بسم الله الرحمن الرحيم

عزيزي الطالب :

بعد النجاح الذي حققته المراجعة المركزة فـــي الاعوام الخمسة الماضية (2018، 2019، 2020، 2021، 2022) وحصولها على المركز الاول وبدرجة لم تقل عن 95 درجة (عدا الترك) ولكافة الادوار لداخل وخارج القطر والتمهيدي تأتي اليوم بحلتها الجديدة (الطبعة السادسة 2023) وبترتيب وشمولية اكثر في انتقاء واختيـار الاسئلة والمواضيع المناسبة للمراجعة ، وهي عبارة عن خلاصــة للمواضيع وتوضيح الافكار وعدم تكرار الاسئلة المتشابهة ويمكن للطالب الاعتماد عليها في فترة المراجعة الثانية او ليلة الامتحان اما فـــي المراجعة الاولى فيفضل الاعتماد على الكتاب المنهجي المقرر او على الملزمة النموذجية وان يقرأ المادة قراءة شاملة كما يمكن الاعتماد عليها في مراجعة المادة فـي امتحان نصف السنة ومن حيث النسبة فهي تقريباً 34 ٪ من الملزمة الاصلية (النموذجية في الكيمياء) ، ولا تعتبر المراجعة المركزة مرشحات للأسئلة ، انما هي مرشحات للمواضيع والافكار ، اي قد لا يأتي السؤال الوزاري نصاً لكن بنفس الفكرة مع تغير بالمطلوب او في الأرقام احياناً ، كما وتم وضع عدة اسئلة للاختبار (سؤال واجب) بعد الاسئلة المحلولة ومشابهة لها من حيث الفكرة وطريقة الحل ، ويفضل اخذ النسخــة الاصلية والملونــة والصــادرة عن دار المشرق للطباعة لكونها النسخة المميزة فـــي الدقـــة والوضوح والمتوفرة لدى كافة المكاتب فـي بغداد وفي جميع المحافظات ، وننوه هنا الى اصداراتنا الاخرى في الكيمياء والمتوفرة حالياً في جميع المكاتب والمتمثلة في الملزمة النموذجية في الكيمياء للسادس العلمي وملزمة الضمان في الحلول الوزارية ، وادناه تفاصيل الدرجات للسنوات الخمسة الماضية والتمهيدي للسنة الحالية 2023 .

اهداء: الى معلمي الاول في الحياة والدي رحمة الله ، الى نبع الحنان والدتي رحمها الله ، اهدي لهما ثواب جهدي المتواضع هذا وهو اقل العطاء والعرفان بحقهما .

والله ولي التوفيق ....

العام الدراسي	السادس الاحيائي				
	التمهيدي	الدور الاول	الدور الثاني	الدور الثالث	الدور2 تكميلي
2018	100	94	95	98	--
2019	100	97	97	100	--
2020	100	100	100	100	--
2021	100	100	100	--	--
2022	100	100	100	--	100
2023	100				

كل ما يحتاجه طلابنا الاعزاء في #الكيمياء:

(صفحتنا على الفيس الخاصة بالكيمياء)

(قناتنا على التليكرام)

(قناتنا على اليوتيوب)

(كروب المساعد في الكيمياء)

(الموقع الرسمي)

(حسابنا على الانستكرام)

(موقع التدريس على الخارطة الكوكل)

(صفحة الفيس بوك الشخصية)

الفصل الاول - علم الثرموداينمك

علم الثرموداينمك : هو علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات .

س / ماهي الظواهر التي يفسرها علم الثرموداينمك ؟ (2014 /د 1 - خاص)

ج / 1) سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.
2) التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية .
3) حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث بشكل تلقائي وبنفس الظروف .
4) سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية .

س / ماهي اقسام الطاقة الرئيسية ؟

ج/ 1) الطاقة الكامنة (المخزونة في جميع انواع الوقود)

2) الطاقة الحركية (اي الطاقة في الاجسام المتحركة كالماء المتحرك) .

س / بعض المصطلحات الثرموداينمكية :

1) النظام: هو جزء معين من الكون نهتم بدراسته يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية .
2) الحد : وهي الحدود التخيلية او الحقيقية التي تفصل النظام عن المحيط .
3) المحيط : كل ما يحيط بالنظام ويؤثر عليه من تغيرات فيزيائية وكيميائية .

انواع الانظمة : (2018 /ت- عدد مع مثال)

1) النظام المفتوح :
وهو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط ، مثال اناء معدني مفتوح يحتوي على ماء مغلي . (2013 – ت) (2019 – ت)

2) النظام المغلق:
وهو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتبادل مادة النظام مع المحيط ، مثال اناء معدني مغلق يحتوي على ماء مغلي . (2013 /د1) (2017 /د3)

3) النظام المعزول :
وهو النظام الذي لا تسمح حدوده بتبادل المادة و الطاقة مع المحيط ، مثال الترموس .
(2014/د-1- خاص/ اختيارات) (2015 /د 2)(2016 /د 1) (2017 /د 2) (2017 /د 1 خ ق) (2018 /د3)

خواص النظام: وهي التغيرات الفيزيائية للنظام التي من الممكن قياسها وملاحظتها ، مثال عدد المولات والحالة الفيزيائية للمواد في النظام والحجم والضغط ودرجة الحرارة .

بعض التعاريف والقوانين المهمة:

السعة الحرارية: (2017 /د 1 /موصل - ماهو الفرق مع مثال) (2017 /د 2- خ ق)
(وهي كميه الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة m مقداره بالغرام $\{m(g)\}$ من اي مادة درجة سيليزية واحدة وهي من الخواص الشاملة ووحدتها J/C^o) . (2018 /ت - الفرق مع الوحدات)

الحرارة النوعية ς: (2014 د/ 1) (2014 د/ 2- خاص)

(هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة غرام واحد $(1g)$ من اي مادة درجة سيليزية واحدة
وهي من الخواص المركزة ووحدتها هي $(J/g.C^o)$.

القوانين المهمة: $\Delta T = T_f - T_i$ $\quad q = C \times \Delta T$ $\quad C = \varsigma \times m$ $\quad q = \varsigma \times m \times \Delta T$

مثال/1 ما مقدار الحرارة الناتجة من تسخين قطعة من الحديد كتلته $(870g)$ من $5C^o$ الى $95C^o$
علما ان الحرارة النوعية للحديد $0.45J/g.C^o$ ؟ (ت -2013)

1) نجد ΔT $\quad \Delta T = T_f - T_i = 95 - 5C^o = 90C^o$

2) نجد $\quad q = \varsigma \times m \times \Delta T = 0.45J/g.C^o \times 870g \times 90C^o = 35235\,J$

سؤال/14 من حبيبات ذهب امتصت $276\,J$ من الحرارة عند تسخينها ,فاذا علمت ان الحرارة الابتدائية كانت $25C^o$ احسب درجة الحرارة النهائية اتي سخنت اليها , اذا علمت ان الحرارة النوعية للذهب $0.13\,J/g.C^o$.

ج/

1) نجد ΔT

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T$$

$$276\,J = 0.13\,J/g.C^o \times 4.5g \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 471.8C^o$$

2) نجد T_f :

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Rightarrow \quad 471.8C^o = T_f - 25C^o \quad \Rightarrow \quad T_f = 496.8\,C^o$$

تمرين/1 تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنيسيوم كتلتها $10g$ من $25C^o$ الى $45C^o$ مع اكتساب حرارة مقدارها $205J$ احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم . (2013 د/ 1 خ/ ق)(2019/ د2)

1) نجد ΔT $\quad \Delta T = T_f - T_i = 45 - 25C^o = 20C^o$

2) نجد ς :

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T \quad \Rightarrow \quad 205J = \varsigma \times 10g \times 20C^o \quad \Rightarrow \quad \varsigma = 1.025J/g.C^o$$

دالة الحالة : (2013 /د2) (2018 – ت) (2019 /د2)

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام قبل التغير، والحالة النهائية للنظام بعد التغير بغض النظر عن المسار الذي تم من خلاله التغير، مثال الانثالبي ، الانتروبي ، طاقة كبس الحرة .

دالة المسار :

وهي الدالة التي تعتمد على المسار والخطوات وتتغير قيمها بتغير ظروف التجربة مثال الحرارة والشغل .

الكيمياء الحرارية :

وهي علم يختص بدراسة الحرارة الممتصة او المنبعثة (المتحررة) نتيجة التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية او الانثالبي .

الخواص العامة للمواد : (2014 /د2) –انواع الخواص فراغات) (2016 /د2) - ما الفرق مع مثال لكل منهما)

1) **الخواص الشاملة :**

وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام ، مثال: الانثالبي ، الانتروبي ، طاقة كبس الحرة ، السعة الحرارية .

2) الخواص المركزة :
وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام ، مثال: الكثافة ، الحرارة النوعية ، درجة الحرارة ،الضغط ، جهد الخلية E_{Cell} . (3 د/ 2013) (1 د/ 2017) (1 د/ 2018)

المعادلة الكيميائية الحرارية : المعادلة الحرارية يجب ان تبين لنا الاتي :

1) اشارة (ΔH) فاذا كانت اشارتها موجبة $(+)$ فالتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي ماص للحرارة ،

مثال :
$$H_2O_{(S)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ KJ/mol$$
او نضع الانثالبي (ΔH) مع المتفاعلات :
$$H_2O_{(S)} + 6\ KJ/mol \longrightarrow H_2O_{(l)}$$
ماص

امــــــا اذا كانت اشارتها سالبة $(-)$ فالتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي باعث للحرارة ،

مثال
$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -890\ KJ/mol$$
او (ΔH) مع النواتج:
$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 890\ KJ/mol$$
باعث

2) يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة حيث :
علل : يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة للتفاعل الكيميائي والتغير الفيزيائي ؟
ج / لان كمية الحرارة الممتصة او المتحررة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل .

3) عند عكس تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي فأن اشارة ΔH تعكس ايضاً دون ان تتغير قيمتها .
4) عند ضرب او قسمة طرفي المعادلة برقم معين فيجب ان تجري نفس العملية على ΔH .

انواع الانثالبيات

1) انثالبي التكوين القياسية ΔH_f^o : وهي الحرارة اللازمة (ممتصة او منبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة وبأثبت صورها في الظروف القياسية $25C^o$ و ضغط $1atm$.

شروطها : (2017 د2- موصل)
لها ثلاث شروط: يتكون مول واحد من المادة – من عناصره الاساسية – وبأثبت صورة .
اي عند تحقق هذه الشروط الثلاثة فأن: $\Delta H_r^o = \Delta H_f^o$ (2017/ د 1 – خ ق ، متى يتساويان مع مثال)

امثلة للعناصر الاثبت صورة :

H_2 - غاز	Hg – سائل	Fe – صلب	$C_{graphite}$ - كاربون كرافيت	P_4 الفسفور صلب
O_2 – غاز	Mg - صلب	Al - صلب	$S_{rhombic}$ كبريت معيني	

مثال لمعادلات التكوين لحامض الفسفوريك :
$$H_{2(g)} + 2O_{2(g)} + \tfrac{1}{4}P_{4(S)} \longrightarrow H_3PO_{4(S)} \quad \tfrac{3}{2}\ \Delta H_f^o\,(H_3PO_{4(S)}) = -1279\ KJ/mol$$

س نلاحظ دائماً ضهور كسور في المعادلة الحرارية , علل ذلك ؟
ج/ بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه .

س ما هي العلاقة بين ΔH_f^o و ΔH_r^o ؟
ج/ $\Delta H_f^o = \dfrac{\Delta H_r^o}{n_{\text{المتكونة}}}$ (حيث n عدد المولات المتكونة من المعادلة)

مثال3/ اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية للبنزين C_6H_6 تساوي $\Delta H_f^o\ (C_6H_6) = 49\ KJ/mol$ ، اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r^o مساوية الى $\Delta H_f^o\ (C_6H_6)$.

ج/ $6C_{graphite} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(l)} \quad \Delta H_f^o\ (C_6H_6) = \Delta H_r^o = 49\ KJ/mol$

انثالبي الاحتراق القياسية ΔH_C^o :

تعريفها: (2016 /د1- خ ق) (2018 /د 1 -خ ق) (2019 /د1) (2019 /د1– خ ق)

وهي الحرارة المتحررة من حرق مول واحد من اي مادة حرقاً تاماً مع الاوكسجين عند الظروف القياسية من درجة حرارة $25C^o$ و ضغط $1atm$.

شروطها: لها ثلاث شروط ، يحترق مول واحد من المادة (عنصر او مركب) – حرق تام مع O_2 – في الظروف القياسية ، وعند تحقق الشروط الثلاثة فأن : $\Delta H_C^o = \Delta H_r^o$

ملاحظات مهمة :

1) تشمل تفاعلات الاحتراق حرق المواد (الوقود) والعناصر مع O_2 .
2) لانثالبي الاحتراق ΔH_C^o اشارة سالبة (–) دائماً لانها باعثة للحرارة .
3) حرق المركبات العضوية ينتج دائماً غاز CO_2 والماء السائل H_2O اما حرق العناصر فينتج اكاسيدها .
4) عند موازنة تفاعلات الاحتراق للمركبات العضوية نبدأ بالكاربون C ثم الهيدروجين H ثم الاوكسجين O
5) العلاقة التي تربط بين ΔH_C^o و ΔH_r^o هي : $\Delta H_C^o = \dfrac{\Delta H_r^o}{n_{\text{المحترقة}}}$

مثال5/ اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لحرق الكحول الاثيلي السائل $(C_2H_5OH_{(l)})$ اذا علمت ان $\Delta H_C^o\ (C_2H_5OH_{(l)}) = -1367KJ/\ mol$

ج/ $C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \quad \Delta H_C^o = -1367\ KJ/\ mol$

سؤال20/ احسب التغير في انثالبي التكوين القياسية $\Delta H_f^o\ (Al_2O_3)$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية ΔH_C^o (Al) في التفاعل الاتي : (2013 /د3) (2014 /د1) (2017 /د 1 - موصل) (2017 /د3- علل)

$4Al_{(S)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(S)} \quad \Delta H_r^o = -3340\ KJ/mol$

ج/ 1) نجد ΔH_f^o لـ Al_2O_3() من قانون المجموع $\sum$ (2017 /ت- علل ΔH_f^o وΔH_C^o لا تساوي ΔH_r^o)

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\,(products) - \sum n\Delta H_f^o\,(reactants)$$
$$\Delta H_r^o = [2\Delta H_f^o(Al_2O_{3(S)})] - [4\Delta H_f^o(Al_{(S)}) + 3\Delta H_f^o(O_{2(g)})]$$
$$-3340 = [2\Delta H_f^o(Al_2O_{3(S)})] - [4(0) + 3(0)]$$
$$\Delta H_f^o = -1670\ KJ/mol$$

2) نجد ΔH_C^o لـ Al() :
$$\Delta H_C^o = \frac{\Delta H_r^o}{n_{\text{المحترقة}}} = \frac{-3340\ kJ}{4mol} = -835\ KJ/mol$$

انثالبي التغيرات الفيزيائية :

$\Delta H_{fus} = -\ \Delta H_{cryst}$ و $\Delta H_{Vap} = -\ \Delta H_{cond}$

مثال6/ اذا علمت ان انثالبي التبخر للامونيا تساوي $23KJ/\ mol$. احسب انثالبي التكثيف للامونيا.

ج/معادلة التبخر للامونيا تكتب على الصورة الاتية :

$$NH_{3(l)} \xrightarrow{Vap} NH_{3(g)} \qquad \Delta H_{Vap} = 23KJ/\ mol$$

عملية التكثيف هي عكس عملية التبخر:

$$NH_{3(g)} \xrightarrow{cond} NH_{3(l)} \quad \Delta H_{cond} = \Delta H_{Vap} = -\ 23\ KJ/\ mol$$

1) طريقة استخدام قانون هيس: (2015 /د1 - نازحين) (2016)

تعريفه: عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فأن التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او سلسلة من الخطوات .

اهميتهُ: حساب ΔH_r^o لبعض التفاعلات التي لا يمكن قياس الانثالبي لها بصورة مباشرة .

مثال7/ احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $CS_{2(l)}$ من عناصره الاساسية باثبت صورها (2016 – ت)

$$CS_{2(l)} \longrightarrow C_{graphite} + 2S_{rhombic} \qquad \Delta H_f^o\ (CS_{2(l)}) = ?\ KJ/mol$$

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

1) $C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -394\ KJ/mol$

2) $S_{rhombic} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -296\ KJ/mol$

3) $CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -1072\ KJ/mol$

ج/ المعادلة (1) تبقى كما هي ، المعادلة (2) تضرب بالعدد 2 ، المعادلة (3) تعكس وكالاتي :

1) $C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -394\ KJ/mol$

2) $2S_{rhombic} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -592\ KJ/mol$

3) $CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \longrightarrow CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = +1072\ KJ/mol$

بالجمع $CS_{2(l)} \longrightarrow C_{graphite} + 2S_{rhombic} \qquad \Delta H_f^o\ (CS_{2(l)}) = ?\ KJ/mol$

وحيث ان ΔH_f^o هي نفسها ΔH_r^o اي:

$$\Delta H_f^o\ (CS_{2(l)}) = -394\ KJ + (-592\ KJ) + 1072\ KJ = 86\ KJ/mol$$

سؤال35/ اذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO ، H_2 ، CH_3OH بوحدات KJ/mol هي على التوالي : $(-284\ ,\ -286\ ,\ -727)$ احسب ΔH_r^o بأستخدام قانون هيـس للتفاعل الاتي: (2016 /د 3) (2017 /د 1)

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

ج/ بما ان الحل بطريقة استخدام قانون هيس لذلك لابد من كتابة معادلات الاحتراق للغازات الثلاثة (وبشرط احتراق مول واحد من المادة مع الاوكسجين حرقاً تاماً) وكالاتي: التغيرات هي:

تبقى كما هي 1) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -284\ KJ/mol$

تضرب ب 2 2) $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = -286\ KJ/mol$

تعكس 3) $CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = -727\ KJ/mol$

وبعد اجراء التغيرات اعلاه ، تصبح المعادلات كالاتي :

1) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -284\ KJ/mol$

2) $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = -572\ KJ/mol$

3) $CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = +727\ KJ/mol$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

بالجمع: $\Delta H_r^o = -284 + (-572) + 727 = -129KJ$

(1 د/ 2018) (2017 د/ 1-موصل)

(سؤال واجب)

احسب انثالبي التكوين القياسية للاستيلين $C_2H_{2(g)}$ من عناصره الاساسية .

$$2\,C_{graphite} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} \qquad \Delta H_f^o\ (C_2H_{2(g)}) = ?\ KJ/mol$$

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

1) $C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -394\ KJ/mol$

2) $H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -286\ KJ/mol$

3) $2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = -2599\ KJ/mol$

طريقة استخدام قيم انثالبي التكوين القياسية ΔH_f^o :

ويمكن حساب ΔH_r^o من العلاقة الاتية:

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\,(products) - \sum n\Delta H_f^o\,(reactants)$$

تمرين 9/ يحترق البنزين (C_6H_6) في الهواء ليعطي ثنائي اوكسيد الكاربون الغاز والماء السائل احسب ΔH_r^o لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$\Delta H_f^o(H_2O_{(l)}) = -286\ KJ/mol$

$\Delta H_f^o(C_6H_6) = 49\ KJ/mol$ و $\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) = -394\ KJ/mol$

(3د/ 2014) (1د/ 2016) (2016 د/ 2 - خ ق)

ج/ نكتب معادلة احتراق البنزين مع غاز الاوكسجين:

$$C_6H_{6(g)} + \frac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = ?\ KJ/mol$$

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\,(products) - \sum n\Delta H_f^o\,(reactants)$$

$$\Delta H_r^o = [6\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^o(H_2O_{(l)})] - [\Delta H_f^o(C_6H_6) + \frac{15}{2}\Delta H_f^o(O_{2(g)})]$$

$$\Delta H_r^o = [6(-394) + 3(-286)] - [49 + 0]$$

$$\Delta H_r^o = [-2364 - 858] - [49]$$

$$\Delta H_r^o = -3271\ KJ/mol$$

العمليات التلقائية :

هي اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ، مثال:

1) تمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء ، ولكن تجمع جزيئات الغاز في وعاء واحد غير تلقائي (تغير فيزيائي) . (2017 د/ 1 / موصل- انتشار العطر عملية تلقائية)

2) سقوط الماء من اعلى الشلال تلقائي ، لكن صعوده غير تلقائية .

الانتروبـــي: وهي دالة حالة ثرموداينميكية تعتبر مقياس درجة اللاانتظام للنظام (العشوائية) ، ويرمز لها بالرمز S .

العمليات التي تزداد فيها الانتروبي (ΔS موجبة +) :

1) الانصهار : س/ تزداد الانتروبي في عملية الانصهار ، علل ذلك ؟

ج/ وذلك لان الذرات او الجزيئات في الحالة الصلبة تكون محصورة في مواقع ثابتة ، وعند الانصهار تبدأ هذه الذرات او الجزيئات بالحركة خارج الشبكة البلورية مما يزيد العشوائية .

2) التبخر : س/ تزداد الانتروبي في عملية التبخر ، علل ذلك ؟
ج/ بسبب ان الذرات والجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكثر لملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .
3) الذوبان : س/ تزداد الانتروبي في عملية الذوبان للمواد الصلبة ،علل ؟
ج/ وذلك بسب تكسر النظام الهيكلي المنتظم للمذاب والمذيب اي بسبب :
1) عملية تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب) 2) تفكك المركب الصلب الى ايونات .
4) التسخين : س/ تزداد انتروبي النظام بالتسخين ، علل ؟ (2018 /د 2)
ج/ وذلك لان عملية التسخين تودي الى :
1) زيادة الحركات الانتقالية والدورانية والاهتزازية للجزيئات
2) زيادة انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية
ملخص: 1) تزداد الانتروبي $(+\Delta S)$ في : الانصهار - التبخر – الذوبان - التسخين - التسامي - التفكك .
2) تقل الانتروبي $(-\Delta S)$ في : الانجماد - التكثيف - الترسيب - التبريد .

مثال 9/ تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :
أ) تجمد كحول الاثيل (2019 /د1)
ب) تبخر سائل البروم (2018/ د1)
جـ) ذوبان الكلوكوز في الماء (2017 – ت)
د) تبريد غاز النتروجين من $80C^o$ الى $20C^o$ (2017 – ت)
هـ) تسخين غاز H_2 من $20C^o$ الى $80C^o$ (2015 /د 1 / نازحين) (2014/ د3)

ج/ أ) بما ان عملية الانجماد تحول كحول الاثيل السائل الى الكحول الصلب الذي تكون فيه جزيئات الكحول اكثر انتظاماً $(\Delta S < 0)$.
ب) تحول البروم السائل الى بخار البروم يزيد من عشوائية الجزيئات وبالتالي فالتغير في الانتروبي اكبر من الصفر $(\Delta S > 0)$.

جـ) تنتشر جزيئات الكلوكوز الصلب في الماء مما يؤدي الى زيادة العشوائية اي التغير في الانتروبي اكبرمن الصفر $(\Delta S > 0)$.

د) يقلل تبريد غاز النتروجين من $80C^o$ الى $20C^o$ من عشوائية النظام مما يؤدي الى نقصان في الانتروبي $(\Delta S < 0)$.

هـ) يزيد التسخين من عشوائية النظام اي يزيد من الانتروبي (موجبة +) او $(\Delta S > 0)$.

حساب الانتروبي القياسية للتفاعلات الكيميائية ΔS_r^o:
تحسب من العلاقة:
$$\Delta S_r^o = \sum nS^o\,(products) - \sum nS^o\,(reactants)$$

مثال 10/ احسب التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r^o للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25C^o$ و ضغط $1atm$
$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$$
اذا علمت ان : $S^o(CO_2) = 214\, J/K.mol$
$S^o(O_2) = 205\, J/K.mol$, $S^o(CO) = 198\, J/K.mol$

ج/
$$\Delta S_r^o = \sum nS^o\,(products) - \sum nS^o\,(reactants)$$
$$\Delta S_r^o = [2S^o(CO_2)] - [2S^o(CO) + S^o(O_2)]$$
$$\Delta S_r^o = [2 \times 214\,]\, J/K.mol - [2 \times 198 + 205\,] J/K.mol$$
$$\Delta S_r^o = 428 - 396 - 205 \;=\; -173\, J/K.mol$$

طاقة كبس الحرة:

تعريفها: وهي دالة حالة ثرموداينمكية تتيح لنا التنبؤ بتلقائية العمليات الفيزيائية والكيميائية وتمثل الطاقة الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس التغير في الانثالبي والانتروبي ويرمز لها بالرمز G ، ولها ثلاث حالات :

1) ΔG لها قيمة سالبة $(\Delta G < 0)$ ، يعني ان التفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي يجري تلقائياً .
2) ΔG لها قيمة موجبة $(\Delta G > 0)$ ، يعني ان التفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي يجري غير تلقائي .
3) ΔG تساوي صفر $(\Delta G = 0)$ ، يعني ان التفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي في حالة اتزان .

طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل ΔG_r^o :

هي التغير في الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري في الظروف القياسية $(25C^o$ و ضغط $1atm)$.

حسابها:

1) تحسب من (ΔG_f^o) :
$$\Delta G_r^o = \sum n\Delta G_f^o\,(products) - \sum n\Delta_f^o\,(reactants)$$

2) من علاقة كبس:
$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o \quad \text{في } 25C^o \ (298K)$$

تمرين 12/ جد قيمة ΔG_r^o للتفاعل التالي عند الظروف القياسي $25C^o$ و ضغط $1atm$.
وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا يحدث ؟ $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$
اذا علمت ان : $\Delta G_f^o(NO_{2(g)}) = 52\ KJ/mol$ و $\Delta G_f^o(NO_{(g)}) = 87\ KJ/mol$

ج/
$$\Delta G_r^o = \sum n\Delta G_f^o\,(products) - \sum n\Delta G_f^o\,(reactants)$$
$$\Delta G_r^o = [2\Delta G_f^o(NO_{2(g)})] - [2\Delta G_f^o(NO_{(g)}) + \Delta G_f^o(O_{2(g)})]$$
$$\Delta G_r^o = [2(52)] - [2 \times 87 + (0)] = 104 - 174 = -70\ KJ/mol$$ (تلقائي)

ملخص للعلاقة بين ΔG و ΔH و ΔS:

ΔH	ΔS	ΔG	توضيح	مثال
$+$	$+$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $- \quad + \quad -(+)$ $+ \quad -$	ΔG سالبة (التفاعل تلقائي) عندما $T\Delta S > \Delta H$ اي بدرجات الحرارة العالية (التسخين)	$2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$
$+$	$-$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $+ \quad + \quad -(-)$ $+ \quad +$	ΔG موجبة دائماً اي غير تلقائي في جميع درجات الحرارة	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$
$-$	$+$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $- \quad - \quad -(+)$ $- \quad -$	ΔG سالبة دائماً اي تلقائي في جميع درجات الحرارة	$2H_2O_{2(l)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$
$-$	$-$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $- \quad - \quad -(-)$ $- \quad +$	ΔG سالبة (تلقائي) عندما $\Delta H > T\Delta S$ اي بدرجات الحرارة المنخفضة (التبريد)	$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$

مثال 12/ للتفاعل الاتي : $C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

بالاستعانة بالمعلومات الاتية : (2014 / د 1 / خاص) (2014 /د2) (2014 / د 2 / خاص)

المادة	ΔH_f^o KJ/mol	S^o $J/K.mol$
C_2H_5OH	-278	161
O_2	0	205
CO_2	-394	214
H_2O	-286	70

احسب:
أ) ΔH_r^o
ب) ΔS_r^o
ج) ΔG_r^o
عند الظروف القياسية

الحل

أ) حساب ΔH_r^o :

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\,(products) - \sum n\Delta H_f^o\,(reactants)$$
$$\Delta H_r^o = \left[2\Delta H_f^o\left(CO_{2(g)}\right) + 3\Delta H_f^o\left(H_2O_{(l)}\right)\right] - \left[\Delta H_f^o(C_2H_5OH) + 3\Delta H_f^o\left(O_{2(g)}\right)\right]$$
$$\Delta H_r^o = [2(-394) + 3(-286)] - [-278 + 3(0)]$$
$$\Delta H_r^o = [-788 - 858 + 278]$$
$$\Delta H_r^o = -1368\,KJ/mol$$

ب) حساب ΔS_r^o:

$$\Delta S_r^o = \sum nS^o\,(products) - \sum nS^o\,(reactants)$$
$$\Delta S_r^o = \left[2S^o(CO_2) + 3S^o\left(H_2O_{(l)}\right)\right] - \left[S^o(C_2H_5OH) + 3S^o(O_2)\right]$$
$$\Delta S_r^o = [2\times 214 + 3\times 70\,] - [161 + 3\times 205\,]$$
$$\Delta S_r^o = 428 + 210 - 161 - 615$$
$$\Delta S_r^o = -138\,J/K.mol$$
$$\Delta S_r^o\,KJ/K.mol = -138\,J/K.mol \times \frac{1\,kJ}{1000\,J}$$
$$\Delta S_r^o = -0.138\,KJ/K.mol$$

جـ) حساب ΔG_r^o : نحول درجة الحرارة من وحدة C^o الى وحدة الكلفن K :

$$T(K) = t(C^o) + 273$$
$$T(K) = 25(C^o) + 273 = 298K$$
$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$$
$$\Delta G_r^o = -1368\,KJ/mol - 298K\ (-0.138KJ/K.mol)$$
$$\Delta G_r^o = -1368\,KJ/mol + 41KJ/mol)$$
$$\Delta G_r^o = -1327\,KJ/mol$$

والتفاعل تلقائي لان ΔG سالبة .

