

بسم الله الرحمن الرحيم

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين وعلى آله الطيبين وعلى من سار على هديهم واستن بسنتهم إلى يوم الدين، وبعد:

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

يسرني، أنا الأستاذ "جري لخضر" مسؤول مقياس الديناميكا الحرارية ونيابة عن زملائي المشرفين على الدروس والأعمال الموجهة:

1- الأستاذ: كال مجروبي

2- الأستاذ: عبد النور زرطال

3- الأستاذ: رمضان صغيري

4- الأستاذة: أحلام بوسطلة

5- الأستاذة: نبيلة مزيود

أن أضع للطلبة هذه الدروس والتي هي متبوعة طبعا بسلاسل من الأعمال الموجهة مع إجابات مختصرة. يرجى من وراء ذلك السعي إلى حلها على انفراد مع الرجوع إلى الدروس أو بالتعاون بالذاكرة مع الطلبة.

مع رجائي للجميع، نجاحات وافرة في الدنيا والآخرة.

مسؤول المقياس

لخضر جري

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

في الحقيقة لابد من التسجيل في أرضية الجامعة:

[/https://telum.umc.edu.dz](https://telum.umc.edu.dz)

بعدها يمنح الطالب username و password وبعدها يمكنه الولوج إلى الدروس الخاصة بالسنة الأولى الموفرة في الأرضية كدروس الديناميكا الحرارية مثلا.

أنا الآن سأبعث لكم بكل ما هو موجود في أرضية الجامعة (كل ما وضعته على صفحتي) لكن على كل طالب بتمرير كل ما أبعث به لكل الطلبة بأي وسيلة كانت (وسائل التواصل الاجتماعي) وأجر الجميع على الله وجزاكم الله خير الجزاء وجعل ذلك في ميزان حسناتكم.

بالنسبة للحلول المختصرة لتمرينات السلاسل، على الطلبة الاجتهاد في الحل ماستطاعوا، وإن لم يتمكنوا فعليهم الاتصال بأحد الأساتذة للإعانة، كل على عنوانه الشخصي.

بالنسبة لي أنا، عنواني عند كل الطلبة: djarri62@gmail.com

الأستاذ

لخضر جري

محاضرات الأستاذ كمال مجروبي : المادة كيمياء 2

الأنتالبي الحر : Enthalpie libre

اثناء تفاعل تلقائي اذن غير عكوس الذي يجري تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة .

$$\Delta H_{ext} = -\Delta H_{sys}$$

$$\Delta S_{ext} = \frac{\Delta H_{ext}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys} \geq 0$$

$$\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} \leq 0$$

$$\Delta(H - TS)_{sys} \leq 0$$

نضع $G = H - TS$ و عليه

$$\Delta G_{sys} \leq 0$$

G هي دالة حالة ومقدار قابل للتمدد تدعى انثالبي الحر او دالة Gibbs. الأنتالبي الحر معرف على اساس ان التغير ΔG اثناء تحول تلقائي يكون سالبا. هذه الدالة لها صفة الكمون الذي لا يمكنه تلقائيا الا ان يتناقص ويؤول الى قيمة دنيا.

اذن اثناء تحول تلقائي الذي يحدث تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين، انثالبي الحر للنظام يتناقص، عندما قيمته تبلغ قيمة دنيا فإن النظام يصير في حالة توازن. انثالبي الحر هو العمل للتحول المتحصل عليه ليس عن الضغط.

لتحديد امكانية التطور التلقائي للنظام تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين، يكفي دراسة اشارة تغير انثالبي الحر المصاحب للتفاعل المحتمل.

- $\Delta G < 0$ انثالبي الحر للنظام يتناقص اثناء التحول، يمكن لهذا التحول ان يتحقق تلقائيا
- $\Delta G > 0$ انثالبي الحر للنظام يزداد اثناء التحول، لا يمكن لهذا التحول ان يتحقق تلقائيا
- $\Delta G = 0$ انثالبي الحر للنظام يبقى ثابتا اثناء التحول، النظام في حالة توازن ولا يتطور.

اذن قيمة ΔG هي معيار للتطور ومعيار لحالة التوازن.

❖ حساب التغير في الأنتالبي الحر لغاز مثالي

$$G = H - TS \quad ; \quad G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (dU = -PdV + TdS)$$

$$dG = -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

نفرض ان $T = Cte$ اذن $dG = VdP$

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} VdP = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

نضع $P_2 = P$ و $P_1 = 1atm$

$$G_T^P = G_T^0 + nRT \ln P$$

عند $T = 298 K$

$$G_{298}^P = G_{298}^0 + 298 nR \ln P$$

❖ حساب التغير في الأنتالبي لتفاعل كيميائي

1. في الحالة القياسية: بدلالة الأنتالبي الحر القياسي للتكوين.

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{Réactifs})$$

ΔG_f° : الأنتالبي الحر القياسي للتكوين. الأنتالبي الحر القياسي للتكوين للأجسام البسيطة يساوي الصفر.

بدلالة الأنتالبي و الأنتروبي

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \Delta S_{298}^\circ$$

2. في الحالة غير القياسية

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta n c_p dT$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta n c_p \frac{dT}{T}$$

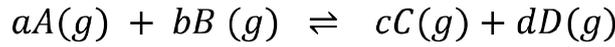
توقع حدوث التفاعلات عند T و P ثابتين 🚦

	ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Conclusion
1	-	+	-	-	T. Spontanée exothermique
2	+	-	+	+	T. non Spontanée
3	-	-	+	?	T. Spontanée à $T \leq \frac{\Delta H}{\Delta S}$ à basse température
4	+	+	-	?	T. Spontanée à $T \geq \frac{\Delta H}{\Delta S}$ à température élevée

دراسة التوازنات الكيميائية

تعريف تفاعل جزئي أو غير تام : يتوقف تطور النظام وتبقى حاضرة كل المتفاعلات والنواتج المتكونة، نتحصل على تركيب كيميائي لا يتغير، هي حالة التوازن. عموما نهتم بالتوازنات الكيميائية للتفاعلات غير التامة، لأن الهدف في الصناعة هو جعل التفاعلات تامة لبلوغ المردود الأقصى. نبحت اذن عن العوامل المؤثرة في التفاعلات غير التامة التي تسمح بتطور هذه التفاعلات في الجهة التي يريدها المجرب.

