الى عمليتي الجمع و الطرح و كان كتابه ( **توصيف قواعد اللوغاريتم المدهشة** ) الذي نشره عام ( ١٦١٤ م ). و قد حوى الكتاب اولى الجداول اللوغاريتمية التي استغرق إعدادها ( ٢٠ عام ). و الفكرة الأساس القائمة عليها اللوغاريتمات هي تحويل الأعداد الى شكل أس و التعامل معها عوضاً عن الأعداد الأصلية<sup>(١)</sup>.

## ١-٢-استخدام اللوغاريتمات

تستخدم اللوغاريتمات في عدة مجالات منها :-

١- استخدامه في وصف الرقم الهيدروجيني للمادة ( PH ) التي تحسب

لاستخدام اللوغاريتمات للأساس ( ١٠ ) حيث :-

$$PH = -\log[H^+]$$

(  $H^+$  ) تركيز أيون الهيدروجين في المادة.

٢- حساب سرعة الصواريخ ( S ) حيث :-

$$S = -0.0098n + v \ln k$$

N : زمن إشتعال وقود المحرك.

V : سرعة إنطلاق البخار كم/ثا.

K : نسبة كتلة الصاروخ محمل بالوقود الى كتلته بدون وقود.

Ln : اللوغاريتم الطبيعي.

١- حساب الوسط الهندسي ( M ) :-

$$M = \sqrt[n]{(x1)(x2)(x3)(x4)}$$

(١) الدكتور مصباح جمعة عقل ، التفاضل و التكامل ، ط١ ، مكتبة المجتمع العربي للنشر و التوزيع ، ٢٠٠٩ ، ص١٥٠.

وسنتطرق الى بعض الاسئله على الإستخدامات السابقة ولكن بعد شرح تعريف دالة اللوغاريتم<sup>(١)</sup>.

تعريف دالة اللوغاريتم :-

افرض إن  $y = a^x$  حيث  $a > 0$  ،  $a \neq 1$

يسمى معكوس الدالة الأسية أعلاه بالدالة اللوغاريتمية و تكتب :-

$$x = \log_a y$$

وتسمى لوغاريتم (y) للأساس (a) إذا كان :-

$$x = \log_e y \text{ فإن } a=e$$

تكتب (  $x = \ln y$  ) وتسمى لوغاريتم طبيعي للعدد (y).

$$\text{مثال : } \log_a x \cdot y = \log_a x + \log_a y$$

وذلك لان اذا كان

$$a^m = x \cdot y \text{ فإن } M = \log_a x \cdot y$$

$$a^u = x \text{ فإن } U = \log_a x$$

$$a^v = y \text{ فإن } V = \log_a y$$

$$\text{إذن } a^m = x \cdot y = a^u a^v = a^{u+v}$$

إذا تساوت الأساسات تساوت الأسس

$$\text{أي إن } m = u + v$$

$$\log_a x \cdot y = \log_a x + \log_a y$$

(١) الدكتور مصباح جمعة علق ، التفاضل و التكامل ، ط١ ، مكتبة المجتمع العربي للنشر و التوزيع ، ٢٠٠٩ ، ص١٥١ .

مثال:  $\log_e a \cdot \log_a e = 1$

نفرض إن  $\log_e a = x$

$$e = a^{\frac{1}{x}} \quad \longleftarrow \quad e^x = a \text{ فإن}$$

و بأخذ اللوغاريتم للطرفين :

$$\log_a e = \log_a a^{\frac{1}{x}} \quad \longrightarrow \quad \log_a e = \frac{1}{x} \log_a a$$

و حسب خواص اللوغاريتم فإن  $\log_a a = 1$  إذن :

$$\log_a e = \frac{1}{x} * 1 = \frac{1}{x}$$

و بما إن  $\log_e a = x$  (من الفرضية أعلاه) إذن :

$$\log_a e = \frac{1}{\log_e a} \quad \longrightarrow \quad \log_e a \cdot \log_a e = 1 \quad \text{و.ه.م}$$

مثال:  $\log_2 \left(\frac{17}{5}\right) - \log_2 \left(\frac{34}{45}\right) - 2\log_2 \left(\frac{2}{3}\right) = 1$