س/ تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الاتية : $CaCO_{3(S)} \longrightarrow CaO_{(S)} + CO_{2(g)}$

قيمة ΔS_r^o للتفاعل $160\,J/K.mol$ فاذا علمت ان ΔH_f^o لكل من $CaCO_3$, CaO , CO_2 هي على التوالي بوحدات KJ/mol $(-393.5$ ، -635 ، $-1207)$ جد :

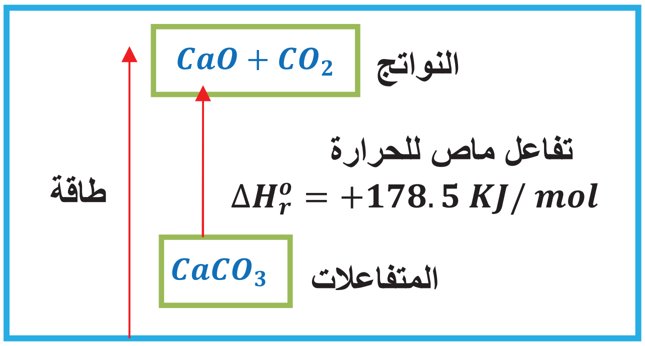
1) ΔH_r^o للتفاعل ثم ارسم مخطط للطاقة
2) ΔG_r^o للتفاعل
3) درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي . (2015 /د2) (2016 /د3)

1) نجد ΔH_r^o :

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\,(products) - \sum n\Delta H_f^o\,(reactants)$$
$$\Delta H_r^o = \left[\Delta H_f^o(CaO) + \Delta H_f^o(CO_2)\right] - \left[\Delta H_f^o(CaCO_3)\right]$$
$$\Delta H_r^o = [-635 + (-393.5)] - [-1207]$$
$$\Delta H_r^o = -635 - 393.5 + 1207\ = +178.5\,KJ/\,mol$$

التفاعل اعلاه تفاعل تفكك وجميع تفاعلات التفكك ماصة .

وبما ان التفاعل ماص للحرارة فهذا يعني ان طاقة النواتج اكبر من طاقة المتفاعلات وحسب المخطط الاتي:



2) نجد ΔG_r^o :

نحول وحدة ΔS الى $KJ/K.mol$:

$$\Delta S_r^o\ KJ/K.mol = \Delta S_r^o\ J/K.mol \times \frac{1\ kJ}{1000\ J}$$

$$\Delta S_r^o KJ/K.mol = 160\ J/K.mol \times \frac{1\ kJ}{1000\ J} = 0.16\ KJ/K.mol$$

نجد $T(K)$:

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 25(C^o) + 273 = 298K$$

نطبق علاقة كبس :

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$$

$$\Delta G_r^o = +178.5\ KJ/mol - 298K\ (0.16KJ/K.mol)$$

$$\Delta G_r^o = +178.5\ KJ/mol - 47.68\ KJ/mol$$

$$\Delta G_r^o = +130.8\ KJ/mol$$

(التفاعل غير تلقائي)

3) ولكي يكون التفاعل تلقائي (ΔG سالبة) يجب ان يكون : $T\Delta S > \Delta H$

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow T > \frac{+178.5\ KJ/mol}{0.16\ KJ/K.mol} \Rightarrow T > 1115.6K$$

سؤال 31/ للتفاعل $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ احسب قيمة ΔS_r^o للتفاعل بوحدات $J/K.mol$ علماً بأن: $\Delta G_f^o(H_2O) = -228\ KJ/mol$ و $\Delta H_f^o(H_2O) = -242\ KJ/mol$

(د1 2015)

ج/ نجد ΔS_r^o من علاقة كبس بعد ايجاد ΔH_r^o و ΔG_r^o من قانون المجموع $\sum$ لكل منهما :

1) نجد ΔH_r^o :

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\ (products) - \sum n\Delta H_f^o\ (reactants)$$

$$\Delta H_r^o = [2\Delta H_f^o(H_2O)] - [2\Delta H_f^o(H_2) + \Delta H_f^o(O_2)]$$

(او من العلاقة $\Delta H_f^o = \frac{\Delta H_r^o}{n_{\text{المتكونة}}}$)

$$\Delta H_r^o = [2(-242)] - [2(0) + 0] = -484\ KJ/mol$$

2) نجد ΔG_r^o :

$$\Delta G_r^o = \sum n\Delta G_f^o\ (products) - \sum n\Delta G_f^o\ (reactants)$$

$$\Delta G_r^o = [2\Delta G_f^o(H_2O)] - [2\Delta G_f^o(H_2) + \Delta G_f^o(O_2)]$$

(او من العلاقة $\Delta G_f^o = \frac{\Delta G_r^o}{n_{\text{المتكونة}}}$)

$$\Delta G_r^o = [2(-228)] - [2(0) + (0)] = -456\ KJ/mol$$

3) نجد ΔS_r^o : (من علاقة كبس)

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 25(C^o) + 273 = 298K$$

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$$

$$-456 = -484 - 298\ \Delta S_r^o$$

$$298\ \Delta S_r^o = -28$$

$$\Delta S_r^o = -0.094\ KJ/K.mol$$

$$\Delta S_r^o\ J/K.mol = -0.094\ KJ/K.mol \times \frac{1000\ J}{1KJ} = -94\ J/K.mol$$

ΔH_f^o و ΔG_f^o تساوي صفر لغازي O_2 و H_2 لانهما بأثبت صورة

سؤال 15/ (سؤال مهم) (2017 د 2 – احسب ΔS_r^o) (2018 د 2) (2019 د2)

جد قيمة ΔG_r^o للتفاعل $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري بالظروف القياسية اذا اعطيت المعلومات الاتية : $\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) = -393.5\ KJ/mol$ ، $\Delta H_f^o(CO_{(g)}) = -110.5\ KJ/mol$ ، $S^o(CO_2) = 214\ J/K.mol$ ، $S^o(CO) = 198\ J/K.mol$ ، $S^o(O_2) = 205\ J/K.mol$

ج//

1) نجد ΔH_r^o

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\,(products) - \sum n\Delta H_f^o\,(reactants)$$
$$\Delta H_r^o = [2\Delta H_f^o(CO_{2(g)})] - [2\Delta H_f^o(\mathrm{CO}) + \Delta H_f^o(O_{2(g)})]$$
$$\Delta H_r^o = [2(-393.5)] - [2(-110.5) + 0]$$
$$\Delta H_r^o = [-787)] - [-221 + 0]$$
$$\Delta H_r^o = -787 + 221 = \ -566\ KJ/mol$$

2) نجد ΔS_r^o

$$\Delta S_r^o = \sum\ nS^o\,(products) - \sum nS^o\,(reactants)$$
$$\Delta S_r^o = [2S^o(CO_2)] - [2S^o(CO) + S^o(O_2)]$$
$$\Delta S_r^o = [2 \times 214\,] - [2 \times 198 + 205\,]$$
$$\Delta S_r^o = [428] - [396 + 205]$$
$$\Delta S_r^o = 428 - 601 = \ -173 J/K.mol$$

نحول وحدة ΔS الى $KJ/K.mol$:

$$\Delta S_r^o KJ/K.mol = -173\ J/K.mol \times \frac{1\ kJ}{1000\ J} \ = -0.173\ KJ/K.mol$$

3) حساب ΔG_r^o :

نحول درجة الحرارة من وحدة C^o الى وحدة الكلفن K

$$T(K) = t(C^o) + 273$$
$$T(K) = 25(C^o) + 273 = 298K$$
$$\Delta G_r^o = \ \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$$
$$\Delta G_r^o = \ -566\,KJ/mol - 298K\ \ (-0.173KJ/K.mol)$$
$$\Delta G_r^o = \ -566\,KJ/mol + 51.6KJ/mol$$
$$\Delta G_r^o = \ -514\,KJ/mol$$

والتفاعل تلقائي لان ΔG سالبة .

سؤال 37/ جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات التالية تلقائية اذا علمت ان قيم ΔH وΔS لها

التفاعل : A $\Delta H = +126\ KJ/mol$ و $\Delta S = +48\ J/K.mol$

التفاعل : B $\Delta H = -12\ KJ/mol$ و $\Delta S = -105\ J/K.mol$

ج/

التفاعل : A تحويل وحدة ΔS الى $KJ/K.mol$:

$$\Delta S\ KJ/K.mol = +48 J/K.mol \times \frac{1\ kJ}{1000\ J} \ = +0.048\ KJ/K.mol$$

وباستخدام علاقة كبس

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ولكي يكون التفاعل تلقائي $(-\ \Delta G)$ ، يجب ان يكون $T\Delta S > \Delta H$

$-(+)\ \ +$

$-\ \ +$

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \Rightarrow \quad T > \frac{126\ kJ/mol}{0.048KJ/K.mol} \quad \Rightarrow \quad T > 2625$$

اي بالتسخين يكون تلقائي

التفاعل : B يحل بنفس خطوات التفاعل A .

س هناك عاملين مهمين يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي وهما .... و .... بغض النظر عن تأثير .... (1د/2022) (3د/2020)

ج/ نقصان بالانثالبي $\Delta H < 0$ اي التفاعل باعث وزيادة بالانتروبي $\Delta S > 0$ ، درجة الحرارة .

سؤال 39/ علل على ضوء كبس :

1) عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية

$$H_2O_{(S)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

ΔH موجبة $(+)$ ماص لان العملية انصهار

ΔS موجبة $(+)$ زيادة في الانتروبي لانه انصهار

ΔG سالبة $(-)$ لانه تلقائي من السؤال

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$- = + \quad -(+)$

$- = + \quad -$

العملية تلقائية بسبب $T\Delta S > \Delta H$

2) لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية

(جميع تفاعلات التفكك (التحلل) ماصة $\Delta H +$)

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

ΔH موجبة $(+)$ ماص لانه تفكك

ΔS موجبة $(+)$ زيادة في الانتروبي بسبب تحول السائل الى غاز

ΔG موجبة $(+)$ لانه غير تلقائي من السؤال

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$+ = + \quad -(+)$

$+ = + \quad -$

التفاعل غير تلقائي بسبب $\Delta H > T\Delta S$

3) يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائيا ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه

$$SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_{3(l)}$$

ΔH سالبة $(-)$ لانه باعث من السؤال

ΔS سالبة $(-)$ لانه ذوبان غاز في سائل(نقصان في الانتروبي)

ΔG سالبة $(-)$ لانه تلقائي من السؤال

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$- = - \quad -(-)$

$- = - \quad +$

التفاعل تلقائي بسبب $\Delta H > T\Delta S$

4) لا تتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية

$$CaCO_{3(S)} \longrightarrow CaO_{(S)} + CO_{2(g)}$$

ΔH موجبة $(+)$ ماص لانه تفكك

ΔS موجبة $(+)$ بسبب تحرر غاز من صلب

ΔG موجبة $(+)$ لانه غير تلقائي من السؤال

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$+ = + \quad -(+)$

$+ = + \quad -$

التفاعل غير تلقائي بسبب $\Delta H > T\Delta S$

5) تفكك اوكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائماً عند درجات الحرارة العالية

$$2HgO_{(S)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$$

ΔH موجبة $(+)$ ماص لانه تفكك
ΔS موجبة $(+)$ بسبب تحرر غاز من صلب
ΔG سالبة $(-)$ لانه تلقائي من السؤال

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$- = + \quad -(+)$$
$$- = + \quad -$$

العملية تلقائية بسبب $T\Delta S > \Delta H$

6) لا ينجمد الماء تلقائياً بالظروف الاعتيادية

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(S)}$$

ΔH سالبة $(-)$ باعث لانه انجماد
ΔS سالبة $(-)$ نقصان في الانتروبي لانه العملية انجماد
ΔG موجبة $(+)$ لانه غير تلقائي من السؤال

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$+ = - \quad -(-)$$
$$+ = - \quad +$$

العملية غير تلقائية بسبب $T\Delta S > \Delta H$

(سؤال واجب) ينجمد الماء تلقائياً بدرجات الحرارة المنخفضة جداً وليس بدرجات الحرارة الاعتيادية .
(2017 د/ 2- موصل)

(سؤال واجب) من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25C^o$ و ضغط $1atm$:
اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية . من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25C^o$ وضغط:
(2017 د/ 2- موصل)

1) $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$ $\quad \Delta H_r^o = -185\ KJ$

2) $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\quad \Delta H_r^o = -484\ KJ$

احسب ΔH_r^o للتفاعل الاتي : $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

الفصل الثاني - الاتزان الكيميائي

انواع التفاعلات:

1) التفاعلات غير الانعكاسية : التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها عند ظروف معينة استهلاك تام لاحد او جميع المواد المتفاعلة ولا يكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها القدرة على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ، مثال تفاعلات الاحتراق .

2) التفاعلات الانعكاسية: هي التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل ويكون للمواد الناتجة المقدرة على ان تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى ، مثال :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

الاتزان الكيميائي: حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليس حالة اتزان استاتيكي (ساكن) تصل اليها اغلب *التفاعلات الانعكاسية* عندما تصبح معدل سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية , فتكون تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عندها ثابتة دون تغير مالم يحدث اي تغيير على الظروف التي يتم عندها التفاعل ، لذا يبدو التفاعل في تلك الحالة قد توقف . (3 د/ 2013)

انواع التفاعلات الانعكاسية:

1) التفاعلات الانعكاسية المتجانسة: (2013 – ت) (2017 – ت)
التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد .

2) التفاعلات الانعكاسية الغير المتجانسة: (2013/د1) (2014/د2) (2015/د1- خاص) (2017 /د 3- موصل)
التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد . (2018 /د 1 -خ ق)

حالة الاتزان الكيميائي: وهي حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليس حالة اتزان استاتيكي (ساكن) يصل اليها التفاعل الانعكاسي عند الاتزان وتكون سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية . (2014 /د 2 -خاص)

قانون فعل الكتلة: (2013 /د 2) (2016 /د 2) (2016 /د 3) (2018 /د 2 -خ ق) (2019 /د 1 -خ ق)
عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلا منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة .

ثابت الاتزان: K_{eq}:

وهو النسبة بين ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b $K_{eq} = \frac{k_f}{k_b}$.

تمرين 1/ تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.02 , احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f . (2014 /د 1) (2016 /د 1)

ج/ $K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} \Rightarrow 4.24 = \frac{k_f}{0.02} \Rightarrow k_f = 4.24 \times 0.02 = 0.0848$

انواع ثابت الاتزان K_{eq}

1) K_C – ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية
2) K_P- ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزيئية .

حساب ثابت الاتزان K_{eq}

1) ايجاد ثابت الاتزان بصورة مباشرة:

تمرين 3/ جد قيمة K_{eq} للتفاعل الاتي عند $100C^o$ $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ اذا علمت ان التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي: $[N_2O_4] = 0.002$ M و $[NO_2] =$ M 0.017

ج/ الحل بصورة مباشرة:

$$K_C = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{(0.002)}{(0.017)^2} = 6.92$$

2) طريقة استخدام الجدول: وفي هذه الحالة تكون المسائل بعدة انواع منها :

1) ثابت الاتزان K_C و K_P معلوم ، والتراكيز او الضغوط الابتدائية معلومة ، والمطلوب تراكيز او ضغوط عند الاتزان .

2) التراكيز اوالضغوط الابتدائية معلومة ، وتركيز او ضغط احد المواد المتفاعلة او الناتجة معلوم عند الاتزان والمطلوب K_C .

3) قيمة K_C معلومة ، والتراكيز عند الاتزان معلومة ، والمطلوب تراكيز ابتدائية .

مثال 6/ في احد التجارب العلمية ادخل $0.625mol$ من غاز N_2O_4 في وعاء سعته فتفكك الغاز حسب التفاعل التالي وبدرجة حرارة معينة . وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان تركيز N_2O_4 المتبقي يساوي $0.025mol/L$ ، احسب قيمة K_C لهذا التفاعل $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ (ت – 2016)

1) نحسب المولارية للتراكيز الابتدائية:

$$\text{M} = \frac{n(mol)}{v(L)} = \frac{0.625mol}{5L} = 0.125\ mol/L$$

2) كتابة الجدول:

M	$N_2O_{4(g)}$ $\rightleftharpoons$	$2NO_{2(g)}$
التراكيز الابتدائية	0.125	0.0
التغير في التراكيز	$-x$	$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$0.125 - x$	$2x$

3) نجد قيمة x من تركيز N_2O_4 المتبقي :

بما ان $[N_2O_4]$ عند الاتزان يساوي تركيزه المتبقي لذا فأن قيمة x تحسب كالاتي:

$$0.125 - x = 0.025 \quad \Rightarrow \quad x = 0.125 - 0.025 = 0.1\ mol/L$$

اما $[NO_2]$ عند الاتزان فهو : $[NO_2] = 2x = 2(0.1) = 0.2\ mol/L$

3) حساب K_C :

نجد K_C من التراكيز عند الاتزان

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.2)^2}{0.025} = \frac{0.040}{0.025} = 1.6$$

تمرين 6/ في التفاعل الغازي الاتي : $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ وضعت كميات مختلفة (مولات مختلفة) من H_2 و N_2 في اناء سعة لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد ان ما استهلك من H_2 يساوي $0.3mol$ وما تبقى من N_2 يساوي $0.2mol$. ماعدد مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل علما ان ثابت بان ثابت الاتزان K_C للتفاعل يساوي 200 . (ت – 2017)

ج/

1) التركيز المولاري: بما ان الحجم $1L$ فالتركيز المولاري يساوي عدد المولات

2) الفرضية: نفرض ان عدد مولات H_2 الابتدائية تساوي y

نفرض ان عدد مولات N_2 الابتدائية تساوي z

3) كتابة الجدول:

M	$3H_{2(g)}$ +	$N_{2(g)}$ $\rightleftharpoons$	$2NH_{3(g)}$
التراكيز الابتدائية	y	z	0.0
التغير في التراكيز	$-3x$	$-x$	$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$y-3x$	$z-x$	$2x$

4) نجد قيمة x من تركيز H_2 المستهلك :

$$3x = 0.3mol \quad \Rightarrow \quad x = 0.1mol$$

نجد قيمة z من تركيز N_2 المتبقي :

$$z - x = 0.2mol \quad \Rightarrow \quad z - 0.1 = 0.2mol \quad \Rightarrow \quad z = 0.3mol$$

نجد قيمة y من K_C والتراكيز عند الاتزان:

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \quad \Rightarrow \quad 200 = \frac{[0.2]^2}{(y-0.3)^3)(0.2)}$$

$$(y-0.3)^3 = \frac{0.2}{200} \quad \Rightarrow \quad (y-0.3)^3 = \frac{1}{1000}$$ (اخذ $\sqrt[3]{}$)

$$y - 0.3 = 0.1 \quad \Rightarrow \quad y = 0.4\ mol$$

تمرين 21/ في التفاعل المتزن الغازي: $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$ وجد انه ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد ان ضغط Cl_2 يساوي $1atm$ فاذا علمت ان K_P للتفاعل يساوي $\frac{1}{6}$ فما ضغطا غازي Cl_2 و PCl_3 في بداية التفاعل .

ج/

1) الفرضية: نفرض ان الضغط الابتدائي $P_{Cl_2} = y$

$P_{PCl_3} = 2y$ (لانه ضعف)

2) كتابة الجدول:

الضغط/ atm	$PCl_{3(g)}$ +	$Cl_{2(g)}$ $\rightleftharpoons$	$PCl_{5(g)}$
الضغوط الابتدائية	$2y$	y	0
التغير في الضغوط	$-x$	$-x$	$+x$
الضغوط عند الاتزان	$2y-x$	$y-x$	x

3) نجد قيمة (x) :

(1) .... $P_{Cl_2} = y - x$ من الجدول عند الاتزان

(2) .... $P_{Cl_2} = 1$ من السؤال عند الاتزان

نجد قيمة x بعد مساواة المعادلتين:

اي ان: $y - x = 1 \Rightarrow x = y - 1$

4) نعوض قيمة x في الضغوط عند الاتزان لنحصل على مجهول واحد هو y :

$$P_{PCl_3} = 2y - x = 2y - (y-1) = y + 1$$

5) نجد قيمة y من K_P :

$$K_P = \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}\, P_{Cl_2}} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{(y-1)}{(y+1)(1)}$$

$$y + 1 = 6y - 6 \Rightarrow 5y = 7 \Rightarrow y = 1.4atm$$

$$P_{Cl_2} = y = 1.4\ atm$$

$$P_{PCl_3} = 2y = 2(1.4) = 2.8\ atm$$

تمرين 24/ للتفاعل المتزن: $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساوية من CO_2 و H_2 وبدرجة حرارة $2000K$ وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي $3mol$. ما تراكيز خليط الاتزان علماً بأن ثابت الاتزان K_C يساوي 4 ؟ (2017 د/ 3)

ج/

1) الفرضية: نفرض ان عدد المولات لكل من CO_2 وH_2 في بداية التفاعل $= y$
(وهي تساوي المولارية لان الحجم واحد لتر)

2) نعمل جدولاً وكالاتي:

M	$CO_{2(g)}$ +	$H_{2(g)}$ $\rightleftharpoons$	$CO_{(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$
التراكيز الابتدائية	y	y	0	0
التغير في التراكيز	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
التراكيز عند الاتزان	$y-x$	$y-x$	x	x

3) نجد قيمة y من عدد المولات الكلية n_T :

$$n_T = n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O}$$

$$3mol = y - x + y - x + x + x$$

$$2y = 3 \quad \Rightarrow \quad y = 1.5mol$$

4) نجد قيمة x من K_C :

$$K_C = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} \quad \Rightarrow \quad 4 = \frac{x^2}{(1.5-x)^2} \quad \surd$$

$$2 = \frac{x}{1.5-x} \quad \Rightarrow \quad x = 1\ mol/L$$

5) نجد التراكيز المولارية عند الاتزان:

$$[CO_2] = [H_2] = y - x = 1.5 - 1 = 0.5\ mol/L$$

$$[CO] = [H_2O] = x = 1\ mol/L$$

سؤال واجب:
للتفاعل $2CO_{(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + O_{2(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر $0.8mol$ من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت . احسب K_C . (احيانا ربع الكمية) (2014 د/ 3 – ولكن 1.6mol في $2L$)

العلاقة بين ثابتي الاتزان K_C و K_P

$$K_P = K_C\,(RT)^{\Delta n_g} \qquad \text{او} \qquad K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

امــا Δn_g فتحسب *للغازات فقط* وكالاتي: $\Delta n_g = \sum n_g\,(products) - \sum n_g\,(reactants)$

س/ تتوقف علاقة K_C و K_P على قيمة --------- ج/ Δn_g (2015 د/ 3 املأ الفراغات) (2018 د/ 2)

مثال 9/ افترض حصول الاتزان للتفاعل الاتي عند درجه حرارة $300K$: $NH_4HS_{(S)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$ ووجد ان قيم الضغوط الجزئية لكل من غازي النواتج عند حصول الاتزان تساوي $0.3atm$. احسب K_P و K_C للتفاعل .

ج/ (2013 – ت) (2013 د/ 2) (2015/د2- ولكن 0.4 atm في 27 C°)

1) حساب K_P من الضغوط عند الاتزان : $K_P = P_{NH_3} \times P_{H_2S} = 0.3 \times 0.3 = 0.09$

2) حساب Δn_g : $\Delta n_g = \sum n_g\,(products) - \sum n_g\,(reactants) = 2 - 0 = 2$

3) حساب K_C من K_P :

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_C = 0.09(0.082 \times 300)^{-2} = \frac{0.09}{(24.6)^2} = \frac{0.09}{605.16} = 1.5 \times 10^{-4}$$

ملاحظة: (المادة الصلبة لا تدخل في قانون Δn_g او قيمتها صفر)

تمرين 8/ اذا كانت K_C تساوي 1.6 عند $1000C^o$ بالنسبة للتفاعل الاتي :
$C_{(S)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ احسب ضغط CO الجزئي في حالة الاتزان عندما يكون الضغط الجزئي لغاز CO_2 يساوي $0.6atm$. (2014 د 1 - خ ق)

ج/ نجد P_{CO} من K_P بعد ايجاده من K_C وكالاتي:

1) حساب Δn_g :

$$\Delta n_g = \sum n_g\,(products) - \sum n_g\,(reactants) = 2 - 1 = 1$$

2) نجد $T(K)$:

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 1000 + 273 = 1273K$$

3) نجد K_P من K_C :

$$K_P = K_C\,(RT)^{\Delta n_g} = 1.6\,(0.082 \times 1273)^1 = 1.6(104.4) = 167$$

4) نجد P_{CO} :

$$K_P = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \Rightarrow 167 = \frac{P^2_{CO}}{0.6} \Rightarrow P^2_{CO} = 100 \Rightarrow P_{CO} = 10atm$$

سؤال 11/ عند تسخين غاز $NOCl$ النقي الى درجة $240C^o$ في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادلة: $2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي $1atm$ والضغط الجزئي لغاز $NOCl$ يساوي $0.64\ atm$ احسب: 1) الضغوط الجزيئية لكل من غازي Cl_2 و NO عند الاتزان 2) ثابت الاتزان K_C للتفاعل عند نفس درجة الحرارة . (2013 د 1) (2014 د 2) (2016 د 2 - الضغط الكلي= 0.9atm والجزيئي = 0.54 atm)

1) الفرضية: نفرض ان الضغط الابتدائي لغاز $NOCl$ يساوي y

الضغط/ atm	$2NOCl_{(g)}$	$\rightleftharpoons 2NO_{(g)}$	$+ Cl_{2(g)}$
الضغوط الابتدائية	y	0.0	0.0
التغير في الضغوط	$-2x$	$+2x$	$+x$
الضغوط عند الاتزان	$y - 2x$	$2x$	x

2) نجد قيمة x من P_T :

حسب قانون دالتون للضغوط الجزيئية

مجموع الضغوط الجزيئية لمزيج الغازات عند الاتزان = الضغط الكلي P_T

$$P_T = P_{NOCl} + P_{NO} + P_{Cl_2}$$

$$1 = 0.64 + 2x + x \Rightarrow 3x = 0.36 \Rightarrow x = 0.12atm$$

اي ان:

$$P_{Cl_2} = x = 0.12atm$$
$$P_{NO} = 2x = 0.24atm$$

3) حساب K_C من K_P :

$$K_P = \frac{P^2_{NO} P_{Cl_2}}{P^2_{NOCl}} = \frac{(0.24)^2(0.12)}{(0.64)^2} = 0.017$$

$$\Delta n_g = \sum n_g\,(products) - \sum n_g\,(reactants) = 3 - 2 = +1$$

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 240 + 273 = 513K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_C = 0.017(0.082 \times 513)^{-1} = \frac{0.017}{42} = 4 \times 10^{-4}$$

سؤال 19/ للتفاعل المتزن الاتي: $3A_{(g)} \rightleftharpoons aB_{(g)}$ وجد ان ثابت الاتزان K_C يساوي 147.6 وبدلالة K_P يساوي 6 بدرجة حرارة $27C^o$ جد قيمة a في المعادلة .
(3د/2016 – بين تاثير زيادة الضغط على حالة الاتزان)

ج/
1) حساب Δn_g :

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 27 + 273 = 300K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$ (او من العلاقة الثانية)

$$147.6 = 6(0.082 \times 300)^{-\Delta n_g}$$
$$(24.6) = (24.6)^{-\Delta n_g}$$
$$-\Delta n_g = 1$$ (اذا تساوت الاساسات تساوت الاسس)

2) نجد قيمة a :

$$\Delta n_g = \sum n_g\,(products) - \sum n_g\,(reactants)$$
$$-1 = a - 3 \quad \Rightarrow \quad = +2$$

سؤال 18/ للتفاعل المتزن : $A_{2(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند (STP) يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل %1 من A_2 . ما قيمة K_C للتفاعل ؟ وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع M 001 من A_2 وعند ظروف التفاعل نفسها ؟
(1د/ 2017)

ج/
1) نجد تركيز المتحلل للمادة A_2 (وهو يمثل قيمة x)

من % للتحلل وتركيزها الابتدائي :

$$\% \text{ للتحلل} = \frac{[\text{المتحلل}]}{[\text{الابتدائي}]} \times 100$$

$$\%\ 1 = \frac{x}{1} \times 100 \quad \Rightarrow \quad 100x = 1 \quad \Rightarrow \quad x = 0.01 \text{ M}$$

2) نجد تراكيز المواد عند الاتزان:
(نعوض قيمة x)

M	$A_{2(g)}$ ⇌	$2A_{(g)}$
التراكيز الابتدائية	1	0
التغير في التراكيز	$-x$	$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$1 - x$	$2x$

$$1 - 0.01 \cong 1 \qquad 2(0.01) = (0.02)$$

3) نجد K_C للتفاعل :

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} = \frac{(0.02)^2}{1} = 4 \times 10^{-4}$$

اما تركيز المادة A فيحسب من K_C وتركيز المادة A_2 :

$$A_{2(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$$
$$0.01 \qquad ؟$$

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} \quad \Rightarrow \quad 4 \times 10^{-4} = \frac{[A]^2}{0.01}$$

$$[A]^2 = 4 \times 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad [A] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

سؤال واجب: (مشابه بالحل للسؤال اعلاه)
اذا كانت درجة تفكك مول واحد N_2O_4 الى NO_2 هي 20 % عند درجة حرارة $27C^o$ وضغط $1atm$ وفي اناء حجمه لتر واحد ، احسب قيمة K_P للتفاعل .
(1د/ 2014)

سؤال 26/ وضع $4g$ من غاز HF في وعاء مغلق حجمه $2L$ عند درجة حرارة $27C^o$ وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الاتية: $2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)}$
فاذا كان K_P للتفاعل يساوي 1.21 . احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بان الكتلة المولية للغاز تساوي $20\ g/mol$ $(\sqrt{1.21} = 1.1)$.

