دار الأزل للطباعة والنشر والتوزيع

CHEMISTRY

النسخة

2024 د1

2023 د1

137 درجة
من اصل 140

140 درجة
من اصل 142

للصف السادس العلمي

0 7 7 2 5 7 4 6 0 7 5

المراجعة المركزة

المراجعة المركزة الأفضل على مستوى العراق

2025

بسم الله الرحمن الرحيم

عزيزي الطالب :

بعد النجاح الذي حققته المراجعة المركزة في الاعوام السبعة الماضية من 2018 ولغاية 2024 وحصولها على المركز الاول وبدرجة **لم تقل عن 95 درجة (عدا الترك)** ولكافة الادوار لداخل وخارج القطر والتمهيدي.

تأتي اليوم بحلتها الجديدة **(الطبعة الثامنة 2025)** وبترتيب وشمولية اكثر في انتقاء واختيار الاسئلة والمواضيع المناسبة للمراجعة ، وهي عبارة عن خلاصة للمواضيع وتوضيح الافكار وعدم تكرار الاسئلة المتشابهة ويمكن للطالب الاعتماد عليها في فترة المراجعة الثانية او ليلة الامتحان اما في المراجعة الاولى فيفضل الاعتماد على الكتاب المنهجي المقرر او على الملزمة النموذجية وان يقرأ المادة قراءة شاملة , وهي تقدر بنسبة **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 ، ولها النتائج التالية :

العام الدراسي	السادس العلمي				
	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	100	100		100
2024	100	100	100	100	

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

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 .

سؤال

ماهي الظواهر التي يفسرها علم الثرموداينمك ؟

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 .

سؤال

ماهي اقسام الطاقة الرئيسية ؟

1 - الطاقة الكامنة (المخزونة في جميع انواع الوقود)
2 - الطاقة الحركية (اي الطاقة في الاجسام المتحركة كالماء المتحرك) .

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 :

1 – النظام المفتوح :

وهو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط ، مثال اناء معدني مفتوح يحتوي على ماء مغلي .

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 .

3 – النظام المعزول :

وهو النظام الذي لا تسمح حدوده بتبادل المادة و الطاقة مع المحيط ، مثال الترموس .

خواص النظام:

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

إعداد الأستاذ حبيب الخفاجي

بعض التعاريف والقوانين المهمة:

السعة الحرارية:

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°)

الحرارة النوعية ς:

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°)

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 $0.45J/g.C^o$ ؟

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 $0.13\,J/g.C^o$.

1) نجد ΔT

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

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

2) نجد T_f :

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

تمرين 1

تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنيسيوم كتلتها $10g$ من $25C^o$ الى $45C^o$ مع اكتساب حرارة مقدارها/205 احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم .

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

2) نجد ς :

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

دالة الحالة :

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 اي حساب او دراسة الانثالبي .

الخواص العامة للمواد :

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} .

حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي)

هي دالة حالة ثرموداينمكية وخاصية شاملة لانها تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام وتمثل كمية الحرارة الممتصة او المتحررة المقاسة بثبوت الضغط .

المسعر:

وهو جهاز يستخدم لقياس انثالبي التفاعل الممتصة او المتحررة في التفاعل الكيميائي عند ثبوت الضغط .

سؤال

اذا تم حرق $3g$ من مركب الهيدرازين N_2H_4 كتلته المولية $(M = 32\ g/mol)$ في مسعر مفتوح يحتوي على $1000g$ من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2J/g.C^o$) فان درجة الحرارة ترتفع من $24.6C^o$ الى $28.2C^o$ احسب الحرارة المتحررة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق $1mol$ من الهيدرازين بوحدة KJ/mol على افتراض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة .

1) نجد ΔT

$$\Delta T = T_f - T_i = 28.2C^o - 24.6C^o = 3.6C^o$$

2) نجد q

$$q = \varsigma \times m \times \Delta T = 4.2\ J/g.C^o \times 1000g \times 3.6C^o = 15120\ J$$

3) بما انه مسعر يعني باعث :

$$q = -15120J$$

إعداد: الأستاذ حبيب الخالي

4) نجد عدد المولات الهيدرازين :

$$n = \frac{m(g)}{M\left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{3\,g}{32\frac{g}{mol}} = 0.094mol$$

5) نجد الحرارة المتحررة (q) من احتراق $1mol$ من الهيدرازين :

(او بطريقة النسبة والتناسب)

$$q = \frac{q\,(J)}{n\,(mol)} = \frac{-15120J}{0.094\,mol} = -160851\frac{J}{mol}$$

6) نجد الانثالبي ΔH : (بثبوت الضغط)

$$\Delta H = q_p = -160851\frac{J}{mol}$$

7) نجد الانثالبي ΔH بوحدة KJ :

$$\Delta H(KJ/mol) = \Delta H\frac{J}{mol} \times \frac{1\,(KJ)}{1000\,(J)}$$

$$\Delta H(KJ/mol) = -160851\frac{J}{mol} \times \frac{1\,(KJ)}{1000\,(J)} = -161\left(\frac{KJ}{mol}\right)$$

المعادلـة 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

امـــــا 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 للتفاعل الكيميائي والتغير الفيزيائي ، علل .

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 طرفي المعادلة برقم معين فيجب ان تجري نفس العملية على ΔH .