وصف التوازنات الكيميائية :

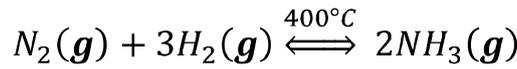


التفاعل من اليسار الى اليمين يميز التفاعل المباشر (la réaction directe)

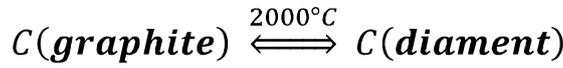
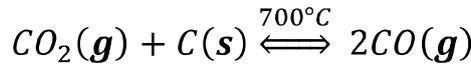
التفاعل من اليمين الى اليسار يميز التفاعل غير المباشر او العكسي (la réaction indirecte ou inverse)

انواع التوازنات

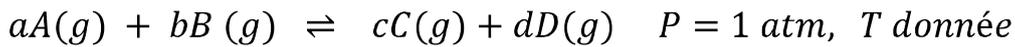
توازن متجانس: **équilibre homogène**: الأجسام التي في توازن تكون في طور واحد.



توازن غير متجانس: **équilibre hétérogène**: الأجسام التي في توازن تكون في طورين او اكثر.



ثابت التوازن: **La constante d'équilibre**



$$dG = VdP - SdT \quad T = \text{cte}$$

$$dG = VdP = nRT \frac{dP}{P} \Rightarrow \int dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} ; P_1 = 1 \text{ atm}; P_2 = P$$

$$\Delta G = G - G^\circ = nRT \ln P \Rightarrow G = G^\circ + nRT \ln P$$

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B)$$

$$G_A = G_A^\circ + aRT \ln P_A; G_B = G_B^\circ + bRT \ln P_B; G_C = G_C^\circ + cRT \ln P_C; G_D = G_D^\circ + dRT \ln P_D$$

$$\Delta G = (G_C^\circ + G_D^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ) + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} ; \Delta G^\circ = (G_C^\circ + G_D^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

❖ تعليق : في بداية التفاعل الضغوط الجزئية P_C و P_D تكون ضعيفة جدا امام الضغوط الجزئية P_A و P_B وعليه الكسر $\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ اقل من الواحد و اللوغاريتم سالبا جدا ومنه $\Delta G < 0$ مهما كانت اشارة ΔG° وعليه يمكن للتفاعل ان يبدأ . كلما تقدم التفاعل الضغوط الجزئية P_C و P_D تزداد على حساب الضغوط الجزئية P_A و P_B وعليه الكسر $\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ يتغير من الصفر الى ما لانهاية، و اللوغاريتم من ناقص ما لانهاية الى زائد ما لانهاية. ΔG التي كانت سالبة ابتداء تزداد، تنعدم وتصبح موجبة لو استمر التفاعل. عندما $\Delta G = 0$ التفاعل المباشر ممكن والتفاعل العكسي ممكن، كل تفاعل يعوض الثاني، انه التوازن الكيميائي.

‡ قانون فعل الكتلة بدلالة الضغوط الجزئية: **Loi d'action de masse : Guldberg et Waage**

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \text{في التوازن الكيميائي المتجانس السابق :}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \text{عند التوازن } \Delta G = 0$$

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = K_p(T) \quad \text{نضع عند التوازن}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{r}{K_p} \quad \text{نضع خارج التوازن}$$

▪ ملاحظة :

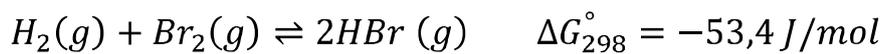
اذا كان $K_p(T) \gg 10^4$ التفاعل المباشر تقريبا تام

اذا كان $K_p(T) \ll 10^{-4}$ التفاعل العكسي تقريبا تام

❖ **تطور التفاعل**

- يتطور النظام تلقائيا نحو الجهة المباشرة لكي يصل الى التوازن عندما $Q_r < K_p$ ($\Delta G < 0$)
- يتطور النظام تلقائيا نحو الجهة العكسية لكي يصل الى التوازن عندما $Q_r > K_p$ ($\Delta G > 0$)

✓ مثال :



$\Delta G_{298}^\circ < 0$ التفاعل المباشر هو المفضل . عند التوازن:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{P_{HBr}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Br_2}} = 1,15 \cdot 10^4$$

✚ قانون فعل الكتلة بدلالة التراكيز المولية :

$$P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

$$K_p(T) = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c(T) \quad ; \quad \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$$K_p(T) = K_c(T) (RT)^{\Delta n}$$

▪ اذا كان $\Delta n = 0$ فان $K_p(T) = K_c(T)$

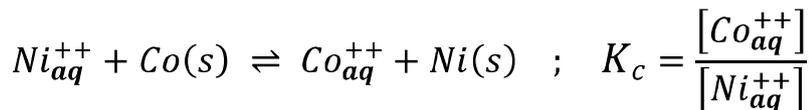
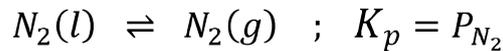
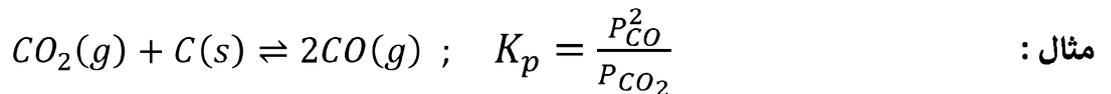
✚ **تعميم الى التوازنات غير المتجانسة : les équilibres hétérogènes**

• نطبق قانون فعل الكتلة فقط على الأجسام الغازية في التوازنات غير المتجانسة التالية:

(طور غاز- سائل)، (طور غاز- صلب)

• نطبق قانون فعل الكتلة فقط على الأجسام السائلة في التوازن غير المتجانس التالي:

(سائل - صلب)



✚ **تغير ثابت التوازن مع درجة الحرارة**

$$dG = VdP - SdT \quad \text{si } P = cte \quad \frac{dG}{dT} = -S$$

$$G = H - TS = H + T \frac{dG}{dT} \Rightarrow -H = -G + T \frac{dG}{dT}$$

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dG}{dT}$$

T هو مشتق $\left(-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dG}{dT}\right)$ بالنسبة لدرجة الحرارة T

$$-\frac{H}{T^2} = \frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K$$

$$\frac{d}{dT} (-R \ln K) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{équation de Vant'Hoff}$$

في المجال $[T_1, T_2]$ حيث التغير في درجات الحرارة يبقى ضعيفا ، بحيث نهمل تغير ΔH (يبقى تقريبا ثابتا) مع T وعليه :

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

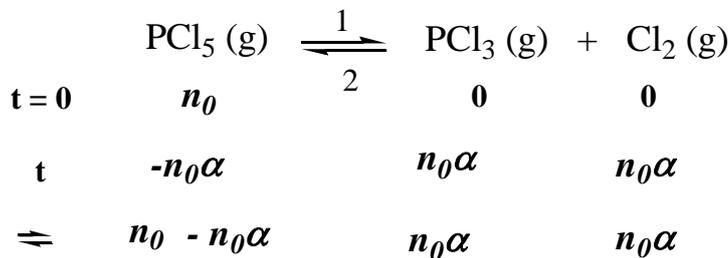
توازنات التفكك في وسط متجانس



نعرف α معامل او درجة التفكك حيث $0 < \alpha < 1$ من اجل واحد مول.