الحل: نأخذ الطرف الأيسر  $\log_2 \left(\frac{17}{5}\right) + \log_2 \left(\frac{2}{3}\right)^2$

$$\log_2 \left(\frac{17}{5}\right) * \left(\frac{45}{34}\right) + \log_2 \left(\frac{4}{9}\right) = \log_2 \left(\frac{17}{5}\right) * \left(\frac{45}{34}\right) * \left(\frac{4}{9}\right)$$

$$\log_2 2 = 1 \quad = \text{الطرف الأيمن}$$



مثال : جد الوسط الهندسي للأعداد : 13 , 14 , 15 , 16

$$M = \sqrt[n]{(x_1)(x_2) \dots (x_n)} \quad \text{الحل :}$$

$$M = \sqrt[4]{(13)(14)(15)(16)}$$

و بأخذ اللوغاريتم للطرفين :

$$\log M = \frac{1}{4} [\log 13 + \log 14 + \log 15 + \log 16]$$

$$\log M = \frac{1}{4} [1.1601 + 1.1462 + 1.1761 + 1.2041]$$

$$\log M = \frac{1}{4} * 4.6403 = 1.1601$$

$$M = 14.458$$

و من المعلوم إن  $X = \log_a y \leftrightarrow y = a^X$

مثال : إكتب كلاً مما يأتي بالصورة الأسية :

$$1 - \log_{10} 10000 = 4 \quad 2 - \log_7 49 = 2 \quad 3 - \log_{\sqrt{2}} 64 = 12$$

$$1 - \log_{10} 10000 = 4 \rightarrow 10000 = 10^4$$

$$2 - \log_7 49 = 2 \rightarrow 49 = 7^2$$

$$3 - \log_{\sqrt{2}} 64 = 12 \rightarrow 64 = (\sqrt{2})^{12}$$

### ٣-١- خواص الدالة اللوغاريتمية

- ١- لكل عدد حقيقي موجب لوغاريتم.
- ٢- ليس للعدد الحقيقي السالب لوغاريتم.
- ٣- بما إن الدالة اللوغاريتمية تقابل فإن :

$$x = y \rightarrow \log_a x = \log_a y, \forall x, y \in \mathbb{R}^{++}$$

٤- لما كان  $(a \neq 1, a > 0)$  لكل  $(x, y \in \mathbb{R}^{++})$  سنقبل القواعد الآتية بدون برهان<sup>(١)</sup> :

a-  $\log_a(xy) = \log_a x + \log_a y$

b-  $\log_a\left(\frac{x}{y}\right) = \log_a x - \log_a y$

c-  $\log_a a = 1$

d-  $\log_a x^n = n \log_a x, \forall n \in \mathbb{R}$

e-  $\log_a 1 = 0$

---

(١) الدكتور مصباح جمعة عقل ، التفاضل و التكامل ، ط١ ، مكتبة المجتمع العربي للنشر و التوزيع ، ٢٠٠٩ ، ص١٥٥ .

## ٢-١- اللوغاريتم العشري

سبق و إن تطرقنا للوغاريتمات لأي أساس  $(a > 0, a \neq 1)$  و الآن سنتعرف على لوغاريتم للأساس  $(a = 10)$  يسمى اللوغاريتم العشري (اللوغاريتم الإعتيادي) و قد إتفق على عدم كتابة الأساس  $(10)$  حين إستعماله.

فمثلاً :  $\log_{10} 7$  يكتب  $\log 7$  ،  $\log_{10} 0.6$  يكتب  $\log 0.6$

و من المفيد هنا إن  $(\log 10^n = n)$  و هذا يمكن توضيحه كالتالي :

$$\log 10^n \rightarrow n \log 10 = n * 1 = n$$

لأن  $(\log_{10} 10)$  حسب خواص اللوغاريتم يساوي  $(1)$ .

مثال آخر :  $a) \log 10^5$  ،  $b) \log 0.01$

$$a) \log 10^5 = 5$$

$$b) \log 1 * 10^{-2} \rightarrow \log 1 + \log 10^{-2} \rightarrow 0 + (-2) * \log 10 = -2$$

## ٢-٢- اللوغاريتم الطبيعي

بعد ان تعرفنا على اللوغاريتمات العشرية و التي أساسها  $(10)$  و الآن سنتعرف على اللوغاريتمات التي أساسها  $(e)$  و التي تسمى باللوغاريتمات الطبيعية و تكتب بالشكل  $(\ln)$  لتمييزها عن اللوغاريتمات العشرية  $(\log)$ .

إذا كان  $(f(x) = a^x)$  حيث  $(a > 0)$  تسمى دالة أسية. و قلنا إن معكوس الدالة الأسية  $(y = a^x)$  يطلق عليها دالة لوغاريتمية و يرمز لها بالرمز  $(x = \log_a y)$  حيث  $(a > 0)$  و  $(a \neq 1)$ .

و ذكرنا إنه عندما ( $a = e$ ) حيث ( $e$ ) هو العدد الغير نسبي الذي يساوي (2.171828) تقريباً فإن الدالة اللوغاريتمية أعلاه يرمز لها بالرمز ( $x = \ln y$ ) و يطلق عليها باللوغاريتم الطبيعي للعدد ( $y$ ).