انـواع الانثالبيـات

انثالبي التكوين القياسية ΔH_f^o :

وهـي الحـرارة اللازمـة (ممتصـة او منبعثـة) لتكويـن مـول واحـد مـن اي مركـب مـن عناصـره الاساسـية المتواجـدة وبأثبـت صورهـا فـي الظـروف القياسـية 25C° و ضغـط 1 atm .

شروطها : يتكون مول واحد من المادة ، من عناصره الاساسية ، وبأثبت صورة .

وعند تحقق هذه الشروط الثلاثة فأن : $\Delta H_f^o = \Delta H_r^o$

امثلة للعناصر الاثبت صورة :

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

مثال لمعادلات التكوين لحامض الفسفوريك :

$$\frac{3}{2}H_{2(g)} + 2O_{2(g)} + \frac{1}{4}P_{4(S)} \longrightarrow H_3PO_{4(S)} \qquad \Delta H_f^o(H_3PO_{4(S)}) = -1279\,KJ/mol$$

سؤال نلاحظ دائماً ضهور كسور في المعادلة الحرارية , علل ذلك ؟

بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه .

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

مثال 3

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

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

انثالبي الاحتراق القياسية ΔH_c^o :

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

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

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 : $\Delta H_C^o = \frac{\Delta H_r^o}{n\text{المحترقة}}$

مثال 5

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

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

سؤال 20

احسب التغير في انثالبي التكوين القياسية $\Delta H_f^o\ (Al_2O_3)$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية (Al) ΔH_C^o في التفاعل الاتي: $4Al_{(S)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(S)}\ \Delta H_r^o = -3340\ KJ/mol$

1) نجد Δ_f^o لـ (Al_2O_3) يحل السؤال بطرق ثلاث :

- نقسم المعادلة اعلاه على العدد 2 :

$$2Al_{(S)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Al_2O_{3(S)} \qquad \Delta H_f^o = \Delta H_r^o = -1670\ KJ/mol$$

- او نستخدم العلاقة الاتية :

$$\Delta H_f^o = \frac{\Delta H_r^o}{n\text{المتكونة}} = \frac{-3340\ kJ}{2mol} = -1670\ KJ/mol$$

- او من قانون المجموع

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

2) نجد ΔH_C^o لـ (Al) : يحل بطريقتين :

- نقسم المعادلة الاصلية على العدد 4 لكي يحترق مول واحد من الالمنيوم :

$$Al_{(S)} + \frac{3}{4}O_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}Al_2O_{3(S)} \qquad \Delta H_C^o = \Delta H_r^o = -835\ KJ/mol$$

- او نستخدم العلاقة الاتية :

$$\Delta H_C^o = \frac{\Delta H_r^o}{n\ \text{المحترقة}} = \frac{-3340\ kJ}{4mol} = -835\ KJ/mol$$

انثالبي التغيرات الفيزيائية

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

مثال 6

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

نكتب معادلة التبخر للامونيا : $NH_{3(l)} \xrightarrow{vap} NH_{3(g)} \qquad \Delta H_{Vap} = 23KJ/mol$

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

طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r^o

1) طريقة استخدام قانون هيس :

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

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

سؤال

هناك حقيقة يعتمد عليها قانون هيس ، ما هي ؟

هي ان ΔH_r^o هي دالة حالة اي انها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها التفاعل للتحول من المواد المتفاعلة الى المواد الناتجة .

مثال 7 احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $CS_{2(l)}$ من عناصره الاساسية باثبت صورها .

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

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية : $1)\ C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^o = -394\ KJ/mol$

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

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

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

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

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

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

بالجمع $C_{graphite} + 2S_{rhombic} \longrightarrow CS_{2(l)}$

وحيث ان ΔH_f^o هي نفسها ΔH_r^o اي :

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

سؤال 35

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 : $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$

كتابة معادلات الاحتراق للغازات الثلاثة (وبشرط احتراق مول واحد من المادة مع الاوكسجين وكالاتي :

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

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

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

وبعد اجراء التغيرات اعلاه ، تصبح المعادلات كالاتي :

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

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

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

بالجمع : $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \quad \Delta H_r^o = -284 + (-572) + 727 = -129KJ$

سؤال

جد ΔH_f^o لـ Fe_2O_3 من انثالبي التفاعلات الاتية :

$1)\ 2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_{2(g)} \quad \Delta H_r^o = 3340\ KJ/mol$

$2)\ 2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3 \quad \Delta H_r^o = -853\ KJ/mol$

(المعادلة الهدف) $2Fe + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_2O_3 \quad \Delta H_f^o$

$1)\ 2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_{2(g)} \quad \Delta H_r^o = 3340\ KJ/mol$

$2)\ 2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3 \quad \Delta H_r^o = -853\ KJ/mol$

إعداد: الأستاذ حبيب الخالي

عكس المعادلة الاولى والقسمة على 2 وعكس المعادلة الثانية :

$$1)\quad 2Al + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta H_r^o = 3340\ KJ/mol$$
$$2)\quad 2Fe + Al_2O_3 \longrightarrow 2Al + Fe_2O_3 \qquad \Delta H_r^o = -853\ KJ/mol$$

$$2Fe + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta H_f^o = -817\ KJ/mol$$

واجب

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

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

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

$$1)\quad C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -394\ \frac{KJ}{mol}$$
$$2)\quad H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = -286\ KJ/mol$$
$$3)\quad 2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = -2599\ KJ/mol$$

