

ملخص الدروس-

المادة: الكيمياء

- السداسي الثاني- *كيمياء الديناميكا الحرارية وكيمياء المحاليل*

الأستاذة: العيد نسيمة

الفصل I: المحاليل الكيميائية

• المحلول

محلول مائي = solution aqueuse = المذاب + soluté + المذيب solvent (الماء)

• التعبير عن تركيز المحلول

(أ) المولارية (التركيز المولي C_M ; Molarité C, M): هو عدد مولات المذاب في كل لتر من المحلول (أو لكل وحدة حجم من المحلول). المولارية تساوي النسبة:

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \text{ (mol / L)}$$

حيث: n عدد مولات المذاب (مول) ،
 V حجم المحلول باللتر (L).

(ب) التركيز الكتلي (C_m Concentration massique)-: يعبر عن كتلة المذاب في كل لتر من المحلول (أو لكل وحدة حجم من المحلول).

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \text{ (g / L)}$$

حيث: m كتلة المذاب (g) ،
 V حجم المحلول باللتر (m^3 أو L).

العلاقة بين التركيز المولي (C_M) و التركيز الكتلي (C_m):

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \cdot V_{\text{solution}}} = \frac{C_m}{M_{\text{soluté}}}$$

(ج) النظامية (N Normalité)-: هي عدد مكافئات الجرام للمذاب الموجودة في لتر واحد من المحلول.

$$N = \frac{n_{\text{eq}}}{V_{\text{solution}}} \text{ (N, eqg / L)}$$

$$n_{\text{eq}} = n \cdot eq$$

$$N = \frac{n_{\text{eq}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n \cdot eq}{V_{\text{solution}}} = eq \cdot M$$

ملخص دروس السداسي الثاني

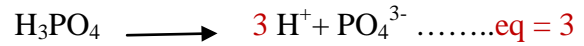
n eq : عدد المكافئات الغرامية

eq : المكافئ الغرامي و هو يمثل عدد البروتونات H^+ + ايونات الهيدروكسيد OH^- المتبادلة أثناء التفاعلات حمض-أساس, أو عدد الإلكترونات في حالة تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

ترتبط النظامية (N) والتركيز المولي (M) بالعلاقة التالية: $N = eq \cdot M$ و وحدة النظامية هي النظامي و يرمز لها ب N.

تطبيق :

نظامية محلول حامض الفوسفوريك H_3PO_4 ذو التركيز المولي M .1



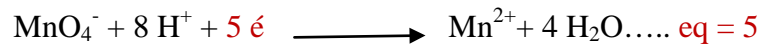
$$N = eq \cdot M = 3 \cdot 1 = 3N$$

نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم (صودا) $NaOH$ ذو التركيز المولي M .1



$$N = eq \cdot M = 1 \cdot 1 = 1N$$

نظامية محلول MnO_4^- ذو التركيز المولي M .1



$$N = eq \cdot M = 5 \cdot 1 = 5N$$

(د) الكتلة الحجمية ρ و الكثافة - d Masse volumique et densité :

تتوافق الكتلة الحجمية ρ لنوع كيميائي مع كتلته لكل وحدة حجم لهذا النوع. غالبًا ما يتم التعبير عنه بالجرام لكل سنتيمتر مكعب (g/cm^3).

$$\rho = \frac{m}{V}$$

كثافة محلول مائي d هي النسبة ما بين الكتلة الحجمية للمحلول و الكتلة الحجمية للماء, الكثافة هي قيمة عددية بدون وحدة.

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}}, \rho_{eau} = 1000 g / L = 1 g / mL = 1 g / cm^3$$

(ه) المولالية (التركيز المولالي) Molalité :- هو عدد مولات المذاب لكل كيلوغرام من المذيب (الماء). وحدتها

$$m \text{ أو } mol / Kg$$

. تعطى بالعلاقة التالية:

$$Molality = \frac{n_{soluté} (mole)}{m_{solvant} (Kg)}$$

ملخص دروس السداسي الثاني

حيث كتلة المحلول = كتلة المذاب + كتلة المذيب

(و) **النسبة المئوية الكتلية (Pm %)**: هو عدد جرامات أي مادة مذابة موجودة في مائة جرام من المحلول.

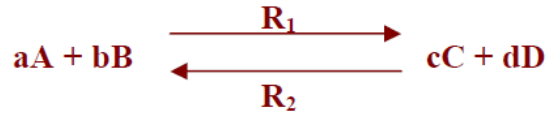
$$P_m (\%) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}}} \cdot 100$$

(ز) **الكسر المولي (xi)**: الكسر المولي للمكون i يساوي نسبة عدد مولات هذا المكون ni إلى العدد الإجمالي للمولات لجميع المكونات الموجودة في المحلول (xi = ni/ntot).

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}}; \sum X_i = 1; \sum n_i = n_{\text{tot}}$$

الفصل II: التوازنات الكيميائية

❖ فلنعتبر تفاعل يتم في ظروف ثابتة من الضغط و الحرارة. نعبر عن هذا التفاعل بالمعادلة التالية :

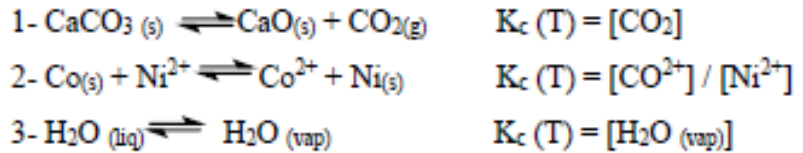


حيث يمثل A, B, C, D العناصر الكيميائية و تمثل a, b, c, d بالترتيب معاملات الستوكيومترية في معادلة التفاعل. و تمثل R1 سرعة التفاعل الامامي و R2 سرعة التفاعل العكسي.

