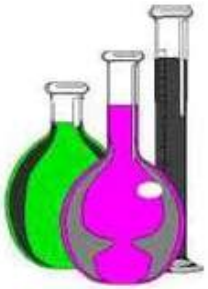
مايجب تذكره
في مادة الكيمياء



التحولات السريعة و التحولات البطيئة

تعريف المؤكسد،المختزل وتفاعل الأكسدة ـ اختزال

المؤكسد يكتسب إلكترونا أو أكثر

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$

المختزل يفقد إلكترونا أو أكثر

$$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

تتكون مزدوجة مؤكسد ـ مختزل من مؤكسد و مختزل مرافق

تفاعل أكسدة ـ اختزال تفاعل يتم خلاله انتقال إلكترونات من مختزل Red_1 لمزدوجة Ox_1/Red_1 إلى مؤكسد Ox_2 لمزدوجة أخرى Ox_2/Red_2

$$n_2 \quad x \quad (Red_1 \rightarrow Ox_1 + n_1e^-)$$

$$n_1 \quad x \quad (Ox_2 + n_2e^- \rightarrow Red_2)$$

$$n_2 Red_1 + n_1Ox_2 \rightarrow n_2Ox_1 + n_1 Red$$

مثال :

$$2I^-_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2e^-$$

$$2 \quad x \quad (Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)})$$

$$2I^-_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$$

التعرف على التحولات البطيئة و التحولات السريعة

الحركية الكيميائية هي دراسة التطور الزمني للتفاعلات الكيميائية .

نقول بأن تحول مجموعة كيميائية يكون :

ـ سريعا عندما لايمكن تتبع تطورها بالملاحظة العينية أو باستعمال جهاز قياس .

ـ بطيئا عندما يمكن تتبع تطورها بالملاحظة العينية أو باستعمال جهاز قياس ،وذلك خلال بعض ثوان ،بعض دقائق .....

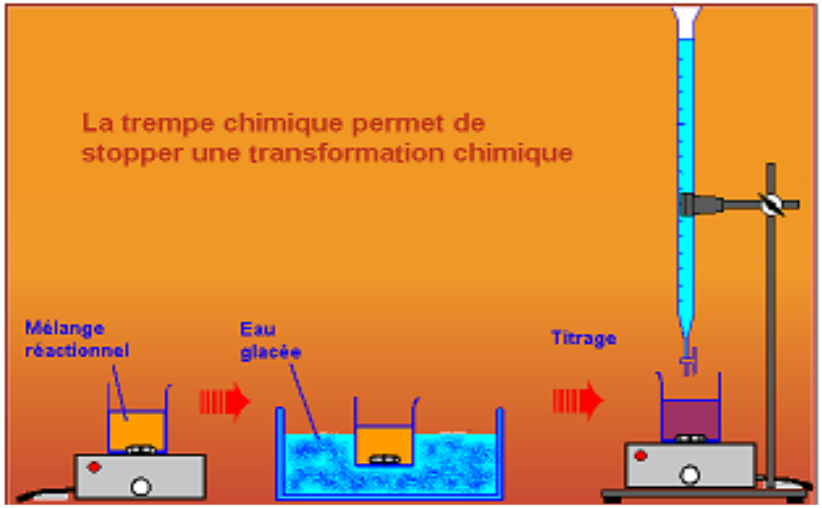
معرفة تأثير العوامل الحركية

المقادير التي تؤثر على سرعة تطور مجموعة كيميائية تسمى العوامل الحركية :

ـ سرعة تطور مجموعة كيميائية تزداد كلما تزايد تكيز أحد المتفاعلات .

ـ سرعة تطور مجموعة كيميائية تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة .

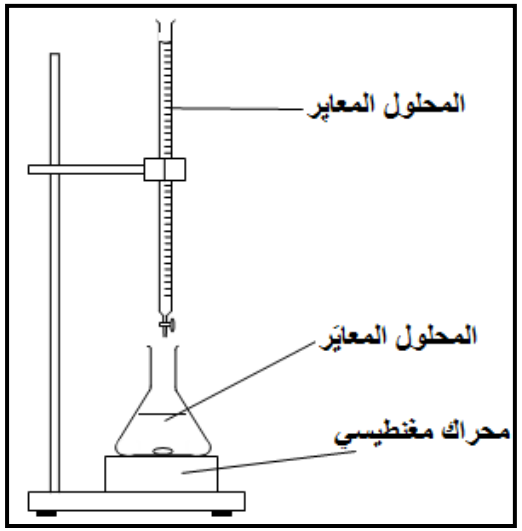
عملية الغطس تمكن من توقيف تفاعل كيميائي



تعريف و استغلال التكافؤ خلال المعايرة

معايرة نوع كيميائي في محلول ،تهدف إلى تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول .

لذلك نمزج حجما معروفا من المحلول المعايَر مع كمية مادة معروفة من المحلول المعايِر . نحصل على التكافؤ عندما نحقق خليطا تناسبيا .



التتبع الزمني للتحول الكيميائي ، سرعة التفاعل

طرق التتبع

*يتم التتبع الزمني لتحول كيميائي بقياس

كمية مادة أو تركيز متفاعل أو ناتج خلال الزمن .

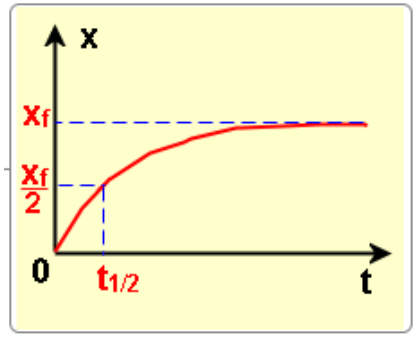
*يمكن تحديد كمية المادة أو التركيز تجريبيا ،

ـ بطريقة كيميائية كمعايرة أحد النواتج أو أحد المتفاعلات .
ـ بطريقة فيزيائية كقياس الضغط أو الحجم (أحد النواتج غاز)
قياس الموصلية (محلول تتدخل فيه أيونات)
قياس pH (في حالة تدخل أيونات H_3O^+ أو HO^-)

*نربط المقدار المقاس بتقدم التفاعل $x(t)$ ،ثم ندرس التطور الزمني لهذا الأخير،و نستنتج تركيب المجموعة عند كل لحظة .

تعريف و تحديد زمن نصف التفاعل لمجموعة

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو المدة الزمنية اللازمة لبلوغ قيمة التقدم نصف قيمته النهائية .
بالنسبة للتحول الكلي نيساوي زمن نصف التفاعل مدة اختفاء نصف كمية مادة المتفاعل المحد .
يتناقص زمن نصف التفاعل عند تزايد التركيز البدئي للمتفاعلات .



سرعة التفاعل

يعبر عن السرعة الحجمية $v(t)$ (أو سرعة التفاعل) عند لحظة t

بالعلاقة : $v(t) = \frac{1}{V}.\frac{dx(t)}{dt}$ حيث V حجم الخليط التفاعلي

و $\frac{dx(t)}{dt}$ مشتقة تقدم التفاعل عند اللحظة t

يمكن أن نحصل على علاقات أخرى لسرعة التفاعل ، مثلا:
لنعتبر التفاعل المنمذج بالمعادلة $aA + bB \rightarrow cC + dD$
كمية مادة النوع A عند لحظة t هو $n_A = n_{A0} - a \cdot x(t)$
حيث : $\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_{A0}}{dt} - a \cdot \frac{dx}{dt}$

$\frac{dn_A}{dt} = -a \cdot \frac{dx}{dt}$ لأن n_{A0} ثابتة

و بذلك فإن : $\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -a \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$

اذن نكتب :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

بطريقة مماثلة نجد :

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

*نحدد السرعة الحجمية $v(t)$ عند اللحظة t بحساب المعامل الموجه لمماس منحنى $x(t)$ ،عند اللحظة t ،و قسمته على حجم الخليط .
يعبر عن السرعة الحجمية بوحدة : $mol.\ell^{-1}.s^{-}$ أو $mol.\ell^{-1}.min^{-1}$
*تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل خلال التحول .