2) 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 :

$$\Delta H_f^o(H_2O_{(l)}) = -286\ KJ/mol$$
$$\Delta H_f^o(C_6H_6) = 49\ KJ/mol \quad و \quad \Delta H_f^o(CO_{2(g)}) = -394\ KJ/mol$$

نكتب معادلة احتراق البنزين مع غاز الاوكسجين :

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

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\ (products) - \sum n\Delta H_f^o\ (reactants)$$
$$\Delta H_r^o = [6\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^o(H_2O_{(l)})] - [\Delta H_f^o(C_6H_6) + \frac{15}{2}\Delta H_f^o(O_{2(g)})]$$
$$\Delta H_r^o = [6(-394) + 3(-286)] - [49 + 0]$$
$$\Delta H_r^o = [-2364 - 858] - [49]$$
$$\Delta H_r^o = -3271\ KJ/mol$$

سؤال

في مسعر حراري وضع $2.6g$ من الاستيلين C_2H_2 ($M = 26\ g/mol$) فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي $130KJ$. احسب انثالبي التكوين القياسية للاستيلين اذا علمت ان

$$\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) = -393.5\ KJ/mol \quad و \quad \Delta H_f^o(H_2O_{(l)}) = -286\ KJ/mol$$

1) نجد $n(mol)$

$$n = \frac{m(g)}{M(\frac{g}{mol})} = \frac{2.6\ g}{26\frac{g}{mol}} = 0.1mol$$

2) نجد المتحررة من احتراق مول واحد من C_2H_2: $q = \frac{q\ (kJ)}{n\ (mol)} = \frac{130\ kJ}{0.1\ mol} = 1300\ KJ/mol$

3) بما التفاعل في مسعر فأن q تكون سالبة : $q = -1300\ KJ/mol$

4) بما التفاعل في مسعر مفتوح فأن $\Delta H = q_p = -1300\ KJ/mol$

5) نكتب معادلة احتراق الاستيلين (على ان تحقق شروط الاحتراق اي حرق مول واحد مع O_2 حرقاً تاماً) :

$$C_2H_{2(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^o = \Delta H_C^o = -1300\ KJ/mol$$

6) نجد ΔH_f^o للاستيلين من ΔH_r^o :

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\ (products) - \sum n\Delta H_f^o\ (reactants)$$
$$\Delta H_r^o = [2\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) + \Delta H_f^o(H_2O_{(l)})] - [\Delta H_f^o(C_2H_2) + \frac{5}{2}\Delta H_f^o(O_{2(g)})]$$
$$-1300 = [2(-393.5) + (-286)] - [\Delta H_f^o(C_2H_2) + 3(0)]$$
$$-1300 = [-787 - 286 - \Delta H_f^o(C_2H_2)]$$
$$\Delta H_f^o(C_2H_2) = +227\ KJ/mol$$

العمليات التلقائية

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 .

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

سؤال ما هو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً ؟

وذلك لان جميع العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة النظام الكلية اي الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام ، وهذا مثلاً هو السبب في انتقال الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد و سقوط الماء من اعلى الشلال .

الانتروبي:

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

العمليات التي تزداد فيها الانتروبي (ΔS موجبة +) :

1) الانصهار : **سؤال** تزداد الانتروبي في عملية الانصهار ، علل ذلك ؟

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 **سؤال** تزداد الانتروبي في عملية التبخر ، علل ذلك ؟

بسبب ان الذرات والجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكثر لملء فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه . (ولنفس السبب تزداد في عملية التسامي) .

إعداد الأستاذ حبيب الخالي

3) الذوبان **سؤال** تزداد الانتروبي في عملية الذوبان للمواد الصلبة ،علل ؟

وذلك بسبب تكسر النظام الهيكلي المنتظم للمذاب والمذيب اي بسبب :
1) عملية تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب) 2) تفكك المركب الصلب الى ايونات .

4) التسخين **سؤال** تزداد انتروبي النظام بالتسخين ، علل ؟

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 .

سؤال

تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :
أ) تجمد كحول الاثيل ب) تبخر سائل البروم
جـ) ذوبان الكلوكوز في الماء د) تسخين غاز H_2 من $20C^o$ الى $80C^o$.

أ) بما ان عملية الانجماد تحول الكحول السائل الى الصلب الذي تكون فيه الجزيئات اكثر انتظاماً $\Delta S < 0$.
ب) تحول البروم السائل الى البخار يزيد من عشوائية الجزيئات وبالتالي فالتغير في الانتروبي $\Delta S > 0$.
جـ) انتشار جزيئات الكلوكوز الصلب في الماء يؤدي الى زيادة العشوائية اي التغير في الانتروبي $\Delta S > 0$
د) 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 ΔS_r^o للتفاعل التالي $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)}$ اذا علمت ان :
$S^o(CO) = 198\ J/K.mol$, $S^o(O_2) = 205\ J/K.mol$, $S^o(CO_2) = 214\ J/K.mol$

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

طاقة كبس الحرة:

طاقة كبس الحرة:

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° و ضغط 1atm) .

سؤال لكي تكون العملية تلقائية يجب توفر عاملين مهمين هما ان تكون ΔS ..... و ΔH ..... بغض النظر عن تأثير ..... .

موجبة اكبر من الصفر ، سالبة اقل من الصفر ، درجة الحرارة .

طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية ΔG_f^o :

طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل ΔG_f^o

هي مقدار التغير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية بأثبت صورها عند الظروف القياسية في 25C° و ضغط 1atm.