• التعبير عن ثابت الاتزان باستعمال التركيز المولي K_c

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

ملاحظة : الأنواع الكيميائية التي تشارك في التفاعل الكيميائي في الحالة الصلبة (s) أو السائلة النقية (l) لا تشارك في التعبير عن ثابت التوازن.
مثال:



• التعبير عن ثابت الاتزان باستعمال الكسر المولي K_x

كالتالي $X_i = n_i / n_{tot}$ يعبر عن ثابت الاتزان باستعمال الكسر المولي

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

• التعبير عن ثابت الاتزان باستعمال الضغط K_p

من اجل تفاعل يتم في وسط غازي. يكون من الانسب التعبير عن ثابت الاتزان بواسطة الضغط الجزئي P_i . لذلك بالنسبة لتفاعل كيميائي في الطور الغازي يتم عند درجة حرارة T نعبر عن ثابت الاتزان باستعمال الضغط K_p كالتالي .

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

العلاقة ما بين Kp و Kx و Kc

❖ أن العلاقة بين الضغط وتركيز الغاز تعطى بواسطة قانون الغاز المثالي: $PV = nRT$ ، وبما أن التركيز C

، $C = n/V$ ، اذن من اجل المكون الغازي i يكون لدينا :

$$P_i = (n_i/V) RT = C_i RT$$

حيث يمثل C_i التركيز المولي للمكون i. و بالتالي من أجل المكون A $C_i = [A] = P_A/RT$

$$P_A = [A].RT \text{ و}$$

*بالتعويض في Kp

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

$$\implies K_p = K_c(RT)^\Delta$$

$$: \Delta = (c+d)-(a+b)$$

❖ الضغط الجزئي ، المشار إليه بـ P_i ، للغاز المثالي " i " في خليط من الغازات المثالية يساوي جداء الكسر

المولي و الضغط الكلي للغاز ($P_i = x_i.P_t$)

$$\text{لان } x_i = n_i/n_T$$

اما الضغط الكلي فيساوي $P_t = (n_T/V).RT$

$$P_i = (n_i/V).RT$$

$$\text{و بالتالي } P_i = x_i.P_t$$

*بالتعويض في Kp

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b = (X_C)^c \cdot (X_D)^d / (X_A)^a \cdot (X_B)^b \cdot P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta} \\ \boxed{K_p = K_x P^\Delta = K_c (RT)^\Delta}$$

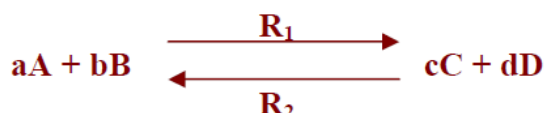
العوامل المؤثرة على الاتزان

حسب قاعدة لوشاتيليه: **Le chateliet**: كل نظام في حلة اتزان في حالة تعرضه الى تغيير (حرارة- ضغط او تركيز).

فان النظام سيتجه الى الاتجاه الذي يعاكس هذا التغيير. أهم العوامل التي تؤثر على الاتزان هي :

1 - التركيز

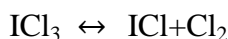
ان الزيادة في تركيز أحد المكونات (المواد المتفاعلة أو النواتج) في نظام التفاعل لن يؤثر على قيمة ثابت الاتزان حيث ان تراكيز المواد الاخرى سوف تتغير بطريقة تحافظ بها على قيمة K_C ثابتة .
مثلا لدينا التفاعل التالي :



ان الزيادة في تركيز المكون A سوف يؤدي الى زيادة تركيز المتفاعل B و زيادة تراكيز المكونين C و D. و بالتالي تبقى قيمة ثابت الاتزان ثابتة و ما يتغير هو فقط تراكيز عناصر التفاعل عند الاتزان. أي انه و حسب قاعدة لوشاتيليه فان التفاعل سوف يتجه نحو اليمين حتى ينقص من تركيز المكون A .

مثال:

ثلاثي كلوريد اليود مركب هالوجيني، تكوّن في المعادلة الآتية



ما تأثير إزالة كمية من الكلور على موضع الاتزان؟

- ينزاح موضع الاتزان ناحية اليمين.

- ينزاح موضع الاتزان ناحية اليسار.

- لن ينزاح موضع الاتزان.

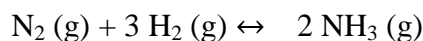
الحل

يقع الكلور في الطرف الأيسر من معادلة الاتزان. إذا أُزيل بعض الكلور، فسيستجيب الاتزان لمقاومة التغيير. وهذا وفقاً لقاعدة لوشاتيليه. سينزاح الاتزان إلى الطرف الأيسر لتعويض الكلور الذي أُزيل. ومن ثمّ، يقل تركيز ثلاثي كلوريد اليود في الخليط تبعاً لذلك. الإجابة إذن هي الخيار ب .