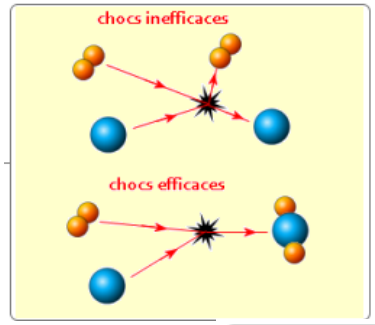
التفسير الميكروسكوبي و العوامل الحركية

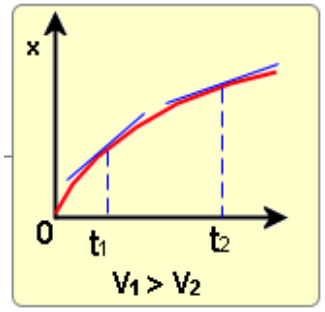
تتعلق سرعة التفاعل باحتمال حدوث تصادم فعال بين الجزيئات المتفاعلة خلال مدة زمنية

كلما كان هذا الاحتمال كبيرا كلما كانت سرعة التفاعل مرتفعة .

*تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل :
عند ارتفاع درجة الحرارة ،يرتفع عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن وفي وحدة الحجم وبالتالي تزداد سرعة التفاعل .

* تأثير تركيز المتفاعلات :
عند تزايد التركيز يزداد كذلك عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن و في وحدة الحجم مما يؤدي إلى تزايد سرعة التفاعل .





التحولات الكيميائية التي تحدث في منحيين

كتابة معادلة تفاعل حمض ـ قاعدة

الحمض حسب برونشتد ،نوع كيميائي يمنح على الاقل بروتونا H^+ : $AH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^+_{(aq)}$

القاعدة حسب برونشتد،نوع كيميائي يفقد على الأقل بروتونا H^+ : $B_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)}$

يكون الحمض AH و قاعدته المرافقة A^- مزدوجة قاعدة/حمض رمزها AH / A^-

خلال تفاعل حمض ـ قاعدة ،ينتقل بروتون H^+ من حمض المزدوجة A_1H / A_1^- إلى قاعدة المزدوجة A_2H / A_2^- حسب المعادلة :

$$A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$$

*مثال :

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$NH_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

تعريف وقياس pH محلول مائي

بالنسبة لمحلول مائي : $pH = \log\left[H_3O^+\right]$

في هذه الصيغة $\left[H_3O^+\right]$ يمثل العدد الذي يقيس التركيز المولي لأيونات H_3O^+ بوحدة $mol.\ell^{-1}$

هذه العلاقة تكافئ كذلك : $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}\, mol.\ell^{-1}$

تعريف وتحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل

* التحول الكيميائي ليس كليا دائما ، في هذه الحالة يتوقف التحول الكيميائي عن التطور،حيث يأخذ تقدم التفاعل قيمة x_f تسمى التقدم النهائي للتفاعل ، وهي ليست بالضرورة مساوية للتقدم الأقصى للتفاعل x_{max}

لايختفي أي من المتفاعلات ،هناك تواجد لجميع النواتج و المتفاعلات .

*يرمز لنسبة التقدم بالرمز τ و يعبر عنه بالعلاقة: $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

τ بدون وحدة $(0 \le \tau \le 1)$. $\tau = 0$ لايحدث التفاعل

$\tau = 1$ التفاعل كلي .

$\tau < 1$ نحصل في هذه الحالة على حالة التوازن ،حيث توجد جميع المتفاعلات و النواتج بنسب ثابتة .على المستوى الميكروسكوبي يحدث التفاعل في المنحيين و بنفس السرعة ،نقول بأن التوازن الكيميائي ديناميكي .

تكتب المعادلة الكيميائية في حالة التوازن باستعمال سهمين: $\rightleftharpoons$

حالة توازن مجموعة كيميائية

كتابة التعبير الحرفي لخارج التفاعل Q_r

بالنسبة لتحول محدود حيث :

ـ لايختفي المتفاعل المحد كليا

ـ التقدم النهائي أصغر من التقدم الأقصى

وباعتبار المعادلة المنمذجة التالية :

$$a.A_{(aq)} + b.B_{(aq)} \rightleftarrows c.C_{(aq)} + d.D_{(aq)}$$

يعبر عن خارج التفاعل المقرون بهذه المعادلة

في حالة معينة بالعلاقة : $Q_r = \dfrac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$

حيث $[A],[B],[C],[D]$ التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية بالنسبة لهذه الحالة ،يعبر عنها بوحدة $mo\ell.\ell^{-1}$

خارج التفاعل مقدار بدون وحدة .

لايدخل المذيب و الأجسام الصلبة في التعبير الحرفي لخارج التفاعل Q_r .

تعريف ثابتةالتوازن K

قيمة خارج التفاعل تتطور خلال التحول الكيميائي . حيث تمر من قيمة بدئية $Q_{r,i}$ إلى قيمة نهائية $Q_{r,éq}$ عندما يتوقف تطور المجموعة ،حيث نحصل على حالة توازن نسمي خارج التفاعل عند التوازن بثابتة التوازن ونرمز لها ب K

$$K = Q_{r,éq}$$

بعض الامثلة لخارج التفاعل في الحالة البدئية

$A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftarrows C_{(aq)} + D_{(aq)}$ — $\dfrac{[C]_i.[D]_i}{[A]_i.[B]_i}$

$A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftarrows C_{(s)}$ — $\dfrac{1}{[A]_i.[B]_i}$

$A_{(aq)} + B_{(s)} \rightleftarrows C_{(s)} + D_{(aq)}$ — $\dfrac{[D]_i}{[A]_i}$

$2\,A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftarrows C_{(aq)} + 3\,D_{(aq)}$ — $\dfrac{[C]_i.[D]_i^3}{[A]_i^2.[B]_i}$

معرفة البرامترات المؤثرة على نسبة التقدم النهائي

تتعلق نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل محدود بثابتة التوازن K و بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية .

التخفيف يؤدي إلى تزايد نسبة التقدم النهائي .

استعمال العلاقة التي تربط بين الموصلية σ و التراكيز المولية الفعلية للأيونات

محلول أيوني مخفف ،يحتوي على أيونات X_i تركيزها المولي $[X_i]$ وموصليتها المولية الأيونية λ_i له الموصلية :

$$S.m^{-1} \rightarrow \quad \sigma = \sum_i \lambda_i.[X_i] \leftarrow \quad mo\ell.m^{-3}$$

$$\uparrow$$

$$S.m^2.mo\ell^{-1}$$

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض ـ قاعدة في محلول مائي

معرفة تفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء و جداءه الأيوني

*المزدوجتان المتدخلتان في تفاعل التحلل البروتوني للماء هما : H_2O/HO^- و H_3O^+/H_2O

*معادلة التفاعل هي: $H_2O_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

*نسمي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل التحلل الذاتي للماء بالجداء الأيوني للماء ، نرمز لهاب K_e

*في الماء الخالص ،وعند $25°C$ ،لدينا :

$[H_3O^+]_{éq} = [HO^-]_{éq} = 1,0.10^{-7} mo\ell.\ell^{-1}$ و $pH = 7,0$

*في كل محلول مائي،نعبر عن الجداء الأيوني للماء K_e

بالعلاقة : $K_e = [H_3O^-]_{éq}.[HO^-]_{éq}$ ومنه $pK_e = -\ell og K_e$

أي $K_e = 10^{-pK_e}$

*تتعلق K_e و pK_e فقط بدرجة الحرارة ،وعند $25°C$

لدينا : $K_e = 1,0.10^{-14}$ و $pK_e = 14,0$

* pH وتركيز أيونات HO^- معبر عنه ب $mo\ell.\ell^{-1}$

مرتبطين بالعلاقات التالية : $pH = pK_e + \ell og[HO^-]$

$[HO^-] = 10^{(pH-pK_e)} mo\ell.\ell^{-1}$

تعريف و استعمال ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة قاعدة / حمض