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 $\Delta G_f^o(NO_{(g)}) = 87\ KJ/mol$

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

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

بالاستعانة بالمعلومات الاتية :

المادة	$\Delta H_f^o\ KJ/mol$	$S^o\ J/K.mol$
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

أ) حساب ΔH_r^o :

$$\Delta H_r^o = \sum n\Delta H_f^o\ (products) - \sum n\Delta H_f^o\ (reactants)$$
$$\Delta H_r^o = [2\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) + 3\Delta H_f^o(H_2O_{(l)})] - [\Delta H_f^o(C_2H_5OH) + 3\Delta H_f^o(O_{2(g)})]$$

$$\Delta H_r^o = [2(-394) + 3(-286)] - [-278 + 3(0)]$$
$$\Delta H_r^o = [-788 - 858 + 278]$$
$$\Delta H_r^o = -1368\ KJ/mol$$

ب) حساب ΔS_r^o:

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

جـ) حساب ΔG_r^o :

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

والتفاعل تلقائي لان ΔG سالبة .

سؤال

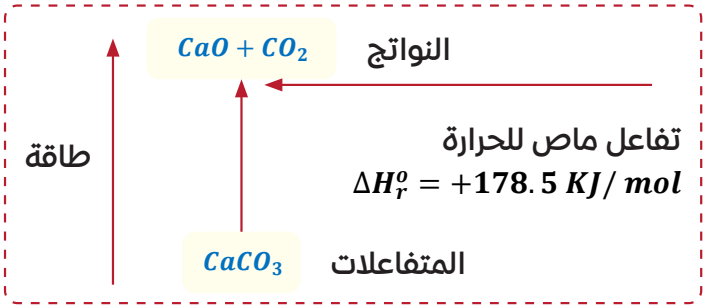
تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الاتية :

$CaCO_{3(S)} \longrightarrow CaO_{(S)} + CO_{2(g)}$ قيمة ΔS_r^o للتفاعل $160\ J/K.mol$ فاذا علمت ان ΔH_f^o لكل من CO_2 , CaO , $CaCO_3$ 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 .

1) نجد ΔH_r^o :

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

التفاعل اعلاه تفاعل تفكك وجميع تفاعلات الفكك ماصة وبما ان التفاعل ماص للحرارة فهذا يعني ان طاقة النواتج اكبر من طاقة المتفاعلات وحسب المخطط الآتي :



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 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 $\Delta H_f^o(H_2O) = -242\ KJ/mol$

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 :

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

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

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

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

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

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

إعداد: الأستاذ حبيب الخنالي

واجب

جد قيمة ΔG_r^o للتفاعل $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري بالظروف القياسية اذا اعطيت المعلومات الاتية : $\Delta H_f^o(CO_{2(g)}) = -393.5\ KJ/mol$,

$\Delta H_f^o(CO_{(g)}) = -110.5\ KJ/mol$ ، $S^o(CO_2) = 214\ J/K.mol$

$S^o(CO) = 198\ J/K.mol$ ، $S^o(O_2) = 205\ J/K.mol$

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 $\Delta S = -105\ J/K.mol$

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 $(-\Delta G)$ ،

$+ \quad -(+)$ يجب ان يكون $T\Delta S > \Delta H$

$+ \quad -$

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

التفاعل : B يحل بنفس خطوات التفاعل A .

سؤال 34

1) عند اي درجة حرارة ينصهر الجليد تلقائياً

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

ΔH موجبة (+) ماص لان العملية انصهار $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS موجبة (+) زيادة في الانتروبي لانه انصهار $- = + \quad -(+)$

ΔG سالبة (−) لانه تلقائي من السؤال $- = + \quad -$

ينصهر الجليد تلقائياً عندما يكون $T\Delta S > \Delta H$ اي في درجات الحرارة العالية .

سؤال 34

2) لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية

(جميع تفاعلات التفكك (التحلل) ماصة ΔH +)

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

ΔH موجبة (+) ماص لانه تفكك $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS موجبة (+) زيادة في الانتروبي بسبب تحول السائل الى غاز $+ = + \quad -(+)$

ΔG موجبة (+) لانه غير تلقائي من السؤال $+ = + \quad -$

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

سؤال 34

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

ΔS سالبة (−) لانه ذوبان غاز في سائل(نقصان في الانتروبي) $- = - \quad -(-)$

ΔG سالبة (−) لانه تلقائي من السؤال $- = - \quad +$

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

سؤال 34 4) تتفكك كاربونات الكالسيوم تلقائياً عند درجات الحرارة العالية .

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

ΔH موجبة (+) ماص لانه تفكك — $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS موجبة (+) بسبب تحرر غاز من صلب — $- = + \quad -(+)$

ΔG موجبة (+) لانه غير تلقائي من السؤال — $- = + \quad -$

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

سؤال 34 5) لا ينجمد الماء تلقائياً بالظروف الاعتيادية

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

ΔH سالبة (−) باعث لانه انجماد — $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS سالبة (−) نقصان في الانتروبي لانه العملية انجماد — $+ = - \quad -(-)$

ΔG موجبة (+) لانه غير تلقائي من السؤال — $+ = - \quad +$

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

حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية:

نحسب من العلاقات الاتية:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \qquad \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m}$$

سؤال احسب التغير في الانتروبي للتحول الاتي $\Delta H_{vap} = 44\ KJ/mol$

$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(S)}$ عند درجة غليان الماء $100C^o$.