ج/ (2017 د 2) (2017 د 1 خارج القطر- احسب K_P - H_2 ازداد بمقدار $0.85atm$)

1) نجد الضغط الابتدائي لغاز HF من القانون العام للغازات وكالاتي :

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 27 + 273 = 300K$$

$$n(mol) = \frac{m(g)}{M(g/mol)} = \frac{4g}{20(g/mol)} = 0.2\ mol$$

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.2 \times 0.082 \times 300)}{2} = 2.46\ atm$$

2) كتابة الجدول:

الضغط/ atm	$2HF_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2(g)}$	$+ F_{2(g)}$
الضغوط الابتدائية	2.46	0	0
التغير في الضغوط	$-2x$	$+x$	$+x$
الضغوط عند الاتزان	$2.46 - 2x$	x	x

3) نجد قيمة x من K_P :

$$K_P = \frac{P_{H_2}P_{F_2}}{P_{HF}^2} \quad \Rightarrow \quad 1.21 = \frac{x^2}{(2.46-2x)^2} \quad \sqrt{} \quad \Rightarrow \quad 1.1 = \frac{x}{2.46-2x}$$

$$x = 2.7 - 2.2x \quad \Rightarrow \quad 3.2x = 2.7 \quad \Rightarrow \quad x = 0.85atm$$

4) نجد ضغط HF عند الاتزان :

$$P_{HF} = 2.46 - 2x = 2.46 - 2(0.85) = 2.46 - 1.70 = 0.76atm$$

سؤال 22/ للتفاعل الغازي الباعث للحرارة : $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد وضعت مولات متساوية من H_2 و I_2 وضعفها من HI ، فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الاتزان ووجد ان الاناء يحتوي على $1mol$ من HI و $2mol$ من I_2 و $2mol$ من H_2 احسب :
(2018 د1) (2015 د3) (2013 د3)
1) تراكيز مكونات مزيج التفاعل قبل بدء التفاعل
2) K_C للتفاعل .

ج/
1) الفرضية:
نفرض ان عدد مولات H_2 و I_2 الابتدائية $= y$
نفرض ان عدد مولات HI الابتدائية $= 2y$

2) تحديد اتجاه التفاعل:
بما ان التفاعل باعث للحرارة وان حرارة الاناء ارتفعت فهذا دليل على ان التفاعل امامي .

3) كتابة الجدول: لنجد منه التراكيز الابتدائية (y) :

M	$2HI_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2(g)}$	$+ I_{2(g)}$
التراكيز الابتدائية	$2y$	y	y
التغير في التراكيز	$-2x$	$+x$	$+x$
التراكيز عند الاتزان	$2y-2x$	$y+x$	$y+x$
التراكيز عند الاتزان من السؤال	1	2	2

4) نجد التراكيز المولارية عند الاتزان :

بما ان $y+x=2$

لذلك فأن $x = 2-y$ .... (1)

$2y-2x=1$ .... (2)

نعوض معادلة (1) في معادلة (2) اي (قيمة x في y) فينتج: (او حل المعادلات حلاً انياً)

$$2y-2(2-y)=1$$

$$2y-4+2y=1 \quad \Rightarrow \quad 4y=5$$

ومنه ينتج: $y = 1.25\ mol/L$

$[H_2]=[I_2]=y=1.25\ mol/L$

$[HI]=2y=2.5\ mol/L$

او عدد المولات الابتدائية

5) نجد K_C:

$$K_C = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(2)(2)}{1^2} = 4$$

العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG وقيمة حاصل التفاعل Q

R – ثابت الغازات بوحدات الطاقة ويساوي ($R = 8.314 \frac{J}{K.mol}$)

T – درجة الحرارة بالكلفن

$$\Delta G_r^o = -RTLnK_{eq} \qquad \Delta G = \Delta G_r^o + RTLnQ$$

مثال 13/ اذا علمت ان ΔG^o للتفاعل تساوي $\Delta G^o = -104KJ/mol$ عند درجة حرارة $25C^o$ و ضغط $1atm$ $HCl_{(l)} + CHCl_{3(g)} \rightleftharpoons CCl_{4(l)} + H_{2(g)}$ احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها . (معلومة : $Ln1.7\times10^{18}=42$) (2017 /د1 – موصل/ K_{eq} معلوم ΔG^o مجهولة)

ج/

1) نحول درجة الحرارة من وحدة C^o الى K :

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 25(C^o) + 273 = 298K$$

2) يجب ملاحظة توحيد وحدات R مع ΔG^o :

(بحيث ان كليهما يجب ان يعبر عنها بالجول J) اي نحول وحدة ΔG^o من KJ الى وحدة J)

(تلقائي) $$\Delta G_r^o(J/mol) = -104KJ/mol \times \frac{1000(J)}{1(KJ)} = -104000J/mol$$

3) نجد K_{eq} من ΔG_r^o :

$$\Delta G_r^o = -RTLnk_{eq}$$

$$-104000J/mol = -8.314J/K.mol \times 298K \times LnK_{eq}$$

$$LnK_{eq} = 42$$
$$2.3logK_{eq} = 42 \Rightarrow logK_{eq} = 18.26$$
$$K_{eq} = 10^{18.26} = 10^{0.26} \times 10^{18}$$
$$K_{eq} = 1.7 \times 10^{18}$$

وهذه القيمة كبيرة جداً ما يعني ان تراكيز النواتج كبيرة جداً وتراكيز المتفاعلات قليلة جداً (التفاعل امامي) والتفاعل شبه تام (اي تلقائي) .

سؤال 33/ وضح الفرق بين ΔG و ΔG^o واكتب العلاقة بينهما . متى تكون قيمة ΔG تساوي ΔG^o ، اثبت ذلك حسابياً ؟ (2014 /د1) (2018 /ت) (2018 /د 1 -خ ق) (2019 /د2)

ج/

الفرق هو: ΔG : الطاقة الحرة غير القياسية
ΔG^o : الطاقة الحرة القياسية

العلاقة هي: $\Delta G = \Delta G^o_r + RTLnQ$

$\Delta G = \Delta G^o_r$ عندما $Q = 1$ لان $Ln1 = 0$ وكالاتي:

$$\Delta G = \Delta G^o_r + RTLnQ$$
$$\Delta G = \Delta G^o_r + RTLn1$$
$$\Delta G = \Delta G^o_r + RT(0)$$
$$\Delta G = \Delta G^o_r$$

قاعدة لوشاتليه: (2017 /د 2) (2019 /د1)

اذا اثر مؤثر خارجي مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان فان هذا التفاعل يتجه باتجاه الذي يقلل من تاثير ذلك الموثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة .

العوامل المؤثرة على حالة الاتزان (اي على اتجاه التفاعل) :

1) تاثير التغير بالتراكيز:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$
(2015 – د1/ خ ق- كيف يمكن زيادة الانتاج)

القاعدة:

1) اضافة المتفاعلات او سحب النواتج: يتجه التفاعل بالاتجاه الامامي .
2) اضافة النواتج او سحب المتفاعلات: يتجه التفاعل بالاتجاه الخلفي .

2) تأثير تغير الضغط والحجم:

القاعدة:

1) زيادة الضغط (او تقليل الحجم) يتجه التفاعل نحو عدد المولات الغازية الاقل .
2) تقليل الضغط (او زيادة الحجم) يتجه التفاعل نحو عدد المولات الغازية الاكبر .

3) تأثير درجة الحرارة:

القاعدة:

1) بالتسخين يتجه التفاعل بالاتجاه الماص
(اي بالاتجاه الذي يقلل من الحرارة التي سخن فيها التفاعل حسب قاعدة لوشاتليه)
2) بالتبريد يتجه التفاعل بالاتجاه الباعث
(اي بالاتجاه الذي يبعث حرارة لتعويض الحرارة التي برد اليها التفاعل حسب القاعدة

4) تأثير اضافة العامل المساعد: هو المادة التي تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون ان تشترك فيه .

س اضافة العامل المساعد الى تفاعل متزن لا يؤثر على تراكيز المواد في النظام ولا على موضع الاتزان ،علل ذلك ؟

ج/ لان العامل المساعد يؤثر على طاقة التنشيط فقط ، حيث يزيد من معدل سرعتي التفاعل الامامي R_f والخلفي R_b بالدرجة نفسها .

العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان:

س عند ثبوت درجة الحرارة فأن التغير في تراكيز مواد التفاعل او تغير الضغط او الحجم لا تؤثر على قيمة K_{eq} ، علل ذلك ؟

ج/ لان قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة .

القاعدة:

1) عندما يتجه التفاعل بالاتجاه الامامي بتغير درجة الحرارة فأن K_{eq} تزداد .
2) عندما يتجه التفاعل بالاتجاه الخلفي بتغير درجة الحرارة فأن K_{eq} تقل .

ملخص لوشاتليه:

ت	العامل المؤثر	حالة الاتزان	K_{eq}
1	تغير التراكيز	اضافة متفاعلات او سحب نواتج يتجه بالاتجاه الامامي اضافة نواتج او سحب متفاعلات يتجه بالاتجاه الخلفي	لا يؤثر
2	تغير الضغط	زيادة الضغط (نقصان الحجم) يتجه التفاعل نحو عدد المولات الاقل تقليل الضغط (زيادة الحجم) يتجه التفاعل نحو عدد المولات الاكبر	لا يؤثران
3	تغير الحجم		
4	تغير درجة الحرارة	بالتبريد يتجه التفاعل بالاتجاه الباعث بالتسخين يتجه التفاعل بالاتجاه الماص	يزداد اذا كان امامي يقل اذا كان خلفي
5	اضافة عامل مساعد	لا يؤثر حيث يقلل من طاقة التنشيط فقط وتأثيره على سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية .	لا يؤثر

تمرين 19/ يصل مزيج الغازات C_2H_4 و H_2 و C_2H_6 الموضوعة في وعاء مغلق عند $25C^o$ الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي: $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)} + 137KJ/mol$ صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل .

ج/ (1د/2017 - موصل) (2د/2017 - موصل) (3د/ 2018) (2018 /د 2 -خ ق)

1) اضافة كمية من المتفاعلات (غاز C_2H_4 و H_2) وسحب غاز C_2H_6 بأستمرار من مزيج الاتزان .
2) زيادة الضغط لكي يتجه نحو عدد المولات الاقل اي امامي نحو النواتج .
3) تقليل الحجم 4) تبريد اناء التفاعل لان التفاعل الامامي باعث للحرارة .

مثال 15/ ما تاثير كل العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان للتفاعل المتزن الاتي :

$N_2F_{4(g)} \rightleftharpoons 2NF_{2(g)} \quad \Delta H = 38.5KJ/mol$ (2018/د 2)

1) تسخين خليط الاتزان في اناء مغلق .
2) سحب N_2F_4 من خليط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة والحجم .
3) خفض الضغط على خليط الاتزان متزن بدرجة حرارة ثابتة .
4) اضافة العامل المساعد الى خليط الاتزان .

ت	العامل المؤثر	حالة الاتزان	ثابت الاتزان Keq
1	تسخين خليط الاتزان في اناء مغلق	يتجه بالاتجاه الامامي/ وذلك لان التفاعل ماص وحيث التسخين يتجه باتجاه الماص للتخلص من الحرارة الفائضة حسب قاعدة لوشاتليه	يزداد/ وذلك لان التفاعل بالاتجاه الامامي فتزداد تركيز النواتج وحيث العلاقة طردية بين K_{eq} وتركيز النواتج
2	سحب N_2F_4 من خليط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة والحجم	بالاتجاه الخلفي/ لانه عند سحب N_2F_4 سوف يقل تركيزه في خليط الاتزان لذلك سوف يتم تعويضه بتحول قسم NF_2 الى N_2F_4	لا يتأثر
3	خفض الضغط على خليط متزن بدرجة حرارة ثابتة	بالاتجاه الامامي/ لان خفض الضغط يتجه نحو عدد المولات الاكبر اي نحو النواتج	لا يتأثر
4	اضافة العامل المساعد الى خليط الاتزان	لا تتأثر لانه يقلل من طاقة التنشيط فقط وتأثيره على سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية	لا يتأثر

سؤال واجب للتفاعل المتزن : $3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)} \quad \Delta H = 428KJ/mol$

ما تاثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وثابت الاتزان ؟ 1) زيادة الضغط على التفاعل وذلك بانقاص حجم الاناء 2) اضافة مزيد من O_2 الى النظام 3) خفض درجة الحرارة .
(1د/ 2014) (2017 /د 2- خ ق)

تمرين 32/ للتفاعل المتزن الاتي: $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حرارة $25C^o$ يحتوي على: $[SO_3] = 0.002mol/L$ و $[SO_2] = 0.08mol/L$ و $[O_2] = 0.01mol/L$ وعند تبريد التفاعل الى $10C^o$ وجد K_C للتفاعل يساوي 4 بين هل التفاعل باعث ام ماص للحرارة . (2014 /د 2 -خاص) (2016/1د- بتغير التراكيز)

ج/

1) نجد K_C بدرجة $25C^o$ لان التراكيز عند الاتزان معلومة ثم يقارن مع K_C بدرجة $10C^o$:

$$K_C = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(0.08)^2(0.01)}{(0.002)^2} = 16$$

2) نقارن الثابتين بالدرجتين الحراريتين ونستنتج هل التفاعل ماص او باعث:

K_C	$t(C^o)$
16	25
4	10

قلت قيمة الثابت — تبريد

بما ان العملية تبريد وحيث ان التبريد يتجه نحو الباعث لكن نلاحظ ان قيمة K_C قلت اي التفاعل يتجه بالاتجاه الخلفي ، اي الخلفي باعث للحرارة والامامي ماص ، اذن التفاعل ماص للحرارة .

ملاحظة: عندما يقل كل من الثابت ودرجة الحرارة او يزداد كلاهما فالتفاعل ماص للحرارة والعكس صحيح .

مثال 14/ للتفاعل المتزن التي : $2HgO_{(S)} \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$ ΔH للتفاعل تساوي $-181KJ$ عند درجة حرارة $298K$ و K_P للتفاعل تساوي 3.2×10^{20} بين هل قيمة K_P عند $500K$ اكبراو اقل من قيمتها عند $298K$ للتفاعل نفسه . (3 د/ 2015)

ج/ بما ان التفاعل باعث للحرارة فعند زيادة درجة الحرارة يتجه التفاعل نحو الماص اي بالاتجاه الخلفي للتخلص من الفائض في درجة الحرارة (حسب لوشاتليه) فتقل ضغوط النواتج وتزداد ضغوط المتفاعلات اي تقل قيمة K_P عند درجة $500K$.

سؤال 1/ املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها:

1) اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_C لنظام متزن عند $500C^o$ تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند $200C^o$ تساوي 4×10^{-12} فأن ذلك يدل على التفاعل باعث للحرارة .

2) عندما $\Delta n_g =$ صفر لايكون للضغط المسلط على التفاعل الغازي تأثير في حالة الاتزان .
(2017 د/ 2- موصل)

3) عندما تكون K_P اصغر من K_C فأن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة اكبر من مجموع عدد مولات المواد الناتجة .

5) عند تقليل الضغط في خليط متزن$(\Delta n_g = -1)$ فالتفاعل ينزاح نحو المتفاعلات وثابت الاتزان K_C لا يتغير.
(2013 /ت) (2014 د/ 1 -خاص) (2014 /د1) ($\Delta n_g = +1$ ت/ 2017)

6) يترجح التفاعل الخلفي لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل .
(2016 /د2) (2018 د/ 2 -خ ق) (2018 /د2) ولكن تسخين تفاعل باعث)

سؤال 3/ علل ما يأتي:

1) زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي $\Delta n_g\ (products) < \Delta n_g\ (reactants)$ يؤدي الى خفض المنتوج

ج/ بما ان عدد مولات المتفاعلات اكبر من عدد مولات النواتج وحيث ان زيادة حجم اناء التفاعل يتجه نحو عدد المولات الاكبر(حسب القاعدة) اي نحو المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي) فيقل المنتوج
(2016 /د1– ولكن بالعكس اي تقليص حجم ، $\Delta n_g = -1$ زيادة المنتوج) (3 د/ 2017) (2019 – ت)

2) في التفاعل الافتراضي المتزن: $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} +$ طاقة لا تتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي .

ج/ وذلك لان $\Delta n_g = 0$ ، فلا تأثير لزيادة الضغط على التفاعل . (2015 /د1) (1 د/ 2017)

3) قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً . (2015 /د2) (2017/ د 1 – خ ق)

ج/ وذلك لان التفاعلات غير الانعكاسية تكون تامة اي تراكيز النواتج تكون كبيرة جداً وتراكيز المتفاعلات تكون صفر تقريباً وحيث ان: $K_C = \frac{[نواتج]}{[متفاعلات]}$ لذلك تكون قيمة K_C كبيرة .

4) يعد التفاعل باعثاً للحرارة اذا انخفضت قيمة Kc للتفاعل عند زيادة درجة حرارة التفاعل .

2016 /د1- خ ق)

ج/ بما ان زيادة درجة الحرارة (التسخين) يتجه التفاعل نحو الماص دائماً(حسب القاعدة) وان انخفاض قيمة K_C تدل ان التفاعل يتجه بالاتجاه الخلفي اي الخلفي هو الماص وان الامامي هو الباعث .

5) قيمة K_C تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة . (2017 /د 2)

ج/ بما ان رفع درجة الحرارة يتجه بأتجاه الماص دائماً (حسب القاعدة) وحيث ان التفاعل الامامي ماص للحرارة اي يتجه بالاتجاه الامامي نحو النواتج فتزداد قيمة K_C .

6) زيادة الضغط على خليط متوازن ($\Delta n_g = +1$) فأن الاتزان ينزاح بأتجاه المتفاعلات .

(2015 /د 1-خاص/ $\Delta n_g = +2$) (2016 /د 3 –تقليل الضغط/ $\Delta n_g = -1$) (2016 /د2- خ ق)

ج/ بما ان Δn_g موجبة فأن عدد مولات المتفاعلات اقل وحيث ان زيادة الضغط يتجه نحو عدد المولات الاقل (حسب القاعدة) اي نحو المتفاعلات .

7) تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة . (2013 /د 2)

ج/ التفاعلات التي تتوقف هي تفاعلات غير انعكاسية اي تامة وتتوقف عندما يستهلك احد المواد المتفاعلة او جميعها ، اما التفاعلات التي تبدو وكأنها متوقفة فهي التفاعلات الانعكاسية حيث تكون سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي ولكنها مستمرة في كلا الاتجاهين .

الفصل الثالث - الاتزان الايوني

المواد غير الالكتروليتية:
وهي المواد التي تكون محاليلها المائية غير موصلة للتيار الكهربائي رغم ذوبانها في الماء ، أي انها لاتتفكك أي لاتعطي ايونات سالبة وايونات موجبة ، مثال السكروز وخلات المثيل .

المواد الالكتروليتية:
وهي المواد التي يكون لمحاليلها المائية او لمنصهرها القابلية على توصيل التيار الكهربائي أي تتفكك لتعطي ايونات موجبة وسالبة ، وتشمل الحوامض والقواعد والاملاح ،وتعد الحوامض والقواعد مركبات مستقطبة اما الاملاح فهي ايونية

اصنافها:
1) الالكتروليتات القوية:
وهي المواد التي تكون عالية التوصيل للكهربائية عند ذوبانها في الماء ، وذلك بسبب تفككها التام الى ايونات ومعادلات التفكك لها غير انعكاسية ، وتشمل الحوامض القوية والقواعد القوية والاملاح تامة الذوبان

الحوامض القوية:
1) حامض الهيدروكلوريك $HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
2) حامض الهيدروبروميك $HBr_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$
3) حامض النتريك $HNO_{3(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$
4) حامض الكبريتيك $H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$

القواعد القوية:
1) هيدروكسيد الصوديوم $NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
2) هيدروكسيد البوتاسيوم $KOH_{(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
3) هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
4) هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

س كيف تحسب تراكيز الايونات للالكتروليتات القوية في محاليلها المائية ؟

ج/ وذلك بصورة مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية .

مثال 1/ احسب التراكيز المولارية لايون Ba^{2+} وايون OH^- في محلول $(0.03\ M)$ من هيدروكسيد الباريوم .

ج/ نكتب معادلة تفكك القاعدة القوية $Ba(OH)_2$ وهو تفكك تام :

$$Ba(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

	$Ba(OH)_{2(aq)}$	$Ba^{2+}_{(aq)}$	$2OH^-_{(aq)}$
التركيز الابتدائي	0.03 M	0	0
التغير في التركيز	−0.03 M	+0.03 M	+2(0.03) M
التركيز النهائي	0	0.03 M	0.06 M

∴ تراكيز الايونات هي : $[OH^-] = 0.06\ M$ ، $[Ba^{2+}] = 0.03\ M$

2) الالكتروليتات الضعيفة: (2017/ د -3- موصل)

وهي الالكتروليتات التي تكون محاليلها المائية ضعيفة التوصيل للكهربائية لكونها تتأين بشكل جزئي (غير تام) عند ذوبانها في الماء , ولها تفاعلات انعكاسية , وتشمل الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة والاملاح شحيحة الذوبان .

الحوامض الضعيفة:

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

2) حامض الهيدروسيانيك $HCN_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$

3) حامض النتروز $HNO_{2(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + NO^-_{2(aq)}$

4) حامض الهيدروفلوريك $HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$

5) حامض الفينول $C_6H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5O^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

القواعد الضعيفة:

1) الامونيا $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$

2) الانيلين (او C_6H_7N) $C_6H_5NH_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_5NH^+_{3(aq)} + OH^-_{(aq)}$

3) البريدين $C_5H_5N_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_5H_5NH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

الحوامض الضعيفة:

الحسابات:

1) يمكن حساب تركيز H^+ للحامض الضعيف من قانون K_a على ان تكون قيمة K_a معلومة و تركيز الحامض عند الاتزان معلوم كما في القانون العام :

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

2) حساب درجة التفكك (التأين) :

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيز الجزء المتأين عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي}}$$

درجة التأين:

وهي نسبة التركيز المولاري للجزء المتأين من الالكتروليت الضعيف الى التركيز المولاري للالكتروليت الضعيف . (2017/ د -2- موصل) (2017/ ت)

3) النسبة المئوية للتأين:

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{تركيز الجزء المتأين عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي}} \times 100$$

او % للتأين = درجة التأين × 100

مثال 3/ احسب تركيز ايون المائي H^+ في 0.1 M محلول مائي لحامض الخليك ودرجة التاين النسبة المئوية لتفكك الحامض ، اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5} . $(\sqrt{1.8} = 1.3)$

ج/

1) كتابة المعادلة الكيميائية المتوازنة لتفكك الحامض الضعيف:

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

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H^+
التراكيز الابتدائية	0.1 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.1 - x)$ M	x M	x M

وبما ان قيمة K_a صغيرة لذلك فان قيمة x تهمل اي يصبح تركيز الحامض عند الاتزان هو : $0.1 - x \cong 0.1$ M اي نستخدم طريقة التقريب .

2) نحسب تركيز H^+ (x) من قانون K_a:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1}$$

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-6} \quad \sqrt{} \Rightarrow \quad x = 1.3 \times 10^{-3}\ \text{M} = [H^+]$$

3) درجة التأين:

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيز الجزء المتأين عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي}} = \frac{1.3\times10^{-3}}{0.1} = 0.013$$

4) % للتأين:

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{تركيز ايون } H^+ \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{1.3\times10^{-3}}{0.1} \times 100 = 1.3\%$$

تمرين 3/ احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول C_6H_5OH $(K_a = 1.3 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه (أ) 0.2 M (ب) بعد تخفيفه لمئة مرة . (د 1- 2017 / 0.3 M)

ج/

أ) لمحلول تركيزه 0.2 M :

	$C_6H_5OH_{(aq)}$ $\rightleftharpoons$	$C_6H_5O^-_{(aq)}$ +	$H^+_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.2 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.2 - x)$ M	x M	x M

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.2}$$

$$x^2 = 26 \times 10^{-12} \quad \sqrt{} \Rightarrow \quad x = 5.1 \times 10^{-6}\ \text{M} = [H^+]$$

ب) بعد تخفيفه لمئة مرة:

الطريقة الاولى:

نجد تركيز الحامض بعد التخفيف من القانون الاتي:

$$\text{عدد مرات التخفيف} = \frac{M_1 \text{ تركيز الحامض قبل التخفيف}}{M_2 \text{ تركيز الحامض بعد التخفيف}}$$

$$\frac{0.2}{M_2} = 100 \Rightarrow M_2 = \frac{0.2}{100} = 0.002\ \text{M}$$

	$C_6H_5OH_{(aq)}$ $\rightleftharpoons$	$C_6H_5O^-_{(aq)}$ +	$H^+_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.002 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.002 - x)$ M	x M	x M

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.002}$$

$$x^2 = 26 \times 10^{-14} \quad \sqrt{} \Rightarrow \quad x = 5.1 \times 10^{-7}\ \text{M} = [H^+]$$

ملاحظة: عند تخفيف المحلول مائة مرة نلاحظ انخفاض تركيز ايون الهيدروجين H^+ عشر مرات حسب حسب قاعدة لوشاتليه .

تمرين 26/ اذا علمت ان النسبة المئوية للتفكك 0.1 M حامض الهيدروسيانيك HCN تساوي 0.01 % ، كم هو ثابت تاين هذا الحامض ؟ (2013 د/ 2 - مؤجلين) (2014 /ت) (2019 – ت)

ج/

1) نجد تركيز ايون الهيدروجين $[H^+]$ من النسبة المئوية للتأين % :

$$\% \text{ التأين} = \frac{\text{تركيز ايون } H^+ \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100$$

$$\% \, 0.01 = \frac{[H^+]}{0.1} \times 100 \quad \Longrightarrow \quad [H^+] = 1 \times 10^{-5}\ \text{M} = x$$

2) نجد K_a من $[H^+]$ و مولارية الحامض :

$$HCN_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

التراكيز عند الاتزان	0.1	1×10^{-5}	1×10^{-5}

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{(1\times 10^{-5})^2}{0.1} = 1 \times 10^{-9}$$

س تزداد درجة تفكك الالكتروليت الضعيف عند التخفيف ، علل ذلك ؟ (2013 د/ 3) (2016 / ت- علل)

ج/ وذلك لان عملية التخفيف تؤدي الى ازاحة موقع الاتزان من موقعه الاصلي الى موقع جديد لازالة التأثير الخارجي (عملية التخفيف) حسب قاعدة لوشاتليه اي ان عملية التخفيف تؤدي الى نقصان في كمية الجزء غير المتفكك من الحامض وتزيد من كمية الجزء المتفكك منه (اي H^+) في وحدة الحجم من المحلول ليرجع الى حالة الاتزان مرة اخرى .

القواعد الضعيفة:

مثال 5/ احسب تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ودرجة التأين والنسبة المئوية للتاين للمحلول المائي للامونيا الذي تركيزه يساوي 0.2 M ، علماً ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

ج/

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.2 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.2 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \Longrightarrow \quad 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.2}$$

$$x^2 = 3.6 \times 10^{-6} \quad \sqrt{} \quad \Longrightarrow \quad x = 1.9 \times 10^{-3}\ \text{M} = [OH^-]$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيز ايون } OH^- \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للقاعدة}} = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} = 0.0095$$

النسبة المئوية للتأين = درجة التاين × 100

النسبة المئوية للتأين = 0.0095 × 100 = 0.95 %

حامض برونشتد: وهو المادة التي لها القابلية على فقدان بروتون (H^+) وتكوين قاعدة قرينة .

قاعدة برونشتد: وهي المادة التي لها القابلية على اكتساب بروتون (H^+) وتكوين حامض قرين .

القاعدة القرينة: هي حامض برونشتد بعد فقدانه للبروتون ، مثال Cl^- ، CH_3COO^- .

الحامض القرين: هو قاعدة برونشتد بعد اكتسابها للبروتون ، مثال NH_4^+ ، H_3O^+ .