إن العدد ( $e$ ) هو أيضاً:

$$\lim_{y \rightarrow 0} (1 + y) = \lim_{y \rightarrow 0} \left(1 + \frac{h}{x}\right)^{\frac{x}{h}} = e$$

نظرية إذا كان ( $f(x) = \ln x$ ) فإن مشتقتها هي:

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

البرهان:

$$\frac{d \ln x}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \left( \frac{\ln(x+h) - \ln x}{h} \right)$$

و بما إن ( $\ln(x+h) - \ln x = \ln\left(\frac{x+h}{x}\right)$ ) هذا حسب خواص الـ ( $\ln$ ) نفس خواص اللوغاريتم فإن:

$$\frac{d \ln x}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \left( \frac{\ln(x+h) - \ln x}{h} \right) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \ln \frac{x+h}{x}$$

$$= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{x} \ln \left(1 + \frac{h}{x}\right) = \frac{1}{x} \lim_{h \rightarrow 0} \ln \left(1 + \frac{h}{x}\right)^{\frac{x}{h}} = \frac{1}{x} \ln \lim_{h \rightarrow 0} \left(1 + \frac{h}{x}\right)^{\frac{x}{h}}$$

افرض إن ( $\frac{h}{x} = y$ ) و من الواضح إن ( $y \rightarrow 0$ ) عندما ( $h \rightarrow 0$ ).

$$\lim_{y \rightarrow 0} (1 + y) = \lim_{y \rightarrow 0} \left(1 + \frac{h}{x}\right)^{\frac{x}{h}} = e$$

بما إن:

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \lim_{h \rightarrow 0} \ln e = \frac{1}{x} \lim_{h \rightarrow 0} 1 = \frac{1}{x} \quad \text{إذن :}$$

قواعد اللوغاريتمات الطبيعية نفس قواعد اللوغاريتمات العشرية<sup>(١)</sup>.

نتيجة (١) :

$$\ln e = 1 \quad \text{لأن } \ln e^x = x, \forall x \in \mathbb{R}$$

البرهان : الطرف الأيسر

$$\ln e^x = x \ln e = x * (1) = x \quad \text{يساوي الطرف الأيمن}$$

نتيجة (٢) :

قاعدة تبديل الأساس ، حيث  $(a \neq 0)$  و  $(a > 0)$

$$\log_a x = \frac{\ln x}{\ln a} \quad , \quad \log_a x = \frac{\log x}{\log a}$$

البرهان : الطرف الأيسر

$$\text{نفرض } y = \log_a x \rightarrow x = a^y$$

و بأخذ اللوغاريتم الطبيعي للطرفين

$$\ln x = \ln a^y \rightarrow \ln x = y \ln a \rightarrow y = \frac{\ln x}{\ln a} = \text{الطرف الأيمن}$$

(١) الدكتور صيري ريف العتي ، حساب التفاضل والتكامل ، د. ط. ، دار ابن الأثير للطباعة و النشر ، جامعة الموصل ، دت ،

مثال : استخدم صاروخ لدفع سفينة فضائية . فإذا كانت نسبة كتلته ( 20 ) و سرعة إنطلاق البخار ( 1.5 كم/ثا ) . جد سرعة الصاروخ.

الحل : نستخدم العلاقة التالية:

$$S = -0.0098n + vluk$$

حيث : (S) سرعة الصاروخ ، (n) الزمن ، (v) سرعة إنطلاق البخار ، (k) نسبة كتلته.

$$S = -0.0098n + vluk = -0.0098 * 100 + 1.5 * lu * 20$$

$$S = -0.98 + 1.5 * 2.9957 = -0.98 + 4.4935 = 3.513 \text{ (كم/ثا)}$$

### ٣-١ - مقدمة

تتم التفاعلات الحياتية في محاليل مائية إبقيت قريبة من التعادل وذلك بواسطة وجود المحاليل المنظمة (Buffers) التي هي مزيج من حامض ضعيف وملح ذلك الحامض والحامض القوي مثل (HCl) يتفكك كلياً بعكس الحامض الضعيف الذي يتفكك جزئياً وهذا التفكك يهبط أكثر بوجود ملح الحامض.

الرقم الهيدروجيني (PH) في هذا المزيج الذي هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين يكون دالة لنسبة الحامض الضعيف والملح العائد له ويمكن قياسه بواسطة معادلة هينديرسون-هاسيلبالج (Henderson-Hasselbalch equation) إن السوائل الخلوية للأنسجة تكون منظمة (محافظة) بوجود أملاح البيكربونات والفوسفات وكذلك بوجود التراكيز العالية من البروتينات حيث إن التفاعلات الحياتية تحدث في وسط مائي أبقى على الأغلب قريباً من التعادل.