1) $T(K) = t(C^o) + 273 = 100C^o + 273 = 373K$

2) $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = \frac{44\ kJ/mol}{373\ k} = 0.118 \frac{kJ}{k.mol} = 118 \frac{J}{k.mol}$

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

حالة 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 .

انواع التفاعلات الانعكاسية:

1 – التفاعلات الانعكاسية المتجانسة:

التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد .

2 – التفاعلات الانعكاسية الغير المتجانسة:

التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد .

قانون فعل الكتلة:

عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلا منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات في المعادلة الكيميائية الموزونة .

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 .

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

انواع 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 $[NO_2] = 0.017$ M

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

2) طريقة استخدام الجدول : سؤال

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

$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

1) نحسب المولارية للتراكيز الابتدائية : $M = \frac{n(mol)}{v(L)} = \frac{0.625mol}{5L} = 0.125\ mol/L$

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 :

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

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

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

سؤال

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 .

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

نجد قيمة z من تركيز N_2 المتبقي : $z - x = 0.2mol \Rightarrow z - 0.1 = 0.2mol \Rightarrow z = 0.3mol$

إعداد الأستاذ حبيب الخالدي

نجد قيمة y من K_C والتراكيز عند الاتزان :

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

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

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

سؤال

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 .

1) الفرضية : نفرض ان الضغط الابتدائي $P_{Cl_2} = y$ و $P_{PCl_3} = 2y$ (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) :

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

$P_{Cl_2} = 1$ ..... (2) 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 :

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

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

$$P_{Cl_2} = y = 1.4\ atm \quad P_{PCl_3} = 2y = 2(1.4) = 2.8\ atm$$

سؤال

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 ؟

1) الفرضية : نفرض ان عدد المولات لكل من CO_2 وH_2 في بدائية التفاعل $= y$

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 :

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

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

5) 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

للتفاعل الغازي الاتي : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ في وعاء مغلق حجمة لتر واحد وجد ان ضغط غاز SO_3 قبل تفككة يساوي $3atm$ عند درجة حرارة معينة بلغ التفاعل حالة الاتزان فوجد ان الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي $4atm$ احسب K_P للتفاعل عند الاتزان .

1) كتابة الجدول :

atm/الضغط	$2SO_{3(g)}$	$\rightleftharpoons 2SO_{2(g)}$ +	$O_{2(g)}$
الضغوط الابتدائية	3	0.0	0.0
التغير في الضغوط	$-2x$	$+2x$	$+x$
الضغوط عند الاتزان	$3-2x$	$2x$	x

2) نجد قيمة x من P_T:

(الضغط الكلي) P_T = مجموع الضغوط الجزيئية لمزيج الغازات عند الاتزان :

$$P_T = P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2}$$

$$4atm = 3 - 2x + 2x + x$$

$$x = 1\ atm$$

3) نجد الضغوط الجزيئية عند الاتزان :

$$P_{SO_3} = 3 - 2x = 3 - 2(1) = 1\ atm$$

$$P_{SO_2} = 2x = 2(1) = 2\ atm$$

$$P_{O_2} = x = 1atm$$

4) حساب K_P :

$$K_P = \frac{p^2_{SO_2}\ p_{O_2}}{p^2_{SO_3}} = \frac{(2^2)\ (1)}{(1)^2} = 4$$

سؤال

للتفاعل الاتي الماص للحرارة $C_2H_{6(g)} \rightleftharpoons C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$ وضعت مولات من C_2H_6 في اناء حجمه لتر وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد ان ربع كمية الغاز قد استهلكت فأذا علمت ان ثابت الاتزان K_C للتفاعل $= \frac{1}{2}$ جد تراكيز خليط الاتزان ؟

1) الفرضية : نفرض ان : $n\ (C_2H_6\ ) = y$ اي المولات الابتدائية او التركيز المولاري $V = 1L$

2) كتابة الجدول :

M	$C_2H_{6(g)}$	$\rightleftharpoons C_2H_{4(g)}$	+ $H_{2(g)}$
التراكيز الابتدائية	y	0	0
التغير في التراكيز	$-x$	$+x$	$+x$
التراكيز عند الاتزان	$y-x$	x	x

3) نجد قيمة y و x :

من السؤال كمية الغاز المستهلكة (ربع الكمية) هي نفسها تساوي التغير في التركيز(x) :

4) نجد قيمة x من K_C:

$$x = \frac{y}{4} \quad \Rightarrow \quad y = 4x$$

$$[C_2H_2] = y - x = 4x - x = 3x$$

$$K_C = \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{(x)^2}{3x} \Rightarrow x = 1.5\ mol$$

5) نجد التراكيز عند الاتزان :

$$[C_2H_4][H_2] = x = 1.5\ mol/l$$

$$[C_2H_6] = 3x = 3(1.5) = 4.5\ mol/l$$

سؤال

في التفاعل الغازي الاتي عند درجة حرارة معينة $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$
وضعت مولات مختلفة من NO و O_2 في اناء التفاعل حجمه لتر وعند وصول التفاعل
الى حالة الاتزان وجد ان المتكون NO_2 يساوي $0.8\ mol$ وتركيز كل من O_2 و NO
متساويان و $K_C = 10$ ، جد عدد مولات O_2 و NO قبل بدء التفاعل ؟

1) الفرضية : نفرض ان عدد مولات NO الابتدائية تساوي $y\ mol$
نفرض ان عدد مولات O_2 الابتدائية تساوي $Z\ mol$

