

كمية المادة = عدد المولات . وتعطيه إحدى العلاقات التالية :

$$\text{الكتلة على الكتلة المولية} : n = \frac{m}{M}$$

$$\text{الحجم على الحجم المولى} : n = \frac{V}{V_M}$$

$$\text{التركيز في الحجم} : n = c \cdot V$$

$$\text{عدد الدقائق على عدد افوكادرو} : n = \frac{N}{N_A}$$

$$\text{علاقة الغازات الكاملة} : n = \frac{PV}{RT}$$

العلاقة بين التركيز الكتلي والتركيز المولى : $C_m = C \cdot M$

علاقة التخفيف:

ل يكن C_i تركيز محلول المراد تخفيفه و V_i حجمه ، C_f تركيز محلول المخفف و V_f حجمه.

تكتب علاقة التخفيف كما يلى .

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

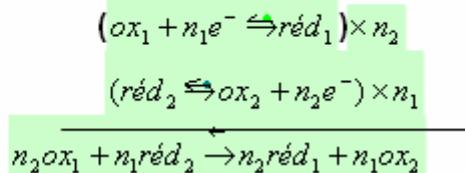
$$F = \frac{C_{\text{initiale}}}{C_{\text{finale}}} = \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \quad \text{معامل التخفيف .}$$

التحولات السريعة التحولات البطيئة

الموكسد هو كل نوع كيميائي قادر على اكتساب اللكترون أو أكثر خلال تفاعل كيميائي ، ويسمى النوع الناتج **مختزلاً** مرافقا .

المختزل هو كل نوع كيميائي قادر على منح اللكترون أو أكثر خلال تفاعل كيميائي ، ويسمى النوع الناتج **موكسداً** مرافقا .

بصفة عامة يتم تفاعل الأكسدة-اختزال بين مزدوجتين **مختزل/موكسد** $ox_1/redd_1$ و $ox_2/redd_2$ بحيث يحدث انتقال الإلكترونات



II التفاعلات السريعة والتفاعلات البطيئة:

1) التفاعلات السريعة:

(أ) تعريف:

التفاعلات السريعة هي التفاعلات التي تحدث في مدة زمنية وجية بحيث لا يمكن تتبع تطورها بالعين المجردة أو بأدوات القياس .

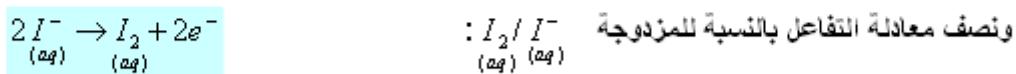
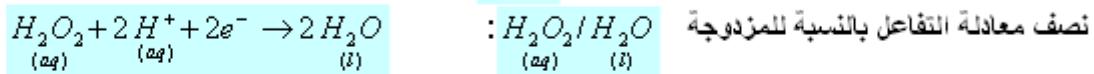
(2) التفاعلات البطيئة:

(أ) تعريف:

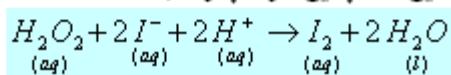
التفاعلات البطيئة هي التفاعلات التي تستغرق مدة زمنية نستطيع خلالها تتبعها بالعين المجردة أو بأدوات القياس .

نمزج في كأس قليلاً من محلول يودور البوتاسيوم ($K^+ + I^-$) والماء الأكسيجيني H_2O_2 المحمض بقطرات من حمض الكبريتيك المركز .

مباشرة بعد مزج المحلولين يحدث تفاعل بين I^- و H_2O_2 فيكون تدريجياً الماء وثنائي اليود I_2 ذي اللون البنى.



ونحصل على معادلة الأكسدة-اختزال بإضافة نصف المعادلتين السابقتين طرفاً بطرف .



III العوامل الحركية:

نسمى عاملًا حركياً كل مقدار مؤثر على سرعة تحول كيميائي .

- امتئه - درجة الحرارة
- التركيز البدني للمنتقلات .
- الحفاز

التابع الزمني لتحول _ سرعة تفاعل كيميائي

I طرق تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية:

لتتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية من الضروري معرفة تركيب هذه المجموعة في كل لحظة وهناك عدة طرق تمكن من ذلك، مثل :

- المعايرة.

قياس الضغط.

قياس الموصليه.

pH . قياس.

II تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية:

(1) طريقة المعايرة:

عندما ينتج عن التفاعل ناتج يتميز بلونه. يمكن معرفة كمية مادة هذا الناتج في لحظة معينة بمعايرته بواسطة نوع كيميائي ملائم.

(2) طريقة قياس الضغط:

بصفة عامة عندما يكون الضغط مرتبطة بتركيز نوع كيميائي يتدخل في التفاعل، فإن قياس الضغط يمكننا من تحديد تركيز هذا النوع ومن تتبع تغيراته خلال الزمن.

(3) طريقة قياس الموصليه:

يمكن تتبع تحول كيميائي بقياس الموصليه بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصليه المولية للنواتج و الموصليه المولية للتفاعلات مهم.

III سرعة التفاعل:

(أ) تعريف

$$\text{وحدة السرعة الحجمية : } (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

V حجم محلول ب m^3

dx تقدم تغير التفاعل ب (mol)

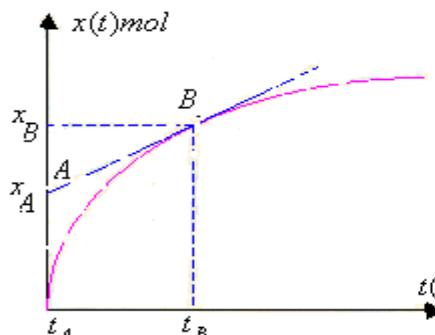
s مدة التغير ب: $\frac{dx}{dt}$

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

السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي هي:

ب) التحديد المباني لسرعة التفاعل:

نحصل على سرعة التفاعل عند لحظة t بتحديد المعامل الموجي للماس للمنحنى الذي يمثل تغيرات $x = f(t)$ عند هذه اللحظة ثم قسمته على حجم محلول.



نعبر نقطتان A و B تسميان إلى المستقيم الماس

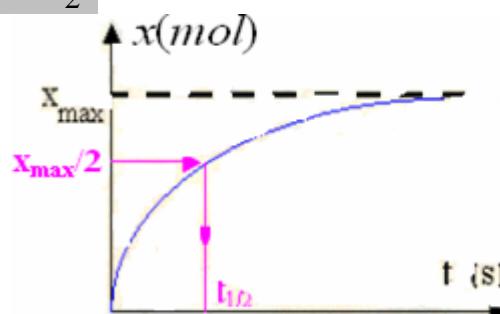
$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

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

2) زمن النصف : زمن نصف التفاعل هي المدة الزمنية اللازمة لوصول تقدم التفاعل إلى نصف قيمة النهاية . يرمز خلية ب: $t_{1/2}$

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

إذا كان التفاعل كلياً : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$



التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية.

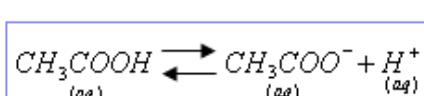
I التفاعلات حمض - قاعدة

1) مفهوم المزدوجة حمض - قاعدة:

(أ) تعريف:

نسمى حمض برونشتيد كل نوع كيميائي يامكانه فقدان بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي، وقاعدة برونشتيد كل نوع كيميائي يامكانه اكتساب بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي .

ب) مثال:



جزءية حمض الإيثانويك CH_3COOH يامكانها فقدان بروتون H^+ لكي تتحول إلى CH_3COO^- . وأيونات الإيثانوات CH_3COO^- يامكانه اكتساب بروتون H^+ لكي يتتحول إلى CH_3COOH .