لذا فإنه يتوجب هنا بيان خواص الأحماض والقواعد والمحاليل المنظمة باختصار:

إن أفضل التعريفات للأحماض والقواعد في الكيمياء الحياتية هي تعريفات برونستد (Bronsted) ، الذي عرف الحامض بأنه المادة التي تهب بروتون وعرف القاعدة بأنها المادة التي تتقبل بروتون ويوجد لكل حامض قاعدة مقترنه بها (conjugate base) كما يوجد لكل قاعدة حامض مقترن بها (conjugate acid) ويكون الاختلاف نتيجة بروتون مفقود أو مكتسب.

### ٣-٢ - معادلة هينديرسون - هاسيلبالج

#### The Henderson – Hasselbalch equation

إعتبر (HA) يمثل حامض و (A) يمثل القاعدة المقترنه به، يمكن تمثيل تفكك هذا الحامض كما يأتي :



إن ثابت تأين أو تفكك هذا الحامض ( $K_a$ ) يعرف بمذلول التوازن :

$$K_a = \frac{[H]^+[A]^-}{[HA]}$$

حيث تشير الأقواس المربعة الى التركيز المولاري للمادة وبأعادة الترتيب والتعويض باستخدام التعريفات :

$$PH = -\text{Log} [H^+]$$

$$Pka = -\text{Log} k_a$$

$$[H^+] =$$

نحصل على :

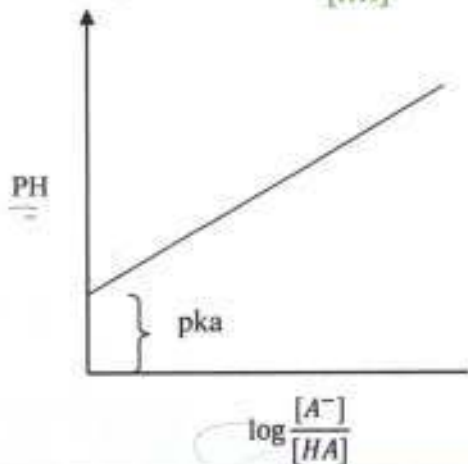
$$\frac{k_a [HA]}{[A]^-}$$

$$-\text{Log} [H^+] = -\text{Log} k_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = Pka + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = Pka + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ومن المعادلة الأخيرة يمكن رسم قيم من (PH) مقابل ( $\text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$ ) وكما في الشكل:



شكل ( ١-٣ ) يبين العلاقة بين (PH) و ( $\text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$ )



وبنفس الطريقة يمكن التعبير عن تركيز أيون الهيدروكسيل برقم مشابه وهو رقم القاعدية (POH) حيث يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل.

$$POH = -\text{Log} [OH^-]$$

و عادة ما نكتفي في التعبير عن درجة الحموضة او القاعدية للمحلول برقم (PH) كما يلي:

تقع تركيزات أيون الهيدروجين و أيون الهيدروكسيل في مدى من واحد الى ( $10^{-14}$  غم.أيون في اللتر) وبالتالي يمكن التعبير عن الحامضية والقاعدية بواسطة الـ (PH) و الـ (POH) بأرقام تقع بين (صفر الى 14) ، فنجد في المحلول الذي يحتوي على (1 غم . ايون/لتر) من أيونات الهيدروجين إن ( $[H^+] = 1$ ) وبالتالي الـ (PH) يساوي (صفر)<sup>(١)</sup>.

بينما المحلول الذي تركيز ايون الهيدروجين فيه يساوي ( $10^{-14}$  غم.ايون/لتر) فإن رقم الـ (PH) له (= 14) ويقع في الوسط ، بينما المحلول الذي تركيز ايون الهيدروجين يساوي ( $10^{-7}$ ) و الـ (PH) له سيكون (7). وفي المحلول القاعدي الذي تركيز ايون الهيدروكسيل فيه يساوي (1 غم . ايون او مول/لتر) سوف نجد الـ (POH) يساوي (صفر) وعندها يكون التركيز ( $10^{-14}$  غم.ايون/ لتر) فإن الـ (POH) = 7 والمحلل الذي يكون فيه تراكيز ايون الهيدروجين و الهيدروكسيل متساوية يكون متعادلاً ويكون التركيز لكل من الـ ( $H^+$ ) و الـ ( $OH^-$ ) يساوي ( $10^{-7}$ ) متساوية يكون كل من الـ (PH) و الـ (POH) يساوي (7) والمحلل الذي يكون فيه تركيز ايون الهيدروجين اكبر من تركيز ايون الهيدروكسيل يكون حامضياً حيث يكون تركيز ايون الهيدروجين اكبر من ( $10^{-7}$ ) و يكون الـ (POH) اقل من (7) وعليه فان تركيز ايون الهيدروكسيل اقل من ( $10^{-7}$ ) و يكون الـ (POH) اكبر من (7) والمحلل الذي يكون فيه تركيز ايون الهيدروكسيل اكبر من تركيز ايون الهيدروجين فان المحلول يكون قاعدياً ويكون تركيز ايون الهيدروكسيل اكبر من ( $10^{-7}$ ) و الـ (POH) اقل من (7) وسوف يكون تركيز ايون الهيدروجين اقل من ( $10^{-7}$ ) ويكون الـ (PH) اكبر من (7) ويمكن التعبير عن التراكيز الحامضية والقاعدية برقم واحد وهو أس ايون الهيدروجين (PH) وفي جميع الحالات سوف يقع الـ (PH) في المدى بين رقم (صفر) و رقم (14) ولكن في حالة المحاليل الحامضية سوف يكون اقل من (7) وفي المحاليل القاعدية سوف يكون اكبر من (7) وفي حالة المحاليل المتعادلة سوف يكون هذا الرقم (7).