$$\alpha = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الابتدائية}} = \frac{x}{n_0}$$

▪ اذا كان $n_0 = 1 \text{ mole}$ فان $\alpha = x$



$$n_T(\acute{e}q) = n_0 - n_0\alpha + n_0\alpha = n_0 + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2 P^2}{(1 + \alpha)^2} = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

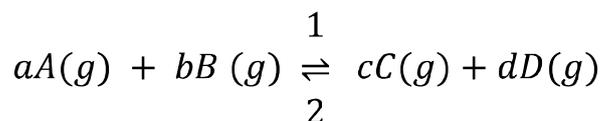
عوامل ازاحة التوازنات الكيميائية : التوازنات المتجانسة

لإزاحة التوازن نؤثر على متغيرات الحالة المؤثرة على قيمة G : درجة الحرارة، الضغط الكلي، الضغوط الجزئية و التراكيز.

❖ مبدأ Le Chatelier :

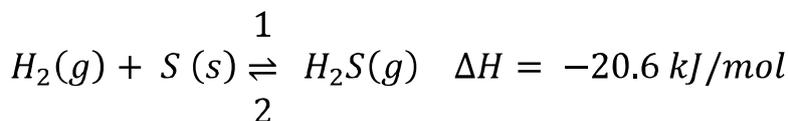
لو تغير عامل من عوامل التوازن، يزاح التوازن الى الجهة التي تعارض هذا التغيير.

- **درجة الحرارة T :** لو نرفع من درجة حرارة النظام، يزاح التوازن الى الجهة الماصة للحرارة. لو نخفض من درجة حرارة النظام، يزاح التوازن الى الجهة الناشئة للحرارة.



- اذا كان التفاعل المباشر ماصا للحرارة $\Delta H > 0$ ، الرفع من درجة الحرارة يعزز التفاعل المباشر، **الجهة 1**
- اذا كان التفاعل المباشر ناشرا للحرارة $\Delta H < 0$ ، انخفاض في درجة الحرارة يعزز التفاعل المباشر، **الجهة 1**

مثال



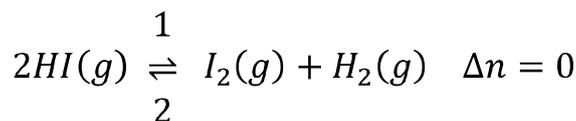
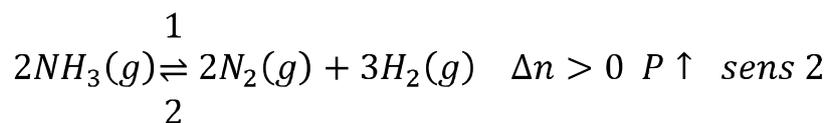
التفاعل المباشر (1) ناشر للحرارة ، التسخين يعزز التفاعل العكسي (2) الذي يفكك H_2S

▪ الضغط الكلي: يخص المواد الغازية

اذا كان التفاعل المباشر (1) يزيد من عدد المولات للغاز فانه يزيد من ضغط الكلي للنظام في حجم معطى. التفاعل العكسي (2) ينقص من الضغط الكلي للنظام.

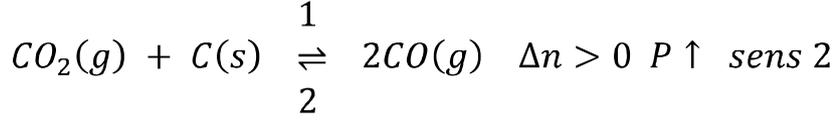
✓ نص: لو نزيد من الضغط الكلي للنظام، يزاح التوازن الى الجهة التي تنقص من عدد المولات الغازية، لو نخفض من الضغط الكلي للنظام، يزاح التوازن الى الجهة التي تزيد من عدد المولات الغازية.

○ امثلة



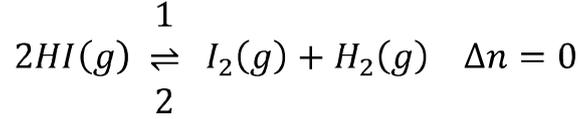
الضغط الكلي لا يؤثر على التوازن.

3. توازن غير متجانس



▪ الضغوط الجزئية او التراكيز:

- يزاح التوازن الى الجهة المنتجة للمادة التي خفضنا من ضغطها الجزئي او من تركيزها.
- يزاح التوازن الى الجهة التي تختفي فيها المادة التي رفعنا من ضغطها الجزئي او من تركيزها.



لو يمتص الهيدروجين فان التوازن يزاح الى **الجهة (1)** ، الجهة المنتجة له.

▪ اضافة غاز حامل

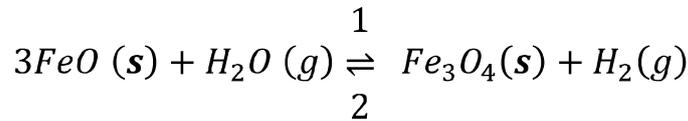
1. عند T و V ثابتين، لا اثر لإضافة غاز حامل على التوازن. لان اذا كان الحجم ثابتا فان الضغوط الجزئية لا تتغير.
2. عند T و P ثابتين ، يبقى الضغط الكلي للنظام ثابتا، ادخال غاز حامل يخفض من الضغوط الجزئية لكل الجسام الغازية للنظام الذي يتطور كما في الحالة التي ينخفض فيها الضغط الكلي للنظام.

- **يزاح التوازن الى الجهة التي تزيد من عدد المولات الغازية للنظام.**

عند T و P ثابتين:

- اذا كان $\Delta n = 0$ لا اثر لإضافة غاز حامل على التوازن.
 - اذا كان $\Delta n > 0$ اضافة غاز حامل يعزز التفاعل المباشر (الجهة 1)
 - اذا كان $\Delta n < 0$ اضافة غاز حامل يعزز التفاعل العكسي (الجهة 2)
- 🚦 التوازنات غير المتجانسة :

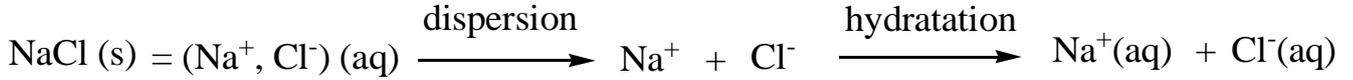
تطبق النتائج السابقة على التوازنات غير المتجانسة، تأخذ فقط الأجسام التي تظهر في قانون فعل الكتلة.