الحمض CH_3COOH والقاعدة المرافقه له CH_3COO^- مرتبطة بنصف المعادلة:

وتمرز للمزدوجة حمض - قاعدة بما يلي: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

تعلق الخاصية الحمضية والقاعدية لمحلول مائي بتركيز أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ الذي تربطه بـ pH المحلول العلاقة التالية:

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

3) تقدم تحول كيميائي:

أ) التقدم النهائي والتقدم الأقصى

تقدير تفاعل كيميائي هو كمية مادة المتفاعلات x التي تخفي أو النواج التي تتكون حسب المعاملات stoichiometrica.

التقدم الأقصى x_{max} هو تقدم التفاعل الذي يوافق الإختفاء الكلي للمتفاعل المحدد.

التقدم النهائي x هو أكبر قيمة للتقدم التي توافق وصول التفاعل المحدود إلى نهايته.

ب) نسبة التقدم النهائي:

بالنسبة للتحولات الكيميائية غيرها لكثيرة (أي المحدودة) يكون التقدم النهائي x أصغر من التقدم الأقصى x_{max} .

وفي هذه الحالة تعرف نسبة التقدم النهائي τ بالعلاقة: $\tau = \frac{x}{x_{max}}$ بدون وحدة $0 \leq \tau \leq 1$ لذلك تعبّر عنه أحياناً بـ نسبة منوية.

$\tau < 1$: التفاعل محدود.

$\tau = 1$: التفاعل كلي.

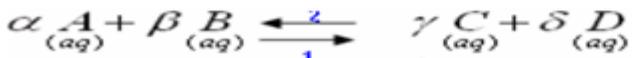
$\tau = 0$: التفاعل متوقف.

حالة توازن مجموعة كيميائية

I مفهوم خارج التفاعل Q_r :

1) تعريف:

نعتبر التحول الكيميائي، الذي نقرن به المعادلة التالية:



α, β, γ و δ المعاملات stoichiometrica.

خارج هذا التفاعل Q_r تعطيه العلاقة التالية: $Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$ وهو مقدار بدون وحدة.

يمثل التعبير $[X]$ في هذه العلاقة التركيز المولى الفعلي للنوع الكيميائي X ، ووحدته mol/L .

2) الاصطلاح :

في تعبير خارج التفاعل Q_r لا نعتبر سوى الأنواع الكيميائية المذابة في المحلول المائي، فلا يظهر المذيب (الماء) أو الأجسام الصلبة في كتابة تعبير خارج التفاعل ، حتى وإن كانت ظاهرة في المعادلة الحصيلة للتفاعل.

II خارج التفاعل عند التوازن :

1) تعريف:

خارج التفاعل عند التوازن يرمز إليه بـ Q_r ، وهو القيمة التي يأخذها خارج التفاعل عندما يتحقق التوازن.

عند التوازن ، التراكيز الفعلية للأنواع الكيميائية تبقى ثابتة ويمكن تحديدها بطرق فيزيائية أو كيميائية متعددة ، مثل قياس الموصولة.

2) تحديد خارج التفاعل عند التوازن بقياس الموصولة:

* الطريقة المعتمدة:

تمكن خلية قياس الموصولة من تحديد الموصولة $G = \frac{1}{R}$ ، عبر عنها بـ السبيميتس S لمحلول الكتروليتي. (المواصلة G لجزء محلول

الكترونيتي مقطعيه S وطوله ℓ يعبر عنه كما يلى: $G = \sigma \frac{S}{\ell} = \sigma k$. وبذلك تمكن الخلية من

معرفة موصولة محلولها. $K = \frac{S}{\ell}$ ثابتة الخلية.

ومن جهة أخرى في محلول الكتروليتي ناتج عن إذابة مركب MX في الماء نعلم أن الموصولة σ مرتبطة بالتراكيز الفعلية للأنواع الأيونية M^+ و X^- المتواجدة في المحلول بالعلاقة:

$$\sigma = \lambda_{M^+} \cdot \left[M^+ \right]_{(aq)} + \lambda_{X^-} \cdot \left[X^- \right]_{(aq)}$$

$$\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}) c$$

$$c = [M^+] = [X^-]$$

فإن:

حيث، λ_{M^+} و λ_{X^-} الموصولة المولية الأيونية ($mol^2 / mol \cdot m^2$) لكل من M^+ و X^- . ووحدة التركيز c هي mol / m^3

وبمعرفة الموصولة والموصولة المولية الأيونية يمكن تحديد قيمة خارج التفاعل.

نتيجة قياس موصولة محلول مائي لحمض الإيثانوليك، ذي تركيز $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، عند درجة الحرارة 25°C ، بواسطة خلية قياس المواصلة ، هي : $\sigma = 343 \text{ mS.cm}^{-1}$

أ) حدد التراكيز المولية الفعلية للأزواج الكيميائية المذابة في محلول عندما يتحقق التوازن .
ب) أوجد قيمة خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ عند التوازن.

$$\text{نعطي: } \lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2 \cdot mol^{-1} , \quad \lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2 \cdot mol^{-1}$$

(ج) جدول التقدم:

				معادلة التفاعل	
CH_3COOH		\rightleftharpoons		التقدم	الحالة
$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$		
n_i	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i - x$	بوفرة	x	x	x	حالة التحول
$n_i - x_f$	بوفرة	x_f	x_f	x_f	الحالة النهائية

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{x}{V_s}$$

$$\text{إذن عند التوازن: } \sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \cdot \frac{x_{eq}}{V_s}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = [CH_3COO^-]_{eq} = \frac{x}{V_s} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2 \text{ S/m}}{(35 + 4,09) \times 10^{-3} \text{ S.m}^2/mol} = 0,877 \text{ mol/m}^3 = 8,77 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH]_{eq} = \frac{n_i - x}{V_s} = \frac{n_i}{V_s} - \frac{x}{V_s} = c - [H_3O^+]_{eq} = 5 \times 10^{-2} - 8,77 \times 10^{-4} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$(ج) Q_{r,eq} = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{c - [H_3O^+]_{eq}} \frac{(8,77 \times 10^{-4})^2}{4,9 \times 10^{-2}} \approx 1,57 \times 10^{-5}$$

III- ثبات التوازن المقرونة بتحول كيميائي:

1) خارج التفاعل $Q_{r,eq}$ عند درجة حرارة ثابتة.

بيّنت القياسات أن عند درجة حرارة معينة يكون خارج التفاعل عند التوازن ثابتاً أي كانت الحالة البدئية للمجموعة.

2) تعريف ثابتة التوازن :

ثابتة التوازن لتفاعل كيميائي معده: $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^\gamma [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta}$$

تكتب كما يلى :

ثابتة التوازن K مقدار بدون وحدة ، وهي لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة.

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض- قاعدة في محلول مائي .

I- الجداء الأيوني للماء:

ثابتة التوازن المقرونة بالتحلل البروتوني الذاتي للماء: نرمز إليها بـ K_e (وهي تمثل الجداء الأيوني للماء).