(١) الدكتور هادي كاظم عزمي ، ص ١٣٩ .

ويمكن ان نستنتج تركيز ايون الهيدروجين والهيدروكسيل بمعرفة تركيز احدهما وذلك من معادلة اتزان الماء.

$$[H^+] * [OH^-] = KW = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

من هاتين المعادلتين يتضح انه بزيادة تركيز ايون الهيدروجين لمحلول ما يقل تركيز ايون الهيدروكسيل فيه والعكس صحيح.

و بأخذ اللوغارتم السالب لكل من الطرفين في المعادلة الأساسية يتضح:

$$-log[H^+] - log[OH^-] = log 10^{-14}$$

$$PH + POH = PKW = 14$$

اي انه في اي محلول فان مجموع رقمي الحموضة و القاعدية يساوي (14) ويمكن توضيح هذه العلاقة في جدول يبين جميع التراكيز من (صفر) الى ( $10^{-14}$ ) لكل من ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد وكذلك بوضع ارقام الـ (PH) و الـ (POH) من (صفر الى 14) المقابلة لكل تركيز<sup>(1)</sup>.

أمثلة محلولة :

مثال (1) :

احسب الـ (PH) و الـ (POH) وتركيز ايون الهيدروكسيل و ذلك لمحلول فيه التركيز المولاري لأيون الهيدروجين =  $5 * 10^{-3}$

الحل :

$$[H^+] = 5 * 10^{-3}$$

(1) دوغلاس ا. سكوج ، اسس الكيمياء التحليلية ، ج 1 ، دبط ، المكتبة الوطنية ببغداد ، 1986 ، ص 326 .

$$[H^+] * [OH^-] = 10^{-14}$$

$$5 * 10^{-3} * [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5 * 10^{-3}} = 2 * 10^{-12}$$

اي ان تركيز ايون الهيدروكسيل في المحلول =  $2 * 10^{-12}$

$$PH = -\log[H^+] = -\log 5 * 10^{-3}$$

$$PH = -3 - \log 5 = 2.3$$

اي ان الـ (PH) للمحلول يساوي (2.3)

$$POH = -\log[OH^-] = -\log 2 * 10^{-12}$$

$$POH = 12 - \log 2 = 11.7$$

اي ان الـ (POH) للمحلول يساوي (11.7)

مثال (٢) :

احسب الـ (PH) والـ (POH) لكل حالة مما يأتي :

١. محلول حامض الهيدروكلوريك (0.01) مولاري .
٢. محلول حامض الخليك (0.01) مولاري ودرجة تأينه = 0.135 .
٣. محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولاري (0.01) .
٤. محلول هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه (0.01) مولاري وتأينه بنسبة (0.125) .

الحل :

الحالة ١ :

حامض الهيدروكلوريك هو كامل الانحلال فيتأين في محلوله كلياً ويعطي (0.01 غرام) ايون الهيدروجين :

$$[H^+] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$PH = -\log 10^{-2} = 2$$

اي ان الـ (PH) للمحلول = 2

$$POH = 14 - 2 = 12$$

الحالة ٢ :

حامض الخليك حامض ضعيف يتأين

وبما أن محلول الحامض يتأين بنسبة (0.135)

$$[H^+] = \frac{135}{1000} * 0.01 = 1.35 * 10^{-3}$$

$$PH = -\log 1.35 * 10^{-3}$$

$$PH = 3 - \log 1.35 = 3 - 0.1303 = 2.87$$

اي ان الـ (PH) يساوي (2.87)

$$POH = 14 - 2.87 = 11.14$$

الحالة ٣ :

هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة الانحلال ، تتأين في محلولها تأيناً كاملاً وتعطي (0.01) غرام ايون الهيدروكسيل.

$$[OH^-] = 0.01$$

$$POH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-2}$$

$$POH = 2$$

أي إن أيون الـ (POH=2) و بالتالي الـ (PH=12)

الحالة ٤ :

هيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة فتأينها ضعيف في درجة الإنحلال:

$$[OH^-] = 0.01 * \frac{125}{1000}$$

$$[OH^-] = 1.25 * 10^{-3}$$

$$POH = -\log[OH^-] = -\log 125 * 10^{-3}$$

$$POH = 3 - \log 1.25 = 2.9$$

$$PH = 14 - 2.9 = 11.1$$

### ٣-٣- قانون بير- لمبرت

والذي يفسر إن الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من إشعاع أحادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها.

يمكن التوصل الى الصيغة الرياضية للقانون على النحو الآتي :

عندما تمثل (dl) في مصطلحات التفاضل الحسابية النقصان في شدة الإشعاع نتيجة إمتصاصه خلال طبقة متناهية الدقة من العينة سمكها (db) وعندما نفترض بأن إمتصاص الإشعاع يتطلب مفاعلة بين الفوتون والدقيقة الممتصة فإن الاصطدامات المحتملة في هذه الطبقة يتناسب مع كل من عدد الدقائق الماصة وذلك مع عدد الفوتونات المارة بها وعليه فإن النقصان في شدة الاشعاع (dl) يتناسب مع عدد الدقائق الماصة (N) ومع عدد الفوتونات (I) في وحدة مساحة المقطع العرضي في الثانية ، أي:

$$dI \propto NI \dots 1$$

وبما ان عدد الدقائق الماصة (N) ضمن الطبقة (db) يساوي:

$$N = (6.02 * 10^{22} \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}}) (C \frac{\text{مليمول}}{\text{ملتر}}) (db. x. y \text{ ملتر})$$

وتشير (c) الى التركيز ، وحيث ان (Y, X, db) تمثل ابعاد الطبقة الماصة وان (Y,X) ثابتان. يمكن كتابة المعادلة السابقة كالآتي:

$$N = K^- C db \dots\dots\dots 2$$

$$\text{حيث } (K^-) \text{ ثابت يعوض عن } (6.02 * 10^{20}) \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}} (X.Y)$$

وبما ان عدد الإصطدامات يتناسب مع حاصل ضرب (N\*I) كما ذكرنا ووبربط المعادلة (١) مع المعادلة (٢):

$$dI \propto NI = K^- I C db$$

$$dI = - K I C db$$

حيث ادخلت الإشارة السالبة لتشير الى التناقص في شدة الإشعاع (I) مع ازدياد (K) وهو ثابت التناسب الجديد وبأخذ تكامل المعادلة الأخيرة عبر طول الخلية الكلي ، أي :

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = - K \int_0^b c db$$

نحصل على :

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kbc$$

وبالإمكان تبسيط المعادلة الأخيرة بإستبدال الثابت (k) بالثابت (E) ليضم اضافة للثابت (k) عامل تحويل اللوغاريتم الطبيعي (Ln) الى اللوغاريتم الإعتيادي للأساس (10) (الذي يرمز له بـ log) ، كما يمكن التخلص من الإشارة السالبة بقلب المقدار  $(\frac{I_0}{I_t})$  وكما يأتي:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = Ebc$$

$$A = -\log T$$

$$-\log T = A = Ebc$$

$$\log \frac{1}{T} = A = Ebc$$

E: الامتصاصية المولية

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} \text{ : الامتصاصية}$$

مثال: تظهر كرومات البوتاسيوم ( $K_2CrO_4$ ) في المحيط القاعدي أعلى امتصاص عند  $(372 \text{ nm} = \lambda)$  فإذا سحح محلول قاعدي يحتوي على  $(3 \times 10^{-5})$  مولاري ( $K_2CrO_4$ ) بنفاذ  $(71.6 \%)$  من شدة الإشعاع الساقط عند  $(372 \text{ nm})$  عند وضعه في خلية قياس امتصاص طولها  $(1 \text{ سم})$  :

- ما قيمة امتصاص هذا المحلول؟
  - ما الامتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند  $(372 \text{ nm})$ ؟
  - ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الامتصاص  $(3 \text{ سم})$ ؟
- الحل:

أ- بما إن النسبة المئوية للنفاذية  $(T = 71.6 \%)$  فإن  $(T = 0.716)$  وبتطبيق

$$\text{قانون بير- لمبرت } (A = \log \frac{1}{T})$$

$$\text{يكون } A = \log \frac{1}{0.716} = \log 1.396 = 0.145$$

ب- بتطبيق قانون بير- لمبرت  $A = Ebc$

$$0.145 = E * 1 \text{ cm} * 3 * 10^{-5} \text{ mole/liter}$$

$$E = 4.83 * 10^3 \text{ liter / mole} \cdot \text{cm}$$

ت- نستخرج قيمة  $(T)$  من تطبيق قانون بير- لمبرت

$$\log \frac{1}{T} = Ebc$$

$$\log \frac{1}{T} = 4.83 * 10^3 * 3 * 3 * 10^{-5}$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.435$$

$$T = 10^{-0.435} = 10^{0.565} * 10^{-1} = 0.367$$

$$\% T = 0.367 * 100 = 36.7 \%$$

مثال: يظهر المركب (X) إمتصاصية مولية مقدارها ( $2.45 * 10^3 \text{ liter/mole.cm}$ ) عند ( $450 \text{ nm}$ ) ما تركيز المركب (X) في المحلول الذي يسبب نقصاً قدره (25%) من قيمة الإشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية إمتصاص بطول ( $1 \text{ cm}$ ) ؟

الحل :

عندما يكون النقص 25% ستكون قيمة %  $T = 75$

$$\log \frac{1}{T} = Ebc$$

$$\log \frac{1}{T} = \log 1.33 = 2.45 * 10^3 * 1 * C$$

$$0.124 = 2.45 * C$$

$$C = 5.06 * 10^{-5} \text{ mole / liter}$$

### ٣-٤ - معادلة نيرنست (the Nernst equation)

لقد وجد عملياً إن هنالك متغيرات معينة تؤثر في قيمة جهد نصف الخلية وهذه المتغيرات تتضمن درجة الحرارة وتركيز الأيونات في المحلول، وكذلك عدد الإلكترونات المنتقلة وقد تم التعبير عن العلاقة بين جهد نصف الخلية والمتغيرات المذكورة انفاً بصيغة رياضية سميت بمعادلة نيرنست والصيغة الرياضية لمعادلة نيرنست لنصف الخلية من فلز في تماس مع محلول أيوناته تفاعله هو:



تكون على النحو التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

حيث إن:

$E$  = جهد نصف الخلية (القوة الدافعة الكهربائية ((G.m.f)).

$E^{\circ}$  = جهد نصف الخلية القياسي تحت ظروف قياسية.

$R$  = ثابت الغاز ( $8.3 \text{ J/C}^{\circ}$ ).

$T$  = درجة الحرارة المطلقة.

$n$  = عدد الإلكترونات المنتقلة خلال التفاعل (ويساوي أيضاً التغير في عدد تأكسد العنصر).

$F$  = عدد فرادي ( $96,493$ ) كولومب.



[ ] يشير الى التراكيز المولارية.

وعند إدخال قيم (R, T) عند (25 C°) وتحويل (Ln) الى (Log) تصبح المعادلة:

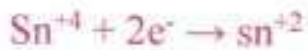
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

وبدلالة صورتي التأكسد والإختزال يمكن اعادة كتابة المعادلة بالشكل التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[M^{\circ}]}{[M]^{n+}}$$

مثال: إحسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على القصدير الرباعي بتركيز (0.1 M) مع العلم إن قيمة (E°) لأختزال Sn(IV) الى sn(II) تساوي (+0.15v) ؟

الحل:

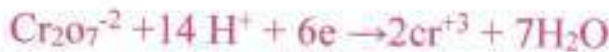


$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{sn}]^{+2}}{[\text{sn}]^{+4}}$$

$$E = 0.15 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}}$$

$$E = 0.18 \text{ V}$$

وتحسب قيمة (E) لنصف الخلية للتفاعل التالي:



$$E = E^{\circ} - \log \frac{0.0591}{6} \log \frac{[\text{cr}^{+3}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}][\text{H}^{+}]^{14}}$$

#### ٤-١- مقدمة

يهتم موضوع سرعة التفاعلات الكيميائية او حركة التفاعلات الكيميائية بالدراسات الكمية لسرعة التفاعلات الكيميائية ومعدلاتها بوحدة الزمن والعوامل المؤثرة فيها مثل العوامل المحفزة وتسلط الأشعة ودرجة الحرارة والتركيز المولاري (او الضغط في الاطوار الغازية) فمثلا يتفاعل أيون الهيدروكسيل بمدة زمنية قليلة جداً جداً (حوالي اقل من  $10^{-8}$  ثانية) بينما يستغرق تكون الماء عند خلط غازي الهيدروجين والاكسجين عدة سنوات إلا اذا تعرض الخليط لشرارة كهربائية عندئذ يتكون الماء في الحال وكذلك الحال عند تعرض قطعة من الحديد للهواء فبوجود الرطوبة تتأكسد قطعة الحديد اسرع بكثير من تعرضها للهواء الجاف.