توازن غاز- صلب، تأخذ فقط الأجسام التي في حالة غاز.

توازن الذوبانية : Equilibre de solubilité :

✚ **الأجسام الصلبة الأيونية** : الجسم الصلب الأيوني يكون متعادلا كهربائيا يتكون من ايونات سالبة (anions) وايونات موجبة (cations). تنحل الأجسام الصلبة الأيونية الى مكوناتها الأيونية في الماء. يتمتع الماء بخاصيتي التفريق (dispersion) و التمييه (hydratation) .



نهتم فيما يأتي بظاهرة الانحلال / الترسب للأملح قليلة الذوبانية في الماء.

✚ **انحلال جسم ايوني في الماء.**

▪ **الذوبانية - التشبع : Solubilité – Saturation**

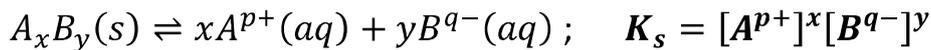
الانحلال هو ظاهرة محدودة.

تعريف 1 : الكمية القصوى للمذاب التي يمكن اذابتها في واحد لتر من المذيب (الماء عموما) عند درجة حرارة معطاة، تدعى بالذوبانية ، يرمز لها بالحرف s، وحدتها اما mol/l او g/l

تعريف 2 : يكون المحلول مشبعا بالمركب الصلب عندما لا يستطيع ان يذيب اكثر المركب الصلب، نبلغ حينها التشبع، اي حد الذوبانية، عندها تظهر اولى حبات الجسم الصلب في المحلول، عندئذ كل كمية من المركب الصلب المضافة لن تنحل .

✚ **ثابت الذوبانية : Produit de solubilité**

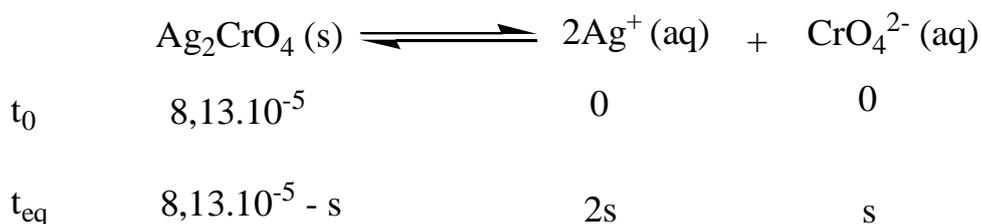
محلول مشبع بمركب ايوني صلب $A_xB_y (s)$ في حالة توازن انحلال :



يتميز هذا التوازن غير المتجانس بثابت التوازن K_s يدعى بثابت الذوبانية، يتعلق فقط بدرجة الحرارة. نظرا لصغر قيمة K_s نستعمل: $\text{p}K_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-\text{p}K_s}$

❖ **ملاحظة :** النظام في حالة توازن وقانون فعل الكتلة محقق فقط اذا كان المركب الصلب حاضرا في المحلول، اي ان المحلول يكون مشبعا.
o **مثال :**

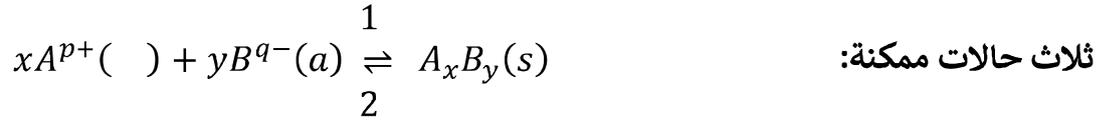
ذوبانية Ag_2CrO_4 في الماء عند 25°C تساوي $8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. احسب ثابت ذوبانية كرومات الفضة.



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3 = 4(8,13 \cdot 10^{-5})^3 = 2,15 \cdot 10^{-12}$$

➤ شرط الترسيب : Condition de précipitation

التنبؤ بإمكانية حدوث ترسيب نتيجة وجود في المحلول مكونات أيونية، بمعنى معرفة اذا كان المحلول مشبع ام لا.



❖ $Q_{int} < K_s$: يتطور النظام نحو الجهة المباشرة (1): يترسب المركب الصلب. يتطور النظام حتى $Q_{eq} = K_s$ يتم التوازن. المحلول مشبع.

❖ $Q_{int} = K_s$: النظام لا يتطور. بداية ظهور الحبات الأولى للمركب الصلب.

❖ $Q_{int} > K_s$: (التفاعل في الجهة العكسية (2) مستحيلة، لا يوجد المركب الصلب ابتداء) التوازن غير المتجانس لا يمكن ان يتم. المركب غير متواجد. الايونات تكون حرة في المحلول. المحلول غير مشبع.

ملاحظة : بمجرد ان يكون المحلول مشبعا، هناك توازن $Q_{eq} = K_s$

○ مثال : $[Pb^{2+}]_0 = 4.10^{-2} \text{ mol/l}$; $[I^-]_0 = 3.10^{-2} \text{ mol/l}$ هل هناك ظهور لترسيب.
 $pK_s(PbI_2) = 8.2$

$$Q_{int} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = [4.10^{-2}][3.10^{-2}]^2 = 3,6.10^{-5} > K_s = 10^{-8.2}$$

➤ العوامل المؤثرة على الذوبانية : Facteurs influençant la solubilité

▪ درجة الحرارة : عموما الذوبانية تزداد مع درجة الحرارة .

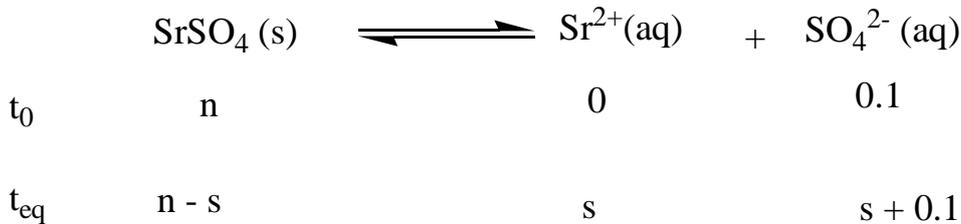
▪ تأثير الايون المشترك : ذوبانية ملح قليل الذوبان مرتبط بالحضور الابتدائي لاحد الايونات في المحلول. مما

ينقص ذوبانية الملح. (مبدأ Le Chatelier)

○ مثال : لدينا محلول من كبريتات الصوديوم بتركيز $0,1 \text{ mol/l}$ ، نضيف للمحلول كبريتات الستروسيوم الصلب.