K_e

الجداء الأيوني للماء

لا يتعلّق سوى بدرجة الحرارة

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}$$

$$K_e = 10^{-pK_e} \Leftrightarrow pK_e = -\log K_e$$

$$K_e = 10^{-pK_e} \Leftrightarrow pK_e = -\log K_e$$

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}$$

و نستعمل أحياناً :

$$pK_e = -\log K_e = -\log 10^{-14} = 14 \quad \text{و} \quad K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

III ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة/حمض:

1) تعريف:

تكتب معادلة تفاعل مزدوجة حمض-قاعدة A/B كما يلى:



ثابتة الحمضية للمزدوجة حمض قاعدة تعطى العلاقة التالية:

$$K_A = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

وهي مقدار بدون وحدة لا تتبعق سوى درجة الحرارة.

$$K_A = 10^{-pK_A} \Leftrightarrow pK_A = -\log K_A$$

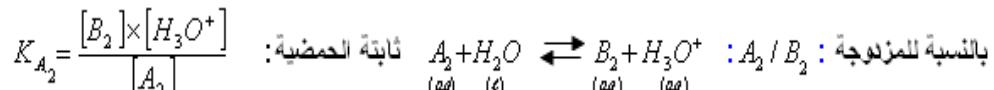
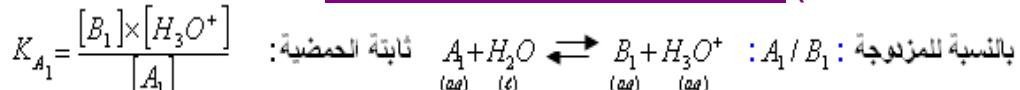
ولدينا: K_A ثابتة الحمضية.

من خلال العلاقة السابقة لدينا: $[H_3O^+] = \frac{K_A \times [HA]}{[B]}$

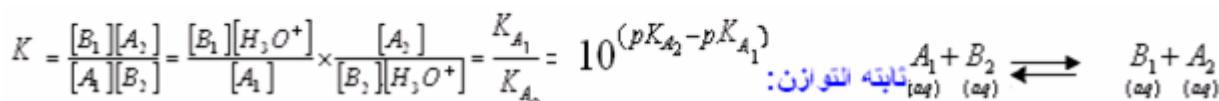
$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[HA]}$$

أي:

(3) ثابتة التوازن المفرونة بتفاعل حمض قاعدة:



وبالنسبة للتفاعل حمض قاعدة بين الحمض A_1 / B_1 للمزدوجة B_2 والقاعدة A_2 / B_2 للمزدوجة A_1 :



- قوة الحمض وقوه القاعدة: VI

1) مقارنة قوة الأحماض:

(أ) تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة الحمض:

يكون الحمض A_1H أقوى من الحمض A_2H ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع الماء أكبر من نسبة التقدم النهائي لـ A_2H : ($\tau_1 > \tau_2$).

(ب) تأثير ثابتة الحمضية:

يكون الحمض أكبر قوة كلما كانت ثابتة الحمضية K_A أكبر والعكس بالنسبة لـ pK_A .

2) مقارنة قوة القواعد:

(أ) تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة القاعدة:

تكون القاعدة B_1 أقوى من القاعدة B_2 ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع الماء أكبر من نسبة التقدم النهائي لـ B_2 : ($\tau_1 > \tau_2$).

(ب) تأثير ثابتة الحمضية:

تكون القاعدة أكبر قوة كلما كانت ثابتة الحمضية K_A أصغر والعكس بالنسبة لـ pK_A .

- مخططات الهيمنة والتوزيع: VII

1) مخططات الهيمنة:

رأينا بأن العلاقة بين pH وثابتة الحمضية K_A هي كالتالي:

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[HA]}$$

من خلال هذه العلاقة يتضح أنه:

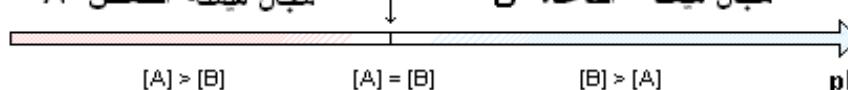
- إذا كان $[B] = [A]$ $\Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Leftrightarrow \log \frac{[B]}{[A]} = 0$ ، $pH = pK_A$ لا يهم أي من الحمض ولا القاعدة.

- إذا كان $[B] > [A]$ $\Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Leftrightarrow \log \frac{[B]}{[A]} > 0$ ، $pH > pK_A$ القاعدة B هي المهيمنة.

- إذا كان $[B] < [A]$ $\Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Leftrightarrow \log \frac{[B]}{[A]} < 0$ ، $pH < pK_A$ الحمض A هو المهيمن.

يمثل مخطط الهيمنة التالي ، مجال الـ pH الذي يهم في الحمض أو القاعدة A أو B .

A مجال هيمنة القاعدة B $pH = pK_A$ **B** مجال هيمنة الحمض



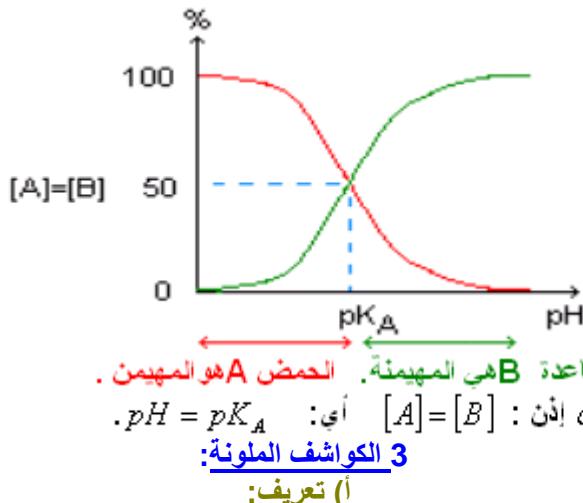
2) مخططات التوزيع:

نعتبر محلولاً مائياً يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B .

$$\alpha(A) = \frac{[A]}{[A]+[B]}$$

$$\alpha(B) = \frac{[B]}{[A]+[B]}$$

نسمى نسبة الحمض في المحلول ، المقدار: $\alpha(A)$
نسمى نسبة القاعدة في المحلول ، المقدار: $\alpha(B)$
يمكن برنامج المحاكم (*logiciel de simulation*) من اعطاء المحتوى الذي يمثل النسبة المائوية للأنواع: حمض A وقاعدة المنميتان لنفس المزدوجة حمض-قاعدة ، عند درجة حرارة ثابتة.



الكواشف الملونة هي مجرد مزروجات حمض-قاعدة HIn / In^- ، تتميز بكون الحمض HIn والقاعدة المرافقة In^- لها لوانان مختلفان في المحاليل المائية.
يبين الجدول التالي منطقة انعطاف بعض الكواشف الملونة :

منطقة الانعطاف	pK_A	الكافش الملون
4,4	3,1	الهيليانتين
6,2	4,2	أحمر المثيل
7,0	6,0	أصفر النيترازين
7,6	6,0	أزرق البروموتيمول
8,8	7,2	أحمر الكريزول
10	8,1	الفينول فتاليين

المعايير الحمضية القاعدية

I المعايرة حمض-قاعدة:

الغاية من المعايرة الحمضية القاعدية، تعين تركيز محلول حمضي(أو قاعدي) ويتم ذلك بالاعتماد على التفاعل بين محلول حمضي ومحلول قاعدي.

يجب أن يكون تفاعل المعايرة : كلياً وسريعاً ووحيداً (أي يختفي خلاله المتفاعل المحد بسرعة مع عدم وجود تفاعلات مشوша).

II معايرة حمض بقاعدة: (حالة الحمض الذي يتفكك جزئياً في الماء)

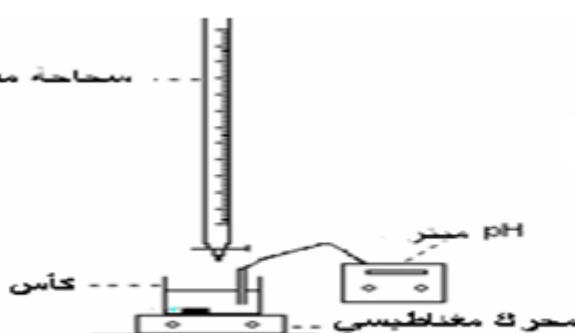
نصب في كأس على حجم V_A من الحمض المراد معايرته تركيزه c_A مجهول

- نملأ السجاجة بمحلول مائي للصودا تركيزه c_B معروف .