2) كتابة الجدول :

M	$2NO$	$+\ O_2$	$\rightleftharpoons 2NO_2$
التراكيز الابتدائية	y	z	0.0
التغير في التراكيز	$-2x$	$-x$	$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$y-2x$	$z-x$	$2x$

3) نجد قيمة x من تركيز NO_2 المتكون عند الاتزان :

$$2x = 0.8mol \quad \Rightarrow \quad x = 0.4mol$$

4) نعوض قيمة x في التراكيز عند الاتزان لنحصل على :

$$[NO] = y - 2x = y - 2(0.4) = y - 0.8$$

$$[O_2] = z - x = z - 0.4$$

$$[NO_2] = 2x = 2(0.4) = 0.8$$

5) بما ان تركيز كل من O_2 و NO متساويان عند الاتزان نفرض تركيز كل منهما يساوي a

$$a = y - 0.8 = z - 0.4$$ (او ايجاد تركيز احدهما من الاخر)

6) نجد قيمة a من K_C :

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2\,[O_2]} \Rightarrow 10 = \frac{[0.8]^2}{[a]^2\,[a]}$$

$$10 = \frac{0.64}{[a]^3} \Rightarrow a^3 = \frac{64}{1000}$$

$$a = \frac{4}{10} \Rightarrow a = 0.4$$

$a = y - 0.8 \Rightarrow 0.4 = y - 0.8 \Rightarrow y = 1.2$ (وهو عدد مولات NO الابتدائية)

$a = z - 0.4 \Rightarrow 0.4 = z - 0.4 \Rightarrow z = 0.8$ (وهو عدد مولات O_2 الابتدائية)

واجب

للتفاعل $2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر $0.8mol$ من غاز CO_2
وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت . احسب K_C .

العلاقة بين ثابتي الاتزان K_c و K_p

القوانين

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

اما Δn_g فتحسب *للغازات فقط* وكالاتي :

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

سؤال

تتوقف علاقة K_C و K_P على قيمة Δn_g وضح ذلك .

1) اذا كانت $\Delta n_g > 0$ (لها قيمة +) ،، فـــأن : $K_P > K_c$
2) اذا كانت $\Delta n_g < 0$ (لها قيمة –) ،، فـــأن : $K_P < K_c$
3) اذا كانت $\Delta n_g = 0$ ،، فـــأن : $K_P = K_c$

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 .

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

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

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 $0.6atm$.

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

سؤال

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 . .

1) نجد تركيز N_2O_4 المتفكك (x) :

$$\%\ \text{للتفكك} = \frac{[\text{المتفكك}]}{[\text{الابتدائي}]} \times 100 \Rightarrow 20 = \frac{x}{1} \times 100 \Rightarrow x = 0.2\ mol/L$$

2) كتابة الجدول :

M	$N_2O_{4(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2NO_{2(g)}$
التراكيز الابتدائية	1		0
التغير في التراكيز	$-x$		$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$1-x$		$2x$

3) التراكيز عند الاتزان هي :

$$[N_2O_4] = 1 - x = 1 - 0.2 = 0.8\ mol/L$$
$$[NO_2] = 2x = 2(0.2) = 0.4 mol/L$$

4) نجد K_C :

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.4)^2}{0.8} = 0.2$$

5) نجد K_P من K_C :

$$\Delta n_g = \sum n_g\ (products) - \sum n_g\ (reactants) = 2 - 1 = 1$$
$$T(K) = t(C^o) + 273 = 27 + 273 = 300K$$
$$K_P = K_C\ (RT)^{\Delta n_g} = 0.2\ (0.082 \times 300)^1 = 4.92$$

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 $20\ g/mol$ ($\sqrt{1.21} = 1.1$) .

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

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

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

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

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

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

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

أهمية ثابت الإتزان Keq

1) تحديد اتجاه التفاعل : يمكن توضيح ذلك كالاتي :

الخلاصة : (2017 /د 1 – ما هي العلاقة)

1) اذا كانت قيمة K_{eq} كبيرة جداً ($K_{eq} \gg 1$)
فأن تركيز النواتج اكبر بكثير من تركيز المتفاعلات والتفاعل بالاتجاه الامامي (→) .
2) اذا كانت قيمة K_{eq} صغيرة جداً ($K_{eq} \ll 1$)

فأن تركيز المتفاعلات اكبر بكثير من تركيز النواتج والتفاعل بالاتجاه الخلفي (←) .
3) اذا كانت قيمة K_{eq} تساوي الواحد الصحيح($K_{eq} \cong 1$) التفاعل في حالة اتزان
فأن تركيز النواتج يساوي تركيز المتفاعلات .

2) بيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة

القاعدة الاولى : (اذا عكس اتجاه تفاعل ما فأن ثابت الاتزان الجديد يساوي مقلوب ثابت الاتزان الاول) اي : $K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}}$.

القاعدة الثانية : (اذا ضربت معادلة تفاعل ما في رقم معين فأن ثابت الاتزان الجديد قيمة ثابت الاتزان الاول مرفوع الى اس يساوي ذلك المعامل) اي : $K_{C2} = (K_{C1})^{\text{الرقم}}$

سؤال

للتفاعل $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_P له $= 0.39$ بدرجة حرارة $227C^o$ ، فما قيمة K_C للتفاعل $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ بدرجة الحرارة نفسها .