* بالنسبة لكل مزدوجة قاعدة/حمض ،رمزها A/B :

$A_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

$$K_A = \frac{[B].[H_3O^+]}{[A]}$$

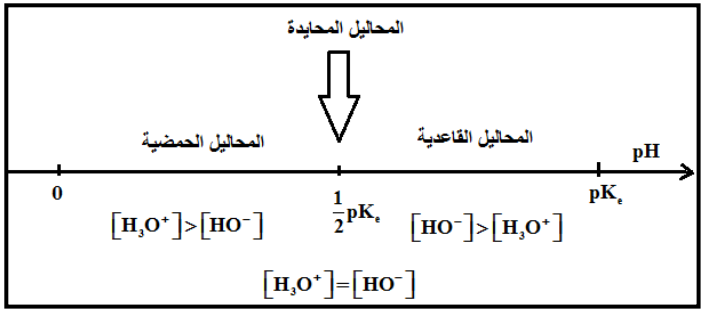
حيث : $pH = pK_A + \ell og\frac{[B]}{[A]}$

* ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل :

حمض 2 + قاعدة 1 ⇄ قاعدة 2 + حمض 1

تكتب : $K = \frac{[B_1].[A_2]}{[A_1].[B_2]}$

ويمكن التعبير عنها كذلك ب : $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pK_{A2}-pK_{A1})}$

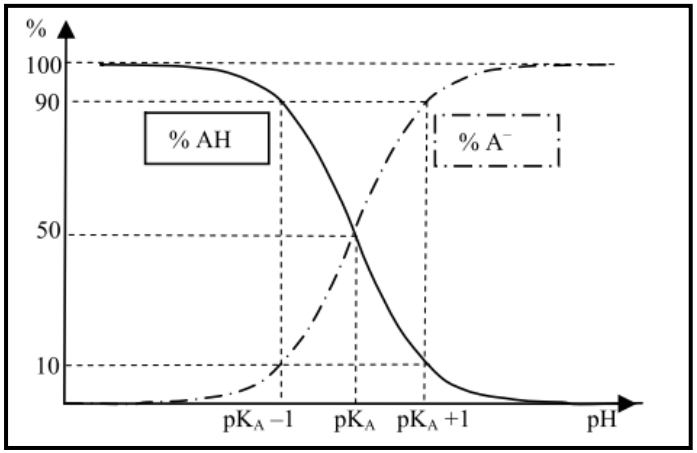


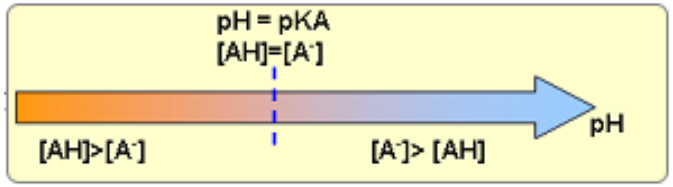
تحديد النوع المهيمن لمزدوجة قاعدة/حمض

* يستنتج مخطط الهيمنة للمزدوجة A/B من العلاقة :

$$pH = pK_A + \ell og\frac{[B]}{[A]}$$

*الكاشف الملون مزدوجة قاعدة/حمض رمزها $HInd_{(aq)} / Ind^-_{(aq)}$ تتميز باختلاف لوني الشكل الحمضي و القاعدي في محلول .





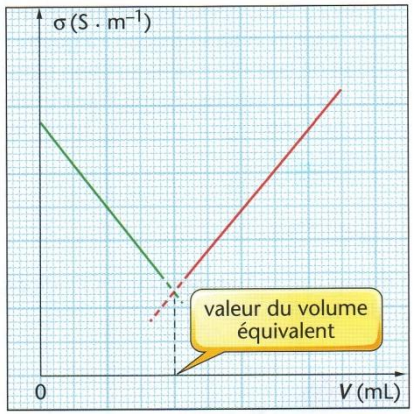
المعايرة الحمضية ـ القاعدية

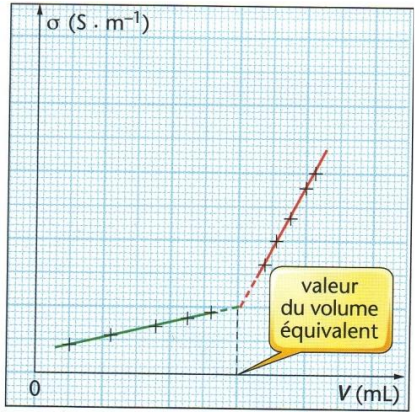
تتبع المعايرة

يمكن اعتماد طرق عدة لتتبع المعايرة نذكر منها :

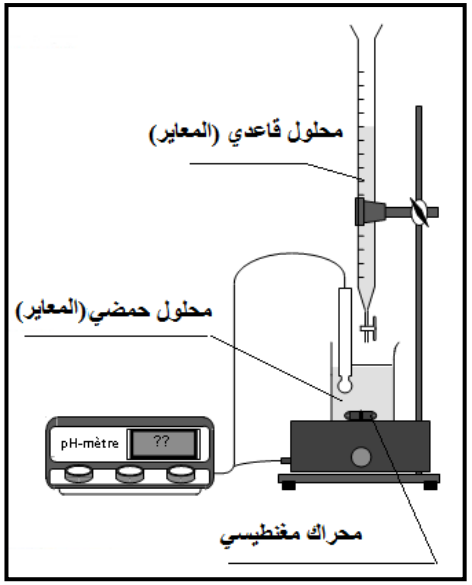
ـ تتبع بقياس المواصلة ،حيث يمعلم التكافؤ بتغير المعامل الموجه لمنحنى المعايرة بواسطة قياس المواصلة .

ـ تتبع بقياس pH و المعايرة الملوانية .





التركيب التجريبي



ننجز تركيبا يمكن من قياس مستمر لتغيرات pH المحلول المعاير الموجود في الكأس خلال المعايرة وكذا حجم المحلول المضاف (المعاير) .

في حالة معايرة محلول قاعدي ،نصب حجما من المحلول القاعدي في الكأس ونملأ السحاحة بمحلول حمضي ذي تركيز معروف .

تحديد نقطة التكافؤ

*المنحنى الذي يمثل تغيرات $pH = f(V)$ منحنى يضم منطقة خاصة حيث يتغير pH بشكل مفاجئ وحيث توجد نقطة انعطاف E تطابق نقطة التكافؤ .

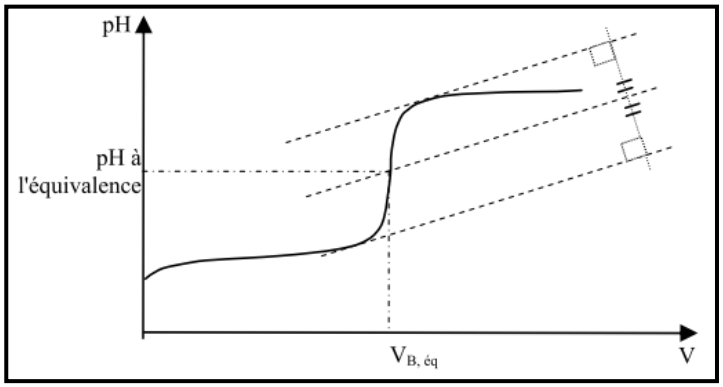
*يمكن تحديد إحداثيتي نقطة التكافؤ ،بإحدى الطريقتين :

ـ طريقة المماسات المتوازية .

ـ طريقة مشتقة الدالة $pH = f(V)$ ،حيث V_E يطابق مطراف هذه المشتقة .

*إن إضافة كاشف ملون مناسب إلى المحلول المعاير تجعل التكافؤ قابل للملاحظة ،و الذي يترجم بتغير لوينة المحلول .