نقس pH الخليط بعد كل إضافة.

ونرسم منحنى تغيرات pH الخليط بدلة V_B . انظر الشكل أسفله .

معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :



قبل التكافؤ النوع العاير أي HO^- هو المحد وبعد التكافؤ النوع المعاير أي HA هو المحد.

علاقة التكافؤ:

تحصل على التكافؤ عندما تكون كمية مادة جزيئات الحمض الموجودة في الحجم V_A من المحلول المعاير مساوية لكمية مادة الأيونات HO^- الموجودة في الحجم V_B من الصودا (المضاف لتحقيق التكافؤ) .

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \quad \text{أي: } n_i(CH_3COOH) = n_g(HO^-)$$

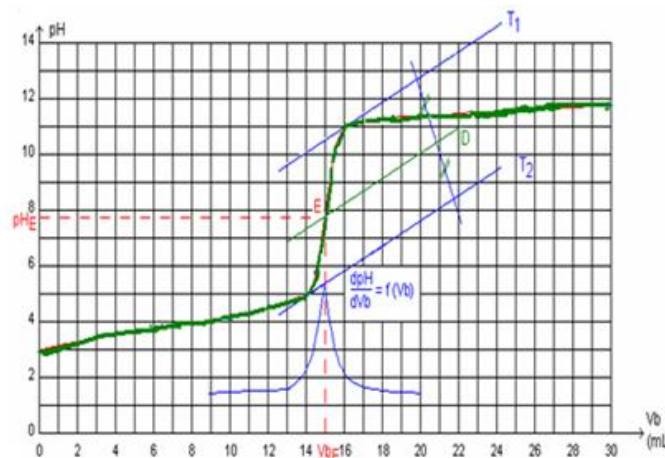
يمكن أن نبرهن على كون نسبة التقدم النهائي : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1$ في آية لحظة خالل المعايرة.

تحديد نقطة التكافؤ:

لتحديد الحجم المضاف عند التكافؤ مبياناً نستعمل إحدى الطرق التالية:

* طريقة المماسين (انظر الشكل أسفله).

$$pH_B = 7,8 \quad \text{مبياناً} \\ V_{Bg} = 15\text{ml}$$



* طريقة المنحني المشتق:

عند رسم منحني $\frac{dpH}{dV_b}$ بدلاً من V_b يوافق مطراف هذا المنحني.

لتتبع المعايرة بقياس الموصليّة ، نرسم المبيان الذي يمثل تغيرات موصليّة محلول بدلالة حجم محلول المضاف (v)



نقطة التكافؤ توافق تقاطع الجزئين المستقيمين لهذا المنحني.

ملحوظة: الكاشف اللون المناسب للمعايرة هو الذي تشمل منطقة انعطافه قيمة pH عند نقطة التكافؤ.

* طريقة قياس الموصليّة:

تحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة:

للتأكد من كون تفاعل المعايرة كليّ، يكفي أن نبين بأن $\tau = 1$.
من أجل ذلك نرسم جدول تقدم التفاعل، مثلاً، عند صب حجم $V_B = 10\text{ml}$ من محلول الصودا .
فمن خلال الجدول لدينا : $pH = 4,1$ عند صب هذا الحجم.

				معادلة التفاعل		
				الحالات البدئية (mmol)	الحالات النهائية (mmol)	
Ca.Va = 0,30	Cb.Vb = 0,20	0	excès	0	التقدم	
0,30 - x _{final}	0,20 - x _{final}	x _{final}	excès	x _f	التقدم	

$$n_o(CH_3COOH) = c_a \cdot v_a = 0,015 \times 0,02 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,3 \text{ mmol}$$

$$n_o(HO^-) = c_b \cdot v_b = 0,02 \times 0,01 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,2 \text{ mmol}$$

المتفاعل المد إذن هو : HO^-

الحالة النهائية المحصل عليها توافق إذن : $[H_3O^+] = 10^{-4,1} \text{ mol/l}$

ومن خلال الجداء الأيوني للماء :

$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,1}} = 10^{4,1-14} = 10^{-9,9} \text{ mol/l} \Leftarrow [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

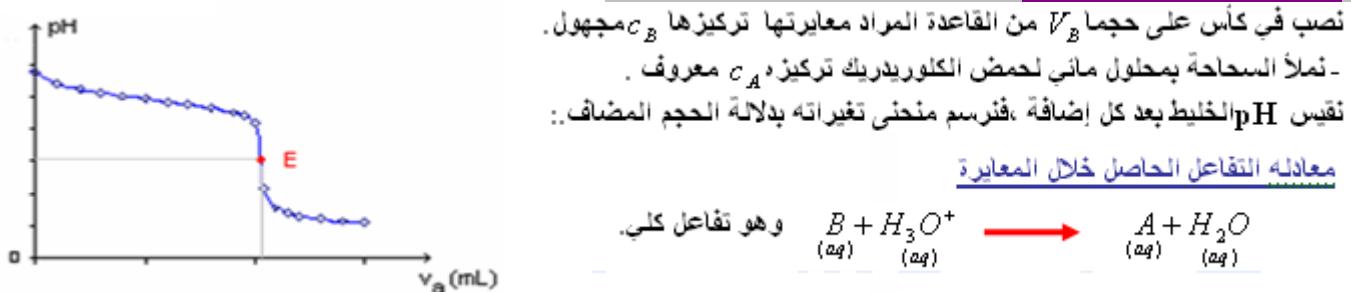
$$n_f(HO^-) = [HO^-] \times V_s = 10^{-9,9} (10 + 20) \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-11,9} \text{ mol} = 3 \cdot 10^{-8,9} \text{ mmol}$$

من خلال جدول التقدم :

$$x_f = 0,2 \text{ mmol} \Leftarrow 0,2 - x_f = n_f(HO^-) = 3 \cdot 10^{-8,9}$$

نسبة التقدم النهائي : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1$ \Leftarrow تفاعل المعايرة كلي . (وهو ما يمكن أن نؤكد بعد كل إضافة للصودا).

III معايرة قاعدة بحمض: (حالة القاعدة التي تتفكك جزئياً في الماء)

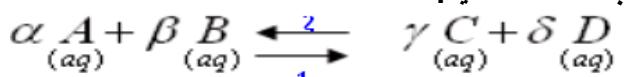


التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

I) خارج التفاعل وثابتة التوازن:

(1) تعريف

نعتبر التحول الكيميائي، الذي نقرن به المعادلة التالية:



α, β, γ و δ المعاملات stoichiometric.

$$Q_r = \frac{[\text{C}]^\gamma [\text{D}]^\delta}{[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta}$$

خارج هذا التفاعل Q_r تعطيه العلاقة التالية:

و عند التوازن ، تبقى تراكيز مختلف الأنواع ثابتة، فيأخذ خارج التفاعل قيمة ثابتة تسمى ثابتة التوازن K .

$$K = Q_r = \frac{[\text{C}]^\gamma_{(aq)} [\text{D}]^\delta_{(aq)}}{[\text{A}]^\alpha_{(aq)} [\text{B}]^\beta_{(aq)}}$$

تكتب كما يلى :

ثابتة التوازن K مقدار بدون وحدة ، وهي لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة.

2) معيار التطور التلقائي لمجموعة كيميائية:

بصفة عامة تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل يؤول نحو ثابتة التوازن K . أي المجموعة تتطور ما دامت $Q_r \neq K$.