1) نجد K_{C1} للتفاعل الاول من K_{P1} وكالاتي : (القاعدة الاولى)

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

$$T(K) = t(C^o) + 273 = 227 + 273 = 500K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} = 0.39(0.082 \times 500)^{-(-1)} = 0.39(41)^1 = 16$$

2) المعادلة الثانية هي عكس المعادلة الاولى : $K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} = \frac{1}{16} = 0.0625$

سؤال

وضع مول واحد من بروميد الهيدروجين في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الغازي الى حالة الاتزان فوجد ان المتكون من غاز البروم $0.2mol$ حسب التفاعل الاتي : $2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$ ، فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لاناء اخر حجمه $1L$ الناتج من خليط غازي البروم والهيدروجين بكميات $2mol$ لكل منها .

المطلوب ايجاد عدد مولات غاز HBr عند الاتزان للاناء الثاني ولكن بعد ايجاد ثابت الاتزان له (K_{C2}) من K_{C1} لتفاعل الاناء الاول وكالاتي :

الاناء الاول: نجد K_{C1} لتفاعل الاناء الاول :

1) نحسب المولارية للتراكيز الابتدائية :

$$M = \frac{n(mol)}{v(L)} \Rightarrow [HBr] = \frac{1\,mol}{1\,L} = 1\,mol/L$$

2) كتابة الجدول :

M	$2HBr_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2(g)}$	$+ Br_{2(g)}$
التراكيز الابتدائية	1	0.0	0.0
التغير في التراكيز	$-2x$	$+x$	$+x$
التراكيز عند الاتزان	$1-2x$	x	x

إعداد الأستاذ حبيب الخالدي

3) نجد قيمة x من تركيز Br_2 المتكون :

(ومنه نجد تركيز H_2 و HBr عند الاتزان)

$[Br_2] = 0.2 = x\ mol/L$ المتكون

$[H_2] = x = 0.2\ mol/L$

$[HBr] = 1 - 2x = 1 - 2(0.2) = 1 - 0.4 = 0.6\ mol/L$

4) حساب K_C :

$$K_{C1} = \frac{[H_2][Br_2}{[HBr]^2} = \frac{(0.2)^2}{(0.6)^2} = \frac{1}{9}$$

الاناء الثاني:

1) نجد K_{C2} للاناء الثاني : (تفاعل الاناء الاول) $2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$ $K_{C1} = \frac{1}{9}$

(تفاعل الاناء الثاني) $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ $K_{C1} = ?$

بما ان التفاعل الثاني هو معكوس التفاعل الاول (القاعدة الثانية) لذا فأن : $K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} = \frac{1}{\frac{1}{9}} = 9$

2) كتابة الجدول :

M	$H_{2(g)}$	$+\ Br_{2(g)}$	$\rightleftharpoons\ 2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائية	2	2	0.0
التغير في التراكيز	$-x$	$-x$	$+2x$
التراكيز عند الاتزان	$2-x$	$2-x$	$2x$

3) نجد قيمة x من K_{C2}:

$$K_{C2} = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow 9 = \frac{(2x)^2}{(2-x)^2} \Rightarrow 3 = \frac{2x}{2-x} \Rightarrow x = 1.2mol/L$$

4) نجد عدد مولات HBr المتكونة عند الاتزان :

$[HBr] = 2x = 2(1.2) = 2.4\ mol/L$

$n(mol)HBr = 2.4mol/L \times 1L = 2.4mol$

القاعدة الثالثة : (اذا كان التفاعل ناتجاً من مجموع عدد من التفاعلات فأن ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات التي ينتج عن مجموعها) . اي $K_C = K_{C1} \times K_{C2} \times \ldots$

سؤال وجد ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزيئية K_P بدرجة حرارة $1000K$ للتفاعلات :

1) $C_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}$ $K_{P1} = 2.5 \times 10^{10}$

2) $C_{(S)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$ $K_{P2} = 5 \times 10^{20}$

احسب ثابت الاتزان بدلالة K_C للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$

1) نجد K_P المعادلة الاولى تقلب وتضرب بالعدد 2 والمعادلة الثانية تضرب بالعدد 2 :

$2CO_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(S)} + O_{2(g)}$ $K_{P1} = \frac{1}{(2.5 \times 10^{10})^2} = \frac{1}{625 \times 10^{18}}$

$2C_{(S)} + 2O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$ $K_{P2} = (5 \times 10^{20})^2 = 25 \times 10^{40}$

بالجمع $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$

$$K_P = K_{P1} \times K_{P2} = \frac{1}{625 \times 10^{18}} \times 25 \times 10^{40} = 4 \times 10^{20}$$

2) نجد K_C من K_P :

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

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} = 4 \times 10^{20}(0.082 \times 1000)^{-(-1)} = 3.28 \times 10^{22}$$

حاصل التفاعل Q

وهو قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان ويعبر عن حاصل التفاعل بنفس العلاقة المستعملة للتعبير عن ثابت الاتزان ولكن لحاصل التفاعل لاتكون التراكيز المستخدمة بالضرورة هي قيم التراكيز عند حالة الاتزان .

سؤال متى نجد Q ؟

عندما يعطي في السؤال تراكيز المتفاعلات والنواتج ولا نعرف اتجاه التفاعل .

اهميته : التنبؤ بحالة الاتزان او اتجاه سير التفاعل من خلال مقارنته مع K_C وحسب العلاقات الاتية :

1) اذا كان $K_C = Q$ فأن التفاعل في حالة اتزان (اي تراكيز المتفاعلات والنواتج تبقى ثابتة) .