التأين الذاتي للماء:

التعريف: هو تفاعل كيميائي ينتقل فيه بروتون من جزئ ماء الى جزئ ماء اخر لتكوين ايونات الهيدرونيوم H_3O^+ وايونات الهيدروكسيد OH^- وبأعداد متساوية ويسمى ايضاً بالتفكك التلقائي للماء او البرتنة الذاتية للماء وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء . (ت – 2019)

لتنتج العلاقة الاتية: $[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

ملخص :

مثال	المحلول	الحالة العامة	عند $25C^o$
الماء والاملاح المتعادلة	متعادل	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ M
الحوامض والاملاح الحامضية	حامضي	$[H^+] > [OH^-]$	$[OH^-] < 1 \times 10^{-7}$ ، $[H^+] > 1 \times 10^{-7}$
القواعد والاملاح القاعدية	قاعدي	$[H^+] < [OH^-]$	$[OH^-] > 1 \times 10^{-7}$ ، $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$

مثال 6/ احسب تراكيز ايونات H^+ و OH^- في 0.05 M من محلول حامض النتريك (HNO_3) .

ج/ حامض النتريك حامض قوي فنجد تركيز H^+ بصورة مباشرة بعد كتابة المعادلة ثم نجد OH^- من علاقة K_w :

$$HNO_{3(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

	$HNO_{3(aq)}$	$H^+_{(aq)}$	$NO^-_{3(aq)}$
التركيز الابتدائي	0.05 M	0	0
التغير في التركيز	−0.05 M	+0.05 M	+0.05 M
التركيز النهائي	0	0.05 M	0.05 M

∴ تراكيز الايونات هي $[H^+] = 0.05$ M

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$0.05 \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 2 \times 10^{-13} \text{ M}$$

الاس الهيدروجيني PH:

هي طريقة ملائمة لقياس او للتعبير عن تركيز ايون الهيدروجين خصوصاً لتراكيز ايون الهيدروجين الصغيرة التي تكون قيمتها اصغر او تساوي 1 M بدلالة سالب لوغارتيم التركيز المولاري لايون الهيدروجين في المحلول ويرمز له PH .

القوانين:

$PH + POH = 14$ | $POH = -log[OH^-]$ | $PH = -log[H^+]$

تمرين 9/ احسب قيم $[H^+]$ و PH و $[OH^-]$ و POH للمحلول المائي لـ $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M . هل المحلول حامضي ام قاعدي ؟ ولماذا ؟ $(log3 = 0.48)$ (د2- 2016/ 0.05 M)

ج/

$$Ca(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

التركيز الابتدائي	0.015 M	0	0
التغير في التركيز	-0.015 M	$+0.015$ M	$+2(0.015)$ M
التركيز النهائي	0	0.015 M	0.03 M

1) $[OH^-]$
$$[OH^-] = 0.03 \text{ M}$$

2) $[H^+]$
$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] \times 0.03 = 1 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.03} = 3.3 \times 10^{-13} \text{ M}$$

3) POH
$$POH = -log[OH^-] = -log0.03 = -log(3 \times 10^{-2})$$
$$POH = -log3 - log10^{-2} = -0.48 + 2 = 1.52$$

4) PH
$$PH + POH = 14$$
$$PH + 1.52 = 14 \Rightarrow PH = 14 - 1.52 = 12.48$$

معكوس او مقلوب اللوغاريتم: اي ايجاد العدد اذا علم لوغارتيمهُ :

القانون:
$$PH = -log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-PH}$$
$$POH = -log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-POH}$$

سؤال 25/ كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم $(M = 56g/mol)$ اللازم اضافتها الى $200ml$ من الماء لتصبح قيمة PH المحلول الناتج تساوي 11 ؟ (د1- /2015 خاص)

ج/

1) نجد POH من PH :
$$PH + POH = 14 \Rightarrow POH = 14 - 11 = 3$$

2) نجد $[OH^-]$:
$$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-3} \text{ M}$$

3) KOH قاعدة قوية ولها تفكك تام :
$$KOH_{(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
$$[KOH] = [OH^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

4) نجد كتلة القاعدة :
$$m(g) = \text{M } (mol/l) \times M(g/mol) \times V(L)$$
$$m(g) = 10^{-3}mol/L \times 56g/mol \times 200ml \times \frac{1L}{1000ml} = 0.0112g$$

سؤال 4/ ما عدد غرامات CH_3COOH $(M = 60g/mol)$ الواجب اضافتها الى $250ml$ من الماء المقطر ليصبح PH المحلول بعد الاضافة 2.7 علماً بأن PK_a للحامض = 4.74 .
$(log2 = 0.3 \text{ ، } log1.8 = 0.26)$

ج/

1) نجد $[H^+]$ من PH :

$$[H^+] = 10^{-PH} = 10^{-2.7} = 10^{-2.7+3-3} = 10^{0.3} \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

2) نجد K_a من PK_a :

$$K_a = 10^{-K_a} = 10^{-4.74} = 10^{-4.74+5-5} = 10^{0.26} \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-5}$$

3) نجد مولارية الحامض M من K_a و $[H^+]$:

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

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2\times10^{-3})^2}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{4 \times 10^{-6}}{1.8 \times 10^{-5}} = 0.22 \text{ M}$$

4) نجد غرامات الحامض من المولارية M :

$$\text{M} = \frac{m(g)}{M(g/mol)} \times \frac{1}{V(L)}$$

$$m(g) = \text{M} \ (mol/l) \times M(g/mol) \times V(L)$$

$$m(g) = 0.22mol/L \times 60g/mol \times 250ml \times \frac{1L}{1000ml} = 3.3g$$

التمذوب

التمذوب: هو تفاعل المادة (المذاب) مع المذيب المستعمل لاذابتها .

التحلل المائي: هو تفاعل المادة (الملح) مع الماء عندما يكون الماء هو المذيب اي مع ايونات H^+ و OH^- كما في الامثلة الاتية:

1) تفاعل الايون السالب (القاعدة القرينة القوية) للحامض الضعيف مع الماء لتكوين الحامض الضعيف غير المتأين وزيادة من ايون OH^- فيكون المحلول قاعدياً ، مثال ايون الخلات :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

قاعدة قرينة قوية — المذيب — الحامض الضعيف — زيادة من الهيدروكسيد

2) تفاعل الايون الموجب (الحامض القرين القوي) للقاعدة الضعيفة مع الماء لتكوين القاعدة الضعيفة غير المتأينة وزيادة من ايون H^+ فيكون المحلول حامضياً ، مثال ايون الامونيوم :

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

حامض قرين قوي — المذيب — القاعدة الضعيفة — زيادة من ايون الهيدروجين

الملح: هو المادة الناتجة من تفاعل الحامض مع القاعدة لينتج ملح وماء اي تفاعل الايون السالب من الحامض مع الايون الموجب للقاعدة ، ولها ثلاثة انواع وكالتالي :

1) ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية: مثال ملح كلوريد الصوديوم $NaCl$.

س/ تكون المحاليل المائية لاملاح الحوامض القوية والقواعد القوية متعادلة ، علل ذلك؟
(2013/ د2) (2014/ د2) (2017د1 – خ ق)

ج/
بسبب ان الايونات الناتجة للحامض القوي والقاعدة القوية هي قرائن ضعيفة لاتتفاعل مع الماء فيبقى تركيز H^+ يساوي تركيز OH^- ويساوي 1×10^{-7} M لكل منهما و PH للمحلول يساوي 7 وكالاتي:

$$NaCl_{(S)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

حامض قرين ضعيف   قاعدة قرينة ضعيفة

(2017 /د3- المطلوب PH لنترات الصوديوم)

2) ملح مشتق من قاعدة قوية و حامض ضعيف : مثال ملح خلات الصوديوم CH_3COONa .

س/ عند اضافة املاح مشتقة من قواعد قوية وحوامض ضعيفة في الماء يكون المحلول ذا صفة قاعدية دائماً ، علل ذلك ؟
(2013 /د1) (2014 – ت) (2015 /د1) (2019 /د1)

ج/ وذلك لان ذوبان هذا النوع من الاملاح في الماء سوف ينتج قاعدة قرينة قوية (ناتجة من الحامض الضعيف) والتي تتفاعل مع الماء (تكتسب H^+ من الماء) فيقل تركيز H^+ ويزداد تركيز OH^- فيصبح المحلول قاعدياً .

3) ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة: مثال ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl .

س/ تكون المحاليل المائية لاملاح القواعد الضعيفة والحوامض القوية ذات صفات حامضية ،علل ذلك ؟
(2014 /د1) (2014/ د1 – خاص)

ج/ وذلك لان ذوبان هذا النوع من الاملاح في الماء سوف ينتج حامض قرين قوي (ناتج من القواعد الضعيفة) والذي يتفاعل مع الماء (تكتسب OH^- من الماء) فيقل تركيز OH^- ويزداد تركيز H^+ فيصبح المحلول حامضياً .

الايون المشترك

تعريفه: (2013 /د3) (2014/ د2 – خاص)

هي ظاهرة تقليل تفكك الالكتروليت الضعيف الناتجة عن وجود الكتروليت قوي يحوي احد ايونات الالكتروليت الضعيف في نفس المحلول ويسمى المحلول الناتج بالمحلول البفري . انواعه:

1) حامض ضعيف وملحه (مثال CH_3COOH و CH_3COONa)

2) قاعدة ضعيفة وملحها (مثال NH_3 و NH_4Cl)

القوانين:

1) الحامض الضعيف وملحه:

$$PH = PK_a + log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

2) القاعدة الضعيفة وملحها:

$$POH = PK_b + log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

مثال/14 احسب تركيز ايون H^+ و PH لمحلول مكون من مزيج من 0.1 M حامض الخليك و 0.2 M خلات الصوديوم . $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ $(log3 = 0.48)$ (2014/د 2 – خاص)

ج/ المحلول ايون مشترك مكون من حامض ضعيف وملحه :

1) كتابة المعادلات :

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$
$$CH_3COONa_{(S)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

2) نجد $[H^+]$:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9 \times 10^{-6}$$

3) نجد PH :

$$PH = -log[H^+] = -log9 \times 10^{-6} = -log9 - log10^{-6}$$
$$PH = -log3^2 - log10^{-6} = -2(0.48) + 6 = -0.96 + 6 = 5.04$$

ملاحظة

ويمكن ايجاد PH من العلاقة $PH = PK_a + log\frac{[salt]}{[acid]}$ عندما يعطي $log2$ و $log1.8$.

سؤال/12 احسب كتلة ملح خلات الصوديوم $(M = 82g/mol)$ اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول 0.125 M حامض الخليك ، للحصول على محلول بفر تكون قيمة PH له تساوي 4.74 .(ملاحظة: افترض ان اضافة الملح لا تؤدي الى تغير الحجم) ، علماً ان ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5} .
(0.12 M –2د/2017) (2د/ 2014)

ج/ المحلول ايون مشترك يتكون من حامض ضعيف وملحه:

1) نجد PK_a من K_a :

$$PK_a = -logK_a = -log1.8 \times 10^{-5} = -log1.8 - log10^{-5}$$
$$PK_a = -0.26 + 5 = 4.74$$

2) نجد المولارية للملح :

$$PH = PK_a + log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow 4.74 = 4.74 + log\frac{[salt]}{0.125}$$

$$log\frac{[salt]}{0.125} = 0 \Rightarrow \frac{[salt]}{0.125} = 10^0$$ (معكوس اللوغارتيم)

$$\frac{[salt]}{0.125} = 1 \Rightarrow [salt] = 0.125\ \text{M}$$

3) نجد كتلة الملح (m) من المولارية:

$$m(g) = \text{M}\ (mol/l) \times M(g/mol) \times V(L)$$
$$m(g) = 0.125mol/L \times 82g/mol \times 1L = 10.25g$$

تمرين 12/ ما هو التأثير الناتج من اضافة $26.75\ g$ $(0.5\ mol)$ من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز $0.1\ M$ على درجة تفكك القاعدة ؟ اذا علمت ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$. (1د/ 2013)

ج /

1) نحسب درجة تفكك القاعدة الضعيفة (الامونيا) قبل اضافة الملح:

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

	NH_{3}	NH^+_4	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.1 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.1 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1}$$

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-6} \quad \sqrt{} \quad \Rightarrow x = 1.3 \times 10^{-3}\ M = [OH^-]$$

درجة التأين $= \dfrac{\text{تركيز ايون } OH^- \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للقاعدة}} = \dfrac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.013$

2) نحسب درجة التفكك للامونيا بعد اضافة الملح (ايون مشترك):

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(S)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

$$[OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.5} = 3.6 \times 10^{-6}$$

درجة التأين $= \dfrac{\text{تركيز ايون } OH^- \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للقاعدة}} = \dfrac{3.6 \times 10^{-6}}{0.1} = 3.6 \times 10^{-5}$

عدد مرات الانخفاض في درجة التفكك $= \dfrac{\text{درجة التفكك 1}}{\text{درجة التفكك 2}} = \dfrac{0.013}{3.6 \times 10^{-5}} = 361$

اي قلت بمقدار 361 بسبب الايون المشترك

تمرين 13/ احسب قيمة الاس الهيدروجيني (PH) لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 M و NH_4Cl بتركيز 0.3 M ، وقارن النتيجة مع قيمة PH محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 M . علماً ان $(PK_b = 4.74)$ ، $log1.8 = 0.26$ ، $\sqrt{2.7} = 1.6$, $log1.6 = 0.2$ ، $log2 = 0.3$

(د 3 /2015 مع تغير التراكيز) (ت – 2013)

ج/

1) نجد PH لمحلول الامونيا فقط اي قبل اضافة الملح : وهو (PH_1)

$$K_b = 10^{-PK_b} = 10^{-4.74} = 10^{-4.74+5-5}$$

$$K_b = 10^{0.26} \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-5}$$

	$NH_{3(aq)}$ $+ H_2O_{(l)}$ $\rightleftharpoons$	$NH^+_{4(aq)}$ $+$	$OH^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.15 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.15 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.15}$$

$$x^2 = 2.7 \times 10^{-6} \quad \sqrt{} \quad \Rightarrow \quad x = 1.6 \times 10^{-3}\text{ M} = [OH^-]$$

$$POH = -log[OH^-] = -log1.6 \times 10^{-3}$$

$$POH = -log1.6 - log10^{-3} = -0.2 + 3 = 2.8$$

$$PH + POH = 14 \Rightarrow PH = 14 - 2.8 = 11.2 = PH_1$$

2) نجد PH لمحلول الامونيا مع كلوريد الامونيوم (ايون مشترك) : وهو (PH_2)

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(S)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$POH = PK_b + log\frac{[salt]}{[base]} \Rightarrow POH = 4.74 + log\frac{0.30}{0.15}$$

$$POH = 4.74 + log2 \Rightarrow POH = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

$$PH + POH = 14 \Rightarrow PH = 14 - 5.04 = 8.96 = PH_2$$

المناقشة:

نلاحظ ان قيمة PH لمزيج الامونيا وملحها (الايون المشترك) اقل من PH لمحلول الامونيا اي نقصان بالقاعدية بسبب وجود الايون المشترك الذي يرجح التفاعل العكسي فيقل تركيز ايون OH^- ويزداد تركيز H^+ وتقل قيمة PH .

سؤال 18/ احسب كتلة كلوريد الامونيوم $(M = 53.5g/mol)$ الواجب اضافتها الى $500ml$ من محلول 0.15 M امونيا لجعل قيمة PH المحلول تساوي 9.0 . علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} . $log1.8 = 0.26$ (2013 /د3) (2016 /د2 – الحجم ربع لترمن محلول 0.2M امونيا)

ج/ المحلول ايون مشترك مكون من قاعدة ضعيفة وملحها:

1) نجد POH من PH :

$$PH + POH = 14 \quad \Rightarrow \quad POH = 14 - 9 = 5$$

2) نجد PK_b :

$$PK_b = -logK_b = -log1.8 \times 10^{-5}$$

$$PK_b = -log1.8 - log10^{-5} = -0.26 + 5 = 4.74$$

3) نجد تركيز الملح من قانون الايون المشترك:

$$POH = PK_b + log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$5 = 4.74 + log\frac{[salt]}{0.15}$$

$$log\frac{[salt]}{0.15} = 0.26$$

$$log\frac{[salt]}{0.15} = log1.8$$

$$\frac{[salt]}{0.15} = 1.8 \quad \Rightarrow \quad [salt] = 0.27 \text{ M}$$

او الحل بطريقة معكوس اللوغارتيم:

$$log\frac{[salt]}{0.15} = 0.26$$

$$\frac{[salt]}{0.15} = 10^{0.26} = 1.8$$

4) نجد كتلة الملح من المولارية:

$$m(g) = \text{M} \ (mol/l) \times M(g/mol) \times V(L)$$

$$m(g) = 0.27mol/L \times 53.5g/mol \times 500ml \times \frac{1L}{1000ml} = 7.22g$$

تمرين 14/ ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 M اذا علمت ان قيمة PH المحلول كانت تساوي 4.31 . $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ $(log3.7 = 0.57)$ (2014/د1)

س تزداد درجة تفكك حامض النتروز HNO_2 عند اضافة الماء اليه وتقل عند اضافة نتريت الصوديوم $NaNO_2$ ؟ (2015 – ت)

ج/ عند اضافة الماء تقل جزيئات المذاب من الايونات في المحلول ولتعويض النقص يتفكك الحامض اي بالاتجاه الامامي حسب قاعدة لوشاتليه ، اما عند اضافة ملحه فيتكون ايون مشترك اي زيادة في ايون النتريت NO_2^- لذلك فان التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من ايون النتريت اي بالاتجاه الخلفي فيتكون الحامض فتقل درجة التفكك للحامض حسب قاعدة لوشاتليه ايضاً .

المحاليل المنظمة (محاليل بفر)

محلول البفر:
محلول مائي مكون من مزيج لحامض ضعيف مع احد املاحه (القاعدة القرينة للحامض الضعيف) او قاعدة ضعيفة مع احد املاحها (الحامض القرين للقاعدة الضعيفة) ويكون لهذا المزيج القابلية على مقاومة التغير في الاس الهيدروجيني PH عند اضافة كمية صغيرة من حامض قوي او قاعدة قوية اليه .
(2013 – ت) (2013 /د1) (2013 /د1– خ ق) (2019 /د2)

انواع المحاليل المنظمة:

1) محلول حامض ضعيف وملحه:
مثال حامض الخليك وخلات الصوديوم

أ- اضافة حامض قوي (HCl) :

القانون: $PH = PK_a + log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]}$

ب- اضافة قاعدة قوية $(NaOH)$:

القانون: $PH = PK_a + log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]}$

2) محلول قاعدة ضعيفة وملحها:
مثال الامونيا وملح كلوريد الامونيوم

أ- اضافة حامض قوي (HCl) :

القانون: $POH = PK_b + log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$

ب- اضافة قاعدة قوية $(NaOH)$:

القانون: $POH = PK_b + log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]}$

مثال 16/ احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة PH بعد اضافة $1ml$ من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه 10 M الى لتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز 0.1 M وخلات الصوديوم بتركيز 0.1 M $(PK_a = 4.74)$ $(log\frac{9}{11} = -0.087)$

المحلول مزيج بفري (ايون مشترك) مكون من حامض الخليك وملح خلات الصوديوم :

1) نجد تركيز حامض HCl من قانون التخفيف:

(بعد الاضافة HCl) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ (قبل الاضافة HCl)

$10\ M \times 1ml \times \frac{1L}{1000ml} = M_2 \times 1L$

$M_2 = 0.01 mol/L$

2) نكتب معادلات التفكك الثلاث:

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

$$CH_3COONa_{(S)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

	$HCl_{(aq)}$	$\longrightarrow$ $H^+_{(aq)}$	+ $Cl^-_{(aq)}$
تراكيز ابتدائية	0.01	0	0
تراكيز نهائية	0	0.01	0.01

3) نطبق علاقة البفر عند اضافة حامض قوي الى محلول مزيج الحامض الضعيف وملحه:

$$PH = PK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]}$$

$$PH = 4.74 + \log\frac{0.10-0.01}{0.10+0.01}$$

$$PH = 4.74 + \log\frac{0.09}{0.11}$$

$$PH = 4.74 + \log\frac{9}{11}$$

$$PH = 4.74 + (-0.087) = 4.653$$

تمرين 15/ احسب قيمة الاس الهيدروجيني (PH) أ) للتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M ب) لنفس محلول بفر لكن بعد اضافة $1ml$ من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M ، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة PH وناقش النتيجة. علماً ان $PK_b = 4.74$ ، $\log 2 = 0.3$ ، $\log 3 = 0.5$. (د1/2016) (اضافة $2ml$ $NaOH$ و 5 M)(د1/2018)

ج/

أ) نجد PH لمحلول الامونيا وملحها (ايون مشترك) فقط قبل اضافة الحامض القوي وهو PH_1 :

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(S)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$POH = PK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$POH = 4.74 + \log\frac{0.1}{0.1}$$

$$POH = 4.74 + \log 1 = 4.74$$

$$PH + POH = 14 \quad \Longrightarrow \quad PH = 14 - 4.74 = 9.26 = PH_1$$

ب) نجد PH للمحلول بعد اضافة الحامض القوي وهو PH_2:

(H_2SO_4 قبل الاضافة) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ (H_2SO_4 بعد الاضافة)

$$10\text{ M} \times 1ml \times \frac{1L}{1000ml} = M_2 \times 1L$$

$$M_2 = 0.01 mol/L$$

$$H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

تراكيز ابتدائية	0.01	0	0
تراكيز نهائية	0	$2(0.01)$	0.01
		0.02	

$$POH = PK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$$

$$POH = 4.74 + \log\frac{0.10+0.02}{0.10-0.02}$$

$$POH = 4.74 + log\frac{0.12}{0.08}$$

$$POH = 4.74 + log\frac{3}{2}$$

$$POH = 4.74 + log3 - log2$$

$$POH = 4.74 + 0.5 - 0.3 = 4.94$$

$PH + POH = 14 \quad \Rightarrow \quad PH = 14 - 4.94 = 9.06 = PH_2$

امـــا ΔPH : $\Delta PH = PH_2 - PH_1 = 9.06 - 9.26 = -0.2$

(سؤال واجب) ما قيمة الاس الهيدروجيني PH لمزيج بفري مكون من حامض الخليك بتركيز 0.15 M وخلات الصوديوم بتركيز 0.25 M ؟ ثم احسب قيمة PH المحلول الناتج بعد اضافة $2g$ من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ $(M = 40g/mol)$ الى لتر من محلول بفر ، علماً ان $= 1.8 \times 10^{-5}$ $K_{a(CH_3COOH)}$ ، $log5 = 0.7$ ، $log3 = 0.477$ ، $log1.8 = 0.26$ (2020 د1)

ج/ $PH_1 = 4.963$ ، $PH_2 = 5.217$

ملاحظات حول الالكتروليت القوي المضاف الى محلول البفر حيث له اربع حالات:

1) يعطي التركيز المولاري والحجم قبل الاضافة: نجد المولارية له بعد الاضافة من قانون التخفيف .
2) يعطي له الكتلة والكتلة المولية: نجد المولارية له بعد الاضافة من $M = \frac{m(g)}{M(\frac{g}{mol})} \times \frac{1}{V(L)}$.
3) يعطي له عدد المولات : نجد المولارية له من $M = \frac{n(mol)}{v(L)}$.
4) يعطي التركيز المولاري للقوي بعد الاضافة : فهنا تستخدم بشكل مباشر .

الذوبانية وثابت الاذابة:

انواع الذوبانية:

1) الذوبانية المولارية $S(mol/l)$:
وهي عدد مولات المادة التي يمكن ان تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع عند الاتزان وهي تمثل التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك الملح الشحيح الذوبان .

2) الذوبانية الغرامية (g/l):
وهي عدد غرامات الملح الشحيح الذوبان والتي يمكن تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع .

العلاقة بين نوعي الذوبانية هي :

$$S(mol/L)\text{الذوبانية المولارية} = \frac{\text{الذوبانية الغرامية } (g/L)}{M(g/mol)}$$

العلاقة بين K_{SP} والذوبانية المولارية S :

$K_{SP} = 4S^3$ $\qquad$ $K_{SP} = S^2$

مثال 17/ ما هي الذوبانية المولارية لملح كبريتات الرصاص $PbSO_4$ ؟ اذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح $K_{SP} = 1.6 \times 10^{-8}$ $(\sqrt{1.6} = 1.26)$.

(2017 /د3- بعد اضافة $2ml$ من 5 M من H_2SO_4) (2016/د1 وكذلك جد الذوبانية بعد اضافة $2ml$ من 10 M من ملح Na_2SO_4) (2018 /ت) (2017/ د 1 – خ ق ، جد الذوبانية في المحلول المشبع 1.2×10^{-4} ، و بعد اضافة $1ml$ من 10 M من H_2SO_4)

ج/

$$PbSO_{4(S)} \rightleftharpoons Pb^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}$$
$$S \qquad S$$
$$K_{SP} = [Pb^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow K_{SP} = S^2$$
$$1.6 \times 10^{-8} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4} mol/L$$

حاصل الاذابة Q_{SP} : اذا اعطى في السؤال تراكيز مولارية لايونات الملح الشحيح ، والمطلوب هل يحصل ترسيب (خلفي) ام ذوبان (امامي) فنجد في هذه الحالة حاصل الاذابة Q_{SP} (وهو يساوي حاصل ضرب التراكيز المولارية للايونات مرفوعة الى اس يمثل عدد المولات في المعادلة) ثم يقارن مع K_{SP} ، وكالاتي:

1) اذا كان $K_{SP} > Q_{SP}$ ، يحصل ذوبان وليس ترسيب اي بالاتجاه الامامي والمحلول غير مشبع
2) اذا كان $K_{SP} < Q_{SP}$ ، يحصل ترسيب وليس ذوبان اي بالاتجاه الخلفي والمحلول فوق المشبع
3) اذا كان $K_{SP} = Q_{SP}$ ، المحلول مشبع وهو اتزان بين الذوبان والترسيب

سؤال 29/ ان تركيز ايون الكالسيوم $(M = 40g/mol)$ في بلازما الدم يساوي $0.1g/L$ فاذا كان تركيز ايون الاوكزالات فيه يساوي 1×10^{-7} M ، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 $(PK_{sp} = 8.64)$ $(log2 = 0.36)$ (2013/د1) (2015/د1 - خاص)

ج/

1) نجد التركيز المولاري(الذوبانية المولارية) لايون Ca^{+2} من الذوبانية الغرامية (g/L):

(او من $M = \frac{m}{M} \times \frac{1}{V}$ لان $v = 1L$)

$$\text{الذوبانية المولارية } (mol/L) = \frac{\text{الذوبانية الغرامية } (g/L)}{M(g/mol)}$$

$$\text{الذوبانية المولارية } (mol/L) = \frac{0.1\ (g/L)}{40\ (g/mol)} = 2.5 \times 10^{-3}\ mol/L$$

2) نجد K_{SP} من PK_{sp} :

$$K_{SP} = 10^{-PK_{sp}} = 10^{-8.64} = 10^{-8.64+9-9}$$
$$K_{SP} = 10^{0.36} \times 10^{-9} = 2.3 \times 10^{-9}$$

3) نجد Q_{SP} (حاصل الاذابة):

$$CaC_2O_{4(S)} \rightleftharpoons Ca^{+2}_{(aq)} + C_2O^{-2}_{4(aq)}$$
$$2.5 \times 10^{-3}\ \text{M} \qquad 1 \times 10^{-7}\ \text{M}$$
$$Q_{SP} = [Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}] = (2.5 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-7}) = 2.5 \times 10^{-10}$$

وبما ان $K_{SP} > Q_{SP}$ لذا فالتفاعل امامي نحو الذوبان اي لا يحصل ترسيب .

تمرين 21/ محلول من نترات الفضة $AgNO_3$ تركيزه 0.01 M وحجمه $20ml$ اضيف الى $80ml$ من محلول 0.05 M كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) بين هل تترسب كرومات الفضة ؟ علماً ان $K_{SP}(Ag_2CrO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$. (1د/2018) (2018 /د 2 -خ ق)

ج/

1) نجد التراكيز المولارية لكلا المحلولين بعد المزج (M_2) من قانون التخفيف بعد ايجاد الحجم الكلي V_T :

$$V_T = 20ml + 80ml = 100ml$$

- مولارية $AgNO_3$:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$0.01 \times 20ml = M_2 \times 100ml$$
$$M_2 = 0.002 mol/L = [Ag^+] \quad \text{(لانه قوي)}$$

- مولارية (K_2CrO_4) :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$0.05 \times 80ml = M_2 \times 100ml$$
$$M_2 = 0.04 mol/L = [CrO_4^{2-}] \quad \text{(لانه قوي)}$$

2) نكتب المعادلة ثم نجد حاصل الذوبان Q_{SP} :

$$Ag_2CrO_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{-2}_{4(aq)}$$
$$\quad 0.002\ M \qquad 0.04\ M$$
$$Q_{SP} = [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}] = (0.002)^2 \times 0.04 = 1.6 \times 10^{-7}$$

3) نقارن Q_{SP} مع K_{SP} : بما ان $K_{SP} < Q_{SP}$

$1.1 \times 10^{-10} < 1.6 \times 10^{-7}$ اذن يحصل ترسيب (خلفي)

العوامل المؤثرة على الذوبانية:

1) تأثير درجة الحرارة: (1د/2014) (1د/2016- ما تأثير ؟)

ان عملية ذوبان اي مادة تصاحبها امتصاص طاقة وذلك للتغلب على قوى الترابط بين مكونات المادة المذابة ، وبصورة عامة تزداد ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة الى اخرى .