- في كل لحظة، يمكننا تحديد قيمة خارج التفاعل المقربون بتحول كيميائي معين.
- لتحديد المنحى التلقائي لتطور المجموعة الكيميائية ، نقارن هذه القيمة مع ثابتة التوازن .

وهناك ثلاثة حالات ممكنة:

$Q_r = K$: المجموعة تكون في حالة توازن ولا تخضع لأي تطور.

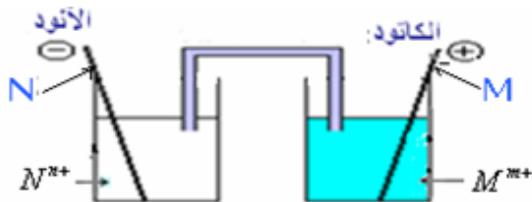
$Q_r < K$: تتطور المجموعة في المنحى المباشر أي المنحى (1).

$Q_r > K$: تتطور المجموعة في المنحى المعاكس أي المنحى (2).

ملاحظة: عندما تكون ثابتة التوازن K أكبر من 10^4 يكون التفاعل كلياً. في هذه الحالة يستعمل سهم منفرد في معادلة التفاعل.

التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

I) الانتقال التلقائي للإلكترونات في عمود كهربائي:



بصفة عامة يتكون العمود من:

- صفيحة فزية M مغمورة في محلول مائي يحتوي على كاتيونات هذا الفلز M^{3+} ، وهي تمثل الإنكروز الأولي للعمود.
- وصفحة فزية N مغمورة في محلول يحتوي على كاتيونات هذا الفلز N^{2+} ، وهي تمثل الإنكروز الثاني للعمود.
- قنطرة أيونية تربط بين المحلولين .

$$\ominus N/N^{2+}_{(aq)} \cdots M^{2+}_{(aq)} / M \oplus$$

البيان الأصطلاحية للعمود:

بجوار الأنود:

بجوار الكاتود:

تم منع الأكسدة الأنودية الإلكترونات عبر الدارة الخارجية وتنتهي بالاختزال الكاتودي. إذن أثناء اشتغال العمود يحدث تفاعل الأكسدة والاختزال التالي:



◀ العمود يشتعل ويتحطّم الطاقة الكهربائية ما دام خارج الفاعل $K > Q_{\text{فر}}$ وعندما يصل العمود إلى حالة التوازن يصبح مستهلكا $K = Q_{\text{فر}}$ (ليس بإمكانه توليد التيار الكهربائي)

II تحديد قطبية العمود:

1) تحديد قطبية العمود: لتحديد قطبية العمود نستعمل إحدى الطريقتين التاليتين :

- **الطريقة الأولى:** تربط جهاز أميرميتر بين مربطي العمود.
إذا أشار إلى شدة تيار كهربائي موجة فإن مربطه COM مرتبط بالقطب السالب للعمود.
وإذا أشار إلى شدة تيار كهربائي سالية فإن مربطه COM مرتبط بالقطب الموجب للعمود.
- **الطريقة الثانية:** بمعرفة المزدوجتين مؤكسد مختزل المكونتين للعمود، نكتب المعادلة الحصيلة الممكن حدوثها خلال اشتغال العمود ثم نحدد قيمة خارج التفاعل عند البداية وبمقارنته مع ثابتة التوازن نحصل على منحى تطور التفاعل الحاصل في العمود.
وبذلك تتم معرفة الأكتروود التي تخضع للأكسدة أي التي تمثل الأنود والأكتروود الأخرى هي الكاتود.

2) الدراسة الكمية:

كمية الكهرباء التي تعبّر بقطع السلك الموصى الرابط بين مربطي العمود خلال مدة زمنية Δt هي : $q = I\Delta t$

$$\boxed{q = I\Delta t}$$

وبما حملة الشحنة هي الإلكترونات فهي $q = ne$ n : هو عدد الإلكترونات الذي يعبر بقطع الموصى خلال المدة الزمنية Δt
تساوي

$$n = n(e).N_A \quad \leftarrow \quad n(e) = \frac{n}{N_A}$$

وكمية مادة الإلكترونات الموجودة في العدد n من الإلكترونات هي:
وبالتالي: $q = n(e).N_A.e$ نضع $F = eN_A$ وهذا المقدار يسمى الفارادي (وهي شحنة مول من الإلكترونات).

$$q = I\Delta t = n(e).F$$

لدينا عدد أفوكادرو: $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ والشحنة الابتدائية: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

الفارادي هي القيمة المطلقة للشحنة الكهربائية لمول من الإلكترونات ويرمز له بـ F ..

$$F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96500 \text{ C/mol}$$

ملحوظة: سعة العمود: هي كمية الكهرباء القصوية التي يمررها عمود بولت تيارا كهربائيا شدته ثابتة: $q_{\text{max}} = I\Delta t_{\text{max}}$. خلال مدة Δt_{max} .

خاص بالعلوم الفيزيائية والعلوم الرياضية

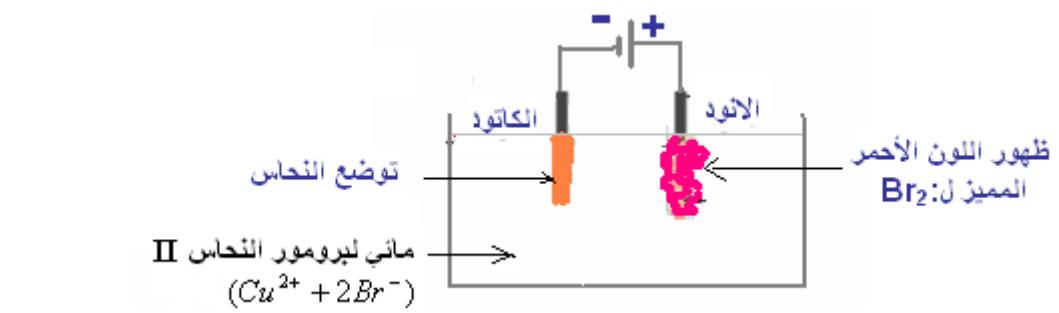
أمثلة لتحولات فسرية التحليل الكهربائي

1) تعريف التحليل الكهربائي:

التحليل الكهربائي هو تمرير تيار كهربائي عبر محلول إلكترولي بحيث يحدث تفاعل قسري أي ليس بتلقائي وفي هذه الحالة خلافاً للعمود فإن الأكتروود المرتبطة بالقطب الموجب للعمود تسمى بالأنود وتلك المرتبطة بالقطب السالب تسمى بالكاتود.

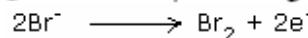
2) التحليل الكهربائي لمحلول مائي لبرومور النحاس II

نجز التحليل الكهربائي لمحلول مائي لبرومور النحاس II باستعمال إلكتروودين من الغرافيت:

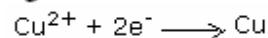


نلاحظ توضع النحاس على الكاتود وتكون ثانية البروم بجوار الأنود. إذن المزدوجتين المتداخلتين هما: Br_2 / Br^- و Cu^{2+} / Cu

بجوار الأنود: تحدث الأكسدة الأنودية . وهي تطرأ على المختزل أي Br^- . وذلك وفق نصف المعادلة التالية:



بجوار الكاتود: يحدث الاختزال الكاتودي أي فقدان الإلكترونات . وهو يطرأ على المؤكسد Cu^{2+} . وذلك وفق نصف المعادلة التالية:



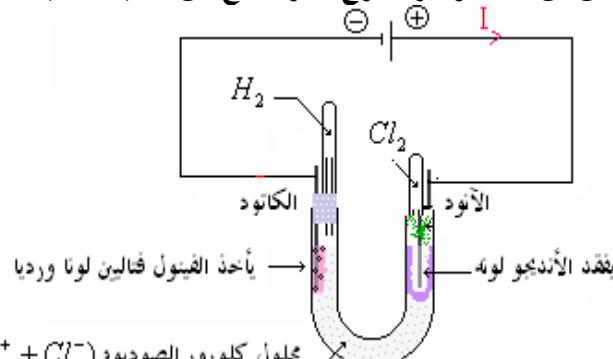
حصلة التحليل الكهربائي:



تبين التجربة انه في ظروف معينة ، عندما يمنح المولد الطاقة الكهربائية اللازمة ، يمكنها أن تتطور في المنحي المعاكس لمنحي تطورها التقليدي.
ويسمى هذا التحول القسري بالتحليل الكهربائي.

3- التحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم:

أحياناً نستعمل أنبوباً على شكل U الذي نتمكن من التقاط وتعريف نوع الغاز الناتج عن عملية التحليل الكهربائي.



تبين التجربة انطلاق غاز ثاني الكلور بجوار الأنود وانطلاق غاز ثاني الهيدروجين بجوار الكاتود.

الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول هي : الماء ، أيونات الصوديوم وأيونات الكلورور والغرافيت(غير متفاعل) . وهذه الأنواع تتضمن المزدوجات التالية: Na^+ / Na ، H_2O / H_2 ، Cl^- / Cl_2 ، Na^+ / H_2O و O_2 / H_2O

ملحوظة: يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الإلكترودين (الماء) . وبما أن الماء أمقوليت فهو يدخل مزدوجتين : O_2 / H_2O و H_2 / H_2O .

-بجوار الأنود: تحدث الأكسدة الأنودية وهي تطرأ على المختزلات .

يوجد في وسط التفاعل مختزلين هما: Cl^- و H_2O . إذن ، التفاعلات التي يمكن أن تحدث بـ بجوار الأنود هي :

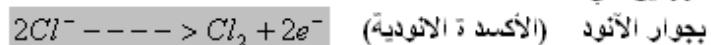


-بجوار الكاتود: تحدث الاختزال الكاتودي وهو يطرأ على المؤكسدات .

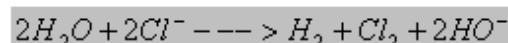
يوجد في وسط التفاعل مؤكسدين هما: Na^+ و H_2O . إذن ، التفاعلات التي يمكن أن تحدث بـ بجوار الكاتود هي :



بما آتنا نحصل على انطلاق غاز ثاني الكلور بجوار الأنود وانطلاق غاز ثاني الهيدروجين بجوار الكاتود فلن التفاعلات التي تحدث فعلاً بـ بجوار الأنود هي :



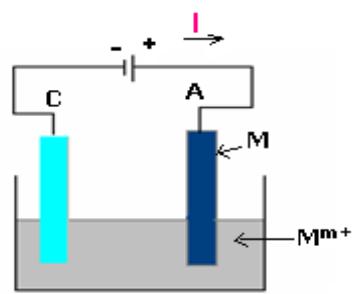
حصلة التحليل الكهربائي:



4- التحليل الكهربائي بالأنود القابلة للذوبان :

أ-تعتميم: نحصل على هذا النوع من التحليل الكهربائي إذا كانت الأنود تكون من فلز M والمحلول الإلكتروني يحتوى على أيونات هذا الفلز M^{m+} .

خلال هذا النوع من التحليل تتأكل الأنود نتيجة الأكسدة.

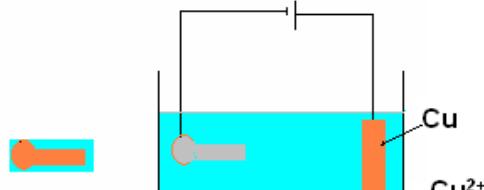


يتآكسد فلز الأنود وفق نصف المعادلة :

$M^{m+} + me^- \rightarrow M$ على الكاتود وفق نصف المعادلة :
وحصيلة هذا التحليل منعدمة ، تنتقل خلاله المادة من الأنود إلى الكاتود. وببدأ انطلاقاً من $0.0 Volt$

ب-مثال :

انظر تجز التحليل الكهربائي لمحلول مائي لكبريتات النحاس II ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) باستعمال آنود من فلز النحاس (الكاتود مفتاح من فلز الحديد) المثلث .



توضع طبقة من النحاس على المفتاح.

نلاحظ تأكل الأنود وتوضع النحاس على الكاتود . يسمى هذا النوع من التحليل: التحليل الكهربائي بالأنود القابلة للذوبان.

بجوار الأنود : $Cu - - > Cu^{2+} + 2e^-$

بجوار الكاتود : $Cu^{2+} + 2e^- - - > Cu$ الحصيلة منعدمة .

تفاعلات الأسترة والحلماة

١- تعريف بعض المركبات العضوية الأوكسجينية:-

(١) الكحولات :

أ) تعريف:

تضم جزيئية الكحول المجموعة الوظيفية $-OH$ - (المسماة بمجموعة الهيدروكسيل) مرتبطة بمجموعة ألكينية .

- الكربون المرتبط بالمجموعة الوظيفية يسمى بالكربون الوظيفي.

الصيغة الإجمالية العامة للكحولات تكتب كما يلى $C_nH_{2n+1}-OH$ (حيث n جذر الأكلي)

(ب) تسمية الكحولات :

يشتق اسم الكحول من اسم الألkan الموافق مع إضافة اللاحقة (ول) إلى نهاية اسم الألkan.
أمثلة:

ميثان-----> ميثanol CH_3OH

إيثان-----> إيثanol C_2H_5OH

بروبان-----> بروبانول C_3H_7OH

بوتان-----> بوتانول C_4H_9OH

دائماً نسبق اللاحقة (ول) بأصغر رقم ممكن يدل على موضع الكربون الوظيفي في السلسلة الكربونية الأساسية.
أمثلة:

بروبان 2-ول $CH_3 - CH(OH) - CH_3$

بروبان 1-ول $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$

2-متيل بوتان 1-ول $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2OH$

2-اثيل بنتان 1-ول $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2OH$

(ج) أصناف الكحولات:

تصنف الكحولات إلى ثلاثة أصناف: الأولية، الثانوية والثالثية.

◀ **الكحول الأولي** : يكون فيه الكربون الوظيفي في طرف السلسلة الكربونية ، صيغة الإجمالية العامة كما يلي :

$R-C(OH)R'$ ◀ **الكحول الثانوي** : يكون فيه الكربون الوظيفي مرتبطا بذرتين من كربون، صيغة الإجمالية العامة كما يلي : الكربون الوظيفي يكون في وسط السلسلة الكربونية ومرتبط بذرة واحدة من الهيدروجين.

$R-C(OH)R'R''$ ◀ **الكحول الثالثي** : يكون فيه الكربون الوظيفي مرتبطا بثلاث ذرات كربون، صيغة الإجمالية العامة كما يلي : الكربون الوظيفي يكون في وسط السلسلة الكربونية وغير مرتبط بأية ذرة من الهيدروجين.

أمثلة : 2- مثيل بروبان-1-ول وهو كحول أولي. (الكربون الوظيفي يوجد في طرف السلسلة) $CH_3-CH(CH_3)-OH$

بروبان-2-ول وهو كحول ثالثي.