2 - الضغط

بصفة عامة من شأن زيادة الضغط أن تُعطي الأفضلية للتفاعل الذي يُنتج عدداً أقل من جزيئات الغاز، أو عدداً أقل من مولات الغاز. يؤدي انخفاض الضغط إلى التفاعل الذي يُنتج المزيد من مولات الغاز.

مثال لاحظ التفاعل التالي

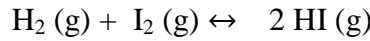


- في هذا التفاعل، يتفاعل جزيء واحد من النيتروجين مع ثلاثة جزيئات من الهيدروجين لتكوين جزيئين من الأمونيا.

ملخص دروس السداسي الثاني

- في الطرف الأيسر من المعادلة، تُوجد أربعة جزيئات، وفي الطرف الأيمن لا يُوجد سوى جزيئين فقط. إذا تحركَ الاتزان في الاتجاه الأمامي مكوّنًا قدرًا أكبر من الأمونيا، فسيحدث انخفاض في عدد الجزيئات الكلي في النظام. وهذا ما قد يؤدي إلى انخفاض في الضغط الكلي للنظام ($PV = nRT$).
- إذا زاد الضغط الكلي للنظام، فسيقوم النظام بالتغيّر في الضغط من خلال إزاحة الاتزان إلى الجانب الأيمن. ويتكوّن قدرٌ أكبر من الأمونيا عندما تتحقّق حالة الاتزان.

- **ملاحظة 1:** تحتوي بعض تفاعلات الحالة الغازية على العدد نفسه من مولات الجسيمات الغازية في كلا طرفي المعادلة الموزونة. ويُعد تفاعل الهيدروجين مع اليود الغازي، لإنتاج غاز يوديد الهيدروجين، مثالًا على ذلك:

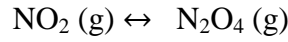


في هذه الحالة، لن يؤثر أيُّ تغيّر في الضغط الكلي لخليط الاتزان على موضع الاتزان. لا يمكن للنظام مقاومة التغيّرات التي تطرأ على الضغط في هذه الحالة بإزاحة موضع الاتزان ناحية اليسار أو اليمين.

- **ملاحظة 2:** تأثير الحجم على توازن معين يكون بعكس تأثير الضغط لانه حسب قانون الغازات المثالية ($PV = nRT$) فان ازدياد الضغط يؤدي الى نقصان الحجم و العكس بالعكس.

3 - الحرارة

سنستعرض الآن تأثير درجة الحرارة على موضع الاتزان. نستخدم تفاعل ثاني أكسيد النيتروجين في حالة اتزان مع رابع أكسيد ثنائي النيتروجين، مثالًا على ذلك:



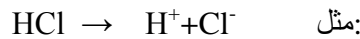
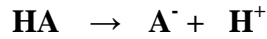
ان التفاعل الأمامي ناشر للحرارة في هذه الحالة. ومن ثَمَّ، فان التفاعل العكسي ماصٌّ للحرارة.

- إذا وُضِعَ خليط اتزان من هذه الغازات في الماء الساخن، فستضاف طاقة حرارية إلى النظام. تفترض قاعدة لوشاتيليه أن النظام سيقاوم هذا التغيّر. لامتصاص الحرارة الإضافية، يُزاح الاتزان في اتجاه التفاعل الماص للحرارة و تتكوّن كمية أكبر من ثاني أكسيد النيتروجين.
- إذا وُضِعَ خليط الاتزان في ماء ثلجي بارد، فسينزاح الاتزان في اتجاه التفاعل الناشر للحرارة لمقاومة هذا التغيّر. وهذا يؤدي إلى زيادة إنتاج رابع أكسيد ثنائي النيتروجين مع وجود كمية أقل من ثاني أكسيد النيتروجين في خليط الاتزان الجديد.

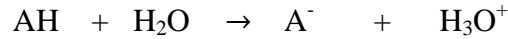
التوازنات الكيميائية

الفصل III: الأحماض و الاسس

- الحمض هو كل مركب كيميائي على فقدان ايون H^+ او أكثر كالتالي :

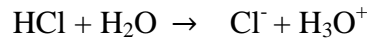


- ❖ يكون الحمض قويا اذا كان تفككه تاما و يتم التفاعل في اتجاه واحد.



مثال :

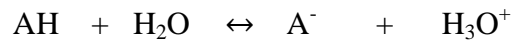
- حمض كلور الماء HCl هو حمض قوي تكون معادلة تفككه كالتالي.



أمثلة عن أحماض قوية أخرى :

- حمض الكبريت H_2SO_4 .
- حمض النيتريك HNO_3 .
- حمض يوديد الهيدروجين HI ؛
- حمض بروميد الهيدروجين HBr ؛
- حمض الفوق كلوريك $HClO_4$.

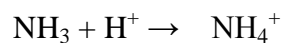
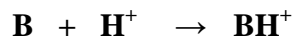
- ❖ يكون الحمض ضعيفا اذا كان تفككه جزئيا و يتم التفاعل في اتجاهين.



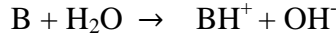
أمثلة عن أحماض ضعيفة

- كل الاحماض العضوية هي أحماض ضعيفة مثل حمض الميثانويك $HCOOH$ و حمض الخل CH_3COOH .
- بعض الأحماض المعدنية مثل
acide fluorhydrique (HF), acide hypochloreux ($HOCl$), acide borique (H_3BO_3), acide sulfureux (H_2SO_3), acide cyanhydrique (HCN).

- الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب H^+ أو أكثر كالتالي:

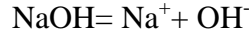


- ❖ يكون الأساس قويا إذا كان تفككه تاما و يتم التفاعل في اتجاه واحد.

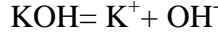


مثال :

- هيدروكسيد الصوديوم NaOH هو أساس قوي ينحل في الماء وفقا للمعادلة



- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH, هو أساس قوي ينحل في الماء وفقا للمعادلة



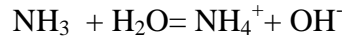
- أمثلة اخرى : Ca(OH)₂ - Ba(OH)₂

❖ يكون الأساس **ضعيفا** إذا كان تفككه جزئيا و يتم التفاعل في اتجاهين.

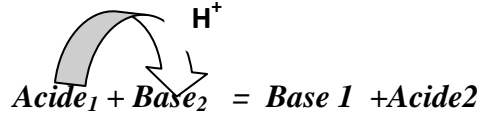


أمثلة عن أحماض ضعيفة :

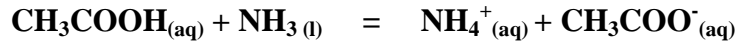
- النشادر NH₃ هو أساس ضعيف ينحل في الماء وفقا للمعادلة



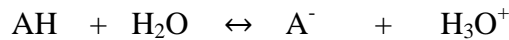
❖ **التفاعلات حمض - أساس** ناتجة عن انتقال H⁺ أو أكثر من الحمض HA₁ لثنائية (أساس₁ / حمض₁) إلى الأساس A₂⁻ في ثنائية (أساس₂ / حمض₂) , حسب المعادلة :



مثال : يتفاعل حمض الإيثانويك مع الأمونيا وفق المعادلة التالية :



ثابت الاتزان الحامضي Ka



Ka للثنائية : [AH]/[A⁻]

$$K_a = [A^-].[H_3O^+]/[HA] = [base conjugué].[H_3O^+]/[acide]$$

$$pK_a = - \log (K_a) \bullet$$

ثابت الاتزان القاعدي Kb

هو ثابت الاتزان الخاص بتفكك الأساس في الماء



K_b للثنائية [BH⁺]/[B]

$$K_b = [BH^+].[OH^-]/[B] = [base conjugué].[H_3O^+]/[acide]$$

$$pK_b = -\log(K_b)$$

$$pK_a + pK_b = 14 = pK_e$$

$$K_e = 10^{-14} = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$$

- الأس الهيدروجيني

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

حيث :

- بالنسبة الى الماء المقطر, عند 25 ; $pH = 7$; $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- بالنسبة للمحاليل الحمضية $pH < 7$; $[H_3O^+] > [OH^-]$ =
- بالنسبة للمحاليل القاعدية : $pH > 7$; $[H_3O^+] < [OH^-]$ =

$$pK_e = pOH + pH \quad \bullet$$

○ في حالة الحمض القوي

	$AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$		
عدد المولات الابتدائية	C_0	0	0
عدد المولات عند الاتزان	0	C_0	C_0

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_0$$

$$[H_3O^+] = C_0$$

○ في حالة الحمض الضعيف

	$AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$		
عدد المولات الابتدائية	C_0	0	0
عدد المولات عند الاتزان	$C_0 - x$	x	x
	$C_0 - \alpha C_0 = C_0(1 - \alpha)$	αC_0	αC_0

التركيز عند الاتزان $C = n/V$

La constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\frac{\alpha \cdot n_0}{V} \cdot \frac{\alpha \cdot n_0}{V}}{\frac{n_0 - \alpha \cdot n_0}{V}} = \frac{\frac{\alpha^2 \cdot n_0^2}{V^2}}{\frac{n_0(1 - \alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2 \cdot n_0}{V(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)}$$

Dans le cas ou α est très faible $\Rightarrow K_a = \alpha^2 \cdot C_0$

❖ جدول يلخص عبارات حساب ال pH

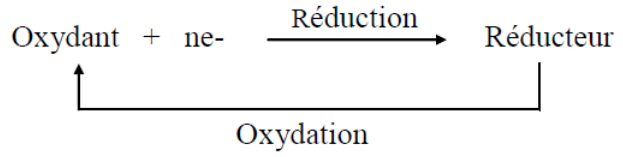
عبرة حساب pH المحلول	نوع المحلول
$pH = -\log Ca$	حمض قوي
$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log Ca)$	حمض ضعيف
$pH = 14 + \log C_b$	أساس قوي
$pH = 14 - \frac{1}{2}(pKb + \log C_b)$	أساس ضعيف
$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$	مذبذب
$pH = pKa + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$	منظم

❖ خلائط الأحماض و الأسس

في الخلائط يجب دائما حساب تراكيز عناصر الخليط الجديدة بالنسبة للحجم الكلي للخليط: $C' = C \cdot V/V_t$