حدد ذوبانية $SrSO_4$ في هذا المحلول. $pK_s(SrSO_4) = 6,55$. قارن هذه الذوبانية مع ذوبانية هذا الملح في

الماء الصافي



$$K_s = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = s(s + 0.1) = s^2 + 0.1s \Rightarrow s^2 + 0.1s - K_s = 0 \Rightarrow s = 2.810^{-6} \text{ M}$$

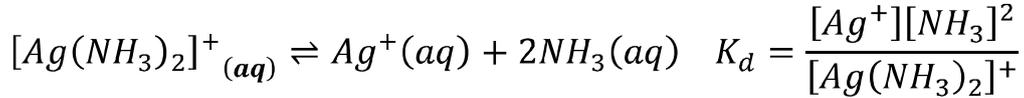
$$K_s = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = s'^2 \Rightarrow s' = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-6,55}} = 5.3.10^{-4} \text{ M} \quad \text{في الماء الصافي:}$$

$$s < s'$$

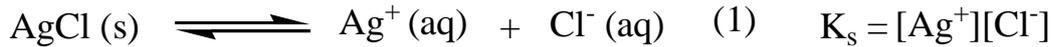
▪ **تأثير المعقد: Influence de la complexation**

يمكن ان نزيد من ذوبانية الملح قليل الذوبانية وذلك بإخفاء احد ايونات المحلول بتكوين معقد. (مبدأ Le Chatelier).

o مثال :



K_d : ثابت انحلال المعقد في الماء.



$$1/K_d = [Ag(NH_3)_2]^+ / [Ag^+][NH_3]^2$$



$$K = [Ag(NH_3)_2]^+[Cl^-] / [NH_3]^2 = K_s / K_d$$

احسب ذوبانية AgCl في الماء الصافي ثم في وجود NH_3 تركيزه $c = 1 \text{ mol/l}$. ماذا تلاحظ

$$K_s (AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10} ; K_d [(Ag(NH_3)_2)^+] = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = s^2 \Rightarrow s = (K_s)^{0,5} = (1,6 \cdot 10^{-10})^{0,5} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad \text{في الماء الصافي: } \blacktriangleright$$

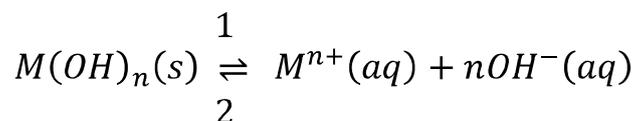
\blacktriangleright في وجود NH_3 :

$$s' = \frac{c\sqrt{K_s}}{\sqrt{K_d} + 2\sqrt{K_s}} = \frac{c \times s}{\sqrt{K_d} + 2s} = \frac{c}{\frac{\sqrt{K_d}}{s} + 2} = \frac{1}{\frac{\sqrt{6 \cdot 10^{-8}}}{1,26 \cdot 10^{-5}} + 2} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$s' > s$$

▪ **تأثير pH على الذوبانية (حالة الهيدروكسيد): Influence du pH (cas des hydroxydes)**

كل تغير في قيمة pH يؤدي الى تغير في تركيز OH^- والذي بدوره يؤثر في ذوبانية الهيدروكسيد .



$$si \text{ pH} \searrow \Rightarrow [OH^-] \searrow \text{ sens (1) } s' > s$$

$$si \text{ pH} \nearrow \Rightarrow [OH^-] \nearrow \text{ sens (2) } s' < s$$

التمرين الأول:

يشغل غاز مثالي ابتداء حتما قدره 1ℓ تحت 10 atm جو وعند 600 K ، يخضع إلى تحول عكوس يتركب من تمدد متساوي درجة الحرارة متبوع بتبريد متساوي الحجم. مثل هذا التحول على مخطط (P,V) . إذا علمت أن الغاز استقبل كمية من الحرارة تساوي 207 cal و أنتج عملا يعادل 390 cal .

احسب إحداثيات الحالة النهائية التي بلغها الغاز. نخضع الغاز بعد ذلك إلى انضغاط كظوم وعكوس يرجعه إلى ضغطه الابتدائي. مثل هذا التحول على المخطط واحسب حجم ودرجة حرارة الغاز. ما نوع التحول المتبقي الذي يخضع إليه الغاز حتى نرجعه إلى حالته الابتدائية. اكمل المخطط.

$$C_p = 5\text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ نعطي}$$

التمرين الثاني:

في محرك حراري يشتغل بالهواء، تصف كتلة 1 كغ من الهواء (نعتبره غاز مثالي) بصفة عكوسة حلقة التحولات التالية:

❖ تقلص متساوي درجة الحرارة من الحالة $A_1(P_1=1\text{atm}, T_1=350\text{K})$ إلى الحالة $A_2(P_2=8\text{atm}, T_1)$

❖ تسخين متساوي الضغط من الحالة A_2 إلى الحالة $A_3(T_3=1400\text{K})$

❖ تمدد كظوم من A_3 إلى الحالة A_4

❖ تبريد متساوي الضغط من الحالة A_4 إلى الحالة الابتدائية A_1

1. احسب السعة الحرارية تحت ضغط ثابت لهذه الكتلة من الهواء

2. حدد الضغط، الحجم ودرجة الحرارة للهواء للنقاط A_1, A_2, A_3, A_4

3. ما هو المردود η للحلقة؟ قارنه بمردود حلقة Carnot التي تشتغل بين نفس درجات الحرارة

$$\gamma = 1,4$$

الحدية.

Exercice 1

	1	2	3	4
n (mole)	0,2	0,2	0,2	0,2
V(l)	1	5,08	5,08	1,24
P (atm)	10	1,97	0,95	10
T(K)	600	600	295	756

Exercice 2

$$1. C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} = 1008 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} ; n = \frac{m_{air}}{M_{air}} = 34,7 mol$$

	A1	A2	A3	A4
n (mole)	34,7	34,7	34,7	34,7
V(l)	1000	125	500	2208
P (atm)	1	8	8	1
T(K)	350	350	1400	773

$$\eta_{moteur} = 41\% ; \eta_{carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 75\%$$

التمرين الأول:

بالاستعانة بالمعادلات التالية احسب اثنائي الاحتراق الكلي للمركب $C_{25}H_{52}$. الماء المتشكل في حالة بخار.