2- مثيل بروبان-2-ول وهو كحول ثالثي

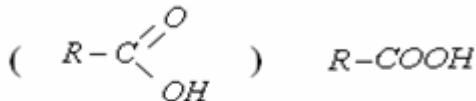
$CH_3-CH(CH_3)_2-OH$

(2) الأحماض الكربوكسيلية :

(أ) تعريف:

تضم جزئية الحمض الكربوكسيلي المجموعة الوظيفية $-COOH$ - (مجموعة الكربوكسيلي) وهي توجد دائماً في طرف السلسلة الكربونية للحمض . ويرمز إليها كذلك بـ $-COOH$ - أو $-CO_2H$ -

والصيغة الإجمالية العامة للحمض الكربوكسيلي تكتب كما يلي :



(ب) تسمية الحمض الكربوكسيلي :

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي من اسم الألkan الموافق مع إضافة اللاحقة (ويك) إلى نهاية اسم الألkan وكلمة حمض في المقدمة .

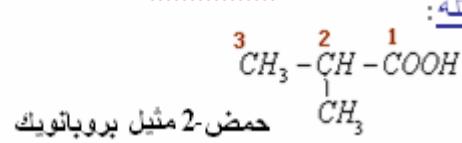
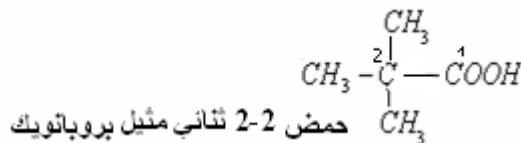
أمثلة :

ميثان-----> حمض الميثانيك $HCOOH$

إيثان-----> حمض الإيثانيك CH_3COOH

بريان-----> حمض البريانيك CH_3-CH_2-COOH

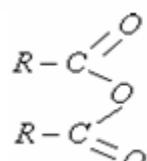
ملحوظة : بالنسبة للأحماض الكربوكسيلية ترقم السلسلة الكربونية دائماً انطلاقاً من الكربون الوظيفي.



(3) أندريد الحمض الكربوكسيلي :

(أ) تعريف:

تشتمل جزئية أندريد الحمض الكربوكسيلي على المجموعة الوظيفية $-CO-O-CO-$ أي $(-C(=O)-O-C(=O)-)$

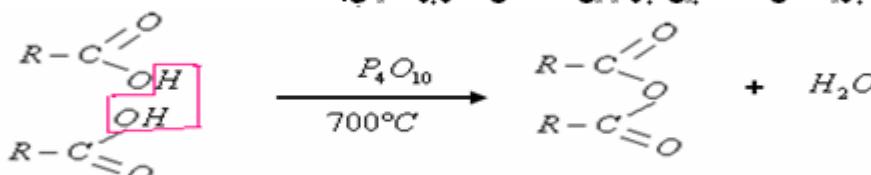


الصيغة الإجمالية العامة لأندر يد الحمض الكربوكسيلي :

(ب) تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي :

يتم تحضير أندريد الحمض الكربوكسيلي انطلاقاً من الحمض الكربوكسيلي ، بالتسخين عند درجة الحرارة $700^{\circ}C$ ، وبوجود مزيل قوي للماء . (أوكسيد الفوسفور P_4O_{10})

ويتم خلال هذا التفاعل إزالة جزئية من الماء بين جزيئتين للحمض الكربوكسيلي .



يسمى الأندر يد باسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، مع تعويض كلمة حمض بكلمة أندر يد .

مثلا : انطلاقاً من حمض الإيثانيك $CH_3-CO-OH$ نحصل على أندريد الإيثانيك

$HCO-O-CO$ وانطلاقاً من حمض الميثانيك $HCO-OH$ نحصل على أندريد الميثانيك

الاستيرات: ٤

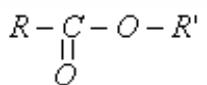
أ) تعريف:

الاستيرات مركبات عضوية تتميز بـ رانحة معطرة وقابلة للتطاير، وستعمل في العطور وفي الأغذية ، ويمكن استخراجها من المواد الطبيعية.

تشتمل جزيئ الاستر على المجموعة المميزة: $-COO-R'$ أي:



الصيغة الإجمالية لعلمة الاستيرات هي كما يلي:



ب) التسمية:

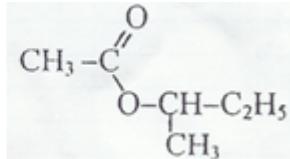
يتربّك اسم الاستر من جزئين:

- الجزء الأول ، يشتق من اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بتغيير اللاتقة: (ويك) ب: (وات) . مع حذف لفظ حمض.

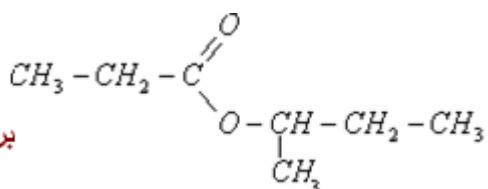
- الجزء الثاني : يوافق اسم الجدر الالكيلى المرتبط بذرة الاوكسجين.

مثلاً:

إيثانوات ١-مثيل الإيثيل.



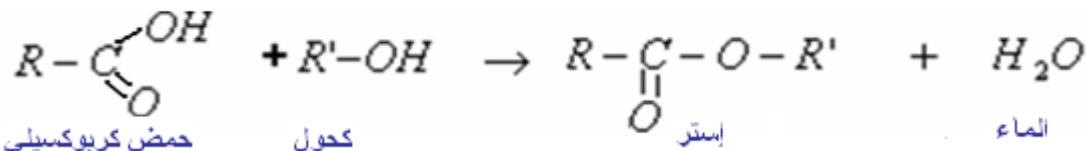
بروبانوات ١-مثيل البروبيل



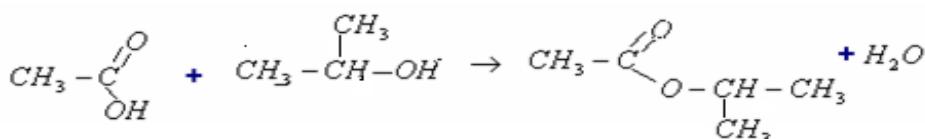
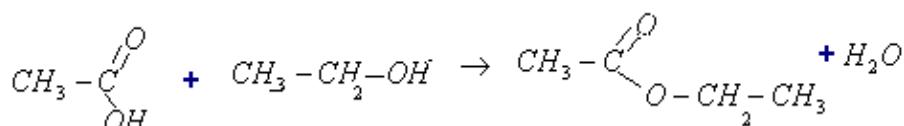
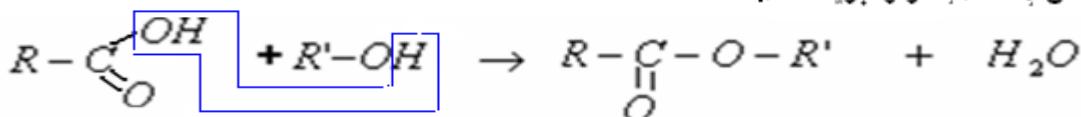
II - تفاعل الاسترة: (تصنيع الاستيرات)

تفاعل الاسترة تفاعل يحدث بين حمض كربوكسيلي وكحول لإعطاء إستر والماء .

معادلة تفاعل الاسترة يكتب كما يلي :



ملحوظة: خلال تفاعل الاسترة جزئه الحمض تفقد مجموعة الهيدروكسيل $-\text{OH}$ - وجزئه الكحول تفقد المجموعة $-\text{H}$. وبذلك تتحدد الجزيئتان لإعطاء إستر و جزئه ماء.



مميزات تفاعل الاسترة:

يتميز تفاعل الاسترة بكونه:

- تفاعل لا حراري (أي المجموعة المتفاعلة لا تتبادل الحرارة مع الوسط الخارجي).
- تفاعل الاسترة ، تفاعل بطيء
- تفاعل محدود.