عبرة pH	الخليط
خليط من حمضين	
$pH = -\log (C_1 + C_2)$	- خليط من حمضين قويين
$pH = -\log C_1$ نهمل الحمض الضعيف أمام القوي	خليط حمض قوي و حمض ضعيف
$pH = -\frac{1}{2} \log (K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2)$	خليط من حمضين ضعيفين
خليط من قاعدتين	
$pH = 14 + \log (C_1 + C_2)$	قاعدة قوية + قاعدة ضعيفة:
$pH = 14 + \log C_1$	قاعدة قوية + قاعدة ضعيفة:
$pH = 7 + \frac{1}{2} \log (C_1/K_{a1} + C_2/K_{a2})$	قاعدة ضعيفة + قاعدة ضعيفة:
خليط من حمض و أساس	
لدينا ثلاث حالات	إذا كان الحمض قوي والقاعدة قوية:
<ul style="list-style-type: none"> • $CaVa = CbVb : pH = 7$ • $CaVa > CbVb : pH = -\log (CaVa - CbVb)/V_t$ • $CaVa < CbVb : pOH = pH = -\log (CbVb - CaVa)/V_t$ 	
- القاعدة المرافقة للحمض القوي غير نشطة. - الحمض المرافق للقاعدة الضعيفة هو حمض ضعيف. لذا فإن الرقم الهيدروجيني للخليط (الملح) هو الرقم الهيدروجيني لحمض ضعيف. $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log Ca) \quad Ca = \frac{na}{V_t}$	إذا كان الحمض قوي والقاعدة ضعيفة:
- الحمض المرافق للقاعدة القوية غير نشط. - القاعدة المرافقة للحمض الضعيف قاعدة ضعيفة. لذا فإن الرقم الهيدروجيني للخليط (الملح) هو الرقم الهيدروجيني لقاعدة ضعيفة. $pH = 7 + \frac{1}{2} pKa + \frac{1}{2} \log C_b \quad C_b = \frac{nb}{V_t}$	إذا كانت القاعدة القوية والحمض الضعيف:
$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$	إذا كانت القاعدة ضعيفة والحمض الضعيف

الفصل IV: الأوكسدة و الارجاع



• رقم الأوكسدة

القواعد العملية المستخدمة لحساب "n.o" الذرات هي:

- n.o الذرة المكونة لجسم بسيط يساوي دائماً صفرًا (n.o (H₂) = 0 ؛ n.o (Na) = 0)
- n.o الأيون يساوي شحنته (n.o (Fe²⁺) = + II ؛ n.o (Cr₂O₇²⁻) = -II)
- n.o للهيدروجين H = + I ، باستثناء الهيدرات (LiH ؛ NaH ؛ KH ؛ ...)
- n.o الأوكسجين = -II ، باستثناء البيروكسيدات (H₂O₂ ؛ K₂O₂ ؛ Na₂O₂ ؛ ...)
- المجموع الجبري لـ n.o للذرات المكونة لجزيء يساوي الشحنة الاجمالية لهذا الأخير.

مثال:

$$\begin{array}{l} \text{n.o (Cl) dans HClO}_4 \quad 1 + x + 4.(-2) = 0 \Rightarrow x = +7 \\ \text{n.o (Mn) dans MnO}_4^- \quad x + 4.(-2) = -1 \Rightarrow x = +7 \\ \text{n.o (Cr) dans CrO}_7^{2-} \quad 2x + 7.(-2) = -2 \Rightarrow x = +6 \end{array}$$

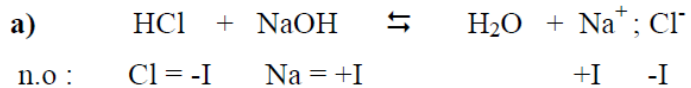
ملاحظة:

تسمح أرقام الأوكسدة بتحديد تفاعلات الأوكسدة والارجاع ؛ حيث أن هذه الأخيرة يصاحبها تغير حتمي في عدد الأوكسدة لعنصرين ، بحيث:

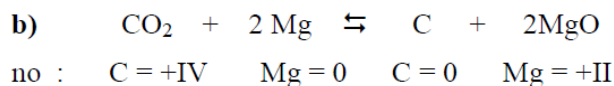
- العنصر المؤكسد هو عنصر ينخفض رقم أوكسده no
- العنصر المرجع هو عنصر يزداد رقم أوكسده no
- أوكسدة عنصر ما تترافق مع الزيادة في رقم الأوكسدة no.
- أرجاع عنصر ما تترافق مع النقصان في رقم الأوكسدة no.

• تحديد نوع تفاعل كيميائي بواسطة رقم الأوكسدة

لدينا التفاعلين التاليين:



نلاحظ أن n.o (Cl) = -I و يبقى -I و (Na = + I) و يبقى + I . لذلك لا يوجد اختلاف في n.o ، وبالتالي فإن التفاعل الكيميائي ليس تفاعل أوكسدة بل بالأحرى تفاعل حمض قاعدة



في هذا المثال لدينا تغير في * n.o : C ينتقل من +IV إلى 0 (يتناقص)

* n.o : Mg ينتقل من 0 إلى +II (يزداد)

لذا فإن هذا التفاعل الكيميائي هو تفاعل أكسدة وارجاع.