2) تأثير الايون المشترك: (2د/2015 - الاهمية) (2018 /د 1 -خ ق- وضح تأثير)

ان وجود الايون المشترك في محلول الملح الشحيح الذوبان يرجح التفاعل العكسي (نحو الترسيب) اي يقلل الذوبانية (حسب قاعدة لوشاتليه) ويستفاد منها في التحكم بعملية ذوبان الرواسب للاملاح الشحيحة .

سؤال 19/ احسب الذوبانية المولارية (mol/L) والذوبانية بدلالة (g/L) لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 $(M = 314g/mol)$ و $(PK_{SP} = 4.92)$ في (أ) الماء النقي ، (ب) محلول 0.15 M كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 . $log1.2 = 0.08$ ، $\sqrt[3]{3} = 1.4$ ، $\sqrt{20} = 4.4$.

ج/ (2014 – ت/ المولارية فقط)

(أ) الذوبانية في الماء النقي (S):

$$K_{SP} = 10^{-PK_{sp}} = 10^{-4.92} = 10^{-4.92+5-5}$$
$$K_{SP} = 10^{0.08} \times 10^{-5} = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$Ag_2SO_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}$$
$$\quad 2S \qquad S$$

$$K_{SP} = [Ag^+]^2][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = (2S)^2(S)$$

$$4S^3 = 1.2 \times 10^{-5} \Rightarrow S^3 = 3 \times 10^{-6}$$

$$S = \sqrt[3]{3 \times 10^{-6}} = 1.4 \times 10^{-2}\, mol/L$$

$$y(mol/L) \text{ الذوبانية المولارية } = \frac{\text{الذوبانية الغرامية } (g/L)}{M(g/mol)}$$

$$1.4 \times 10^{-2} mol/L = \frac{\text{الذوبانية الغرامية } (g/L)}{314\ (g/mol)}$$

$$(g/L) \text{ الغراميةالذوبانية } = 1.4 \times 10^{-2} mol/L \times 314\ (g/mol) = 4.396 g/L$$

(ب) نجد الذوبانية في محلول الايون المشترك (y) :

$$Ag_2SO_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}$$
$$\quad 2y \qquad y$$

	$K_2SO_{4(aq)}$	$\longrightarrow$	$2K^+_{(aq)}$	+	$SO^{2-}_{4(aq)}$
تراكيز ابتدائية	0.15	$\longrightarrow$	0		0
تراكيز نهائية	0		0.3		0.15

$$K_{SP} = [Ag^+]^2][SO_4^{-2}]$$

تهمل

$$1.2 \times 10^{-5} = (2y)^2(y + 0.15) \Rightarrow 4y^2 = \frac{1.2 \times 10^{-5}}{0.15}$$

$$y^2 = 20 \times 10^{-6} \Rightarrow y = 4.4 \times 10^{-3} mol/L$$

$$y(mol/L) \text{ الذوبانية المولارية } = \frac{\text{الذوبانية الغرامية } (g/L)}{M(g/mol)}$$

$$4.4 \times 10^{-3} mol/L = \frac{\text{الذوبانية الغرامية } (g/L)}{314\ (g/mol)}$$

$$(g/L) \text{ الذوبانية الغرامية } = 4.4 \times 10^{-3} mol/L \times 314\ (g/mol) = 1.38 g/L$$

(سؤال واجب) قيمة ثابت حاصل الاذابة لملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{SP} = 6.5 \times 10^{-9}$ (أ) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي (ب) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF تركيزه $0.1 mol/L$ ثم قارن بين النتيجتين . $\sqrt[3]{1.63} = 1.18$
(2014 /د 2 -خاص) (2017/2د) (2016 /د1- خ ق)

تمرين 15/ ما ذوبانية $BaSO_4$ في محلول مشبع منه علماً بأن $K_{SP} = 1.6 \times 10^{-10}$ ، وما ذوبانيته بعد اضافة $1ml$ من H_2SO_4 تركيزه 10 M الى لتر من المحلول المشبع منه.
$\sqrt{1.6} = 1.26$ (ت/ 2017) (د1/2017) (د 2/ 2018)

1) نجد الذوبانية المولارية للملح (S) في الماء النقي:

$$BaSO_{4(S)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}$$
$$S \qquad S$$

$$K_{SP} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \quad \Longrightarrow \quad K_{SP} = S^2$$
$$1.6 \times 10^{-10} = S^2 \quad \Longrightarrow \quad S = \sqrt{1.6 \times 10^{-10}} = 1.26 \times 10^{-5} mol/L$$

2) نجد ذوبانية الملح المولارية (y) بعد اضافة حامض H_2SO_4 وتكوين الايون المشترك وكالاتي :
نجد مولارية الحامض بعد الاضافة (M_2) من قانون التخفيف:

(H_2SO_4 قبل الاضافة) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ (H_2SO_4 بعد الاضافة)

$$10\ M \quad M_2 \times 1L \times 1ml \times \frac{1L}{1000ml} = \quad \Longrightarrow \quad M_2 = 0.01 mol/L$$

$$BaSO_{4(S)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}$$
$$y \qquad y$$

$$H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2H^{+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

	H_2SO_4	$2H^+$	SO_4^{2-}
تراكيز ابتدائية	0.01	0	0
تراكيز نهائية	0	0.02	0.01

$$K_{SP} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}]$$

تهمل

$$1.6 \times 10^{-10} = (y)\ (y + 0.01)$$
$$y = 1.6 \times 10^{-8}$$

(سؤال واجب) ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي 0.1 M ؟ اذا علمت ان $K_{SP}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$.
$\sqrt{1.2} = 1.1$ (د1/2017– موصل/K_{SP} غير معلوم ولكن S معلومة) (د2/2017– / y معلومة ، والمطلوب S)

3) تأثير الاس الهيدروجيني:

س ما تأثير الاس الهيدروجيني على الذوبانية ؟ (د1 /2018)

ج/ عند اضافة حامض (زيادة في تركيز H^+) الى محلول الملح الشحيح فأن ذلك يؤدي الى اتحاد ايونات H^+ مع ايونات OH^- الناتجة من الملح فيتكون الماء وتزداد قابلية الذوبان (قاعدة لوشاتلية) والتفاعل امامي، وعند اضافة قاعدة (زيادة في تركيز OH^-) فيترجح التفاعل الخلفي وتقل قابلية الذوبان .

تمرين 24/ احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند: (أ) $PH = 6$ و (ب) $PH = 9$ اذا علمت ان $(K_{SP}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17})$ ، ثم ناقش النتائج .

ج/ (2013 د 1 - خ ق) (2013 د 2) (2017 د1- خ ق- $PH = 8$)

أ) $:PH = 6$

$$PH + POH = 14$$

$$POH = 14 - 6 = 8$$

$$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-8}\, mol/L$$

$$Zn(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Zn^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(ag)}$$

$$S \qquad 10^{-8}$$

$$K_{SP} = [Zn^{+2}][OH^-]^2$$

$$1.2 \times 10^{-17} = S\,(10^{-8})^2$$

$$S = 0.12 \text{ M}$$

ب) $:PH = 9$

$$PH + POH = 14$$

$$POH = 14 - 9 = 5$$

$$[OH^-] = 10^{-POH} = 10^{-5}\, mol/L$$

$$Zn(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Zn^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(ag)}$$

$$S \qquad 10^{-5}$$

$$K_{SP} = [Zn^{+2}][OH^-]^2$$

$$1.2 \times 10^{-17} = S\,(10^{-5})^2$$

$$S = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

المناقشة:

نلاحظ ان الذوبانية في الوسط الحامضي $PH = 6$ هي اكبر من الذوبانية في الوسط القاعدي $PH = 9$ بسبب وجود الايون المشترك OH^- الذي يرجح التفاعل العكسي نحو الترسيب فيقلل الذوبانية مقارنة بالوسط الحامضي .

الفصل الرابع / الكيمياء الكهربائية

عدد التأكسد:
وهو عدد موجب او سالب او صفر يمثل عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة ويكتب فوق رمز العنصر .

التأكسد: وهو تغير كيميائي يصحبه فقدان في الالكترونات من ذرة او مجموعة من الذرات ويؤدي الى زيادة في اعداد التاكسد .

مثال: $Na^{o} \longrightarrow Na^{+} + e^{-}$

الاختزال: وهو عبارة عن تغير كيميائي يصحبه اكتساب ذرة او مجموعة من الذرات للالكترونات ويؤدي الى نقصان في عدد التأكسد .

مثال: $Cl^{o}_{2(g)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}$

العامل المختزل:
هو المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالاً لمادة اخرى ، اي تفقد الالكترونات ويزداد عدد تأكسدها .

العامل المؤكسد:
هو المادة التي تُختزل وتسبب تأكسداً لمادة اخرى ، اي تكتسب الالكترونات ويقل عدد تأكسدها .

تمرين 3/ حدد العامل المختزل والعامل المؤكسد للتفاعل التالي :

$$Mg_{(S)} + Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Fe_{(S)}$$

ج/
$Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^{-}$ (Mg: عانى تأكسداً ، لذا فهو عامل مختزل)
$Fe^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$ (Fe^{+2}: عانى اختزالاً ، لذا فهو عامل مؤكسد)

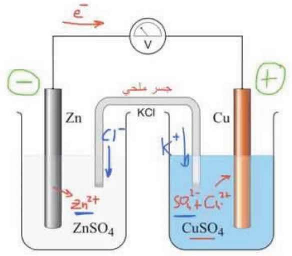
الخلايا الكهروكيميائية

مكوناتها:
1) **الانود:**
وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للالكترونات وهو القطب الموجب .
2) **الكاثود:** وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي يكتسب الالكترونات وهو القطب السالب .

انواعها:
1) الخلايا الكلفانية او الفولتائية 2) الخلايا الالكتروليتية .

1) الخلايا الكلفانية او الفولتائية:
تعريفها: وهي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً (اي ΔG سالبة) لتوليد تيار كهربائي مثال خلية دانيال . (ت – 2014)

خلية دانيال:
وهي خلية فولتائية تعمل على تحويل التفاعل الكيميائي الى تيار كهربائي وتعمل الخلية بصورة تلقائية (ΔG سالبة) وتتكون من قطب الخارصين انوداً وقطب النحاس كاثوداً .



قطب العنصر: وهو ذلك العنصر المغمور في محلول ايوناتهاو في حـ

المعادلات:

تفاعل نصف الخلية / قطب Zn (الانود)(تأكسد) $\quad Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

تفاعل نصف الخلية / قطب Cu (الكاثود)(اختزال) $\quad Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu$

$$Zn_{(S)} + Cu^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(S)}$$

الجسر الملحي: (2د/ 2013) (3د/ 2017) (د/ 2017 -1 خ ق) (2019 – ت)

وهو عبارة عن انبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً اثناء العملية يُثبت بداخل الانبوب بمادة الاكار (وهي مادة صمغية) ومن المحاليل الالكتروليتية المستعملة لملئ الجسر الملحي هي KCl ، KNO_3 ، K_2SO_4 .

اهميته: (3د/ 2018)

1) ايصال الدائرة الكهربائية 2) نقل الايونات الايونات السالبة الى الانود والايونات الموجبة الى الكاثود .

جهد الخلية الكلفانية E_{Ceel}:

هو اكبر قيمة لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخلية الكلفانية وهو مقياس للقوة الدافعة الكهربائية الحاصلة في الخلية ويقاس بالفولت (V) .

جهد القطب: هو فرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلول ايوناته . (2013 د/ 1 خ ق)

س ماهي الظروف القياسية ؟

ج/ 1) درجة الحرارة هي $25C^o$.

2) ضغط $1\ atm$ (في القطب الغازي) .

3) التراكيز المولارية للايونات لمحاليل القطبين 1 M .

قطب الهيدروجين القياسي (SHE): (2016 د/ 2 - خ ق- اهميته)

وهو قطب مرجع ذو جهد قياسي معلوم يستخدم لقياس جهود اقطاب العناصر الاخرى ويتكون من انبوبة زجاجية يضخ فيها غاز الهيدروجين بضغط $1\ atm$ وفي حالة تماس مع محلول يحتوي على ايونات (H^+) مثل محلول حامض HCl ويكون تركيزه 1 M وعند درجة حرارة $25C^o$.

س اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع ،علل ؟
(1د/2015) (2د/2016) (2017/ د 1/خ ق) (2017 د/ 2 -خ ق) (2018/د 1)

ج/ لانه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب انود او كاثود .

س استخدام عنصر البلاتين Pt في صناعة الاقطاب الغازية علل ذلك ؟
(3د/2014) (ت/2016) (2د/2017) (2 د/ 2018) (2016 د/1- خ ق) (1د2017 – د 2 موصل)

ج/ لانه مادة خاملة لاتعاني تأكسداً ولا اختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها .

س ما هي اهمية البلاتين Pt في صناعة قطب الهيدروجين ؟ (2د/ 2015) (2د/ 2019)

ج/ 1) سلك Pt : توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الكهربائية .

2) قطعة البلاتين الخشنة المغطاة بالبلاتين الاسود: توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه .

حساب جهد الخلية القياسي E^o_{cell} :

1) يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي والكاثود الاعلى جهد .
2) يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة على الانود يساوي عدد الالكترونات المكتسبة على الكاثود .
3) عند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين ، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لاتتغير، علل ؟
ج/ وذلك لان الجهد من الخواص المركزة والتي لا تعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل انما يعتمد على التركيز المولاري للايونات . (2014 /د2- خاص)
4) لحساب قيمة جهد الخلية القياسي E^o_{cell} نكتب تفاعلات نصفي الخلية ثم العلاقة:

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

5) اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة ($E^o_{cell} = +$) فالتفاعل تلقائي ، اذا كانت سالبة غير تلقائي

سؤال 20/ لماذا يجب ان يكون جهد الخلية الكلفانية موجباً علل ذلك ؟ (2017 /د 1 - خ ق)

ج// وذلك لان الخلايا الكلفانية تكون تفاعلات اقطابها تلقائية اي $\Delta G^o = -$ عندما يكون $E^o_{cell} = +$

تمرين 5/ احسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1 M من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في محلول 1 M من نترات الكروم . اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية : $E^o_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40\ V$ و $E^o_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$

ج/ نختار قطب الكروم انوداً لان جهد اختزاله الاقل قيمة وقطب الكادميوم كاثوداً لان جهد اختزاله الاكثر قيمة :

$$2Cr_{(S)} \longrightarrow 2Cr^{+3}_{(aq)} + 6e^- \qquad E^o_{anode} = 0.74\ V$$

$$3Cd^{+2}_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow 3Cd_{(S)} \qquad E^o_{cathode} = -0.40\ V$$

$$2Cr_{(S)} + 3Cd^{+2}_{(aq)} \longrightarrow 2Cr^{+3}_{(aq)} + 3Cd_{(S)}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode} = 0.74 + (-0.40) = +0.34\ V$$

سؤال 16/ هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$ ، $E^o_{Na^+/Na} = -2.70\ V$ (2014 – ت) (2019 /د2)

ج/ يمكن الحفظ عندما لا يحصل تفاعل بين الاناء (النحاس) والمحلول (ايون Na^+) اي عندما يكون الجهد له قيمة سالبة غير تلقائي :

$$Cu_{(S)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = -0.34\ V$$

$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na \qquad E^o_{cathode} = -2.70\ V$$

$$Cu_{(S)} + 2Na^+ \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Na$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode} = -0.34 + (-2.70) = -3.04V$$

∴ يمكن الحفظ لان الجهد له قيمة سالبة اي التفاعل غير تلقائي .

ملاحظة : الاناء دائماً هو الانود والمحلول هو الكاثود .

(سؤال واجب) (1د/2017 - موصل)

هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في اناء من النيكل ام لايمكن ذلك ؟ بين ذلك مع ذكر السبب ؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$ و $E^o_{Ni^{2+}/Ni} = -0.24\ V$.

س هل يستطيع الذهب ان يحرر الهيدروجين عند تفاعل الذهب مع الحوامض المخففة ؟ ولماذا ؟ علماً بأن جهد الاختزال القياسي للذهب $E^o_{Au^{+3}/Au} = 1.50V$. (3 د/ 2020)

ج/

$$2Au_{(S)} \longrightarrow 2Au^{+3}_{(aq)} + 6e^- \qquad E^o_{anode} = -1.50\ V$$

$$6H^+_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow 3H_{2(g)} \qquad E^o_{cathode} = 0.0V$$

$$2Au_{(S)} + 6H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Au^{+3}_{(aq)} + 3H_{2(g)}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{Cathode} = -1.50 + 0.0 = -1.50\ V$$

∴ الذهب لا يحرر غاز الهيدروجين لان التفاعل غير تلقائي (قيمة الجهد سالبة) .

انواع الاقطاب:

1) القطب الفلزي 2) القطب الغازي 3) اقطاب التأكسد والاختزال (القطب الايوني) .

التعبير عن الخلية: تفاعل الانود || تفاعل الكاثود

تمرين 8/ هل بأمكان محلول HCl اذابة فلز الفضة الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضة Ag^+ بتركيز (1 M) للخلية التالية ، علماً بأن جهد الاختزال القياسي للفضة $E^o_{Ag^+/Ag} = 0.80V$

(يقصد بذوبان الفلز في المحلول هي حدوث التفاعل بشكل تلقائي) .

$Ag \mid Ag^+\ (1\ M) \parallel H^+\ (1\ M) \mid H_2(1\ atm) \mid Pt$ (2014 /د 2- خاص)

ج/ نكتب تفاعلي الانود والكاثود (الانصاف) من التعبير ثم نجد E^o_{cell} فاذا كانت موجبة فالتفاعل تلقائي ويحصل ذوبان ، واذا كانت سالبة فالتفاعل غير تلقائي ولا يحصل ذوبان .

$$2Ag_{(S)} \longrightarrow 2Ag^+_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = -0.80V$$

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \qquad E^o_{cathode} = 0.0V$$

$$2Ag_{(S)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Ag^+_{(aq)} + H_{2(g)}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode} = -0.80 + 0.0 = -0.80\ V$$

وبما قيمة جهد الخلية سالبة لذا فالتفاعل غير تلقائي ولا يحصل ذوبان ، اي الحامض لا يذيب فلز الفضة .

الخلايا الالكتروليتية:

وهي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي وفيها تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية وتكون تفاعلاتها غير تلقائي $(\Delta G = +)$.

انواعها: 1) خلايا التحليل الكهربائي 2) خلايا الطلاء الكهربائي .

استخداماتها: في الصناعة وتنقية الفلزات وفي الطلاء الكهربائي .

سؤال 9/ مالفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي ؟

ج/ (2013/ د2) (2015 /د1 – خاص) (2016/د1)

No	الخلية الكلفانية	خلية التحليل الكهربائي
1	تستخدم التفاعل الكيميائي للحصول طاقة كهربائية	تستخدم الطاقة الكهربائية لحدوث التفاعل الكيميائي
2	تكون تلقائية التفاعل اي ΔG سالبة $(-)$	تكون غير تلقائية التفاعل اي ΔG موجبة $(+)$
3	تكون منتجة للتيار الكهربائي	تكون مستهلكة للتيار الكهربائي
4	تنتقل الالكترونات المتحررة عبر السلك الخارجي بينما تنتقل الايونات عبر الجسر الملحي	تنتقل الالكترونات من مصدر الجهد الخارجي (البطارية) بواسطة الايونات الموجودة في المحلول الالكتروليتي او المواد المنصهرة
5	يكون الانود على اليسار والكاثود على اليمين	يكون الانود على اليمين والكاثود على اليسار
6	مثال خلية دانيال	مثال: خلايا الطلاء الكهربائي وخلية تحليل $(NaCl)$ و H_2O

1) خلايا التحليل الكهربائي:

وهي الخلايا التي فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل الخلية الالكتروليتية غير التلقائي يحدث ، ويتم فيها تحليل المركب الى عناصره الاولية مثال خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم وخلية التحليل الكهربائي للماء الى عناصره الاولية .

2) خلايا الطلاء الكهربائي:

تعريفه: (2013 /د -1- خ ق)

الطلاء الكهربائي هو عملية يستخدم فيها التحليل الكهربائي لطلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز اخر .

اهميته: 1) حماية المعادن من الصدأ والتأكل . 2) اكتساب المعادن مظهر مرغوب وجميل .

مكونات خلية الطلاء: (2015 /د 3) (2016 /د 3)

1) الانود: يتكون من النقي المراد الطلاء به مثال فلز الذهب Au وفلز الفضة Ag .

2) الكاثود: يتكون من المادة او السطح المراد طلاؤه مثال ملعقة طعام او خاتم .

3) محلول الخلية: يكون حاوياً على احد املاح الفلز المراد الطلاء به ، مثال محلول نترات الذهب $Au(NO_3)_3$ عندما يكون الذهب انودا

شروط الطلاء الجيد: (2013 – ت) (2014 /د1) (2014 /د2) (2016 /د3) (2017/د1) (2019 /د1)

1) شدة التيار الكهربائي المستخدم يجب ان تكون ضعيفة .

2) تركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به تكون قليلة .

قانون فارادي الاول : (2016 /د1- خ ق) (2018 /د 1 -خ ق)
تتناسب كتلة اي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية تناسباً طردياً .
قانون فارادي الثاني: تتناسب كتل المواد المختلفة التي تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب ، بأستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة تناسباً طردياً .

قوانين فارادي الرياضية

الملاحظات	القانون	
$Q/$ كمية الكهربائية بـ $(mol.e^-)$	$Q(mol.e^-) = \frac{I(A)\times t(S)}{96500(C/mol.e^-)}$	1)
n- عدد المولات المترسبة من الفلزعلى الكاثود او المتحررة على الاقطاب من الغازات n^{e^-} / عدد الالكترونات من معادلة نصف الخلية	$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$	2)
$N_A = 6.023 \times 10^{23}$	$Q(mol.e^-) = \frac{\text{عدد } e^- \text{ المارة}}{\text{عدد افوغادرو } N_A}$	3)
n - عدد المولات المترسبة من الفلزعلى الكاثود	$n(mol) = \frac{m(g)}{M(g/mol)}$	4)
n- عدد المولات المترسبة من الفلزعلى الكاثود	$n(mol) = \frac{\text{عدد الذرات المترسبة}}{\text{عدد افوغادرو } N_A}$	5)
لاحظ تمرين $(14-4)$	$n(mol) = M\,(mol/L) \times V(L)$	6)
لاحظ تمرين $(14-4)$	$n_{\text{المترسبة}} = n_{\text{الكلية}} - n_{\text{المتبقية}}$	7)
تخص الغازات و تستخدم فقط في الظروف القياسية اي في (STP)	$n(mol) = \frac{V(L)\times 1(mol)}{22.4\,(L)}$	8)
تخص الغازات في الظروف غير القياسية	$n(mol) = \frac{PV}{RT}$	9)
تخص الغازات	$n(mol) = \frac{\text{عدد الجزيئات المتحررة}}{\text{عدد افوغادرو } N_A}$	10)

سؤال 31/ امرر تيار كهربائي شدته $10A$ خلال $965\ S$ في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علماً ان الكتلة الذرية للنحاس $= 63$ ؟

ج/ (2014 – ت) (2015 /د 1) (2018 /ت) (2018 /د 2)

1) نجد $Q(mo.e^-)$:

$$Q(mol.e^-) = \frac{I(A)\times t(S)}{96500(C/mol.e^-)}$$
$$Q(mol.e^-) = \frac{10\times 965}{96500(C/mol.e^-)}$$
$$Q(mol.e^-) = 0.1\ mol.e^-$$

2) نجد عدد مولات النحاس المترسبة من $Q(mol.e^-)$:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(S)}$$
$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$
$$0.1\ mol.e^- = n(mol) \times 2^{e^-}$$
$$n(mol) = 0.05\ mol$$

3) نجد وزن النحاس المترسب:

$$n(mol) = \frac{m(g)}{M(g/mol)}$$

$$0.05\ mol = \frac{m(g)}{63(g/mol)}$$

$$m(g) = 3.15g$$

4) نجد عدد ذرات النحاس المترسبة:

$$n(mol) = \frac{\text{عدد الذرات المترسبة}}{N_A\ \text{عدد افوغادرو}}$$

$$0.05\ mol = \frac{\text{عدد الذرات المترسبة}}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$\text{عدد الذرات المترسبة} = 3 \times 10^{22} atoms$$

(سؤال واجب) (طريقة الحل مشابهة س 31 اعلاه)
ما هي شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة $200\ S$ ليرسب $3g$ من الذهب عند الكاثود ، الكتلة الذرية للذهب 197 . (2013 /د 2 - التكميلي) (2017/د2)

تمرين 14/ محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2 M وحجمه $600ml$ ، امرر تيار كهربائي شدته $96.5A$ احسب الزمن اللازم لكي يتبقى $0.03\ mol$ من ايون النحاس .
(1د/2013) (2د/2014) ($0.5l$ - $0.06\ mol$-3د/ 2017)

ج/ نجد عدد المولات الكلية من التركيز والحجم ثم نجد عدد المولات المترسبة منها ثم نجد $Q(mol.e^-)$ والزمن:

1) نجد عدد المولات الكلية للنحاس (وتحويل الحجم الى اللتر):

$$n(mol) = M\ (mol/L) \times V(L)$$

$$n(mol) = 0.2mol/L \times 600ml \times \frac{1L}{1000ml} = 0.12\ mol$$

2) نجد عدد المولات المترسبة:

$$n(mol)_{\text{المترسبة}} = n(mol)_{\text{الكلية}} - n(mol)_{\text{المتبقية}}$$

$$n(mol)_{\text{المترسبة}} = 0.12\ mol - 0.03\ mol = 0.09\ mol$$

3) نجد $Q(mol.e^-)$:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(S)}$$

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n_{e^-} = 0.09\ mol \times 2e^- = 0.18\ mol.e^-$$

4) نجد الزمن $t(S)$ من $Q(mol.e^-)$:

$$Q(mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(S)}{96500(C/mol.e^-)}$$

$$0.18\ mol.e^- = \frac{96.5A \times t(S)}{96500(C/mol.e^-)} \Rightarrow t(S) = 180\ S$$

سؤال 10/ احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو:

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$

فأذا تم جمع $0.08L$ من O_2 عند $25C^o$ وضغط $755\ mm.Hg$. فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول .

ج/ نجد عدد مولات O_2 المتحررة ومنها نجد $Q(mol.e^-)$:

1) نحول الضغط الى وحدة atm :

$$P(atm) = 755\ mm.Hg \times \frac{1atm}{760mm.Hg} = 0.99\ atm$$

2) نجد $T(K)$:

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 25 + 273 = 298K$$

3) نجد عدد مولات O_2 المتحررة:

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.99 \times 0.08}{0.082 \times 298} = 0.003mol$$

4) نجد $Q(mol.e^-)$:

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = 0.003mol \times 4^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = 0.012\ mol.e^-$$

سؤال 33/ احسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الاوكسجين في STP (معلومة: الحجم المولي لاي غاز عند STP يساوي $22.4L$) ؟

ج/ (2015 د 2 - خ ق- نصف الحجم المولي) (2014/د3) (2017 – ت) (2019 – ت/ نصف الحجم المولي)

1) نحسب عدد مولات غاز O_2 المتحرر:

$$n(mol) = \frac{V(L) \times 1(mol)}{22.4\ (L)}$$

$$n(mol) = \frac{2 \times 22.4\ (L) \times 1(mol)}{22.4\ (L)}$$

$$n(mol) = 2mol$$

2) نحسب $Q(mol.e^-)$:

$$2O^{-2} \longrightarrow O_{2(g)} + 4e^-$$

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = 2mol \times 4^{e^-} = 8\ mol.e^-$$

3) نحسب عدد e^- المارة :

$$Q(mol.e^-)$$

$$Q(mol.e^-) = \frac{\text{عدد } e^- \text{ المارة}}{\text{عدد افوغادرو } N_A}$$

$$8\ mol.e^- = \frac{\text{عدد } e^- \text{ المارة}}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$\text{عدد } e^- \text{ المارة} = 8\ mol.e^- \times 6.023 \times 10^{23}\ \frac{electron}{mol.e^-}$$

$$\text{عدد } e^- \text{ المارة} = 48.18 \times 10^{23}\ electron$$

سؤال 34/ احسب شدة التيار اللازم امراره لمدة $2hr$ و $520\ S$ في خلية تحليل الماء كهربائياً لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والاوكسجين على قطبي الخلية ؟

ج/ نجد شدة التيار من $Q(mol.e^-)$ بعد ايجادها من عدد جزيئات احد الغازات المتحررة (O_2 او H_2) وكتابة المعادلة :
(2015 /د 1 - خ ق) (2019 /د1)

1) كتابة معادلة تحليل الماء الى عناصره:

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

2) الفرضية:

نفرض عدد جزيئات غاز $O_2 = x$
نفرض عدد جزيئات غاز $H_2 = 2x$

لان عدد جزيئات غاز H_2 ضعف عدد جزيئات غاز O_2 كما في المعادلة

3) نجد عدد جزيئات كل غاز:

عدد جزيئات غاز الهيدروجين والاوكسجين $= 36.12 \times 10^{21}$

$$x + 2x = 36.12 \times 10^{21}$$

$$3x = 36.12 \times 10^{21}$$

$x = 12.04 \times 10^{21}\ molecules$ (وهو عدد جزيئات غاز O_2 المتحررة)

$2x = 2(12.04 \times 10^{21})$ (وهو عدد جزيئات غاز H_2 المتحررة)

$$2x = 24.08 \times 10^{21}\ molecules$$

4) نجد عدد مولات غاز O_2 المتحررة (او مولات H_2) :

$$n(mol) = \frac{\text{عدد الجزيئات المتحررة}}{N_A\ \text{عدد افوغادرو}}$$

$$n(mol) = \frac{12.04 \times 10^{21}}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$n(mol) = 0.02\ mol$$

5) نجد $Q(mol.e^-)$ من مولات O_2 :

الانود $\quad 2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

الكاثود $\quad 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2$

التفاعل العام $\quad 2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_2 + O_2$

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = 0.02mol \times 4^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = 0.08\ mol.e^-$$

6) نجد الزمن الكلي بـ(S) :

$$t(S) = 2\ hr \times \frac{3600(S)}{1(hr)} + 520\ S = 3600\ S$$

$$t(S) = 7200S + 520\ S = 7720\ S$$

7) نجد التيار $I(A)$ من $Q(mol.e^-)$:

$$Q(mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(S)}{96500(C/mol.e^-)}$$

$$0.08\ mol.e^- = \frac{I(A) \times 7720(S)}{96500(C/mol.e^-)}$$

$$I(A) = 1\ A$$

الفصل الخامس – الكيمياء التناسقية

العنصر الانتقالي:

وهو العنصر الذي يكون فيه الغلاف الثانوي d او f مملوء جزئياً اما في حالته الحرة او احد مركباته

اقسام العناصر الانتقالية:

1) عناصر مجموعة d او العناصر الانتقالية الرئيسية:
وتتألف من ثلاث دورات كل منها يحتوي على عشرة عناصر .

2) عناصر مجموعة f او العناصر الانتقالية الداخلية:
وتتألف من دورتين كل منها يحتوي على اربعة عشر عنصر .

مميزاتها:

1) لها حالات اكسدة متعددة ، اي للعنصر الواحد اكثر من حالة اكسدة .
2) تمتاز مركباتها بالصفات البارامغناطيسية وذلك لوجود الكترونات منفردة في الاغلفة d او f .
3) العديد من مركباتها ملونة .
4) لها ميل كبير لتكوين ايونات او مركبات معقدة .

الملح المزدوج والمركب التناسقي:

الملح المزدوج: (3د/2013) (ت/ 2014) (2د/ 2016) (1 د/ 2017) (2019 – ت)

وهو مركب اضافة مستقر يعطي عند اذابته في الماء كافة الايونات المكونة له بحيث يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة مثال ملح مور $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$.

تحضيره: $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \longrightarrow FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4$

المركب التناسقي:

هو مركب اضافة مستقر لكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء ، اي ان الصفات المستقلة تختفي لبعض الايونات مثال $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

تحضيره: $CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$

مثال 1/ وضح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ كمركب معقد (مركب تناسقي) ؟

ج/ (1د/ 2014) (1د/ 2015- خاص) (3د/ 2016) (1د/ 2016) (2015 /د 2 - خ ق)

1) وذلك لان المركب ملح مور وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي كافة ايوناته اي Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-}

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-}$$

ويتم التاكد من وجودها في المحلول بأستخدام طرائق الكشف الشائعة لكل ايون منها ولذلك يصنف المركب كملح مزدوج .

2) اما عند اذابة المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

فإنه يعطي كشفاً لايون K^+ فقط واختفاء ايونات Fe^{3+} و CN^- اي لايعطي كشفاً لهما لذلك يصنف كمركب تناسقي .

سؤال 1/ ما هو الفرق بين الاملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟ (2013 ت) (2014 /د1- خاص)

	الاملاح المزدوجة	المركبات المعقدة
1	الملح المزدوج هو مركب اضافة مستقر يعطي كافة الايونات المكونة له عند اذابته في الماء	ـ المركب المعقد هو مركب اضافة مستقر لكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند اذابته في الماء
2	يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة ، ويمكن الكشف عنها .	ـ تختفي صفات بعض الايونات اي لا تعطي كشفاً لها .
3	مثال ملح مور $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	ـ مثال كبريتات رباعي امين النحاس $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

سؤال 5/ ما هو العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الاتية:

2) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ $\quad X + (-2 \times 3) = -3 \Rightarrow X - 6 = -3 \Rightarrow X = +3$

3) $K_3[Fe(CN)_6]$ $\quad X + (-1 \times 6) = -3 \Rightarrow X - 6 = -3 \Rightarrow X = +3$

مثال 5/ ما التكافؤ الاولي (حالة التأكسد) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الاتيين: 1) $K_4[Fe(CN)_6]$ 2) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ (1د/2013) (2016 /ت)

ج/

1) $X + (-1 \times 6) = -4 \Rightarrow X - 6 = -4 \Rightarrow X = +2$

∴ التكافؤ الاولي = +2 ، التكافؤ الثانوي = 6 وهو عدد الليكندات المتصلة بالفلز .

2) $X + (0 \times 6) = +3 \Rightarrow X + 0 = +3 \Rightarrow X = +3$

∴ التكافؤ الاولي = +3 ، التكافؤ الثانوي = 6 .

مصطلحات المركبات التناسقية:

1) الليكند: جزيء او ايون سالب او موجب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة مانحة واحدة او اكثر للمزدوجات الالكترونية وعندما يهب الليكند مزدوجاً واحداً من الالكترونات يسمى احادي المخلب وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يسمى ثنائي المخلب وعندما يهب اكثر من مزدوجين يسمى متعدد المخلب ، وهومن قواعد لويس . (2014 /د2- خاص)

2) الايون المركزي: (1د/2018)
وهو عبارة عن ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية ، وتكون عادة فلزاً انتقالياً يحتوي على اوربيتالات فارغة ويرتبط مع الليكندات بأصرة تناسقية وهو من حوامض لويس .

3) المعقد التناسقي:
وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بواسطة اصرة تناسقية .

4) عدد التناسق: (2017 /د 3- موصل)
وهو عدد الليكندات التي ترتبط بالايون المركزي مضروباً في عدد المخالب اي انه يساوي عدد الاواصر التناسقية ، واكثر اعداد التناسق شيوعاً 4 و 6 ، اما اعداد التناسق الفردية و 2 فهي نادرة .

5) الايون المعقد: وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة يحتوي على ذرة فلز مركزية تحيط بها عدد من الليكندات ، وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب ، اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او ايونات سالبة مثال: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

6) المعقد المتعادل: (3د/2014) (2017 د2- موصل)

وهو المعقد الذي لايحمل شحنة (تساوي 0) ولايتأين في الماء مثال $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

7) مجال التناسق: (1د/ 2014) (2014 د1- خاص) (2016 د3) (2018 د3)

وهو المجال الذي يعبر عنه بشكل اقواس مربعة [ ] والذي يحتوي على الذرة المركزية ومجموعة من الليكندات ويسمى ايضاً بالمجال الداخلي ومكوناته لا تتأين ولا يمكن ترسيبها

8) مجال التأين:

وهو المجال الذي يكتب خارج المجال التناسقي (خارج الاقواس) ويسمى بالمجال الخارجي ، ولمكوناته القابلية على التأين وبالتالي بالامكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة كما في $[Co(NH_3)_5Cl]\,Cl_2$ حيث يترسب ايوني الكلور .

انواع الليكندات

1) ليكندات احادية المخلب (احادية السن) :

وهي عبارة عن ايونات سالبة او جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب ، اي انها تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز .

ليكندات سالبة				ليكندات متعادلة			
اسم الليكند (انكليزي)	اسم الليكند (عربي)	صيغة الليكند	no	اسم الليكند (انكليزي)	اسم الليكند (عربي)	صيغة الليكند	no
Iodo	يودو	I^-	1	Ammino	امين	NH_3	1
Bromo	برومو	Br^-	2	Aqua	اكوا	H_2O	2
Chloro	كلورو	Cl^-	3	Carbonyl	كاربونيل	CO	3
Cyano	سيانو	CN^-	4	Nitrosel	نايتروسيل	NO	4
Floro	فلورو	F^-	5				5
Hydroxo	هيدروكسو	OH^-	6				6

2) ليكندات ثنائية المخلب:

وهي عبارة عن ايونات سالبة او جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوجين الكترونيين ايون الفلز الموجب ، اي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر اكثر من ذرة واحدة مكونة مركبات حلقية ، وتسمى ايضاً ليكندات ثنائية السن .

اسم الليكند (انكليزي)	اسم الليكند (عربي)	صيغة الليكند	no
Hydrazin	هيدرازين	NH_2NH_2	2
Dimethyl glyoxima	ثنائي مثيل كلايوكسيماتو	dmg^-	2
Oxalate	اوكزاليتو (Ox)	$C_2O_4^{2-}$	4

3) ليكندات متعددة المخالب: وهي الليكندات التي تحوي في تركيبها الكيميائي اكثر من ذرتين لها القابلية على الارتباط مع الايون المركزي بأواصر تناسقية اي انها تهب ثلاث مزدوجات او اربع او اكثر من ذلك ، مثال اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك $(EDTA)$ ، وهو ليكند سداسي المخلب او سداسي السن .

1) الليكندات الكليتية: (2017 د 2 – خ ق) (2016 د1- خ ق) (2018 د 2 - خ ق) (2019 د2)

وهي الليكندات التي ترتبط في موقعين او اكثر في ان واحد مع نفس الايون المركزي (اي لها اكثر من ذرة مانحة) وتشمل الليكندات ثنائية المخلب ومتعددة المخالب .

2) الذرة المانحة: وهي احد ذرات الليكند تمتلك مزدوج الكتروني وتستطيع ان تمنحه لذرة الايون المركزي ، وعدد الذرات المانحة يعتمد على نوع الليكند ، فالليكند احادي المخلب يحوي ذرة مانحة واحدة والثنائي المخلب يحوي ذرتين مانحة وهكذا .

نظرية اصرة التكافؤ (VBT) واهميتها:

1) معرفة نوع التهجين للذرة المركزية وهو اربعة انواع $(sp$ ، sp^2 ، sp^3 ، $dsp^2)$.

2) معرفة الشكل الهندسي للمركب التناسقي (خطي مستقيم ، مثلث مستو ، رباعي الاوجه منتظم ، مربع مستو) على التوالي .

3) معرفة الحالة المغناطيسية للمعقد التناسقي فيما اذا كانت بارامغناطيسية (عند وجود الكترونات منفردة في d) او دايامغناطيسية (عند عدم وجود الكترونات منفردة في d اي جميع الالكترونات مزدوجة) .

4) حساب الزخم المغناطيسي μ وفق المعادلة الاتية: $\mu(B.M) = \sqrt{e(e+2)}$ حيث ان

e = عدد الالكترونات المنفردة ، $B.M$ هي وحدة قياس الزخم المغناطيسي .

ملاحظات

1) الاعداد التناسقية المستخدمة في هذه النظرية هي (2 ، 3 ، 4) فقط .

2) الايون المركزي للمعقد التناسقي يتكون من العناصر الانتقالية الرئسية وهي ثلاث مجاميع وكالاتي:

رقم السلسلة	العدد الذري	الترتيب الالكتروني
الاولى	$21 - 30$	$18[Ar]\ 3d^{(1-10)}\ 4s^2\ 4P^0$
الثانية	$39 - 48$	$36[Kr]\ 4d^{(1-10)}\ 5s^2\ 5P^0$
الثالثة	$71 - 80$	$54[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{(1-10)}\ 6s^2\ 6P^0$

3) العنصر الانتقالي يفقد الكتروناته اولاً من المستوى الثانوي ns ثم من المستوى $(n-1)d$ (اذا كان يفقد اكثر من الكترونين) .

4) لنوع الليكند تأثير على خواص المركب (ذات عدد تناسق $= 4$ فقط) لذلك يجب معرفة نوع الليكند من حيث القوة وهذا يخص عناصر السلسلة الاولى فقط اما السلسلة الثانية والثالثة فالليكندات تكون جميعها قوية وهذا التصنيف الى ليكندات قوية (ضاغطة) وليكندات ضعيفة (غير ضاغطة) وفق سلسلة الطيف الكيميائي وكالاتي :

الليكندات الضعيفة (غير ضاغطة)	Br^-	Cl^-	F^-	I^-	OH^-	H_2O	
الليكندات القوية (ضاغطة)	CN^-	NH_3	CO	NO_2^-	en	dmg^-	C_5H_5N

تطبيق نظرية اصرة التكافؤ (VBT)

1) اذا كان العدد التناسـقي 2

مثال / اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للايون المعقد ثنائي امين الفضة (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، ثم جد نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية ، والزخم المغناطيسي ؟ (العدد الذري للفضة يساوي 47) .

ج/

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الفضة:

$_{47}Ag\ [Kr]36$ $4d^{10}$ $5s^1$ $5P^0$

$4d^{10}$					$5s^1$	$5P^0$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿			

2) الترتيب الالكتروني لايون الفضة:

$X + (0 \times 2) = +1 \quad \Rightarrow \quad X = +1$

$Ag^+\ [Kr]36$ $4d^{10}$ $5s^0$ $5P^0$

$4d^{10}$					$5s^0$	$5P^0$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂				

3) الترتيب الالكتروني لايون الفضة في المعقد :

$[Ag(NH_3)_2]^+\ [Kr]36$ $4d^{10}$ $5s$ $5P$

$4d^{10}$					$5s$	$5P$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:		
					NH_3	NH_3		

- اربعة الكترونات اتية من ليكندين (N هي الذرة المانحة)
- نوع التهجين sp من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتال واحد من P .
- الشكل الهندسي خطي مستقيم . $[NH_3 - Ag - NH_3]^+$
- الصفة المغناطيسية دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة .
- الزخم المغناطيسي $\mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)} = 0$

ملاحظة: عندما يوجد في المستوى nd تسعة الكترونات (d^9) ، فانه ينتقل الكترون من المستوى ns^2 الى $(n-1)d$ لكي يكون مشبع كما هو في الفضة .

---

2) اذا كان العدد التناسـقي 3

مثال / اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للايون المعقد $[HgI_3]^-$ ثلاثي يودو زئبقات (II) ، ثم جد نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية والزخم المغناطيسي (العدد الذري للزئبق = 80) (2016 د 2 - خ ق)

ج/

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الزئبق:

$_{80}Hg\ [Xe]54\ 4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6P^0$

$5d^{10}$					$6s^2$	$6P^0$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂			

2) الترتيب الالكتروني لايون الزئبق: $X+(-1\times 3) = -1 \Rightarrow X=+2$

Hg^{2+} $[Xe]54\ 4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^0$ $6P^0$

5d					6s	6P		
1l	1l	1l	1l	1l				

3) الترتيب الالكتروني لايون الزئبق في المعقد :

$[HgI_3]^-$ $[Xe]54\ 4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s$ $6P$

5d					6s	6P		
1l	1l	1l	1l	1l	:	:	:	
					I^-	I^-	I^-	

- ستة الكترونات اتية من ثلاث ليكندات
- نوع التهجين sp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتالين من P .
- الشكل الهندسي مثلث مستو .
- الصفة المغناطيسية دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة (جميعها مزدوجة) .
- الزخم المغناطيسي: $\mu(B.M) = \sqrt{e(e+2)} = 0$

3) اذا كان العدد التناســـــــــــقي 4

اولاً // عناصر الســلســلــة الانتقاليـــة الاولـــى:

اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للايون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ رباعي كلورو نيكلات (II) ، ثم جد نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية والزخم المغناطيسي (العدد الذري للنيكل = 28)

(2013/ د2) (2014 / ت)

ج/

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل:

$_{28}Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

3d					4s	4P		
1l	1l	1l	1	1	1l			

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل: $X+(-1\times 4) = -2 \Rightarrow X=+2$

Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

3d					4s	4P		
1l	1l	1l	1	1				

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[NiCl_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

3d					4s	4P		
1l	1l	1l	1	1	:	:	:	:
					Cl^-	Cl^-	Cl^-	Cl^-

- ثمانية الكترونات اتية من اربع ليكندات
- نوع التهجين sp^3 من اشتراك اوربيتال واحد من s وثلاث اوربيتالات من P .
- الشكل الهندسي رباعي الاوجة منتظم .
- الصفة المغناطيسية بارامغناطيسي لوجود الكترونين غير مزدوجين .
- الزخم المغناطيسي: $\mu(\mathrm{B.M}) = \sqrt{(e(e+2)} = \sqrt{(2(2+2)} = \sqrt{8} = 2.82\ B.M$

س/ اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للايون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ رباعي سيانو نيكلات (II) ، ثم جد نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية والزخم المغناطيسي μ ، (العدد الذري للنيكل يساوي 28)

ج (1د/ 2014) (3د/ 2016) (1د/ 2017 خ ق)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل:

$28Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

$3d^8$					$4s^2$	$4P^0$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿				

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل: $X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

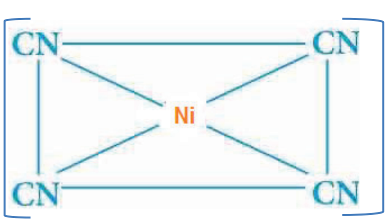
Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

$3d^8$					$4s^0$	$4P^0$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿				

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

$3d^8$					$4s$	$4P$		
↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:	:	:	
				CN^-	CN^-	CN^-	CN^-	



- ثمانية الكترونات اتية من اربع ليكندات (C هي الذرة المانحة) -2
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من s .
  واوربيتالين من P واوربيتال واحد من d .
- الشكل الهندسي مربع مستوي .
- الصفة المغناطيسية دايامغناطيسي لان جميع الالكترونات مزدوجة .
- الزخم المغناطيسي: $\mu(\mathrm{B.M}) = \sqrt{(e(e+2)} = 0$

س/ للأيون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ صفات بارامغناطيسية بينما للأيون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ صفات دايامغناطيسية ، علل ذلك ؟

ج/ بسبب نوع الليكند حيث الكلوريد في الأيون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ ليكند ضعيف غير ضاغط مما يجعل الكترونين منفردين غير مزدوجين في المستوى d امـــــا السيانيد في لأيون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ فهو ليكند قوي ضاغط حيث تزدوج الالكترونات في المستوى d .

س/اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ VBT قارن بين المعقدين الاتيين : $[NiCl_4]^{2-}$ ، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ؟ (د1/ 2016)

ملاحظة: مما تقدم اعلاه يتبين ان لنوع الليكند تأثير واضح على خواص المعقدات التناسقية من حيث:
1) نوع التهجين 2) الشكل الهندسي 3) الصفات المغناطيسية 4) عدد الالكترونات المنفردة 5) الزخم μ

اسئلة واجب

1) $[Co(CN)_4]^{2-}$ (2015 /د1- خاص) (2017 /د 2) 2) $[CoCl_4]^{2-}$ (2017 /د 2) (2019 /د1)

3) لنفرض ان للكوبلت (II) المعقد $[Co(L)_4]^{2+}$ حيث ان L يمثل ليكند احادي المخلب . اكتب تهجين هذا المعقد ثم جد الزخم المغناطيسي (العدد الذري الكوبلت يساوي 27) .

ثانياً // عناصر السلـــلسلـــتين الانتقاليـــتين الثانية والثالثة:

س/ المعقدات رباعية التناسق لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة تكون ذات اشكال هندسية من نوع مربع مستو(تهجين dsp^2) بغض النظر عن كون الليكند قوياً او ضعيفاً ، علل ذلك ؟

ج/ وذلك بسبب كبر حجم الايونات في السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة مقارنة بحجم الايونات في السلسلة الانتقالية الاولى .

تمرين 7/ لماذا المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{-2}$ دايا مغناطيسي ؟ وضح ذلك وفق نظرية اصرة التكافؤ ؟ (الاعداد الذرية للنيكل يساوي 28 ، البلاتين يساوي 78) .

ج/ نكتب الترتيب الالكتروني للايون المركزي في الايونين المعقدين: (2013/د1) (2019 /د3)

1 – $[NiCl_4]^{2-}$

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل:

$_{28}Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

$3d^8$					$4s^2$	$4P^0$		
1⇂	1⇂	1⇂	1	1				

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل:

$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

$3d^8$					$4s^0$	$4P^0$		
1⇂	1⇂	1⇂	1	1				

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[NiCl_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

$3d^8$					$4s$	$4P$		
1⇂	1⇂	1⇂	1	1	:	:	:	:
					Cl^-	Cl^-	Cl^-	Cl^-

2 – $[PtCl_4]^{2-}$ (د2/ 2015) (ت/ 2018)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر البلاتين:

$_{78}Pt \quad [Xe]54 \quad 4f^{14} \quad 5d^{8} \quad 6s^{2} \quad 6P^{0}$

5d					6s	6P		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

2) الترتيب الالكتروني لايون البلاتين:

$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

$Pt^{2+} \quad [Xe]54 \quad 4f^{14} \quad 5d^{8} \quad 6s^{0} \quad 6P^{0}$

5d					6s	6P		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				

3) الترتيب الالكتروني لايون البلاتين في المعقد :

$[PtCl_4]^{-2} \quad [Xe]54 \quad 4f^{14} \quad 5d^{10} \quad 6s \quad 6P$

5d					6s	6P		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	:	:	:	:	
				Cl^-	Cl^-	Cl^-	Cl^-	

- الايون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي وذلك لان عنصر النيكل من عناصر السلسلة الاولى وان الكلوريد ليكند ضعيف غير ضاغط للالكترونات المنفردة ، نوع التهجين sp^3 ، الشكل الهندسي رباعي الاوجه منتظم ، $\mu = 2.82\ B.M$ ، امـــــــــا
- الايون المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ فهو دايا مغناطيسي وذلك لان عنصر البلاتين من عناصر السلسلة الثالثة وفي هذه السلسلة تكون جميع الليكندات قوية ضاغطة للالكترونات المنفردة ، وللمعقد تهجين من نوع dsp^2 وشكل الهندسي مربع مستوي $\mu = 0$.

تمرين 8/ اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ (VBT) المعقد ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[PdCl_4]^{-2}$ و $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ ثم احسب μ لكل منهما (العدد الذري للبلاديوم يساوي 46 والكوبلت 27)

$[PdCl_4]^{-2}$ (د1/ 2016- خ ق) (د1/2018) (ت/ 2013) (د2/ 2014) (ت/ 2016) (د1 2017)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر البلاديوم: (Pd من عناصر السلسلة الثانية)

$_{46}Pd \quad [Kr]36 \quad 4d^{8} \quad 5s^{2} \quad 5P^{0}$

4d					5s	5P		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

2) الترتيب الالكتروني لايون البلاديوم:

$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

$Pd^{2+} \quad [Kr]36 \quad 4d^{8} \quad 5s^{0} \quad 5P^{0}$

4d					5s	5P		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				

3) الترتيب الالكتروني لايون البلاديوم في المعقد :

$[PdCl_4]^{-2}$ $[Kr]36$ $4d^8$ $5s$ $5P$

1l	1l	1l	1l	:	:	:	:	
				Cl^-	Cl^-	Cl^-	Cl^-	

- نوع التهجين dsp^2 .
- الشكل الهندسي مربع مستوي .
- الصفة المغناطيسية دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة .
- الزخم المغناطيسي $\mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)} = 0$

$[Co(H_2O)_4]^{2+}$ $\sqrt{15} = 3.87$ (1د/ 2014) (2 د/ 2017 – خ ق) (1د/2017 - موصل)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الكوبلت:

$27Co$ $[Ar]18$ $3d^7$ $4s^2$ $4P^0$

1l	1l	1	1	1	1l			

2) الترتيب الالكتروني لايون الكوبلت : $X + (0 \times 4) = +2 \Rightarrow X = +2$

Co^{2+} $[Ar]18$ $3d^7$ $4s^0$ $4P^0$

1l	1l	1	1	1				

3) الترتيب الالكتروني لايون الكوبلت في المعقد :

$[Co(H_2O)_4]^{2+}$ $[Ar]18$ $3d^7$ $4s$ $4P$

1l	1l	1	1	1	:	:	:	:
					H_2O	H_2O	H_2O	H_2O

(O هي الذرة المانحة)

- نوع التهجين sp^3 ،
- الشكل الهندسي رباعي الاوجة منتظم
- الحالة المغناطيسية بارامغناطيسي
- الزخم المغناطيسي: $\mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)}$ $\sqrt{(3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87\ B.M$

سؤال 10/ اعتماداً على نظرية اصرة التكافؤ (VBT) أجب عن الاسئلة التالية لكل من المركبات التناسقية الاتية: $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ، $[Ni(dmg)_2]$ ، $[ZnCl_2(NH_3)_2]$

أ) ما نوع التهجين للذرة المركزية ب) ما الشكل الهندسي للمعقد جـ) ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟

ج/ $[Zn(CN)_4]^{2-}$ **(2014 /د 3) (2018 /د2- قارن مع $[Pd(CN)_4]^{2-}$)**

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الخارصين:

$_{30}Zn$	$[Ar]_{18}$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4P^0$
		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	☐ ☐ ☐

2) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين :

$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

Zn^{2+}	$[Ar]_{18}$	$3d^{10}$	$4s^0$	$4P^0$
		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	☐	☐ ☐ ☐

3) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين في المعقد :

$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$[Ar]_{18}$	$3d^{10}$	$4s$	$4P$
		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	:	: : :
			CN^-	CN^- CN^- CN^-

- نوع التهجين sp^3
- الشكل الهندسي رباعي الاوجة منتظم
- الحالة المغناطيسية دايامغناطيسي لعدم وجود الكترون منفرد (CN^- ليكند قوي ضاغط ولكن d ممتلىء)

$[Ni(dmg)_2]$

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل:

$_{28}Ni$	$[Ar]_{18}$	$3d^8$	$4s^2$	$4P^0$
		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	☐	☐ ☐ ☐

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل:

$X + (-1 \times 2) = 0 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

Ni^{2+}	$[Ar]_{18}$	$3d^8$	$4s^0$	$4P^0$
		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓	☐ ☐ ☐

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[Ni(dmg)_2]$	$[Ar]_{18}$	$3d^8$	$4s$	$4P$
		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ :	:	: : ☐
		dmg^-		dmg^-

- نوع التهجين dsp^2
- الشكل الهندسي مربع مستوي .
- الصفة المغناطيسية دايامغناطيسي لان جميع الالكترونات مزدوجة .

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$ (2014 /د2 - خاص) (2015 /د1) (2016 /د2) (2019 /د2)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الخارصين:

$_{30}Zn$ $[Ar]18$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4P^0$

$3d^{10}$					$4s^2$	$4P^0$		
⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅			

2) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين :

$X + (-1 \times 2) + (0 \times 2) = 0 \Rightarrow X = +2$

Zn^{2+} $[Ar]18$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4P^0$

$3d^{10}$					$4s^0$	$4P^0$		
⇅	⇅	⇅	⇅	⇅				

3) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين في المعقد :

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$ $[Ar]18$ $3d^{10}$ $4s$ $4P$

$3d^{10}$					$4s$	$4P$		
⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	:	:	:	:
					NH_3	NH_3	Cl^-	Cl^-

- نوع التهجين sp^3
- الشكل الهندسي رباعي الاوجة منتظم
- الحالة المغناطيسية دايامغناطيسي (لعدم وجود الكترون منفرد)

الفصل السادس/ الكيمياء التحليلية

التحليل (الوصفي) النوعي:

وهي مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي تهدف الى معرفة هوية مكون واحد او اكثر من مكونات مادة او مزيج من المواد والاسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات بعضها بالبعض الاخر .