#### ٤-٢- سرعة التفاعل المتجانس

يعرف معدل سرعة التفاعل (rate of reaction) المتجانس بأنه النقصان في تركيز المادة او المواد المتفاعلة في وحدة الزمن او معدل الزيادة في تركيز المادة او المواد الناتجة في وحدة الزمن.

التفاعل المتجانس هو الذي يتم في طور واحد او في اطوار متشابهة كذلك التي تتم بين السوائل او الغازات او تجزؤ غاز معين فلو فرضنا ان (a) يمثل التركيز المولاري الابتدائي للمادة المتفاعلة في تفاعل معين (x) النقصان في تركيزها المولاري بعد مرور وقت (t) من الزمن على التفاعل (x يمثل أيضاً تركيز المادة الناتجة من التفاعل بعد مرور المدة الزمنية نفسها) فإن الكمية (a-x) يجب ان تساوي تركيز المادة المتفاعلة المتبقي بعد مرور الفترة الزمنية نفسها (t) على التفاعل ، وبذلك يتناسب معدل سرعة التفاعل مع الكمية المتبقية من المادة المتفاعلة أي :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

تدعى هذه المعادلة بالمعادلة التفاضلية لمعدل سرعة التفاعل ويصطلح على (k) بثابت معدل سرعة التفاعل او ثابت السرعة و وحدته وحدة التركيز والزمن.

وهنا سوف نوضح في هذا الجدول كيفية حساب ثابت معدل السرعة حسب درجة التفاعل:

المعادلة المتكاملة	درجة التفاعل
$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$	١
$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$ عندما تكون التراكيز متساوية	٢
$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$ عندما تكون التراكيز غير متساوية	٢
$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = k_3 t$	٣
$\frac{1}{(2b-a)^2} \left[ \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} + \frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} \right] = k_3 t$	٣

جدول رقم ( ٤ - ١ ) يبين العلاقة بين ثابت معدل سرعة التفاعل و درجة التفاعل

مثال: اذا كان معدل سرعة التفاعل  $So_2cl_2 \rightarrow So_2 + cl_2$  مساوياً الى ( 0.000022 ) ثانية<sup>-١</sup> بدرجة ( ٣٢٠ ) منوي.

احسب النسبة المئوية المتفككة من المادة الابتدائية بعد مرور ( 90 ) دقيقة من بدء التفاعل علماً بأن التفاعل من الدرجة الأولى.

الحل:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$$

$$0.000022 * 90 * 60 = \ln \frac{100}{100-x}$$

$$0.1188 = \ln 100 - \ln(100-x)$$

$$4.4864 = \ln(100 - x)$$

$$100 - x = e^{4.4864} = 88.8$$

$$x = 11.2 \quad \text{النسبة المئوية المنفككة}$$

مثال : بين ان الوقت اللازم لأتمام ( 99.9% ) من تفاعل الدرجة الأولى يعادل عشر مرات أكبر من الوقت اللازم لأتمام ( 50% ) منه ؟

الحل:

$$t_{50} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{100}{100 - 50} = \frac{0.693}{K_1}$$

$$t_{99.9} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{100}{100 - 99.9} = \frac{6.93}{K_1}$$

$$\frac{t_{99.9}}{t_{50}} = \frac{\frac{6.93}{K_1}}{\frac{0.693}{K_1}} = 10$$

## المصادر :

### - المصادر العربية :

- ١- حسابان التفاضل و التكامل ، الدكتور صبري ريف العاني ، ط<sup>١</sup> .
- ٢- التفاضل و التكامل ، الدكتور مصباح جمعة عقل ، ط<sup>١</sup> (٢٠٠٩).
- ٣- مدخل الى الكيمياء الحياتية ، الدكتور خوله أحمد آل فليح ، (١٩٨٦).
- ٤- الكيمياء الفيزيائية الحركية ، الدكتور محسن البيرماني و الدكتور سعدون ، (١٩٨٤).
- ٥- التحليل الألي ، الدكتور عبدالمحسن عبدالمجيد الحيدري ، (١٩٩٢).
- ٦- الدينامية الكيميائية و الكيمياء الضوئية ، الدكتور جلال محمد صالح و الدكتور باسل هاشم الصدر ، ط<sup>١</sup> ، (١٩٨٩).
- ٧- الكيمياء الكهربائية ، الدكتور جلال محمد صالح ، (١٩٨٦).
- ٨- EXPLAINING LOGARITHMS , DR.DAN UMBARGER , (2006)