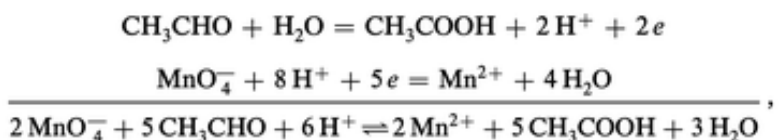
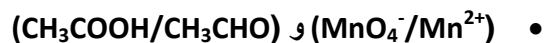
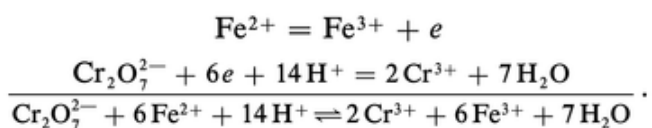
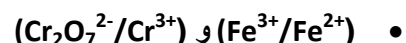
• موازنة تفاعل الأكسدة والارجاع

رقم الأكسدة مهم جدًا لتحديد خالٍ من الأخطاء لصيغ المؤكسد و المرجع لزوجين أكسدة وارجاع.

القواعد التي يجب اتباعها لموازنة تفاعل الأكسدة والارجاع هي:

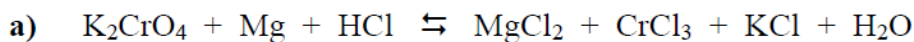
- تحديد صيغة المؤكسد والمرجع باستخدام n.o (في حالة عدم توفر الثنائيات Ox / Red)
- كتابة المعادلات النصفية للأكسدة والارجاع (تفاعلات التبادل الإلكتروني) وتحديد الثنائيات Ox / Red
- المساواة بين عدد الإلكترونات المتبادلة (موازنة نصف التفاعلات)
- كتابة و موازنة المعادلة الاجمالية (جمع المعادلات النصفية)
- احترام قانون انحفاظ الشحنة (E.N): استخدم H^+ في وسط حمضي و OH^- في وسط أساسي
- احترام قانون انحفاظ الكتلة (C.M): موازنة H و O بإضافة H_2O

مثال 1: اكتب المعادلات النصفية للثنائيات التالية و كذا المعادلة الاجمالية:



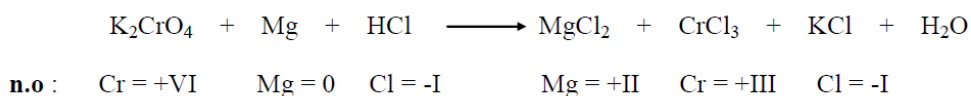
مثال 2:

لدينا التفاعلات التالية



1 - تحديد العناصر و الثنائيات التي يتغير رقم أكسدتها.

لدينا المعادلة الاجمالية غير الموازنة التالية:

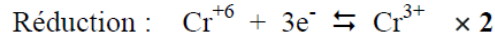
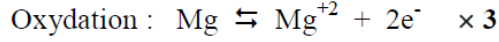


2 - كتابة المعادلات النصفية للأكسدة والارجاع وتحديد الأزواج Ox / Red

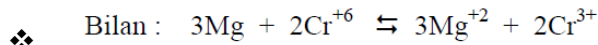
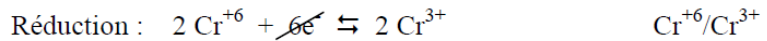
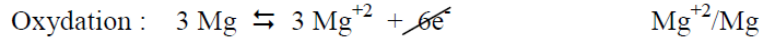
ملخص دروس السداسي الثاني

- n.o de Mg diminue \Rightarrow Mg subit une réaction d'oxydation : $Mg \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2e^{-}$
- n.o de Cr augmente \Rightarrow Cr subit une réaction de réduction : $Cr^{+6} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr^{3+}$
- les couples Ox/red : Mg^{+2}/Mg et Cr^{+6}/Cr^{3+}

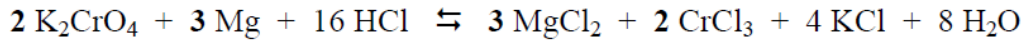
3 - المساواة بين عدد الإلكترونات المتبادلة



4 - كتابة و موازنة المعادلة الاجمالية



- 5- تحديد و وضع المعاملات الستوكيومترية في المعادلة الاجمالية للمغنيزيوم و الكروم ثم موازنة بقية العناصر.



• قياس كمون الأكسدة والارجاع

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^{\alpha}}{[Red]^{\beta}}$$

n : عدد مولات الالكترونات

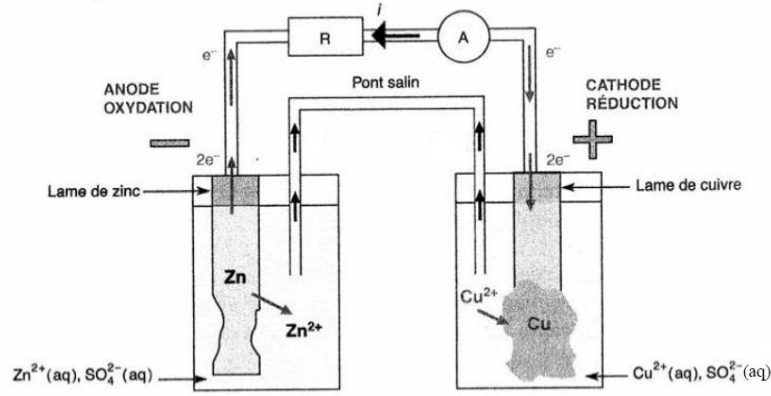
- ❖ في حالة المؤكسد و المرجع سائل (l) أو صلب (s) يعوض التركيز ب 1
- ❖ في حالة المحاليل المائية (aq) يحتسب التركيز
- ❖ في حالة الغازات (g) يعوض التركيز ب الضغط الجزئي.