التمرين الثاني:

احسب طاقة الرابطة H-I انطلاقا من التفاعل في الطور الغازي: $C_2H_5I \rightarrow HI + C_2H_4$

ΔH_{298}°	ΔH_{C-C}°	ΔH_{C-H}°	$\Delta H_{C=C}^\circ$	ΔH_{C-I}°
70 kJ/mol	-345 kJ/mol	-415 kJ/mol	-615 kJ/mol	-230 kJ/mol

التمرين الثالث:

$Ca (s) + F_2 (g) \rightarrow CaF_2 (s)$: مركب صلب بلوري ايوني ، ماهي قمة طاقته الشبكية :

$\Delta H_{Sub}^\circ (Ca) = 193 \text{ KJ/mol} ; \quad \Delta H_{F-F}^\circ = -158 \text{ KJ/mol} ;$

$\Delta H_f^\circ (CaF_2) = -1220 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad EA(F) = 328 \text{ KJ/mol}$

طاقة التأين الأولى والثانية للكالسيوم هي على التوالي : 590 و 1140 KJ/mol

التمرين الرابع:

حدد درجة الحرارة القصوى النظرية للغازات الناتجة عن احتراق المزيج ميثان /هواء. نفرض ان حرارة الاحتراق تنقل كاملة الى النواتج.

(Eau liquide) : $\Delta H_{vap}^\circ (H_2O) = 46,91 \text{ KJ/mol} \quad \Delta H_{comb}^{\circ\circ} (CH_4) = -890,31 \text{ KJ/mol}$

يتكون الهواء من 80% من N_2 و 20% من O_2 . السعات الحرارية المولية عند ضغط ثابت (J/K.mol)

$CO_2 (g)$	$H_2O (g)$	$H_2O (l)$	$N_2 (g)$
$44,16 + 9,04 \cdot 10^{-3} T$	$30,01 + 1,07 \cdot 10^{-2} T$	75,47	$27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$

Exo 1

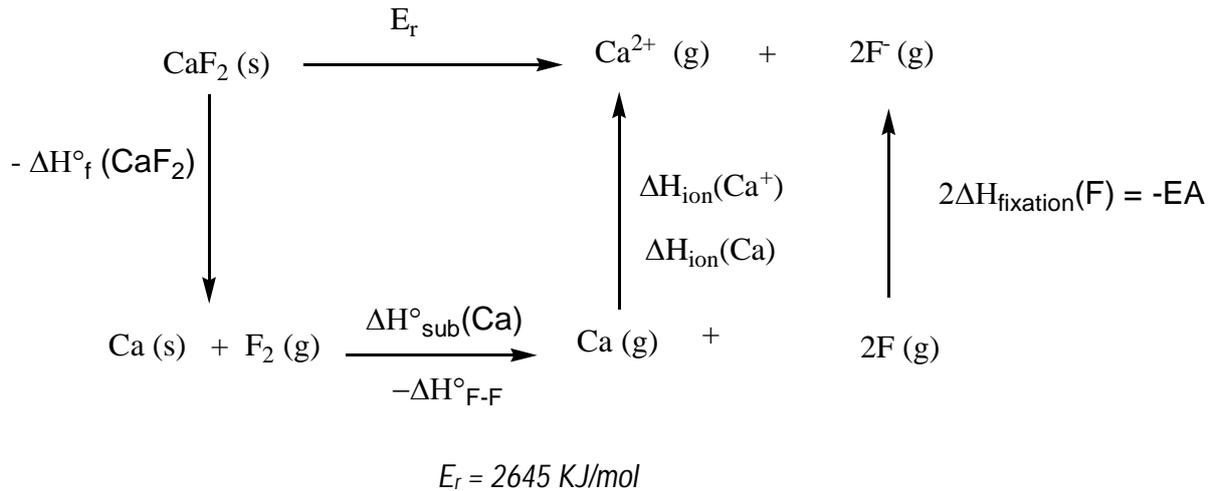
$$\Delta H_{\text{comb}} = -15290 \text{ KJ}$$

Exo 2

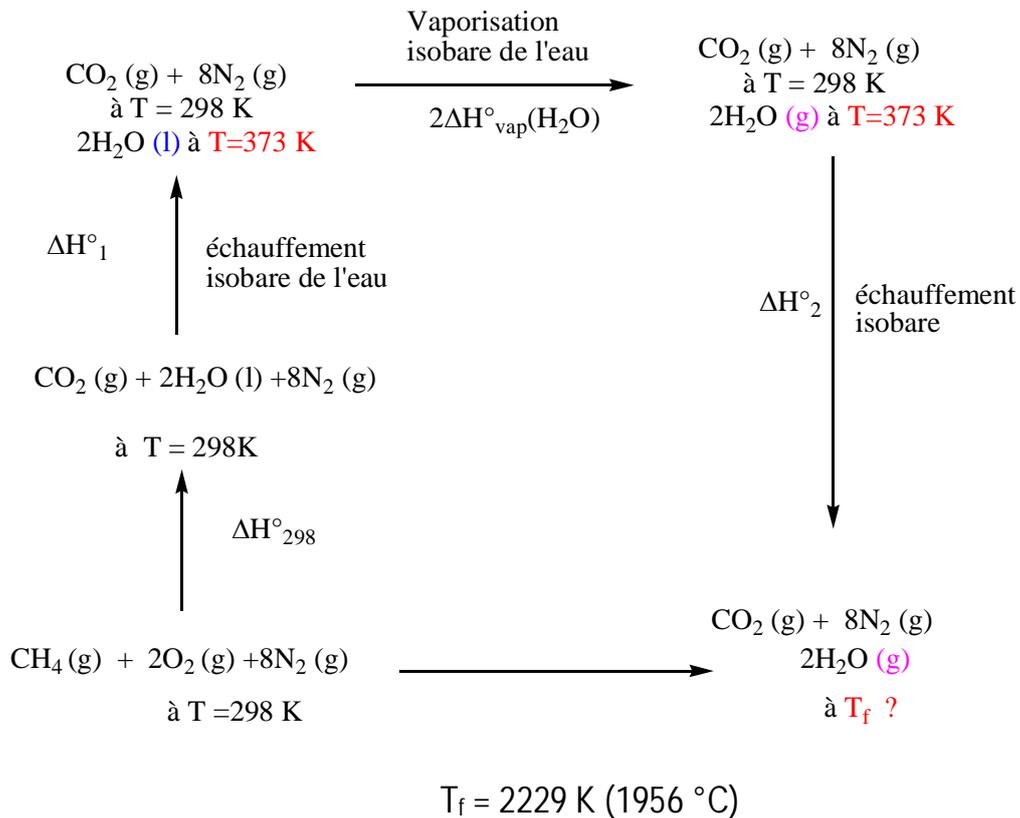
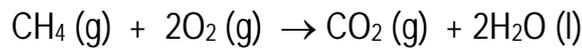
$$\Delta H_{\text{H-I}} = -305 \text{ KJ}$$

Exo3

Cycle de Born-Haber.