*الكاشف الملون الملائم لمعايرة حمضية قاعدية هو الذي تضم منطقة انعطافه قيمة pH الخليط عند التكافؤ .



استغلال نتائج المعايرة

*تفاعل المعايرة تفاعل كلي ،سريع ووحيد

*معادلة تفاعل معايرة حمض AH بواسطة هيدروكسيد الصوديوم(الصودا) :

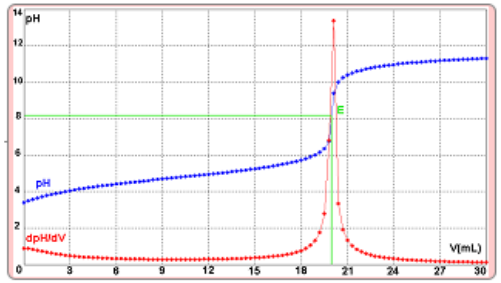
$$AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

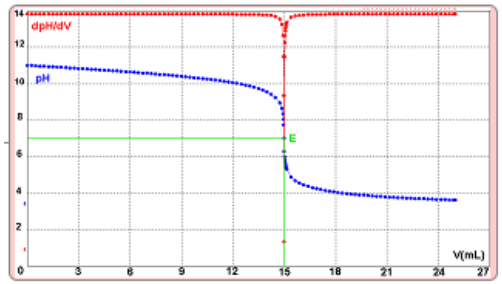
*معادلة تفاعل معايرة قاعدة B بواسطة حمض الكلوريدريك :

$$B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow BH^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

*عند التكافؤ تكون كميتا مادة المتفاعلين منعدمتين أي : $C_A.V_A = C_B.V_{BE}$

أو $C_B.V_B = C_A.V_{AE}$





منحى تطور مجموعة كيميائية

إثبات التعبير الحرفي لخارج التفاعل Q_r وحساب قيمته في حالة معينة للمجموعة

نستنتج التعبير الحرفي لخارج التفاعل من كتابة معادلة التفاعل . المذيب و المركبات الصلبة لاتظهر في تعبيرخارج التفاعل ؛فقط التراكيز المولية للأنواع المذابة،معبر عنها ب $mol.\ell^{-1}$. Q_r بدون وحدة

مثلا بالنسبة للمعادلة : $aA(aq)+bB(aq) \rightleftharpoons cC(aq)+dD(aq)$

فيحالة معينة للمجموعة : $Q_r=\dfrac{[C]^c\times[D]^d}{[A]^a\times[B]^b}$

يأخذ خارج التفاعل في حالة توازن مجموعة قيمة $Q_{r,éq}$ لا تتعلق بالتركيز البدئي بل فقط بدرجة الحرارة ،تسمى ثابتة التوازن K

مثال:

$$HCOOH(aq)+CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq)+CH_3COOH(aq)$$

$$Q_r=\frac{[HCOO^-]\times[CH_3COOH]}{[HCOOH]\times[CH_3COO^-]}$$

رقم الخليط	1	2	3
V_1(mL) HCOOH	10,0	2,0	2,0
V_2 (mL) $HCOO^-$	10,0	10,0	10,0
V_3 (mL) CH_3COOH	10,0	20,0	20,0
V_4 (mL)CH_3COO^-	10,0	2,0	10,0

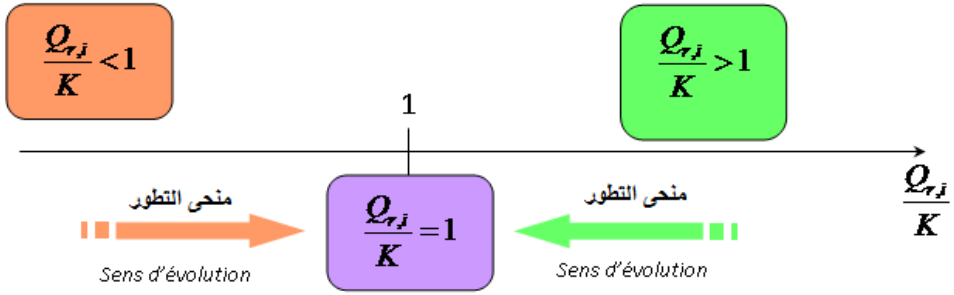
$$K=\frac{K_A(HCOOH/HCOO^-)}{K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)}=\frac{10^{-3,8}}{10^{-4,8}}=10$$

تحديد منحى التطور التلقائي لمجموعة

*إذا كان خارج التفاعل في الحالة البدئية يساوي ثابتة التوازن ،أي $Q_{r,i}=K$ لاتتطور المجموعة بحيث توجد في حالة توازن .

*إذا كان خارج التفاعل في الحالة البدئية مخالفا لثابتة التوازن ،أي $Q_{r,i}\neq K$ المجموعة تتطور تلقائيا نحو حالة التوازن :

- إذا كان $Q_{r,i}<K$ ،المجموعة تتطور في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل (تزايد كمية مادة النواتج)
- إذا كان $Q_{r,i}>K$ ،المجموعة تتطور في المنحى المعاكس لمعادلة التفاعل (تزايد كمية مادة المتفاعلات)



mélange	1	2	3
Qr,i	1,0	50	10
Qr,f	10	10	10
$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$	1,0	0,10	0,50
$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$	0,32 (↘)	0,20 (↗)	0,50 (=)
$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	1,0	5,0	5,0
$\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$	3,2 (↗)	2,0 (↘)	5,0 (=)

التحولات التلقائية في الأعمدة و تحصيل الطاقة

مكونات و تمثيل عمود

*يمكن أن يتم الانتقال التلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل/مؤكسد مباشرة عندما تكون مختلطة،أو منفصلة ولكن مرتبطة عبر دارة كهربائية خارجية .

*صفيحة من فلز M مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيونات M^{n+} ،المؤكسد المرافق للفلز M ، تكون نصف عمود . الصفيحة تسمى إلكترود .

*العمود مولد كهركيميائي ،يتكون من نصفي عمود متصلين بواسطة قنطرة ملحية تسمح بمرور التيار الكهربائي ،نتيجة انتقال الأيونات عبرها .

يمثل العمود المتكون من المزدوجتين :

$M^{n_2^+}_{2(aq)} / M_{2(s)}$ و $M^{n_1^+}_{1(aq)} / M_{1(s)}$

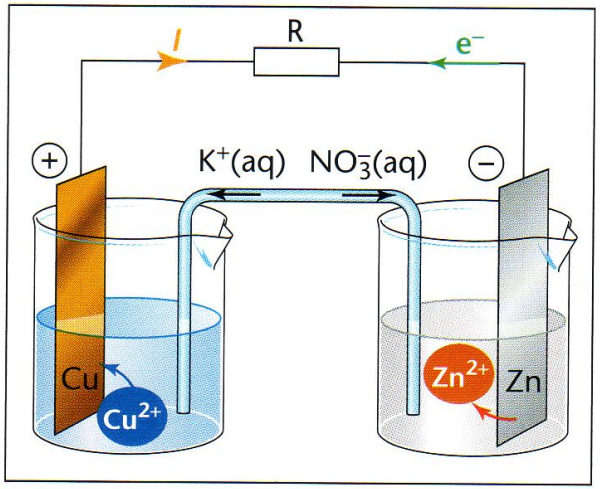
بالرمز : + $M_{2(s)} / M^{n_2^+}_{2(aq)}$ // $M_{1(s)} / M^{n_1^+}_{1(aq)}$ –

مثال : $Zn(s)/Zn^{2+}(aq) \,||\, Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$

*قطبية العمود : قطبية الإلكترودين .

تحدث الأكسدة عند الأنود (-)

يحدث الاختزال عند الكاثود (+)



تفسير اشتغال عمود

* العمود عبارة عن مجموعة كيميائية في غير حالة التوازن.

عندما يشتغل العمود ، يتطور تلقائيا إلى حالة التوازن ، وتؤول قيمة خارج التفاعل إلى ثابتة التوازن .