المجاميع الخمسة من الايونات الموجبة وعواملها المرسبة والصيغ الكيميائية للرواسب الناتجة:

المجموعة		العامل المرسب للمجموعة	ايونات المجموعة	صيغة الراسب
I		حامض HCl المخفف	Pb^{2+} ، Hg_2^{2+} ، رصاص ، زئبقوز ، فضة	التأكيد على العامل المرسب وصيغة الترسيب (على هيئة كلوريدات)
II		كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود HCl المخفف (2019/ د1- خ ق) العامل المرسب	Pb^{2+} ،Cu^{2+} Cd^{2+}, Sn^{2+}، Hg^{2+} رصاص ، كادميوم ، قصدير ، نحاس ، زئبقيك Sb^{3+} ، As^{3+} ، Bi^{3+} انتيمون ، زرنيخ ، بزموث	CuS ، PbS ، HgS CdS ، SnS Sb_2S_3 ، As_2S_3 ، Bi_2S_3 (على هيئة كبريتيدات)
III	A	هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH مع كلوريد الامونيوم NH_4Cl	Fe^{3+} ، Cr^{3+} ، Al^{3+} حديديك ، كروم ، المنيوم	$Al(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$ ، $Fe(OH)_3$ (على هيئة هيدروكسيدات)
	B	كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl	Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Zn^{2+} ، Ni^{2+} منغنيز ، كوبلت ، خارصين ، نيكل	CuS ، ZnS ، NiS MnS ، CoS (على هيئة كبريتيدات)
IV		$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4OH وNH_4Cl (2017 /د 1- خ ق)	Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Ca^{2+} سترونتيوم ، باريوم ، كالسيوم	$CaCO_3$ ، $BaCO_3$ ، $SrCO_3$ (على هيئة كاربونات)
V		تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	NH_4^+ ، Mg^{2+} ، Na^+ ، K^+ امونيوم ، مغنيسيوم ، صوديوم ، بوتاسيوم	

س يصنف ايون الرصاص Pb^{2+} ضمن المجموعتين I و II ؟ (2014/د1 - خاص) (2014/د2– خاص)

ج/ وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص $PbCl_2$ كبيرة نسبياً مما يسبب بعض الاحيان عدم ترسبه بشكل تام عند اضافة HCl .

مثال 1/ كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة والكادميوم والحديد (III) ؟
(2013/د1) (2013/د3) (2017 د/ 2)

ج/ بما ان ايون الفضة Ag^+ يصنف ضمن المجموعة I ويفصل بأضافة محلول HCl المخفف ليترسب على هيئة كلوريد الفضة $AgCl$ ، ثم يفصل بالترشيح ، وايون الكادميوم Cd^{2+} ضمن المجموعة II ويفصل بأمرار غاز H_2S المحمض فيترسب على هيئة CdS ثم يفصل بالترشيح ، وايون الحديد $III()$ Fe^{3+} يصنف ضمن المجموعة الثالثة A ، حيث يبقى لوحده في المحلول بعد ترسيب Ag^+ و Cd^{2+} و يتم ترسيبه بأضافة محلول NH_4OH و NH_4Cl على هيئة هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$.

سؤال 4/ كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg^{2+} و Hg_2^{2+} . (2013 – ت)

ج/ ايون Hg_2^{2+} من ايونات المجموعة I ويمكن ترسيبه بأضافة محلول حامض HCl المخفف ليتكون راسب ابيض هو كلوريد الزئبق I Hg_2Cl_2 :

$$Hg_2^{2+} + HCl \longrightarrow Hg_2Cl_2$$

ويفصل بالترشيح اما ايون Hg^{2+} فهو من ايونات المجموعة II حيث يبقى ذائباً في المحلول ويمكن ترسيبه بأمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف ليترسب على هيئة $HgCl_2$.

التحليل الكمي:

وهي مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي التي تهدف الى ايجاد كمية مكون معين في كمية معينة من النموذج . (3د/2013)

الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي:

1) النمذجة:

ويقصد بها الحصول على النموذج بشكل صحيح يمثل العينة بالاخص اذا كانت العينة غير متجانسة .

2) اعداد النموذج: وتشمل عمليات الطحن والمجانسة والتخلص من الرطوبة للنموذج (العينة) .

3) قياس كمية النموذج: أي قياس كتلة النموذج او حجمه بشكل دقيق .

4) اذابة النموذج:

وتتم بأذابة النموذج في مذيب مناسب للحصول على محلول يصلح لعملية التحليل الكيميائي الكمي .

5) فصل المتداخلات: اي فصل المكونات الموجودة اصلاً في النموذج والتي تسبب تداخلاً في عملية التحليل الكيميائي (اي تؤثر سلباً على عملية التحليل الكيميائي) .

التحليل الحجمي

تعريفه: وهواحدى طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي تعتمد بالاساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي (محلول قياسي - ذي تركيز معلوم بدقة) عند تفاعله كمياً مع محلول المكون المراد تقديره (محلول ذو تركيز مجهول) .

المحلول القياسي: (2015 /د1- خ ق - عرف)

هو ذلك المحلول الذي يحوي حجم معين منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (عدد غرامات او عدد مولات اوعدد غرامات مكافئة . . .) وهو على نوعين محلول قياسي اولي ومحلول قياسي ثانوي .

شروط المحاليل القياسية: (2د/2015) (2016 /د1- خ ق) (3د/2016) (2017 /د1) (2018 /د 2)

1) يجب ان تكون ذات نقاوة عالية .

2) يجب ان لاتتفاعل او تمتص مكونات الهواء الجوي (H_2O او CO_2 او O_2) .

3) يفضل ان يكون لها كتلة مكافئة EM عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج في اثناء عملية الوزن اللازمة للتحضير ، علل ذلك ؟ (2018 /د 1 -خ ق) (2017 /د2- خ ق)

4) يجب ان تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل (الماء دائماً) .

5) يفضل ان لا تكون سامة .

6) ان تكون رخيصة الثمن ومتوفرة .

التسحيح:

وهو عملية الاضافة التدريجية للمحلول القياسي من السحاحة الى المحلول المجهول في دورق ايرلنماير او بالعكس لحين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المضاف والمكون المراد تقديره والوصول الى نقطة نهاية التفاعل .

نقطة التكافؤ: هي نقطة نظرية (افتراضية) يكون من المفروض عندها ان تتكافئ كمية المادة القياسية المضافة من السحاحة مع كمية المادة المجهولة الموجودة في الدورق المخروطي ، ويمكن تحديدها من خلال تغير لون المحلول او تكون راسب ويمكن تمييز ذلك بسهولة بالعين المجردة . (2014 – ت) (1د/2014)

نقطة نهاية التفاعل: هي نقطة ينتهي (يكتمل) عندها التفاعل المستعمل في عملية التسحيح بين المادة القياسية والمادة المجهولة ويحدد موقعها عملياً بالاعتماد على احد الدلائل المناسبة . (ت/ 2018)

الدلائل: هي مواد كيميائية تضاف عادة الى محلول التسحيح ولا تشترك في التفاعل بل يتغير لونها او احدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة نهاية التفاعل . (د1/2013 – خ ق) (د3/ 2018)

شروط التفاعلات الكيميائية في عملية التسحيح:

1) يجب ان يكون التفاعل بسيطاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة .
2) يجب ان يتجه التفاعل بأتجاه واحد (تفاعل غير انعكاسي) .
3) يجب ان يكون التفاعل سريع جداً ، او اضافة عامل مساعد لزيادة السرعة .
4) يجب ان تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل عن طريق حصول تغير ملحوظ في صفات المحلول .

انواع التفاعلات الكيميائية المستخدمة في عملية التسحيح:

1) تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل) 2) تفاعلات التأكسد والاختزال
3) تفاعلات الترسيب 4) تفاعلات تكوين معقد

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح:

1) **التركيز المولاري:** هو عدد المولات المذابة في لتر واحد من المحلول .

$$\text{M} = \frac{m(g)}{M(g/mol)} \times \frac{1}{V(L)} \longrightarrow m\,(g) = \text{M}\ \ (mol/L)\ \times V(L) \times M(g/mol)$$

2) **التركيز العياري(النورمالي):**

هو عدد المكافئات الغرامية المذابة في لتر واحد من المحلول . (د2/2015 - عرف)

$$N = \frac{m(g)}{EM(g/eq)} \times \frac{1}{V(L)} \longrightarrow m\,(g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eq)$$

الكتلة المكافئة (EM) : (د1/2014 - خاص)

وهي كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال (الذي يشترك في التفاعل) وهي كمية غير ثابتة اي تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة .

الكتلة المكافئة للحامض: (د1/2016)

وهي كتلة الحامض التي تحوي على مول واحد من ذرات الهيدروجين القابلة للإبدال في التفاعل .

الكتلة المكافئة للقاعدة :

وهي كتلة القاعدة التي تحوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد القابلة للإبدال في التفاعل .

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل ترسيب:

هي كتلة المادة التي تحوي او تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب احادي الشحنة .

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل تكوين معقد:

هي كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني واحد .

الكتلة المكافئة للعامل المختزل او العامل المؤكسد :

هي كتلة المادة التي تفقد او تكتسب الكتروناً واحداً في التفاعل الكيميائي

العلاقة بين M و EM : $EM = \frac{M}{\eta}$

حيث η (ايتا) تمثل عدد مولات الجزء الفعال الذي يشترك في التفاعل الكيميائي وتكون عدداً صحيحاً $\eta \geq 1$

كيفية حساب (η) عدد مولات الجزء الفعال والكتلة المكافئة EM:

1) تفاعلات التعادل:

- η للحامض = عدد ايونات الهيدروجين المتأينة H^+ من مول واحد من الحامض .
- η للقاعدة = عدد ايونات الهيدروكسيد المتأينة OH^- من مول واحد من القاعدة .
- η للملح القاعدي = عدد الايونات الموجبة × تكافؤها .

مثال 1: $H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 2Na^+_{(aq)} + 2SO^-_{4(aq)}$

H_2SO_4 : $2\ eq/mol$ = عدد ذرات الهيدروجين المتأينة H^+ = η لـ H_2SO_4

$NaOH$: $1\ eq/mol$ = عدد مجاميع الهيدروكسيد OH^- المتأينة = η لـ $NaOH$

مثل 2: $Na_2CO_3 + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Na^+_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$

Na_2CO_3 : $1 \times 2 = 2\ eq/mol$ =عدد الايونات الموجبة × تكافؤها = η

2) تفاعلات الترسيب:

η = عدد الايونات الموجبة × تكافؤها

مثال:

$Pb(NO_3)_{2(aq)} + 2KI_{(aq)} \longrightarrow PbI_{2(S)} + 2K^+_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)}$

$Pb(NO_3)_2$: $2 \times 1 = 2\ eq/mol$ =عدد الايونات الموجبة × تكافؤها = η

KI : $1 \times 1 = 1\ eg/mol$ =عدد الايونات الموجبة × تكافؤها = η

3) تفاعلات تكوين المعقد:

η (للذرةالمركزية) =عدد المزدوجات الالكترونية المكتسبة

η (لليكند) = عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة من مول واحد من المعادلة

مثال: $AgNO_{3(aq)} + 2KCN_{(aq)} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-_{(aq)} + 2K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$

$AgNO_3$ (الفضة ايون مركزي مستقبل للمزدوجات الالكترونية)

$2\ eg/mol$ = عدد المزدوجات الالكترونية المكتسبة = η

KCN (السيانيد ليكند واهب للمزدوجات الالكترونية)

$1\ eq/mol$ = عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة = η

4) تفاعلات الاكسدة والاختزال:

ղ للعامل المؤكسد (اختزال) = عدد الالكترونات المكتسبة

ղ للعامل المختزل (اكسدة) = عدد الالكترونات المفقودة

$$5Fe^{2+}_{(aq)} + MnO^{-}_{4(aq)} + 8H_3O^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons 5Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O_{(l)}$$

Fe^{2+} (الحديد عانى اكسدة لذلك فهو عامل مختزل)

ղ = عدد الالكترونات المفقودة = $1\ eg/mol$

MnO_4^- (المنغنيز عانى اختزال لذلك فهو عامل مؤكسد – بسبب تغير عدد التاكسد من $+7$ الى $+2$)

ղ = عدد الالكترونات المكتسبة = $5\ eq/mol$

تمرين 8/ ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ $(M = 294\ g/mol)$ لتحضير محلول بحجم $2L$ وتركيز $0.12N$ من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل التالي ؟ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$

ج/ (2د/2014) (1د/2015) (ت -/2017)

1) نجد ղ : $2X + (-2 \times 7) = -2 \Rightarrow 2X = +12 \Rightarrow X = +6$

فالكروم عامل مؤكسد لانه عانى اختزال حيث قل عدد التأكسد من $(+6)$ الى $(+3)$ ، اي كل ذرة اكتسبت ثلاثة الكترونات ولكن المركب يحوي ذرتي كروم اي مول واحد يكتسب ستة الكترونات اي: = ղ = عدد الالكترونات المكتسبة $6\ eg/mol$

2) نجد EM :

$$EM_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{ղ} = \frac{294\ g/mol}{6\ eq/mol} = 49\ g/eq$$

2) نجد m :

$$m\,(g) = N\ (eq/L) \times EM(g/eq) \times V(L)$$

$$m\,(g) = 0.12\ eq/L \times 49\ g/eq \times 2L = 11.79g$$

سؤال 9/ ما هي مولارية وعيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة $9.5\ g$ من هذه المادة في $2L$ من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض- قاعدة ؟ $(M = 171\ g/mol)$.

(2د/2016) (3د/ 2017- تغيير الحجم والكتلة) (2 د/ 2018)

1) نجد المولارية M :

$$M = \frac{m(g)}{M(g/mol)} \times \frac{1}{V(L)}$$

$$M = \frac{9.5\ g}{171\ g/mol} \times \frac{1}{2L} = 0.027\ mol/l$$

2) نجد العيارية N :

نجد ايتا ղ اولاً ، وبما ان محلول القاعدة يستعمل في تفاعل التعادل (حامض مع قاعدة) اي:

$(Ba(OH)_2)$ ղ = عدد مجاميع الهيدروكسيد OH^- المتأينة = $2\ eq/mol$

$N = ղ\ eq/mol \times M\ mol/L$ ← قانون مهم

$$N = 2\ eq/mol \times 0.027 \frac{mol}{L} = 0.054\ eg/l$$

(سؤال واجب)

1) محلول من $Al_2(SO_4)_3$ يشترك في تفاعل الترسيب عيارته $0.3N$ فإن مولارية المحلول ______ .
ج/ $0.05\ mol/L$ ، ($\eta = 2 \times 3 = 6$) (ت/ 2018) (د/ 2 2018 - خ ق)

2) عيارية حامض H_2SO_4 تساوي ______ في تفاعل تعادل وان $\eta = 2$ وتركيزه المولاري 0.23 M
ج/ $0.46N$. (د/2- 2016 خ ق)

حساب نتائج التحليل الحجمي:

1) اذا اعطى في السؤال تراكيز كلا المادتين والمطلوب حجم احدهما او اعطى حجوم كلا المادتين والمطلوب تركيز احدهما :

أ) $\dfrac{M \times V}{n} = \dfrac{M \times V}{n}$ حيث n هي عدد مولات المادة من المعادلة الموزونة

ب) $N \times V = N \times V$

2) اذا كانت مادتين متفاعلتين واعطى في السؤال تركيز وحجم لمادة واحدة (القياسية) فنجد الكتلة او % او M للمادة المجهولة من:

$$\underbrace{m\,(g)}_{\text{المادة المجهولة}} = \underbrace{\underbrace{N\ (eq/L) \times V(L)}_{\text{المادة القياسية}} \times EM(g/eq)}_{\text{المادة}}$$

$\boxed{note}$ احياناً نستخدم اكثر من قانون في السؤال الواحد

سؤال 15/ لمعايرة محلول $NaOH$ وايجاد تركيزه بشكل مضبوط ، تم تسحيح $25\ ml$ منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو $47.1\ ml$. احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، ثم جد عدد غرامات $NaOH$ المذابة في $500\ ml$ من هذا المحلول .

ج/

1) نجد المولارية للقاعدة:

$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\frac{(M \times V)_{NaOH}}{n} = \frac{(M \times V)_{H_2SO_4}}{n}$$

$$\frac{(M \times 25\ ml)_{NaOH}}{2} = \frac{(0.08\ M \times 47.1\ ml)_{H_2SO_4}}{1}$$

$$M = 0.3\ mol/L$$

2) نجد غرامات القاعدة:

$$m\,(g) = M\ (mol/L) \times M(g/mol) \times V(L)$$

$$m\,(g) = 0.3\ (mol/L) \times 40(g/mol) \times 500\ ml \times \frac{1L}{1000\ ml} = 6\ g$$

مثال 8/ في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ $(M = 90\ g/mol)$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، تطلب تسحيح $0.1743\ g$ من عينة غير نقية لهذا الحامض إضافة $39.82\ ml$ من 0.09 M من محلول القاعدة للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل . احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة . (2د/2015)

ج/ السؤال هو عملية تسحيح وفيه مادتين متفاعلتين اي حامض وقاعدة (تفاعل تعادل) ،
ولايجاد % للحامض نجد كتلته اولاً من تركيز القاعدة وحجمها وEM للحامض :

$$2NaOH + H_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

1) نحول التركيز المولاري M الى العياري N :

$NaOH$ لـ η = عدد مجاميع الهيدروكسيد OH^- المتأينة $= 1\ eg/mol$

$$N = \eta\ eq/mol \times M\ mol/L = 1\ eq/mol \times 0.09\ mol/L = 0.09\ eq/L$$

2) نجد EM للحامض:

$H_2C_2O_4$ لـ η = عدد ذرات الهيدروجين المتأينة H^+ $= 2\ eq/mol$

الطريقة الاولى:

$$EM_{H_2C_2O_4} = \frac{M}{\eta} = \frac{90\ g/mol}{2\ eq/mol} = 45\ g/eq$$

3) نجد كتلة الحامض:

$$m\,(g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eq)$$

$$m\,(g) = 0.09 \times 39.82\ ml \times \frac{1L}{1000ml} \times 45$$

$$m\,(g) = 0.16\ g$$

4) نجد % للحامض:

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{m_{H_2C_2O_4}(g)}{m_{\text{العينة}}\,(g)} \times 100$$

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{0.16\ g}{0.1743\ g} \times 100 = 91.8\ \%$$

الطريقة الثانية:

$$Eq\ H_2C_2O_4 = Eq\,NaOH$$

$$\frac{m}{EM} = N \times V$$

$$\frac{m}{EM} = M \times \eta \times V$$

$$m = 0.09 \times 1 \times 39.82\ ml \times \frac{1L}{1000ml} \times 45$$

$m\,(g) = 0.16\ g$ ثم نكمل الحل ...

تمرين 13/ تمت معايرة $1.2\ g$ من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH $(M = 60\ g/mol)$ بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز $0.3N$ ، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ $35\ ml$. احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة . (د1/2018)

ج/

1) نجد كتلة CH_3COOH:

$$EM_{CH_3COOH} = \frac{M}{\eta} = \frac{60\ g/mol}{1\ eq/mol} = 60\ g/eq$$

$$m\,(g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eq)$$

$$m\,(g) = 0.3N\ \frac{eq}{L} \times 35\ ml \times \frac{1L}{1000ml} \times 60\ g/eq$$

$$m\,(g) = 0.63\ g$$

2) نجد % للحامض:

$$\%\ CH_3COOH = \frac{m_{CH_3COOH}(g)}{m_{\text{العينة}}\,(g)} \times 100$$

$$\%\ CH_3COOH = \frac{0.63\ g}{1.2\ g} \times 100$$

$$\%\ CH_3COOH = 52.5\ \%$$

سؤال 21/ اضيف $20\ ml$ من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه $0.3\ N$ الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض ، فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ $(M = 158\ g/mol)$ حسب التفاعل الاتي:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \qquad 2NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث استهلك $25\ ml$ من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل ، احسب: أ) عيارية محلول $Na_2S_2O_3$.

ب) عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في $1L$ من هذا المحلول . (د1/2013) (د2/ 2016- خ ق)

أ) نجد N لـ $Na_2S_2O_3$:

نلاحظ في السؤال ان برمنكنات البوتاسيوم تكافئ محلول KI ومحلول KI (المتحرر منه I_2) يكافئ محلول ثايوكبريتات الصوديوم ، لذلك فأن محلول البرمنكنات يكافئ محلول الثايوكبريتات وكالاتي:

$$Eq\ Na_2S_2O_3 = Eq\ KMnO_4$$

(المادة المجهولة) $Na_2S_2O_3\ (N \times V) = (N \times V)\ KMnO_4$ (المادة القياسية)

$$N \times 25\ ml = 0.3N \times 20\ ml$$

$$N \text{ لـ } Na_2S_2O_3 = 0.24\ eq/L$$

ب) نجد كتلة $Na_2S_2O_3$:

$$\underset{S_2 = +4}{Na_2S_2O_3} \xrightarrow{\text{فقدان } 1e^-} \underset{S_2 = +5}{Na_2S_4O_6}$$

$$m\,(g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eg)$$

$$m\,(g) = 0.24\ (eq/L) \times 1\ L \times \frac{158\ g/mol}{1\ eq/mol}$$

$$m\,(g) = 37.92\ g$$

الفصل السابع- الكيمياء العضوية

الهيدروكاربونات:

وهي مركبات عضوية تحتوي على عنصر الكاربون والهيدروجين فقط وتعتبر من ابسط المركبات العضوية

عدد ذرات الكاربون	المقطع اللاتيني	الكان (ان)	الكين (ين)
C_1	ميث	ميثان	
C_2	ايث	ايثان	ايثين
C_3	بروب	بروبان	بروبين
C_4	بيوت	بيوتان	بيوتين
C_5	بنت	بنتان	بنتين
C_6	هكس	هكسان	هكسين

اصنافها:

1) الالكانات:

جميع اواصرها مفردة قوية (اواصر تساهمية) صيغتها العامة (C_nH_{2n+2}) والقانون العام $(R-H)$

2) الالكينات:

مركبات عضوية تحتوي على اصرة مزدوجة الصيغة العامة لها $(=C=C=)$ والقانون العام (C_nH_{2n}) .

مجاميع الالكيل:

هي المجموعة المتبقية من الالكان بعد حذف ذرة هيدروجين وتكون مرتبطة دائماً بذرة او مجموعة اخرى ، ويستفاد منها في تسمية المركبات العضوية وذلك بحذف المقطع (ان) واستبدالها بالمقطع (يل) .

امثله: مثيل CH_3- ، اثيل CH_3-CH_2- ، بروبيل $CH_3-CH_2-CH_2-$

تسمية الهيدروكاربونات حسب التسمية النظامية $(IUPAC)$:

مثال / ما اسم كل من المركبات التالية وفق نظام $(IUPAC)$:

1)

$$\begin{array}{c}
\quad CH_3 \\
\quad | \\
CH_3-CH-CH-CH_2-CH_3 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\quad CH_3
\end{array}$$

ج// 3– اثيل – 2 مثيل بنتان

2)

$$\begin{array}{c}
\qquad\qquad CH_3 \qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad | \qquad\qquad | \\
CH_3-CH_2-C-CH_2-CH-CH_3 \\
\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad CH_3
\end{array}$$

ج// 2 ، 4 ، 4– ثلاثي مثيل هكسان

3)

$$\begin{array}{c}
CH_2=C-CH_3 \\
| \\
\qquad CH_2-CH_3
\end{array}$$

ج// 2– مثيل – 1– بيوتين

الصيغة الجزيئية:

وهي الصيغة الكيميائية التي تبين عدد الذرات في المركب الكيميائي مثال ، الايثان C_2H_6 .

الصيغة البنائية (التركيبية): وهي الصيغة الكيميائية التي تبين كيفية ترابط الذرات المكونة للمركب مع بعضها في الفراغ ، ويمكن بواسطتها التمييز بين عدة مركبات تشترك في صيغة جزيئية واحدة .

الايزومرات: وهي عدة مركبات تتشابه في الصيغة الجزيئية وتختلف في الصيغ التركيبية ، ولذلك تكون مختلفة في درجات الانصهار والغليان وفي خواصها الفيزيائية والكيميائية وفي تسميتها .

المجموعة الفعالة: وهي ذرة او مجموعة ذرات ترتبط بذرة الكاربون في المركبات العضوية فتكسب المركب العضوي صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن غيرها من المركبات العضوية .

هاليدات الالكيل:

الصيغة العامة: $R-x$ حيث: R - مجموعة الكيل ، x - ذرة هالوجين $(x = Cl, Br, I)$

تسمية هاليدات الالكيل: حسب الطريقة النظامية ايوباك $(IUPAC)$

1) نختار اطول سلسلة مستمرة لذرات الكاربون تحوي ذرة الهالوجين ونرقم من الطرف الاقرب للهالوجين
2) نذكر رقم ذرة الكاربون الحاملة للهالوجين ثم اسم الهالوجين مع أضافة الحرف (و) ثم اسم الالكان المقابل .
3) عند وجود اكثر من ذرة هالوجين متشابهة نذكر العدد ثنائي ، ثلاثي ، رباعي ، . . . .
4) عند وجود اكثر من ذرة هالوجين مختلفة ، فتسمى حسب الابجدية الانكليزية اي (*Bromo* ثم *Chloro* ثم *Iodo*)
5) نسمي فروع مجاميع الالكيل (ان وجدت) حسب الحروف الابجدية الانكليزية وكالاتي:
اثيل (*Eethyl*) ثم ثم مثيل (*Methyl*) ثم بروبيل (*Propyl*) .
6) تسمى فروع الهاليد قبل مجموعة الالكيل .

امثلة حول تسمية الهاليدات:

1) CH_3-Cl
كلورو ميثان

2) CH_3-CH_2-Br
برومو ايثان

3)
$$\begin{array}{cc} Br & Br \\ | & | \\ CH_2 & - \ CH_2 \end{array}$$
1 ، 2 – ثنائي برومو ايثان

5)
$$\begin{array}{c} \qquad\qquad Cl \\ \qquad\qquad | \\ CH_3-CH_2-CH-CH_3 \end{array}$$
2 – كلورو بيوتان

6)
$$\begin{array}{c} \quad Cl \quad\; Br \\ \quad | \qquad | \\ CH_3-CH-CH-CH_3 \end{array}$$
2– برومو – 3 – كلورو بيوتان

7)
$$\begin{array}{c} CH_3 \qquad\qquad\qquad \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \\ CH_3-CH-CH_2-CH_2-Br \end{array}$$
1– برومو – 3 – مثيل بيوتان

تمرين 3/ ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي:
أ) 1 ، 1 – ثنائي كلورو ايثان ب) 2– برومو 2 – يودو هكسان ج) 2– يودو – 2 – مثيل بيوتان

ج/

أ)
$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & Cl & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & Cl \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

ب)
$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & Br & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & I & & H & & \end{array}$$

ج)
$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & CH_3 & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & I & & H & & \end{array}$$

تحضير هاليدات الالكيل: تحضر الهاليدات من اضافة هاليد الهيدروجين الى الالكين:

1) الالكينات المتناظرة:
وهي الالكينات التي يكون لذرتي كاربون الاصرة المزدوجة نفس المجاميع المرتبطة بهما اي متشابهة .

مثال 3/ 1) حضر كلورو ايثان من الاثيلين

ج/
$$\underset{\text{الاثيلين}}{CH_2 = CH_2} + \underset{\text{كلوريد الهيدروجين}}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{كلورو ايثان}}{\begin{array}{ccc} H & & Cl \\ | & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \end{array}}$$

2) الالكينات غير المتناظرة:
وهي الالكينات التي تكون فيها المجاميع المرتبطة بذرتي كاربون الاصرة المزدوجة مختلفة ، وتتم ألاضافة حسب قاعدة ماركوفينيكوف .

قاعدة ماركوفينيكوف: (2017 /د 2- موصل) (2019 /د1 – ق خ)
عند اضافة الكاشف غير المتناظر الى مركبات الاصرة المزدوجة غير المتناظرة فأن ايون الهيدروجين (الايون الموجب) من الكاشف يضاف الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة التي تحمل العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين وتكوين ايون الكاربونيوم الاكثر استقراراً .

مثال 3/ 2) حضر 2 – برومو بروبان من البروبين . (2014 / ت)

$$\underset{\text{البروبين}}{CH_3 - CH = CH_2} + HBr \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{A} \underset{\text{2 – برومو بروبان}}{\begin{array}{ccccc} & & Br & & H \\ & & | & & | \\ CH_3 & - & CH & - & CH_2 \end{array}} \quad \surd$$

$$\xrightarrow{B} \underset{\text{1 – برومو بروبان}}{\begin{array}{ccccccc} & & H & & & & \\ & & | & & & & \\ CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & Br \end{array}} \quad \times$$

س/ عند اضافة بروميد الهيدروجين الى البروبين ينتج 2 – برومو بروبان وليس 1 – برومو بروبان ، علل ذلك ؟

ج/ وذلك لان ايون الكاربونيوم 2^o (الناتج A) اكثر استقراراً من ايون الكاربونيوم 1^o (الناتج B) ، وان الاضافة تتم حسب قاعدة ماركوفينيكوف . (2016 /د 2) (2018 /ت - الاضافة حسب قاعدة ——) (2018 /د 2)

تمرين 4/ اكتب تفاعل اضافة HCl مرة الى 1− بيوتين واخرى الى 2− بيوتين . (2016 د/ 1)

ج/

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}H-CH_3$$

1− بيوتين (الكين غير متناظر – حسب القاعدة) | 2 – كلورو بيوتان

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

2− بيوتين (الكين متناظر – بدون قاعدة) | 2 – كلورو بيوتان

تمرين 5/ اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية: (2013 د/ 3)

1) تحضير 2 – برومو بيوتان من الكين المناسب 2) اضافة حامض HCl الى (2 – مثيل بروبين) .