مثال على بطارية دانييل - la pile Daniell : تسمى هذه البطارية ببطارية الكثافة لدانييل ، وهي واحدة من أول الخلايا التي استخدمت عملياً على نطاق واسع. حيث تستخدم لتحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية. كما هو موضح في الرسم البياني أدناه ، يربط جسر الملح محلول كبريتات النحاس ($CuSO_4$) -التي يغمر فيها صفيحة نحاسية- مع محلول من كبريتات الزنك ($ZnSO_4$) الذي يغمر فيه لوحة من الزنك.

عند ربط الصفيحتين بخيط كهربائي. نلاحظ مرور تيار كهربائي من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك. من جهة أخرى. نلاحظ أن صفيحة الزنك تأكل بينما صفيحة النحاس تكتسي ب ترسبات ذات لون أحمر تدل على تشكل معدن النحاس. هذه الظاهرة تفسر بأن الالكترونات المحررة على مستوى صفيحة الزنك تعبر و تصل إلى صفيحة النحاس حيث تستهلك على سطح بين المعدن و المحلول و تحرر عند ذلك ايونات النحاس (Cu^{2+}).

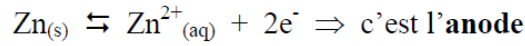
ملخص دروس السداسي الثاني

Schéma de la pile Daniell

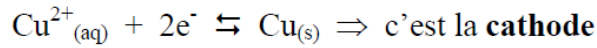


التفاعل ذو الكمون الأكبر يحدث عند **الكتود** و هو تفاعل **الارجاع**. بينما التفاعل ذو الكمون الاصغر يحدث عند **الانود** و هو تفاعل **اكسدة**. و بالتالي:

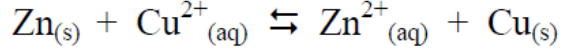
❖ تحدث عملية أكسدة على مستوى صفيحة الزنك



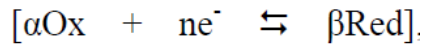
❖ تحدث عملية إرجاع على مستوى صفيحة النحاس:



❖ التفاعل الاجمالي:



الكمون عند كل طرف (فهو يعطى بمعادلة نرست - l'équation de Nernst)

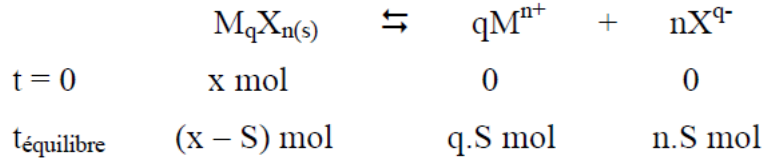


❖ كمون البطارية

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

الفصل V: الذوبانية و الترسيب

ليكن ، في الحالة العامة ، تفاعل الذوبان التالي:



ثابت التوازن لهذا التفاعل هو

$$K_{eq} = \frac{[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n}{[M_qX_n]_{(s)}}$$

بما ان تركيز المادة الصلبة ثابت و مستقل بشكل أساسي عن درجة الحرارة والضغط ، يمكننا أن نكتب:

$$K_{eq} \cdot [M_qX_n]_{(s)} = [M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n = \text{constante}$$

يسمى هذا الثابت بجداء الذوبانية. و يرمز له بالرمز K_s

و بالتالي. تكتب التراكيز المولية للأيونات كالتالي

$$[M^{n+}] = q.S \quad \text{et} \quad [X^{q-}] = n.S$$

و يكتب جداء الذوبانية كالتالي

$$K_s = (q.S)^q \cdot (n.S)^n$$

وبالتالي فإن عبارة K_s تجعل من الممكن حساب الذوبانية S . وهي تساوي مولارية الجزء المذاب من الجسم النقي. نحصل على

$$S^{n+q} = \frac{K_s}{q^q \cdot n^n}$$

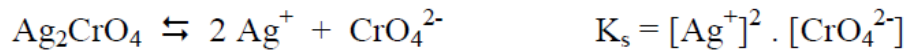
• $pK_s = - \log K_s$

مثال 1:

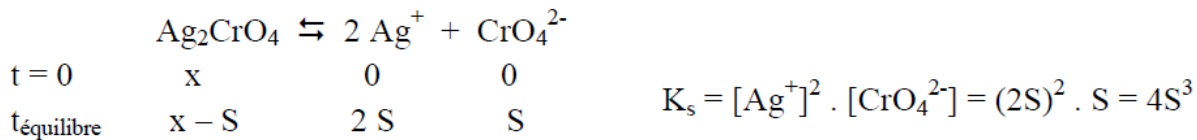
مع العلم أن جداء الذوبانية لـ Ag_2CrO_4 يساوي $2.6 \cdot 10^{-12}$ عند 25 درجة مئوية ، احسب الذوبانية "S" ب mol/L

- الإجراءات الواجب اتباعها:

(أ) كتابة معادلة التفاعل عند التوازن والتعبير عن K_s



(ب) التعبير عن K_s بدلالة للذوبانية "S":



(ج) حساب قيمة "S" من K_s

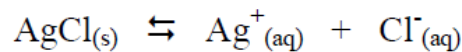
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 8,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

مثال 2:

ذوبانية AgCl هي $1,815 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 mL}$ عند 25 درجة مئوية. احسب جداء الذوبانية " K_s " للمحلول.