إنه يحول الطاقة الكيميائية الناتجة عن تفاعل الأكسدة ـ اختزال التلقائي بين المزدوجتين مختزل/مؤكسد المنفصلين ، إلى طاقة كهربائية .

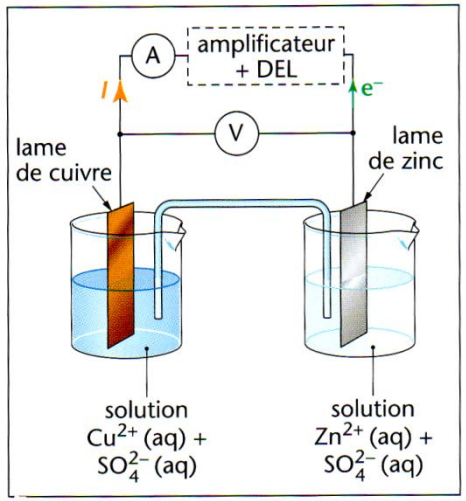
*حملة الشحنة الكهربائية في الدارة الخارجية هي الإلكترونات التي تنتقل من الآنود إلى الكاثود .

حملة الشحنة داخل العمود هي الأيونات في محلولي مقصورتي العمود و القنطرة الأيونية التي تربطهما .

للحفاظ على التعادل الكهربائي :

ـ تنتقل الأيونات الموجبة نحو القطب السالب (الآنود)حيث تحدث الأكسدة .

ـ تنتقل الأيونات السالبة نحو القطب الموجب (الكاثود) حيث يحدث الإختزال .



تحديد كمية الكهرباء التي ينتجها العمود

* القوة الكهرمحركة التي يرمز لها بالحرف E هي التوتر بين قطبي العمود عندما تكون الدارة مفتوحة. $(I = 0)$

لاتتعلق القوة الكهرمحركة لعمود لابشكل ولا بطبيعة القنطرة الأيونية ،بل تتعلق فقط بالمزدوجتين المتدخلتين في تركيب العمود و تركيز الأنواع الكيميائية .

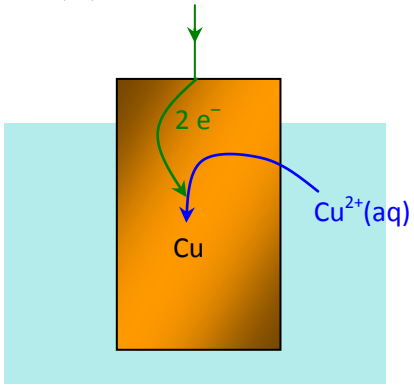
*عندما يزود عمود دارة كهربائية بتيار مستمر شدته I ،خلال مدة زمنية Δt ،تكون كمية الكهرباء التي ينتجها هذا العمود هي :

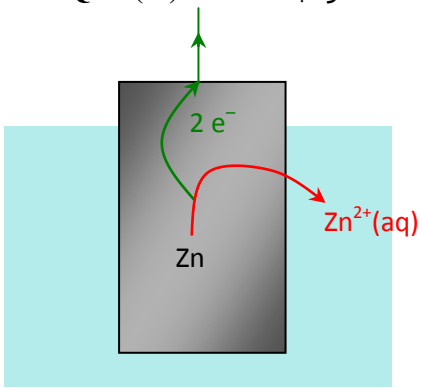
$$(C) \longrightarrow Q = I.\Delta t \longleftarrow (s)$$

$$A$$

نستعمل كذلك وحدة عملية الفارادي **(Faraday)** وهي القيمة المطلقة لكمية الكهرباء المحمولة من طرف مول من الإلكترونات. $1F = 96500\ C.mo\ell^{-1}$

ترتبط كمية الكهرباء Q بكمية مادة الإلكترونات المتبادلة $n(e^-)$ اثناء اشتغال العمود بالعلاقة : $Q = n(e^-).F$



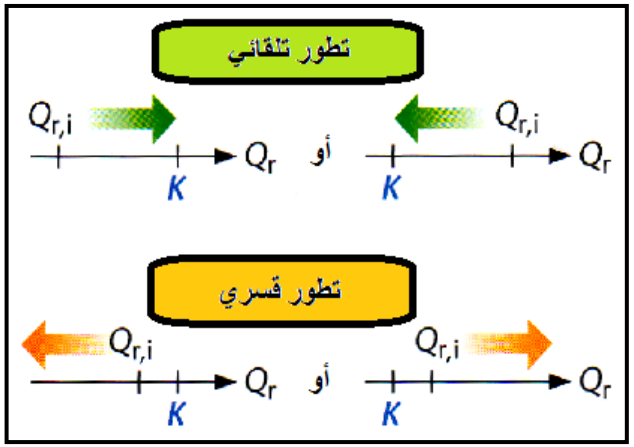


(SM + PC) *

أمثلة لتحولات قسرية

معرفة أن هناك إمكانية حدوث تفاعل بشكل قسري

عندما يفرض مولد للتوتر المستمر،على مجموعة كيميائية تحتوي على مزدوجتين مختزل/مؤكسد ،تيارا منحاه عكس منحى التيار الذي يمكن ملاحظته عندما تتطور المجموعة تلقائيا . حيث يفرض على المجموعة منحا للتطور يعاكس منحى التطور التلقائي.



خلال التحول التلقائي ،تحترم المجموعة معيار التطور التلقائي حيث تتطور نحو حالة التوازن .

خلال التحول القسري ،لاتحترم المجموعة معيار التطور،حيث تتطور بإكتساب طاقة مبتعدة عن حالة التوازن .

معرفة وتحديد الآنود و الكاثود لمجموعة كهركيميائية

*يحدث تفاعل الأكسدة على مستوى الآنود يرتبط الآنود بالقطب الموجب للمولد

*يحدث تفاعل اختزال على مستوى الكاثود يرتبط الكاثود بالقطب السالب للمولد

كمية الكهرباء المنتقلة

خلال التحليل الكهربائي تتعلق كمية الكهرباء Q المتبادلة بمدة التحليل Δt و كذا بالشدة I للتيار المار في الدارة : $Q = I.\Delta t$

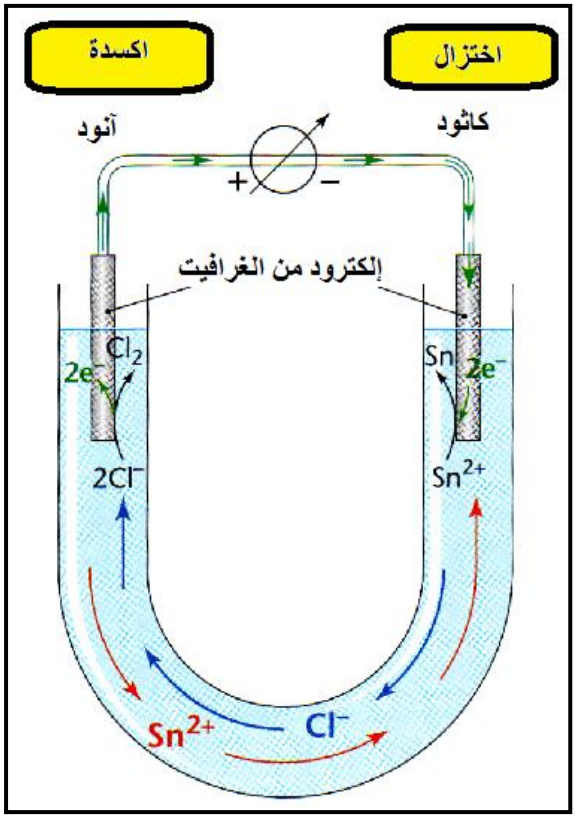
تتعلق الشحنة Q بكمية مادة الإلكترونات المتبادلة $n(e^-)$ بين الإلكترودين خلال نفس المدة Δt : $Q = n(e^-).F$

تمثل F ثابتة فارادي $1F = 96500\ C.mo\ell^{-1}$

معرفة مبدأ تحليل كهربائي

التحليل الكهربائي هو تحول قسري لأن حدوثه يستلزم طاقة كهربائية ترغم المجموعة الكيميائية على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي .

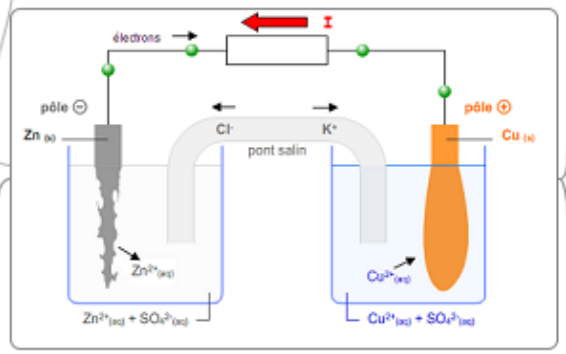
مثال : التحليل الكهربائي لمحلول القصدير



PILES ET ÉLECTROLYSES

Pile

- Système hors d'état d'équilibre
- évolution spontanée



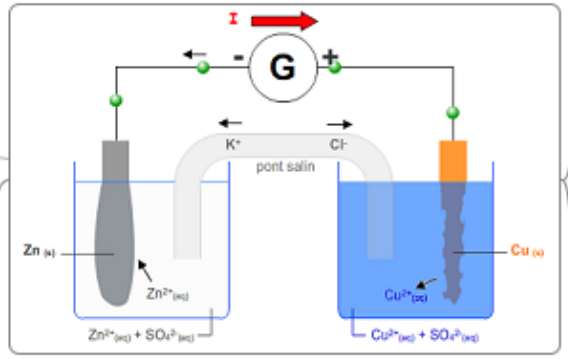
- Pôle – : oxydation du zinc $Zn = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- Pôle + : réduction des ions cuivre $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu$
- Pôle – = anode
- Pôle + = cathode

Oxydoréduction

- Anode = Oxydation
- Cathode = Réduction

Electrolyse

- Transformation forcée
- Circulation des électrons imposée par un générateur



- Pôle – : réduction des ions zinc $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Zn$
- Pôle + : oxydation du cuivre $Cu = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- Pôle – = cathode
- Pôle + = anode

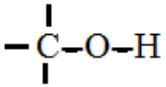
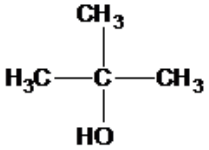
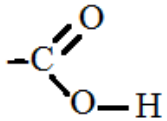
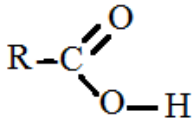
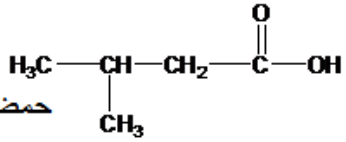
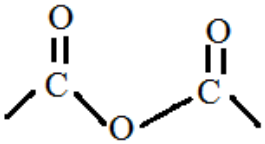
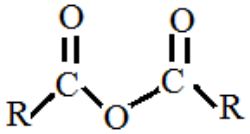
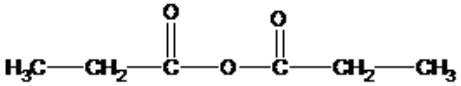
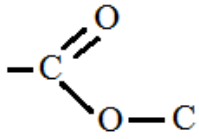
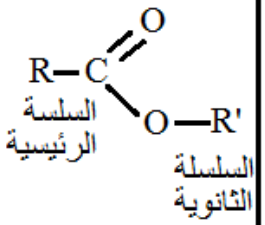
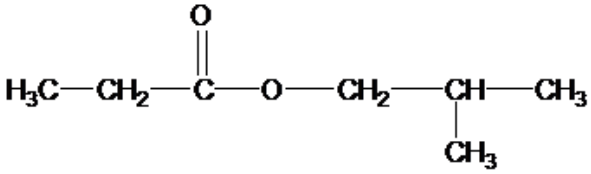
Etude quantitative à courant constant

- $I = Q/t$
  - $Q = n_e \mathcal{F}$
    - n_e = nombre d'électrons échangés dans les demi-équations équilibrées
    - $\mathcal{F}$ = 1 Faraday = $e.\mathcal{N}$
      $\mathcal{F} = 1{,}6.10^{-19} \times 6{,}02.10^{23} \approx 96500\ C$
  - n_e est relié aux quantités de matière échangées d'après la stoechiométrie des demi-équations électroniques

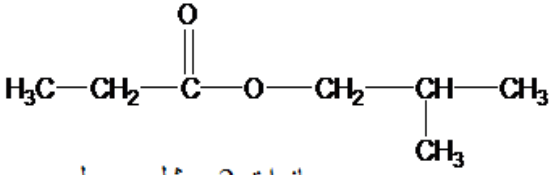
الأسترة و الحلمأة

التعرف على المجموعات المميزة

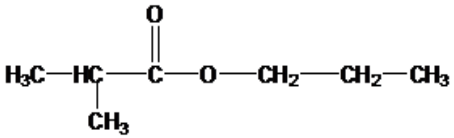
$-OH$, $-CO_2H$, $-CO_2R$, $-CO-O-CO-$

اسم المجموعة	المجموعة المميزة	الصيغة العامة	التسمية	مثال:الصيغة و الإسم
كحول		R--OH	اسم الألكان الموافق مع إضافة المقطع أول إلى نهاية الاسم مسبوقا برقم الكربون الوظيفي	 2 - مثيل بروبان - 2 - أول
حمض كربوكسيلي			إضافة المقطع (أويك) إلى نهاية غسم الألكان الموافق مسبوقا بكلمة حمض	 حمض 3 - مثيل بوتانويك
أندريد الحمض			اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق مع تعويض كلمة حمض بكلمة أندريد	 أندريد البروبانويك
إستر			اسم السلسلة الرئيسية التي تحتوي على ذرة الكربون المرتبط بذرتي الأوكسجين متبوع بالمقطع (وات) يضاف إليه اسم السلسلة الثانوية متبوع بالمقطع (إيل)	 بروبانوات 2- مثيل بروبيل

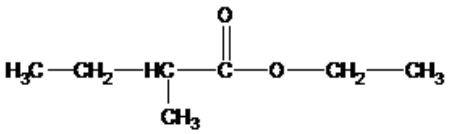
***تسمية الإسترات التي تحتوي على أقصى حد خمس ذرات كربون (امثلة)**



بروبانوات 2 ـ مثيل بروبيل



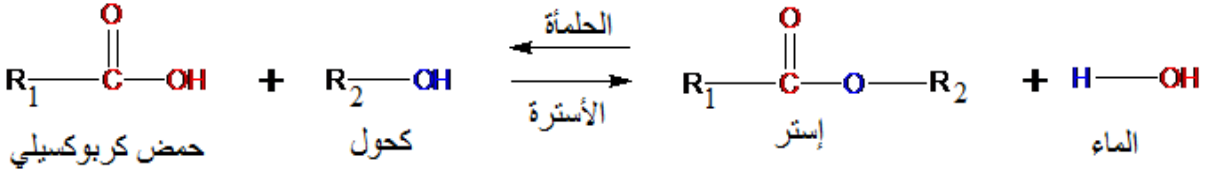
2 ـ مثيل بروبانوات البروبيل



2 ـ مثيل بوتانوات الإثيل

***معرفة مميزات تفاعلات الأسترة و الحلمأة**

تفاعلات الأسترة و الحلمأة تفاعلات بطيئة و محدودة . هذين التفاعلين عكوسين يؤديان إلى حالة توازن ننمدجه بالمعادلة :



نميز هذا التوازن بثابتة التوازن K . الماء في هذه الحالة ناتج التفاعل وليس المذيب،تركيزه يظهر في تعبير ثابتة التوازن :

$$K = \frac{\frac{n_{ester}}{V} \times \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{acide}}{V} \times \frac{n_{alcool}}{V}} = \frac{n_{ester} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}}$$

ارتفاع درجة الحرارة تمكن من الحصول على التوازن بشكل أسرع،لكن لايتغير المردود عند التوازن
لأن ثابتة التوازن الأسترةـالحلمأة لاتتعلق بدرجة الحرارة .