1)

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

1− بيوتين | 2 – برومو بيوتان

2)

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

2 – مثيل بروبين | 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان

الخواص الفيزيائية:

س لا تذوب هاليدات الالكيل في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية ، علل ؟ (2022 د/ 2)

ج/ وذلك لعدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية

الخواص الكيميائية:

1) تفاعل هاليدات الالكيل مع محلول KOH المائي لتعطي الكحول:

حيث يتم استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة الهيدروكسيل $(-OH)$: (تفاعل استبدال او تعويض)

(2016 /ت) (2019 / ت)

$$CH_3-CH_2-Br + KOH \longrightarrow CH_3-CH_2-OH + KBr$$

برومو ايثان | كحول الايثانول

2) تفاعل هاليدات الالكيل مع محلول KOH الكحولي لينتج الالكينات: (تفاعل حذف)

حيث يتم حذف ذرة الهالوجين X مع ذرة هيدروجين مجاورة لذرة كاربون الهالوجين لتكوين اصرة مزدوجة (الكين):

مائي وكحولي

(2017 د/ 2)

$$\underset{\displaystyle H}{\overset{}{}}\!\!\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}H_2-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}H_2 + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_2=CH_2 + KBr + H_2O$$

برومو ايثان | اثيلين

3) التفاعل مع فلز المغنيسيوم لتكوين كاشف كرينيارد: (تفاعل اضافة)

حيث تتفاعل الهاليدات مع فلز المغنيسيوم بوجود الايثر الجاف (الخالي من الرطوبة) لتكوين كاشف كرينيارد والذي يستخدم في تحضير الحوامض الكاربوكسيلية لاحقاً بعد مفاعلته مع غاز CO_2 وتحلله مائياً:

$$\underset{\text{يودو ميثان}}{CH_3I} + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \underset{\text{يوديد مغنيسيوم المثيل(كاشف كرينيارد)}}{CH_3MgI}$$

تمرين 6/ وضح بالمعادلة الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة:
1) محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في محلولها المائي مع 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان .
2) محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي مع 1 – برومو – 3 – اثيل بنتان .

ج/

1)

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} \begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + KCl$$

2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان

2)

$$\begin{array}{ccccc} & & C_2H_5 & H & Br \\ & & | & | & | \\ CH_3- & CH_2- & CH- & CH- & CH_2 \end{array} + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} \begin{array}{c} \quad\quad C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CH_2-CH-CH=CH_2 \end{array} + KBr + H_2O$$

1 – برومو – 3 – اثيل بنتان

الكحولات:

وهي مركبات عضوية تكون فيها مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة كاربون مشبعة (OH) .

صيغتها العامة: $R-OH$ ، قانونها العام: $C_nH_{2n+2}O$

تسمية الكحولات: حسب الطريقة النظامية ايوباك $(IUPAC)$.

1) اختيار اطول سلسلة كاربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل OH ونرقم السلسلة من الطرف الاقرب لـ OH .
2) نسمي الفروع اولاً (ان وجدت) بذكر الهالوجينات ثم مجاميع الالكيل .
3) نسمي الكحول بأضافة المقطع (ول) الى نهاية الالكان ليصبح (الكانول) .

وكما في الامثلة الاتية:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ 1 – بروبانول

2)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-OH \end{array}$$

2 – بروبانول

3)

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \end{array}$$

3 – كلورو – 1 – بروبانول

4)

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \; OH \quad CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \quad\quad\; | \\ CH_3 - C - CH - CH - CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$$

2 ، 2 ، 4– ثلاثي مثيل– 3 – بنتانول

مثال 4/ ما هي الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتلة المولية $(74g/mol)$ علماً ان الكتل الذرية هي: $(H = 1$ ، $C = 12$ ، $O = 16)$.

(2014 /د 2 – خاص عدد ذرات الكاربون 4) (2015 /د 1) (2015 /د 2)

ج/ القانون العام للكحولات هو $C_nH_{2n+2}O$ حيث نجد n (عدد ذرات الكاربون) من الكتلة المولية للقانون العام:

$$M_{C_nH_{2n+2}O} = 74g/mol$$
$$(12 \times n) + 1 \times (2n + 2) + (1 \times 16) = 74$$
$$12n + 2n + 2 + 16 = 74$$
$$14n = 56$$
$$n = 4$$

∴ الكحول هو $C_4H_{10}O$

والصيغ البنائية المحتملة (المتجانسات) هي كالاتي:

1) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ 1 – بيوتانول (1^o)	2) $\begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad\; | \\ CH_3 - CH - CH_2 - OH \end{array}$ 2– مثيل– 1 – بروبانول (1^o)
3) $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; | \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_3 \end{array}$ 2 – بيوتانول (2^o)	4) $\begin{array}{l} \quad\quad OH \\ \quad\quad\; | \\ CH_3 - C - CH_2 \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$ 2– مثيل– 2 – بروبانول (3^o)

تحضير الكحولات:

تحضر الكحولات بعدة طرق ومنها الطريقة المختبرية وهي:
اضافة جزيء الماء الى الالكين: بوجود حامض الكبريتيك H_2SO_4 المركز الساخن

تمرين 9/ حضر: 1) 2 – بيوتانول من 1– بيوتين 2) الايثانول من الاثيلين

ج/

1)
$$\underset{\text{1- بيوتين}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} \underset{\text{2- بيوتانول}}{CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}$$

2)
$$\underset{\text{الاثيلين}}{CH_2=CH_2} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} \underset{\text{الايثانول}}{CH_3-CH_2-OH}$$

الخواص الفيزيائية:

1) لها درجات غليان عالية نسبة الى الالكانات المقابلة ، علل ذلك ؟
بسبب قابلية الكحولات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .

2) تمتزج الكحولات من (C_3-C_1) بشكل تام مع الماء (اي تذوب في الماء) علل ذلك ؟
بسبب قابلية الكحولات على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء .

الخواص الكيميائية:

1) تفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم او البوتاسيوم مكونة الكوكسيدات وتحرر غاز H_2 :

مثال:
$$\underset{\text{الايثانول}}{2CH_3CH_2-OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{2CH_3CH_2O^-Na^+} + H_2\uparrow$$

سؤال 13/ 2) كيف تميز بين 1 – بنتانول والبنتان ؟ (2014 / ت)

ج/ وذلك بالتفاعل مع فلز Na وتحرر غاز H_2 مع الكحول اما البنتان فلا يتفاعل او بتفاعل الاكسدة:

$$\underset{\text{1 – بنتانول}}{2CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-OH} + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

$$\underset{\text{بنتان}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3} + 2Na \xrightarrow{\text{بيريدين}} \underset{\text{لا يحدث تفاعل}}{NR}$$

دليل حصول التفاعل هو تحرر فقاعات

2) تفاعل الكحولات مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 وثلاثي كلوريد الفسفور PCl_3 لتكوين هاليدات الالكيل:

$$\underset{\text{الايثانول}}{CH_3CH_2-OH} + PCl_5 \xrightarrow{\text{بيريدين}} \underset{\text{كلورو ايثان}}{CH_3CH_2-Cl} + POCl_3 + HCl$$

(2013 /ت)

$$\underset{\text{ميثانول}}{3CH_3-OH} + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} \underset{\text{كلورو ميثان}}{3CH_3-Cl} + H_3PO_3$$

3) تفاعل الكحولات مع هاليد الهيدروجين (HX) لتكوين هاليدات الالكيل:

كاشف لوكاس: هو محلول كلوريد الزنك $(ZnCl_2)$ المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز .

اهمية: يستخدم للتمييز بين انواع الكحولات حيث تتفاعل الكحولات الثالثية مباشرة مع الكاشف (HCl) مكونة عكرة في المحلول نتيجة لتكون هاليد الالكيل غير الذائب ، اما الكحولات الثانوية فيستغرق التفاعل $(2-5)$ دقائق لغرض تكوين العكرة ، اما الكحولات الاولية فلا تتفاعل .

(2016 د1 – يستخدم الكاشف للتمييز بين ....) (2016 د3) (2018 د3)

مثال 5/ ميز كيميائياً بين 1 – بروبانول و 2 – بروبانول و 2– مثيل – 2 – بروبانول ؟
(2014 د3) (2015 د1)

ج/ وذلك بأستخدام كاشف لوكاس حيث الكحول الذي لا يتفاعل فهو الكحول الاولي اي 1–بروبانول ، اما الكحول الذي يتأخر بعد مرور $(2-5)$ دقيقة فهو الكحول الثانوي اي 2 – بروبانول ، اما الذي يتفاعل مباشرة مكوناً عكرة فهو كحول ثالثي اي 2– مثيل – 2 – بروبانول ، وكما في التفاعلات الاتية:

$$\underset{\text{1 – بروبانول}}{2CH_3CH_2CH_2-OH} + HCl \xrightarrow[(ZnCl_2)]{} N.R$$

$$\underset{\text{2 – بروبانول}}{CH_3-\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}}-CH_3} + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} \underset{\text{2 - كلورو بروبان}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-CH_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{2– مثيل – 2 – بروبانول}}{CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_3} + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} \underset{\text{2– كلورو – 2 – مثيل بروبان}}{CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}}-CH_3} + H_2O$$

4) نزع او سحب جزيئة الماء من الكحولات لتكوين الالكينات:

مثال:

$$\underset{\text{الايثانول}}{CH_3CH_2-OH} \xrightarrow[170\ C^o]{\text{مركز}H_2SO_4} \underset{\text{اثيلين}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

قاعدة ستيسيف للحذف: وتنص على ان:
(الايون الموجب يسحب من ذرة الكاربون الحاملة اقل عدد من ذرات الهيدروجين المجاورة لذرة الكاربون التي يسحب منها الايون السالب) . (اي عكس قاعدة ماركوفينيكوف للاضافة)

مثال 10/ عند سحب جزيء ماء من 2 – بيوتانول يكون الناتج 2– بيوتين وليس 1– بيوتين ، علل ؟
(2016 /د1- خ ق) (2019/د3)

ج/ السبب هو لان حذف الماء حسب قاعدة ستيسيف للحذف (نذكر نص القاعدة) وحسب التفاعل التالي:

$$\underset{\text{2 – بيوتانول}}{CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_3} \xrightarrow[170\ C^o]{H_2SO_4\text{مركز}} \underset{\text{2– بيوتين}}{CH_3-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-CH_3} + H_2O$$

5) الاكسدة:

يمكن اكسدة الكحولات بأحد العوامل المؤكسدة وهي مزيج من $KMnO_4/H_2SO_4$ او $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ وكالاتي:

أ) الكحول الاولي (1^o):

تتأكسد الكحولات الاولية الى الالديهايدات اولاً ثم تتأكسد الى الحامض الكاربوكسيلي .

ب) الكحول الثانوي (2^o): تتأكسد الكحولات الثانوية الى الكيتونات .

ب) الكحول الثالثي (3^o): لا تتأكسد الكحولات الثالثية بالعوامل المؤكسدة ،

تمرين 11/ ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية: (2016 /د 2) (2016 /د 3)
1) 1 – بيوتانول 2) 2 – بيوتانول 3) 2– مثيل – 2– بروبانول

ج/

1) 1 – بيوتانول (2018 /ت) (2017 /د 3- 1 – بروبانول) (2019 – ت)

$$\underset{\text{1 – بيوتانول}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-OH} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{بيوتانال}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} \xrightarrow{\text{[O]}} \underset{\text{حامض البيوتانويك}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH}$$

2) 2 – بيوتانول (2017 /د 1 خ ق) (2018 /د 2- خ ق)

$$\underset{\text{2 – بيوتانول}}{CH_3CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{بيوتانون}}{CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$$

3) 2– مثيل – 2– بروبانول علل ؟ (2017 /د3- موصل)

$$\underset{\text{2– مثيل – 2 – بروبانول (كحول ثالثي)}}{CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3} \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{لا يحدث تفاعل}}{NR}$$

علل ؟ (2017 /د3- موصل)

الايثرات: هي مركبات عضوية تحتوي على ذرة اوكسجين مرتبطة بمجموعتي الكيل .

صيغتها العامة: $R - O - R^{\backslash}$

القانون العام: $C_nH_{2n+2}O$

المجموعة الوظيفية: $C - O - C$

تسمية الايثرات: حسب الطريقة النظامية ايوباك $(IUPAC)$ ملخص التسمية: كوكسي الكان

1) نختار اطول سلسلة من مجموعتي الالكيل (المجموعة الاكبر) ونعتبرها السلسلة الام وتعطى اسم الالكان المقابل .

2) نرقم السلسلة الام من الطرف الاقرب لذرة الكاربون المرتبطة بذرة الاوكسجين .

3) نعتبر الطرف المتبقي (الفرع الاصغر $R - O$) تفرعاً ويأخذ اسم الكوكسي وحسب نوع مجموعة الالكيل وكالاتي:

$CH_3 - O$ ميثوكسي

$CH_3CH_2 - O$ ايثوكسي

$CH_3CH_2CH_2 - O$ بروبوكسي

4) نكتب موقع واسم التفرعات – المتصلة بالسلسلة الام – ان وجدت .

مثال 6/ اكتب الاسم النظامي للمركبات الاتية:

1) $\underset{3}{CH_3} - \underset{2}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{CH}} - \underset{1}{CH_3}$

2) $CH_3 - O - \underset{1}{CH_2} - \underset{2}{\overset{\overset{Cl}{|}}{CH}} - \underset{3}{CH_3}$

3) $\underset{1}{CH_3} - \underset{2}{\overset{\overset{OCH_2CH_3}{|}}{CH}} - \underset{3}{CH_2} - \underset{4}{CH_3}$

ج// 2– ميثوكسي بروبان   2– كلورو ميثوكسي بروبان   2– ايثوكسي بيوتان

تحضير الايثرات: (بطريقة وليمسون)

1) مفاعلة فلز الصوديوم مع كحول مناسب لتكوين الكوكسيد الصوديوم .

2) مفاعلة الكوكسيد الصوديوم مع هاليد الالكيل المناسب لتكوين الايثر المطلوب .

تمرين 14/ اكتب معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان من الايثانول

ج/ (3د/ 2017) (3د/ 2017) (1د/2017 - موصل) (2018 /د 2- حضر ايثوكسي بروبان)

1) من الايثانول يحضر جزء الكوكسي ومن الهاليد يحضر جزء البيوتان:

$$\underset{\text{كحول الايثانول}}{CH_3CH_2 - OH} + Na \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{CH_3CH_2 - ONa} + \frac{1}{2}H_2$$

$$\underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{CH_3CH_2 - ONa} + \underset{\text{كلورو بيوتان}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسي بيوتان}}{CH_3CH_2 - OCH_2CH_2CH_2CH_3} + NaCl$$

(سؤال واجب) حضر ميثوكسي ايثان من كحول مناسب . (3د/ 2019)

الخواص الكيميائية:

1) تفاعل الايثرات مع حامض الكبريتيك:

أ) تفاعلها مع حامض الكبريتيك المخفف الساخن لتعطي الكحولات: (1د/ 2019)

$$CH_3CH_2-O-CH_2\,CH_3\ +H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3CH_2-OH$$

ايثوكسي ايثان — الايثانول

ب) تفاعلها مع حامض الكبريتيك المركز البارد لتعطي املاح الاوكسونيوم:

حيث تهب الايثرات زوج من الالكترونات الى ايون الهيدروجين الموجب (الناتج من الحامض) لتكوين ملح الاوكسونيوم:

$$CH_3CH_2-\ddot{O}-CH_2\,CH_3\ +H_2SO_4 \xrightarrow{\text{بارد}} \left[CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{+}{O}}-CH_2\,CH_3\ \ HSO_4^-\right]$$

ايثوكسي ايثان — مركز — ملح الاوكسونيوم لايثوكسي ايثان

ملاحظة: يستخدم التفاعل (أ) للتمييز بين الايثرات والالكانات ، حيث لا تتفاعل الالكانات مع الحوامض المركزة ولا مع المخففة .

تمرين 15/ كيف تميز كيميائياً بين ميثوكسي ميثان والايثان ؟ (2014/ ت)

ج/عند معاملة ميثوكسي ميثان مع حامض الكبريتيك المخفف بالتسخين يعطي كحول الميثانول اما الايثان فلا يتفاعل لانه الكان:

$$CH_3-O-\ CH_3\ \ +H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3-OH$$

ميثوكسي ميثان — كحول الميثانول

$$CH_3\,CH_3\ \ +H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} NR$$

ايثان — لا يحدث تفاعل

2) تفاعل الايثرات مع PCl_5 لتكوين كلوريدات الالكيل:

مثال: (3 د/ 2014) (1 د/ 2013)

$$CH_3CH_2-O-CH_2\,CH_3\ +\ PCl_5 \longrightarrow 2CH_3CH_2-Cl\ +POCl_3$$

ايثوكسي ايثان — خماسي كلوريد الفسفور — كلورو ايثان

مفاهيم اساسية مهمة

1) النيوكليوفيل: هو كاشف باحث عن النواة لانه غني بالالكترونات (يمتلك مزدوج واحد او اكثر من الالكترونات) غير المتأصرة مثال $Br:^-$ و $Cl:^-$.

2) الالكتروفيل: هو كاشف باحث عن الالكترون (فقير بالالكترونات) لانه يمتلك اوربيتال فارغ مهيأ لاستقبال مزدوج الكتروني مثال H^+ وايون الكاربونيوم . (2015 د 3)

3) هاليدات الالكيل: مركبات عضوية $R-x$ وهي مركبات عضوية ترتبط مجموعة الالكيل $(R-)$ بذرة هالوجين $(X-)$ وتعتبر من مشتقات الالكانات لانه تم استبدال ذرة هيدروجين في الالكان بذرة هالوجين صيغتها العامة $R-X$ وقانونها العام $C_nH_{2n+1}X$ والمجموعة الفعالة فيها $-x$.

4) الكحولات: وهي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل (OH) مرتبطة بذرة الكاربون المشبعة صيغتها العامة $R-OH$ وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$.

5) الايثرات: مركبات عضوية تحتوي علئ ذرة اوكسيجين مرتبطة بمجموعتين الكيل صيغتها العامة $R-OR$ وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$ والمجموعة الفعالة فيها $C-O-C$.

6) الالديهايدات: مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكاربونيل $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ مرتبطة باحد طرفيها بذرة هيدروجين والطرف الاخر بجموعة الكيل او ذرة هيدروجين صيغتها العامة $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ وقانوها العام $C_nH_{2n}O$ والمجموعة الفعالة فيها هي مجموعة الكاربونيل .

7) الكيتونات: مركبات عضوية تحتوي علئ مجموعة الكاربونيل مرتبطة بطرفيها بمجموعتين الكيل صيغتها العامة $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O$ والمجموعة الفعالة فيها هي مجموعة الكاربونيل .

8) الحوامض الكاربوكسيلية: مركبات عضوية المجموعة الفعالة فيها مجموعة الكاربوكسيل $-COOH$ صيغتها العامة $R-COOH$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$.

9) الاسترات:
مركبات عضوية مشتقة من الحوامض الكاربو كسيلية تشترك معها بوجود مجموعة الكاربوكسيل $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O$ ولكن يكمن الاختلاف بينهما في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين ففي الحوامض العضوية ترتبط بذرة هيدروجين وفي الاسترات بمجموعة الكيل $R-$ صيغتها العامة $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\_R$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$.

10) الامينات: مركبات عضوية تعتبر من مشتقات الامونيا حيث تحل مجموعة الكيل واحدة او اكثر محل ذرة هيدروجين او اكثر من الامونيا وتقسم علئ هذا الاساس الئ امينات اولية RNH_2 وثانوية R_2NH وثالثية R_3N صيغتها العامة $R-NH_2$ وقانونها العام $C_nH_{2n+3}N$.

الفصل الثامن - الكيمياء الحياتية

الكاربوهيدرات:

وهي مركبات عضوية تحتوي على عنصر الكاربون والهيدروجين والاوكسجين وفيها نسبة الاوكسجين مرتفعة ولها الصيغة التركيبية $(CH_2O)_n$ او $C_n(H_2O)_n$ اي كل ذرة كاربـــون مرتبطة بجزيئة مـــاء لذلك سميت كاربوهيدرات وهي مشتقة من كاربون ومـــاء (هيدرات) .

اصناف الكاربوهيدرات : (2016 /د2- عدد مع مثال)

1) الكاربوهيدرات احادية التسكر (سكريات احادية) مثال الكلوكوز والفركتوز .
2) الكاربوهيدرات ثنائية التسكر (سكريات ثنائية) مثال السكروز المالتوز والمالتوز .
3) الكاربوهيدرات متعددة التسكر (سكريات متعددة) كالنشأ والسيليلوز .

1) الكاربوهيدرات احادية التسكر:

وهي من ابسط انواع الكاربوهيدرات وصيغتها الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ ، مثال سكر الكلوكوز والفركتوز

س يُعد سكر الفركتوز من السكريات المختزلة ، علل ؟ (من اسئلة الفصل)

ج/ بسبب قابلية الفركتوز للتأكسد على العكس من الكيتونات ، حيث يتأكسد بمحلول فهلنك او تولن ، اما الكيتونات فلا تتأكسد . (2015 د/ 2 - خ ق) (2017 د/ 2) (2019 /د1)

2) الكاربوهيدرات ثنائية التسكر (الثنائية): (2016 د/ 2- خ ق- يتكون السكروز من وحدات صغيرة هي ....)

وهي الكاربوهيدرات التي تتكون من ارتباط جزيئتين من السكر الاحادي متماثلتين او مختلفتين بعد فقدان جزيئة ماء ، مثال السكروز والمالتوز الذي يتكون من جزئ كلوكوز وجزئ فركتوز مرتبطين ببعضهما بأصرة كلايوكسيدية وله الصيغة الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$. (2016 د/ 1- عرف) (2018 د/ 2)

البروتينات:

وهي مركبات عضوية معقدة تتكون من ارتباط اعداد كبيرة من الاحماض الامينية بالاواصر الاميدية (الببتيدية) بعد فقدها جزيئة ماء وتتكون البروتينات من عنصر الكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين واحياناً عنصر الكبريت والفسفور .

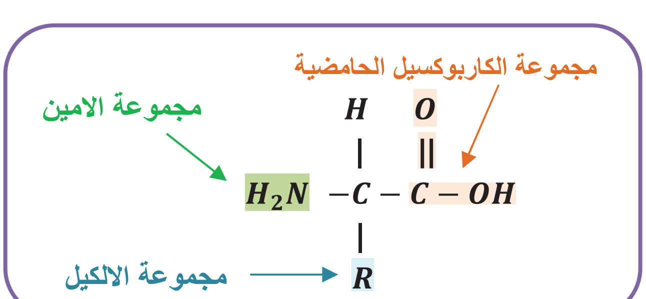
اهميتها: تساهم في بناء انسجة المخلوقات الحية حيث تدخل في تركيب جميع الخلايا الحية .

س يصعب فصل البروتينات بطرق كيميائية بسيطة ،علل ذلك ؟ (2013 د/ 1) (2014 د/ 2) (2016 /د3)

ج/ وذلك نظراً لتشابه تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية . (2017 د/ 1) (2018 د/ 3)

الاحماض الامينية: (2017 د/ 1- خ ق)

وهي الوحدة الاساسية لبناء البروتين ، وتختلف الاحماض الامينية فيما بينها بمجموعة الالكيل ، وعددها عشرون حامض اميني ، وتمثل بالصيغة البنائية العامة الاتية :



س ما المجموعتان الوظيفيتان التي تشترك فيها جميع الاحماض الامينية ؟

(2015 د/ 2-الصيغة العامة والمجموعتان الوظيفيتان) (2019 /د1 – ق خ)

ج/ 1) مجموعة الكاربوكسيل $(-COOH)$ 2) مجموعة الامين $(-NH_2)$

س ما الاثر الكيميائي لكل مجموعة على صفات الحامض الاميني ؟

ج/ الحامضية بسبب مجموعة $(-COOH)$ ، والقاعدية بسبب مجموعة $(-NH_2)$.

تمرين 1/

علل ان البروتينات مواد ذات صفات حامضية – قاعدية (مواد امفوتيرية) او لماذا تتفاعل البروتينات مع الحوامض والقواعد .

(2014 /د 1) (2015 د/ 1 - نازحين) (2016 /د 1) (2016 /د1- خ ق) (2017 د/ 1- موصل) (2018 /ت) (2018 /د 1) (2018 /د 2) (2018 د/ 2 - خ ق)

ج/ وذلك لانها تتفاعل مع الحوامض والقواعد بسبب ان احد طرفي البروتين عبارة عن مجموعة كاربوكسيل الحامضية التي تتفاعل مع القواعد والطرف الاخر مجموعة الامين القاعدية التي تتفاعل مع الحوامض ولذلك البروتينات تعد امفوتيرية.

اشكال البروتينات:

1) بروتينات تتخذ شكلا خيطياً (ليفياً) كما في الكرياتين في الشعر والصوف .
2) بروتينات شبه كروية كما في البيض .

وظائف البروتينات:

تقوم البروتينات بوظائف اساسية في اجسام المخلوقات الحية وتعتمد الى حد كبير على الشكل العام للجزيئات (نوع مكوناتها وتركيبها) واي تأثير يغير من الشكل العام للبروتينات يعطلها عن عملها .

امثلة عن البروتينات: الانزيمات ، الهرمونات ، الهيموغلوبين في الدم .

الانزيمات: (2016 / ت) (2019 – ت – تعريفها وخواصها وانواعها) (2019 /د1)

وهي صنف من البروتينات موجودة في جميع خلايا جسم الكائن الحي كعوامل مساعدة عضوية تتكون داخل الاجسام الحية وتعمل بصورة مستقلة ولها فاعلية في العمليات الحيوية كالهضم والتمثيل الغذائي وعملية التنفس .

وظائفها (عملها): تعمل كعوامل مساعدة للتقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل (اي تقلل من طاقة التنشيط) .

خواصها: (2016 /د 3) (2017 /د3) (2019 /د1)

1) تتلف بالحرارة .
2) تعمل ضمن نطاق معين .
3) تفقد فاعليتها بمرور الزمن .
4) تتجدد بأستمرار .

س تتجدد الانزيمات بأستمرار في خلايا الكائن الحي ، علل ذلك ؟

ج/ لانها تفقد فاعليتها بمرور الزمن اثناء التفاعلات الحيوية .

انواعها: (2013 /د 2) (2015 /د 1) (2016 /د 2) (2017 /د-3- انواعها وصفاتها)

1) الانزيمات الداخلية: (2014 /د 3 – عرف) (2017 /د 1 خ ق) (2018 /د 2 -خ ق)
وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التأكسدية .

2) الانزيمات الخارجية: (2015 /د-1- خ ق) (2016 /د 3) (2018 /ت) (2018 /د3)
ويكون عملها خارج الخلية (اي بعد افرازها من الانسجة) مثل الانزيمات الهاضمة .

الدهون:

انواعها:

1) الزيوت النباتية:
توجد في بذور النباتات مثل القطن والذرة والسمسم وفي بعض الثمار مثل الزيتون وجوز الهند .

2) الشحوم الحيوانية: وتوجد في جميع خلايا جسم الكائن الحي .

اهميتها:

1) تعد المادة الاساس التي يخزنها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة ، حيث هضمها واكسدتها يؤدي الى تحرر كميات كبيرة من الطاقة ، حيث تمثل الطاقة الكامنة المخزونة في جسم الكائن الحي .
2) لها اهمية اقتصادية حيث تدخل في صناعة الصابون والاصباغ والشموع .

خواصها: (2013 / ت)

1) لاتذوب في المذيبات القطبية كالماء ، لكنها تذوب في المذيبات العضوية كالايثر والكلوروفورم $CHCl_3$
2) تكون الدهون (الزيوت والشحوم) ذات ملمس دهني .
3) تكون الزيوت النباتية سائلة في درجة حرارة الغرفة امـــا الشحوم فتكون صلبة .

تركيبها: الدهون عبارة عن الاستر الثلاثي للكليسرول مع الحوامض الشحمية والتي تتكون من سلسلة هيدروكاربونية طويلة $(C_{24} - C_{12})$ ولها مجموعة كاربوكسيلية طرفية ، ويدعى هذا التركيب بثلاثي الكليسيرايد .

الصابون: هو ملح الصوديوم او البوتاسيوم لحامض دهني .

س علام يتوقف عمل الصابون في عملية الصوبنة ؟ (2018/ د(2017 1) (د 1) (2019 – ت- فراغات)

ج/ يتوقف عمل الصابون الناتج من عملية الصوبنة على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت او الدهن حيث استخدام $NaOH$ ينتج الصابون الصلب وهو الصابون العادي ، امـــا استخدام KOH فينتج الصابون الطري او السائل المستخدم في الغسيل او كريم الحلاقة .

س علام تتوقف جودة الصابون ؟ (2013 /د 2 – خاص/ عمل وجودة)

ج/ نوع الدهون المستخدمة .

تمرين 2/ لماذا لا يستخدم الكالسيوم او المغنيسيوم بديلاً عن الصوديوم او البوتاسيوم في صناعة الصابون ؟
(2014 / ت) (2016 /د 3) (2017 /د 2 – خ ق) (2017 /د3- موصل) (2018 /د 1 -خ ق)

ج/ لان ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم من مسببات العسرة للماء فلا يرغو الصابون بالماء عند وجود تلك الايونات فيه لذا لا يمكن استخدام هذين العنصرين .

ملاحظات الطالب