- الخطوات المتبعة هي:

(أ) كتابة معادلة التوازن:



(ب) القيام بتحويل وحدات الذوبان إلى mol.L^{-1} ، حيث انها وحدة التركيز المستخدمة اصطلاحا في التعبير عن الذوبانية.

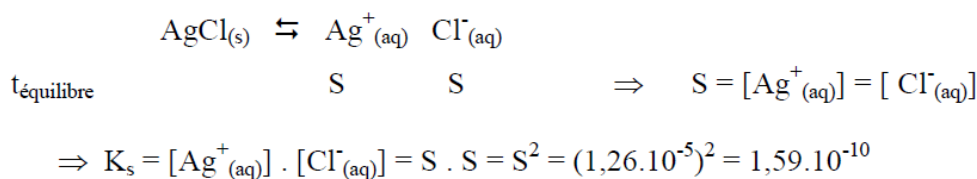
$$S = 1,815 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 mL} = 1,815 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} \quad ; \quad M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

(ج) كتابة عبارة K_s لمعادلة التوازن

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

حساب قيمة K_s



2- ترسب أو عدم ترسب مركب أيوني ضعيف الذوبان

ملخص دروس السداسي الثاني

فلنعبر محلول بتركيز Ci من أيونات المعادن M^{n+} ، و نضيف تدريجيا أنيون X^{q-} . في هذه الحالة ، يمكن التمييز بين حالتين:

- المحلول يبقى واضحا. يعني ذلك انه لا يوجد راسب - المحلول غير مشبع

لذا فإن في حالة عدم الترسيب يتحقق الشرط :

$$[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n < K_s$$

- المحلول مشبع ؛ هناك تشكل لراسب. لذا فإنه في حالة تشكل راسب يتحقق الشرط :

$$[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n > K_s$$

$$[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n$$

يجدر الإشارة أنه في هاتين الحالتين يعبر عن الجداء

بمصطلح الجداء الايوني و يرمز له ب "Pi": جداء التراكيز المولية للأيونات في محلول مركب قليل الذوبان.

- نستنتج أن

• اذا كان $Pi < K_s$: لا يوجد ترسيب

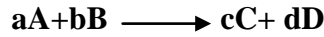
• اذا كان $Pi > K_s$: يوجد ترسيب

• اذا كان $Pi = K_s$: حدود الذوبانية و بداية ظهور الترسيب

الفصل VI: الحركية الكيميائية

❖ سرعة التفاعل

بصفة عامة بالنسبة الى تفاعل كيميائي



تحسب سرعة التفاعل الكيميائي:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

❖ رتبة التفاعل

ليكن التفاعل التالي $A \longrightarrow B$

❖ نعبر عن سرعة هذا التفاعل ب

$$V = -d[A]/dt = K [A]^x$$

حيث $[A]$ تركيز المتفاعل

v سرعة التفاعل

k ثابت سرعة التفاعل

x رتبة التفاعل

❖ الجدول التالي يلخص الحركيات من الرتب 0 و 1 و 2.

Ordre الرتبة	Loi de vitesse قانون السرعة	Equation المعادلة العامة	Représentation graphique الرسم البياني	Pente الميل	Unité de k وحدة K	Temps de Demi-vie $t_{1/2}$ زمن نصف التفاعل
0	$V = k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]_t = f(t)$	- k	Mol/L.s	$[A]_0/2k$
1	$V = k [A]$	$\ln([A]_t / [A]_0) = -kt$	$\ln[A]_t = f(t)$	- k	s^{-1}	$\ln 2/k$
2	$V = k [A]^2$	$(1/[A]_t) = kt + (1/[A]_0)$	$(1/[A]_t) = f(t)$	+ k	l/mol .s	$1/k[A]_0$

- باختصار:

- إذا كان التمثيل البياني لـ $[A]$ كدالة لـ t يعطي خطاً مستقيماً ، يكون التفاعل من الدرجة صفر.

- إذا كان الرسم البياني لـ $\ln [A]$ كدالة لـ t يعطي خطاً مستقيماً ، يكون التفاعل من الدرجة 1.

- إذا كان الرسم البياني لـ $1/[A]$ كدالة لـ t يعطي خطاً مستقيماً ، يكون التفاعل من الدرجة 2.

- مهم

- نستخرج قيمة ثابت السرعة من البيان عن طريق حساب الميل
يمكن التنبؤ بالترتبة الحركية للتفاعل من خلال وحدة ثابت السرعة
عند زمن نصف العمر $t_{1/2}$ يكون :

$$[A] = [A_0] / 2.$$

❖ التغير في ثابت السرعة مع درجة الحرارة

بشكل عام ، يزيد ثابت السرعة مع درجة الحرارة T. حيث تتضاعف قيمة k عند زيادة درجة الحرارة بمقدار 10 درجة مئوية. يعطي قانون أرهينيوس التجريبي عبارة تحليلية لهذا التغير:

$$k = A \exp (- E_a / RT) \text{ ou } \ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

A_0 : هو معامل Arrhenius بنفس وحدة K.

T: درجة الحرارة ب K.

R: ثابت الغاز المثالي ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

E_a : طاقة التنشيط (جول / مول) و هي الطاقة اللازمة لتكسير الروابط الموجودة في الجزيئات المتفاعلة أو لتحرير الإلكترونات الخارجية كي تنتقل من ذرة إلى أخرى.