***المردود**

مردود تفاعل هو نسبة كمية مادة الناتج المحصل عليه فعليا (أو تجريبيا)

على كمية المادة التي يفترض أن نحصل عليها إذا كان التحول كليا : $r = \frac{n_e}{n_{max}}$. يكون المردود محصور بين 0 و 1 .

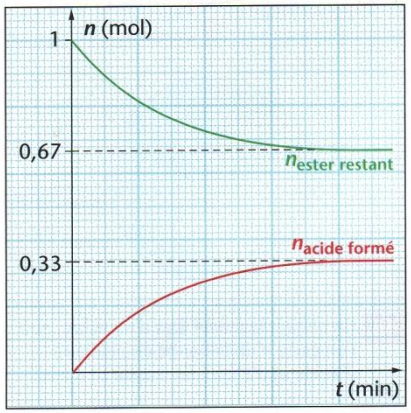
***الحفاز** نوع كيميائي يزيد من سرعة التفاعل،ولايظهر في معادلة هذا التفاعل (حمض الكبريتيك مثلا)

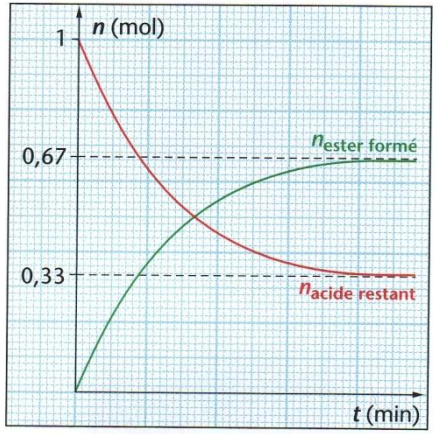
***معرفة كيفية إزاحة حالة التوازن**

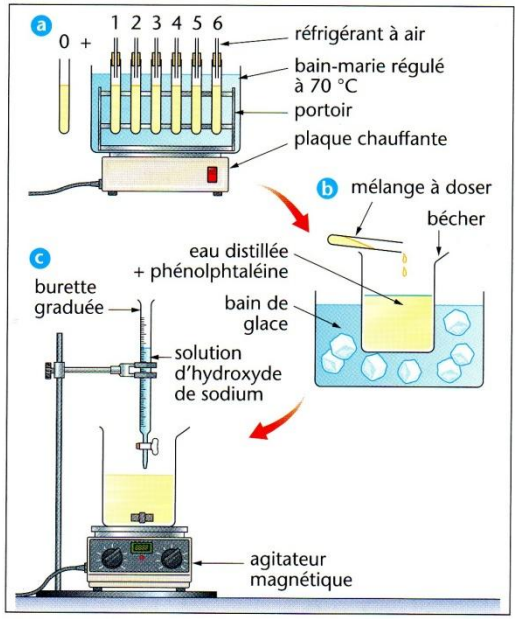
لإزاحة توازن أسترة ـ حلمأة فى منحى تكون الإستر وبذلك تحسين تصنيع الإستر ، يمكن :

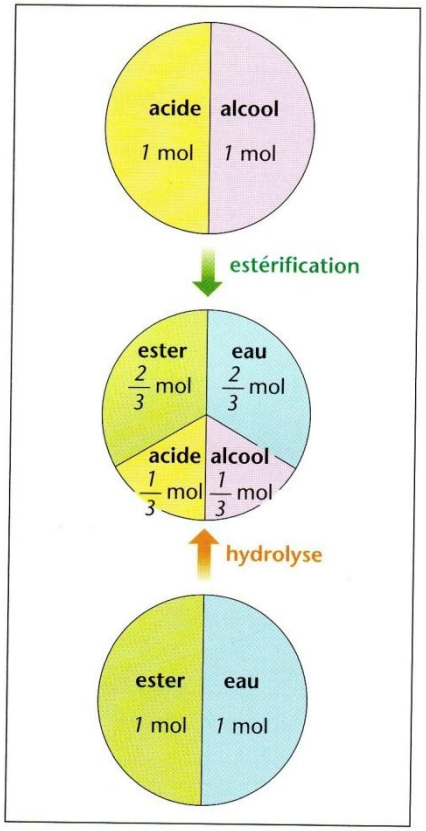
ـ إضافة أحد المتفاعلات ،إما الكحول أو الحمض .

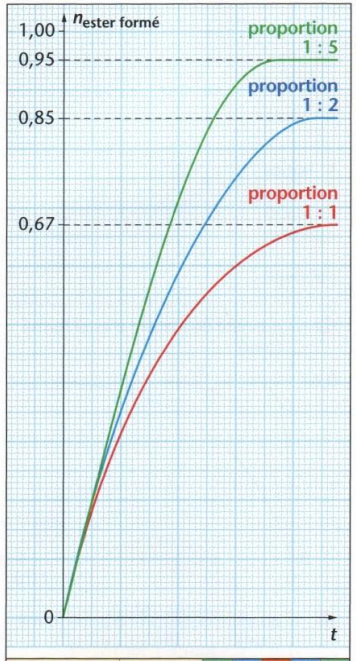
ـ إزالة الماء خلال تكونه



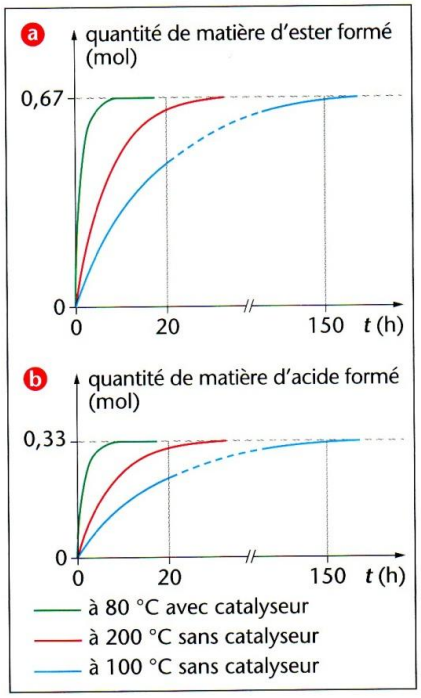








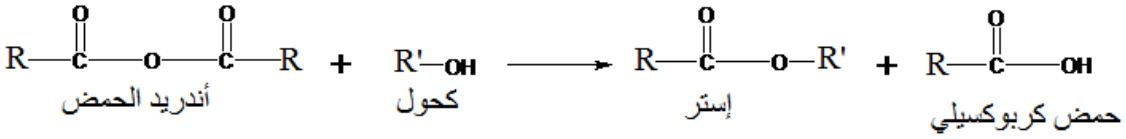
composition du mélange initial (mol)						
	acide	5	2	1	1	1
	alcool	1	1	1	2	5
taux d'avancement à l'équilibre (%)		95	85	67	85	95



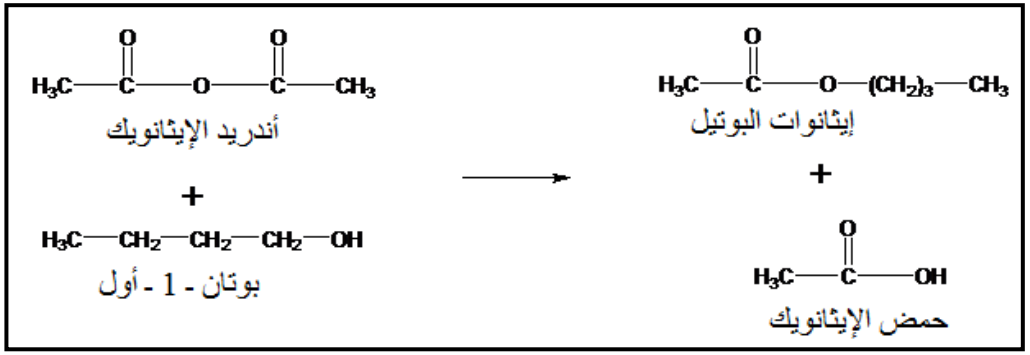
التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل

معرفة أن تصنيع و حلمأة إستر يمكن أن تصبح كلية وسريعة

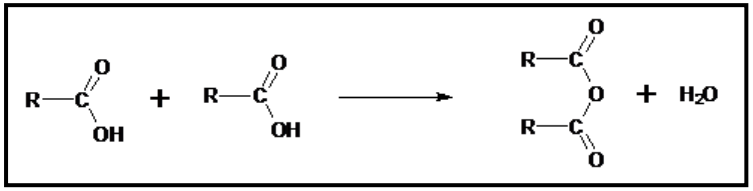
*تفاعل أندريد الحمض مع كحول يؤدي إلى تكون إستر ،حسب التفاعل الكلي والسريع ذي المعادلة :



مثلا:



*يمكن ان نحصل على اندريد الحمض بإزالة الماء من حمض كربوكسيلي

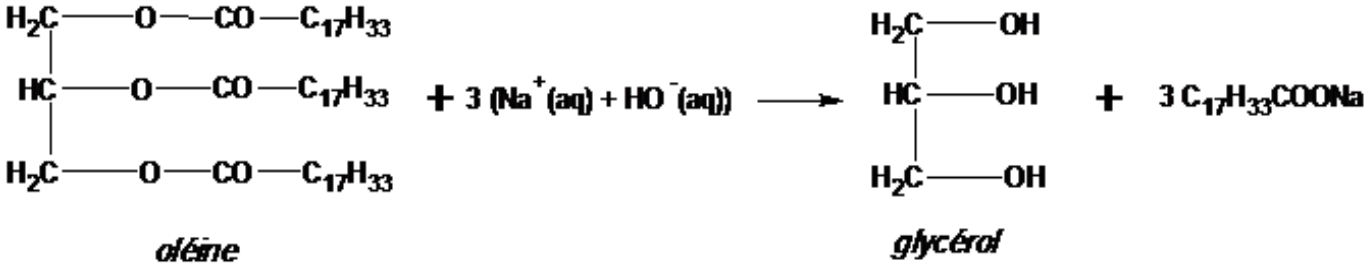


*الحلمأة القاعدية لإستر،أو التصبن،تفاعل بين إستر و أيون الهيدروكسيد HO^- ،حيث نحصل على كحول و أيون كربوكسيلات حسب تفاعل كلي معادلته :

معرفة بنية ونمط تأثير الصابون

يحضر الصابون انطلاقا من حلمأة قاعدية لبعض المواد الدهنية الناتجة اساسا عن استرة الغليسرول بالاحماض الدهنية (احماض كربوكسيلية لها سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة)

مثلا :

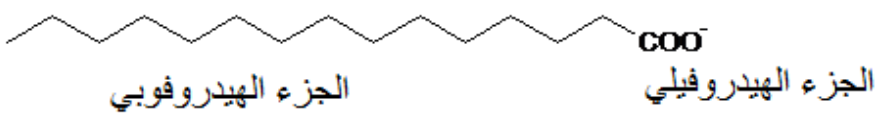


أيونات الكربوكسيلات المكونة للصابون تتميز بجزأين لهما خاصيتان مختلفتان :

ـ الجزء الهيدروفيلي (رأس أيوني قطبي) : COO^- قابل للدوبان في الماء(يقبل الماء)

ـ الجزء الهيدروفوبي، السلسلة الكربونية الطويلة (لايقبل الماء).يقبل الدهنيات

نقول أنه كذلك جزء ليبوفيلي .



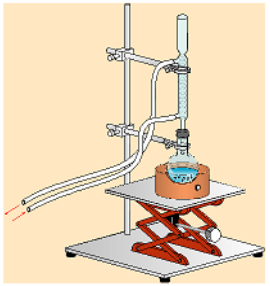
REACTION D'ESTERIFICATION HYDROLYSE

Deux réactions inverses l'une de l'autre

Sens direct: estérification

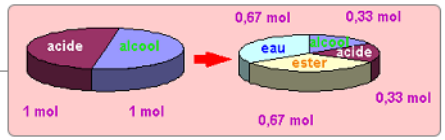
ACIDE CARBOXYLIQUE + ALCOOL = ESTER + EAU

Sens inverse: hydrolyse



Réaction d'estérification

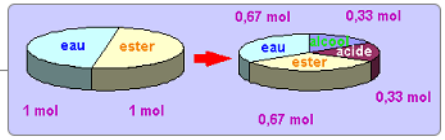
$R\text{-}COOH + R'\text{-}OH = R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O$



Réaction
- lente
- limitée
- athermique

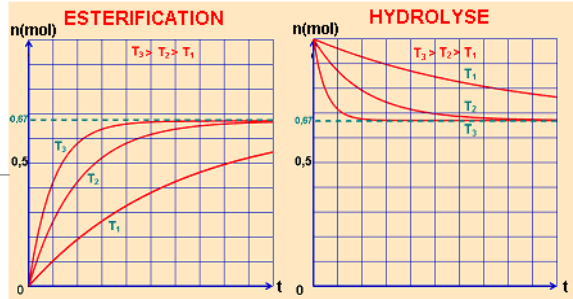
Réaction d'hydrolyse

$R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O = R\text{-}COOH + R'\text{-}OH$



Equilibre d'estérification hydrolyse

Influence de la température



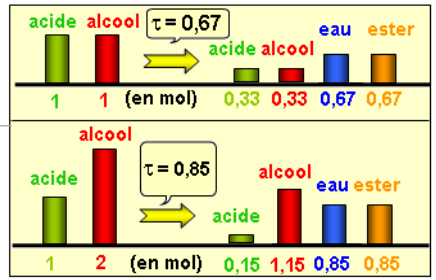
La température ne modifie pas le taux final de la réaction

Influence d'un catalyseur

En présence d'un catalyseur, l'état d'équilibre est atteint plus rapidement. Le taux final d'avancement n'est pas modifié.

Modification du taux final de la réaction

Influence de la proportion des réactifs



Influence de la classe de l'alcool

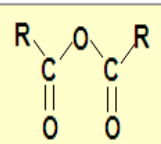
Le taux d'avancement diminue lorsque la classe de l'alcool augmente

Elimination d'un produit formé

Lorsqu'un produit peut être éliminé, le taux final d'avancement augmente conformément au critère d'évolution spontanée.

CONTRÔLE DE L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE PAR CHANGEMENT DE RÉACTIF

Préparer un ester à partir d'un anhydride d'acide

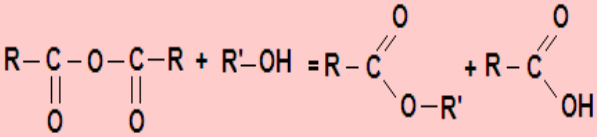


Anhydride d'acide

corrosif

Irritant Xi

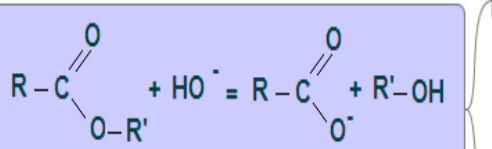
Réaction rapide et exothermique avec l'eau



anhydride d'acide + alcool = ester + acide carboxylique

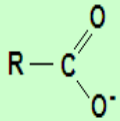
Réaction totale

Hydrolyse basique d'un ester ou saponification

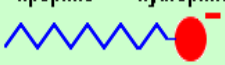


ester + ion hydroxyde = ion carboxylate + alcool

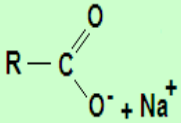
Réaction totale



Ion carboxylate



Formule chimique d'un savon



(Na^+ peut être remplacé par K^+)