ملحوظة: العوامل المؤثرة على سرعة تفاعل الاسترة :

(أ) درجة الحرارة.

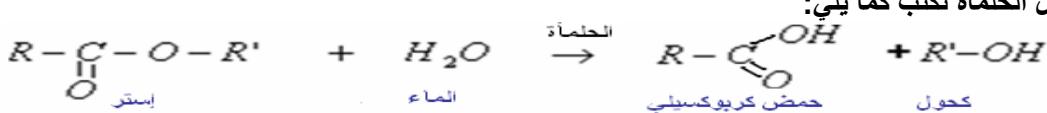
(ب) الحفاز:

تستعمل الأيونات H_3O^+ كحفاز (ويتم ذلك بإضافة قطرات من حمض الكبريتيك) فـ يتم رفع سرعة التفاعل (دون تغير حد الاسترة).

III - تفاعل الحلماة:

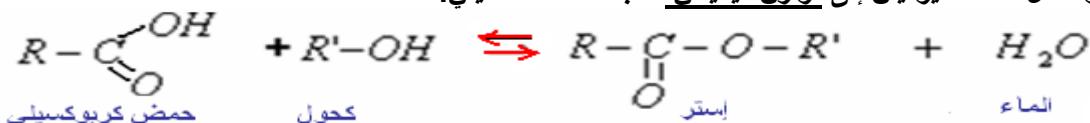
تفاعل الحلماة هو التفاعل المعاكس لتفاعل الاسترة بحيث يتفاعل الماء مع الإستر لإعطاء الحمض الكربوكسيلي والكحول .

معادلة تفاعل الحلماة تكتب كما يلي:



الـV التوازن الكيميائي :

تفاعل الأسترة وتفاعل الحلماة يؤديان إلى توازن كيميائي تكتب معادلته كما يلي:



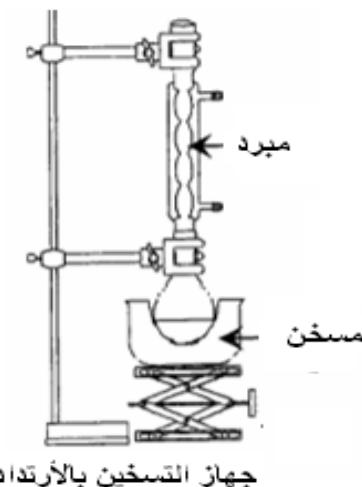
ويتميز هذا التوازن بثابتة التوازن :

$$K = \frac{[RCOOR']_{eq} \cdot [H_2O]_{eq}}{[RCOOH]_{eq} \cdot [R'OH]_{eq}}$$

المردود r ، لتفاعل كيميائي يساوي خارج كمية المادة n_{exp} المحصلة تجربيا على كمية المادة n_{max} القصوى المنتظر الحصول عليها.

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}}$$

ملحوظة: لدراسة تفاعل الأسترة لو الحلماة نستعمل التركيب التالي:

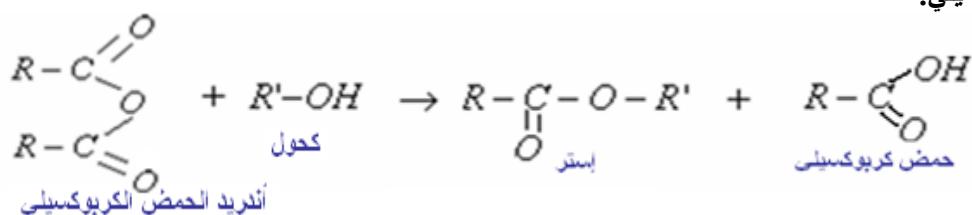


التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

I الأسترة السريعة: تصنيع إستر انطلاقاً من أندريد الحمض الكربوكسيلي:

(1) تعريف الأسترة السريعة:

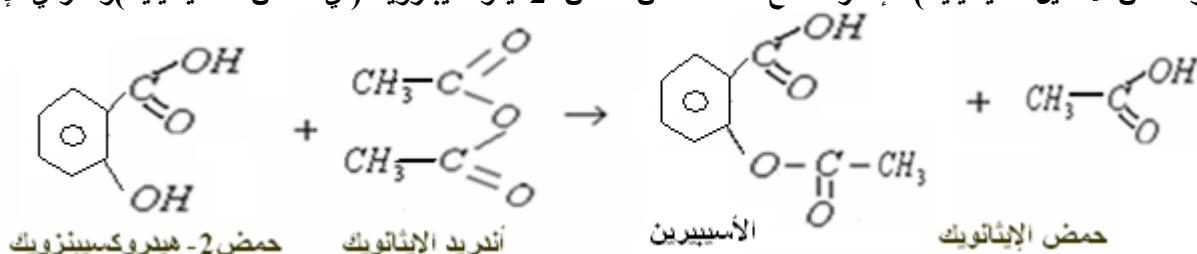
تفادياً لحدوث الحلماة يتم تحضير إستر (دون تكون الماء) باستعمال أندريد الحمض الكربوكسيلي . معادلة التفاعل تكتب كما يلي:



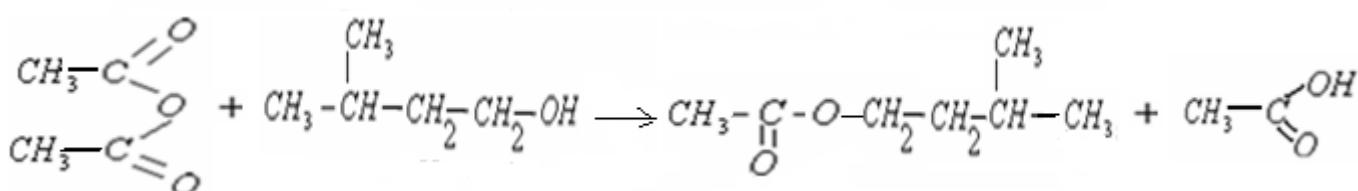
ويتميز هذا التفاعل بكونه سريع وكلي.

(2) تطبيقات : تصنيع الأسيبرين:

الأسيبرين (أو حمض الأستيل ساليسيليك) ، إستر مصنوع ، انطلاقاً من حمض-2-هيدروكسيبنزويك (أي حمض الساليسيليك) وأندر بـ الإيثانويك .



مثال آخر للأسترة السريعة: تصنيع إيثانوات-3-ميثيل بوتيل .



(3) الحمأة القاعدية للإستر: (تفاعل التصبن)

تؤثر القواعد القوية مثل الصودا والبوتاسيوم على الإسترات وفق تفاعل تام يسمى تفاعل التصبن معادلته تكتب كما يلي:



استر

الصودا

كحول

لتفاعل التصبن فائدة كبيرة ، لأنه انطلاقاً من مركبات عضوية طبيعية (الإسترات) يمكن من الحصول على الكحول والصابون (الصابون = كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم).

الصابون هو خليط كربوكسيلات الصوديوم $R - COO^- + Na^+$ حيث السلسلة الكربونية $-R$ طويلة.

تمثل السلسلة الكربونية $-R$ الذيل الأليف للماء (أي الغير قبل الذوبان في الماء) الهيدروفيلي .

ويمثل الجزء COO^- الرأس الأليف للماء أي الهيدروفيلي.

SBIRO Abdelkrim Lycée agricole d'Oulad-Taima région d'Agadir royaume du Maroc

Pour toute observation contactez moi

Sbiabdou@yahoo.fr

لا ننسونا من صالح دعائكم ونسال الله لكم العون والتوفيق.

لا ننسونا من صالح دعائكم ونسال الله لكم العون والتوفيق.