Exo4



التمرين الاول:

نخضع 1 مول من الأزوت في الحالة الابتدائية A ($V_A=8,2 \text{ l}$; $P_A=1\text{atm}$) إلى سلسلة من التحولات العكوسة التالية:
تقلص متساوي درجة الحرارة AB. متبوع بتحول متساوي الحجم BC. ثم تحول كظوم CA يعيده إلى الحالة الابتدائية.
مثل الحلقة على مخطط كلايرون وأحسب ΔS (cal.K^{-1}) لكل تحول وللحقة.

يعطى: $V_B=2 \text{ l}$ و $C_p = 5 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

التمرين الثاني:

أحسب أنتاليبي و انتروبي إنتقال 9.2g من الماء المتجمد عند -17°C إلى بخار عند 118°C .

التمرين الثالث:

احسب الانتروبي القياسي لتفاعل تكوين بخار الماء عند 800°C :

$\Delta H_{vap}^\circ (\text{H}_2\text{O}) = 40,7\text{kJ/mol}$

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S_{298}^\circ (\text{J.K}^{-1})$	130.7	205.2		70.0	
$C_p (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	28.8	29.4	37,6	75.3	33.6

التمرين الرابع:

يحضر الميثانول صناعيا حسب التفاعل التالي : $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

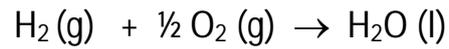
1. أحسب ΔG_{298}° ، هل إشارة ΔS_{298}° كانت متوقعة؟ هل التفاعل تلقائي عند 298K ؟.

2. أحسب ΔG_{600}° ; ΔS_{600}° ; ΔH_{600}° ; ΔF_{600}° ، هل التفاعل تلقائي عند 600K .

1. ماهي درجة الحرارة الدنيا التي يجب أن تجري فيها التفاعل حتى يكون تلقائيا.

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ}.\text{mol}^{-1})$	-110.5		-201.5
$S^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	197.7	130.7	239.8
$C_p (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	29.1	28.8	43.9

EXO3



$$\Delta S^\circ_{1073}(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} = -63,2 \text{ J.K}^{-1}$$

EXO4

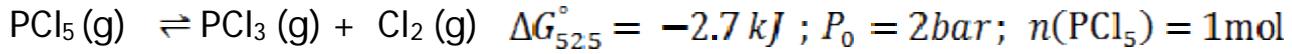
1. $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298\Delta S^\circ_{298} = -25,65 \text{ kJ/mol} < 0$ réaction spontanée.

$$\Delta H^{600} = -103,92 \text{ KJ.} \quad \Delta S^{600} = -249,25 \text{ JK}^{-1} \quad \Delta G^{600} = 45,63 \text{ KJ}$$

2. $\Delta G^\circ_{600} > 0$ réaction non spontanée à cette température. $\Delta H^\circ_{600} < 0$, $\Delta S^\circ_{600} < 0$
, la réaction est spontanée à basse température, $T < \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} < 415 \text{ K}$

التمرين الأول:

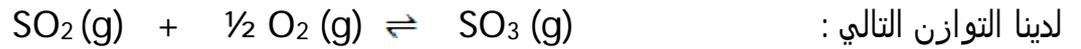
ليكن التفاعل



(1) اكتب جدول التقدم لهذا التفاعل. احسب ثابت التوازن.

(2) احسب معامل التفكك α ، الضغط الكلي و الضغوط الجزئية للمزيج الغازي.

التمرين الثاني:



لدينا التوازن التالي :

$$\ln K = \frac{11330}{T} - 10.68 \quad (1) \quad \text{ثابت التوازن } K \text{ يخضع للعلاقة التجريبية التالية :}$$

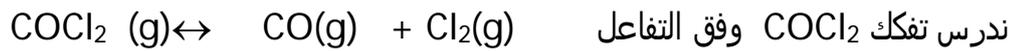
❖ حدد العلاقة العامة لأنثالي الحر القياسي ΔG_T° انطلاقاً من العلاقة (1)

❖ علل شكل العلاقة $\ln K = f(T)$ المعطاة أعلاه. استنتج قيم كل من ΔH_T° و ΔS_T° التي تفترض أنها مستقلة

عن T.

❖ احسب قيمة ΔG_{1000}° . علل اشارة ΔS_T° .

التمرين الثالث:



ندرس تفكك COCl_2 وفق التفاعل

وذلك بإجراء سلسلة من التجارب في أوعية متماثلة R

التجربة الأولى : ندخل في الوعاء R كمية معينة من COCl_2 عند 800 K ونترك التوازن يتحقق عند هذه الدرجة. اكتب

$$K_p = f(\alpha, P) . \alpha \text{ معامل تفكك } \text{COCl}_2 . \text{ احسب } \alpha , \text{ إذا علمت أن } K_p = 1/3 \text{ عند } 800 \text{ K} . P = 1 \text{ atm}$$

التجربة الثانية : ندخل في الوعاء R كمية من COCl_2 عند 800 K بحيث عند التوازن الضغط الكلي يكون مساوياً 2atm.

احسب α ، وحدد في اي اتجاه ينزاح التوازن بالنسبة لشروط التجربة الأولى. هل مبدأ Le chatelier محقق ؟

التجربة الثالثة : ندخل في الوعاء R مزيج متساوي المولية من Cl_2 و COCl_2 ونترك التوازن يتحقق عند 800K. اكتب

$$K_p = f(\alpha, P) \text{ ثم احسب } \alpha \text{ وحدد في اي اتجاه ينزاح التوازن بالنسبة لشروط التجربة الأولى. هل مبدأ Le chatelier محقق ؟}$$

محقق ؟

التجربة الرابعة : ندخل في الوعاء R مزيج متساوي المولية من COCl_2 و من الأرجون (غاز خامل). يتحقق التوازن عند

$$800 \text{ K} . \text{ اكتب } K_p = f(\alpha, P) \text{ ثم احسب } \alpha . \text{ هل القيمة المحسوبة تحقق مبدأ Le chatelier ؟}$$

يبقى الضغط ثابتاً ومساوياً 1atm.

التمرين الأول : كتابة معادلة التفاعل صحيحة من بين أهم الأهمور لأن المحاملة الستوكيومترية مهمة جدا وخذ قيمة K_p , K_c , K_s ...



لترسم جدول تقدم التفاعل :

	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$	$P_0 = 2 \text{ bar}$
$t=0$	1		0	0	
التفاعل	$-\alpha$		$+\alpha$	$+\alpha$	
$t \rightarrow$	$1-\alpha$		$+\alpha$	$+\alpha$	$P_{eq} = 2(1+\alpha)$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

حساب ثابت التوازن :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{525 \times 8,31}} \quad \Delta G (J) \text{ مع ذقيل } \Rightarrow K_p = e^{-\frac{27 \cdot 10^3}{525 \times 8,31}} = 1,85$$

و من حساب α :

$$K_p = \frac{P(PCl_3)P(Cl_2)}{P(PCl_5)} = \frac{2\alpha^2}{1-\alpha} = 1,85 \Rightarrow \alpha = 0,605$$

من جدول تقدم التفاعل

$$P_{eq} = 2(1+0,605) \Leftarrow P_{eq} = 2(1+\alpha)$$

$$P = 3,21 \text{ bar}$$

حساب الضغوط الجزئية :

$$P \cdot PCl_3 = P \cdot Cl_2 = \frac{\alpha P}{(1+\alpha)} = 1,21 \text{ bar}$$

$$P \cdot PCl_5 = 3,21 - 2(1,21) = 0,79 \text{ bar}$$

Exo2.

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = -94.2 \text{ kJ/mol};$$

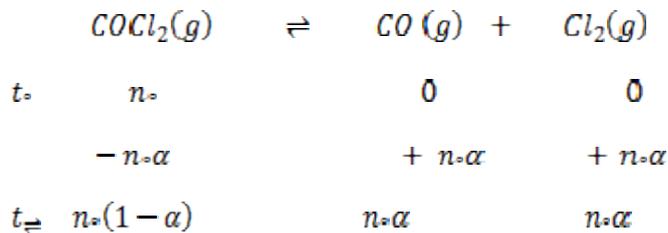
$$\Delta S_{1000}^{\circ} = -88.8 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta G_{1000}^{\circ} = 0.0888 (1000) - 94.2 = -5.4 \text{ kJ/mol.}$$

Le signe de ΔS_{1000}° est négatif, ce qui traduit une diminution du désordre moléculaire dans le sens 1 que l'on justifie par le fait que : $\sum n_j(\text{produits}) < \sum n_i(\text{réactifs})$; $\Delta n_g < 0$

Exo3.

Expérience 1



A l'équilibre $n_t = n_0(1+\alpha)$; $K_P = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$ $K_P(800) = 1/3$; $P = 1 \text{ atm}$

$$\alpha = 0,5$$

Expérience 2

$$\alpha' = \frac{1}{\sqrt{7}} = 0,38$$

$\alpha' < \alpha$; $\Delta n > 0$; une augmentation de la pression déplace l'équilibre vers le sens 2 (sens de la diminution du nombre de moles gazeuses) (le principe de Le Chatelier est bien vérifié).

Expérience 3

$$\alpha'' = 0,36 \quad \alpha'' > \alpha \quad \text{sens 1}$$

L'addition de Cl_2 déplace l'équilibre vers le sens de sa disparition (sens 2) (la loi générale de modération est bien vérifiée).

Expérience 4

$$\alpha''' = 0,59 \quad \alpha''' < \alpha \quad \text{sens 2}$$

L'addition d'un gaz inerte à P et T constantes déplace l'équilibre vers le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses (sens 1, $\Delta n > 0$). La loi générale de modération est bien vérifiée.

التمرين الأول:

حدد ذوبانية $AgIO_3$ في الماء الصافي ثم في محلول KIO_3 تركيزه $C_1 = 0.35 M$ و $C_2 = 10^{-4} M$.

$$pK_s (AgIO_3) = 7,5$$

التمرين الثاني:

يحتوي محلولاً مائياً على الأيونات Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} تركيز كل واحد منها $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$.

1. نضيف تدريجياً محلولاً من $NaOH$ للمحلول السابق. رتب الرواسب المتشكلة حسب بداية ظهورها.
2. حدد قيمة pH لبداية ترسيب كل ايون من الأيونات السابقة.

$$K_s Mg(OH)_2 = 10^{-11} ; K_s Ca(OH)_2 = 10^{-7} ; K_s Ni(OH)_2 = 10^{-17}$$

التمرين الثالث:

نعالج 10^{-3} مول من $Cd(OH)_2$ الصلب بواسطة واحد لتر من NH_3 المائي تركيزه C . كم يجب أن تكون قيمة C حتى يذاب $Cd(OH)_2$ كلياً.

$$K_s (Cd(OH)_2) = 10^{-14} , \quad K_d [Cd(NH_3)_4]^{2+} = 10^{-7}$$

Exo 1

$$s = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s' = 9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$s'' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Exo 2

$$\text{pH}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 7$$

$$\text{pH}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 12 \quad \text{pH}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10$$

Exo 3

$$C = 0,45 \text{ mol/l}$$

التمرين الأول:

ندرس التفاعل $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$ قيست السرعات الابتدائية لهذا التفاعل عند $273^\circ C$. دونت النتائج في الجدول التالي :

$N^\circ \text{ expérience}$	1	2	3	4	5
$[NO] \text{ (mol/l)}$	0,10	0,10	0,10	0,20	0.30
$[Br_2] \text{ (mol/l)}$	0,10	0,20	0,30	0,10	0.10
$V_o \text{ (mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	12	24	?	48	108

1. حدد الرتب الجزئية بالنسبة للمتفاعلين NO و Br_2 ثم استنتج الرتبة الكلية للتفاعل.
2. ما هي قيمة ثابت السرعة.
3. حدد سرعة التفاعل في التجربة 3.

التمرين الثاني:

نتابع التفاعل $2A \rightarrow B+D$ عند درجة الحرارة $t = 35^\circ C$. نحدد بالمعايرة تركيز المتفاعل A بدلالة الزمن. نتحصل على النتائج التالية : $[A]_0 = 5.10^{-3} M$

Temps (min)	Concentration (mol/l)	Temps (min)	Concentration (mol/l)
5	$3,21.10^{-3}$	20	$1,55.10^{-3}$
10	$2,36.10^{-3}$	25	$1,32.10^{-3}$
15	$1,87.10^{-3}$	30	$1,15.10^{-3}$

1. حدد رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعل A. علل اجابتك.
2. حدد ثابت السرعة.
3. نفرض ان طاقة التنشيط لهذا التفاعل تساوي 150 kJ/mol . احسب ثابت السرعة عند $t = 70^\circ C$
4. ما هو الزمن اللازم لاختفاء 95% من A عند $t = 25^\circ C$

Exo1

$$1. v = k[NO]^\alpha [Br_2]^\beta$$

$$\alpha = 2$$

$$\beta = 1$$

$$L'ordre\ global = \alpha + \beta = 3$$

$$2. k = 1,2 \cdot 10^4 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$3. v_{0,3} = 36 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Exo2

$$1. k = \frac{1}{2t} \times \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0 [A]_t} = cte$$

réaction d'ordre 2

$$2. k = \frac{\sum k_i}{6} = 11,15 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$3. k(343) = 4409,16 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$4. t = 1218 \text{ min}$$