2) اذا كان $K_C > Q$ فأن التفاعل يتجه بالاتجاه الامامي (اي تراكيز النواتج اقل من تراكيزها في حالة الاتزان)

3) اذا كان $K_C < Q$ فأن التفاعل يتجه بالاتجاه الخلفي (اي تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها في حالة الاتزان)

سؤال

للتفاعل : $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

ثابت الاتزان عند $500C^o$ هو 0.06

ادرس الحالات التالية وقرر اتجاه سير التفاعل

(علماً التراكيز معبر عنها بوحدة mol/L) :

	$[NH_3]$	$[N_2]$	$[H_2]$
1	0.001	0.00001	0.002
2	0.0002	0.000015	0.354
3	0.0001	5	0.01

نجد قيمة Q لكل حالة ونقارنها مع قيمة K_C للتنبؤ بأتجاه سير التفاعل :

1) $$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.001)^2}{(0.002)^3(0.00001)} = 12.5 \times 10^6$$

بما ان $K_C < Q$ ، لذا فالتفاعل يسير بالاتجاه الخلفي .

2) $$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.0002)^2}{(0.354)^3(0.000015)} = 0.06$$

بما ان $K_C = Q$ ، لذا فالتفاعل في حالة اتزان وتراكيز المواد ثابتة .

3) $$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.0001)^2}{(0.01)^3(5)} = 0.002$$

بما ان $K_C > Q$ ، لذا فالتفاعل يسير بالاتجاه الامامي .

سؤال

في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء وتكون غاز CO_2 و H_2 بدرجة حرارة $700K$. ما تراكيز خليط الغازات عند وصولها الى حالة الاتزان اذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علماً إن ثابت الاتزان K_C لهذا التفاعل يساوي 5.29 ($\sqrt{5.29} = 2.3$) .

1) كتابة المعادلة الكيميائية : $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

2) نجد حاصل التفاعل Q ويقارن مع K_C لمعرفة اتجاه التفاعل :

$$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{1\times1}{1\times1} = 1$$

(M= $n(mol)$)

إعداد الأستاذ حبيب الخالي

بما ان $K_C > Q$ $(5.29 > 1)$ لذلك فأن اتجاه التفاعل هو بالاتجاه الامامي

3) نعمل جدولاً لنجد قيمة x من K_C:

M	$CO_{(g)}$	$+ H_2O_{(g)}$	$\rightleftharpoons CO_{2(g)}$	$+ H_{2(g)}$
التراكيز الابتدائية	1	1	1	1
التغير في التراكيز	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
التراكيز عند الاتزان	$1-x$	$1-x$	$1+x$	$1+x$

$$K_C = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \Rightarrow 5.29 = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} \quad \sqrt{} \Rightarrow 2.3 = \frac{1+x}{1-x}$$

$$1 + x = 2.3 - 2.3x \Rightarrow 3.3x = 1.3 \Rightarrow x = \frac{1.3}{3.3} = 0.394\ mol/L$$

4) نجد التراكيز عند الاتزان :

$$[CO] = [H_2O] = 1 - x = 1 - 0.394 = 0.606\ mol/L$$
$$[CO_2] = [H_2] = 1 + x = 1 + 0.394 = 1.394\ mol/L$$

العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG وقيمة حاصل التفاعل Q

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

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

مثال 13

اذا علمت ان ΔG^o للتفاعل تساوي $\Delta G^o = -104KJ/mol$ عند درجة حرارة $25C^o$ و ضغط $1atm$ $CCl_{4(l)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons HCl_{(l)} + CHCl_{3(g)}$ احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها . (معلومة : $log1.7 = 0.26$) .

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 :

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

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 ؟

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

العلاقة هي : $\Delta G = \Delta G_r^o + RTLnQ$

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

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

قاعـدة لوشـاتليه

قاعـدة لوشـاتليـه:

اذا اثـر مؤثـر خارجي مثـل تغيـر التركيـز او الحجـم او الضغـط او درجـة الحـرارة على تفاعـل مـا فـي حالـة اتـزان فـأن هـذا التفاعـل يتجـه باتجـاه الـذي يقلـل مـن تاثيـر ذلـك الموثـر ليصـل التفاعـل الى حالـة اتـزان جديـدة .

العوامل المؤثرة على حالة الاتزان (اي على اتجاه التفاعل) : (2015 –د1/خ ق- كيف يمكن زيادة الانتاج)

1) تاثير التغير بالتراكيز : $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

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 :

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 : 1) بالتسخين يتجه التفاعل بالاتجاه الماص

2) بالتبريد يتجه التفاعل بالاتجاه الباعث

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

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

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 :

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

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 .

تمرين 19 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 .

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 .

إعداد الأستاذ حبيب الخالدي

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

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

1) تسخين خليط الاتزان .
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 K_{eq}
1	تسخين خليط الاتزان	يتجه بالاتجاه الامامي/ وذلك لان التفاعل ماص وحيث التسخين يتجه باتجاه الماص للتخلص من الحرارة الفائضة حسب قاعدة لوشاتليه	يزداد/ لان التفاعل بالاتجاه الامامي فتزداد تركيز النواتج والعلاقة طردية بين K_{eq} وتركيز النواتج
2	سحب N_2F_4 من خليط الاتزان	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	بالاتجاه الامامي/ لان خفض الضغط يتجه نحو عدد المولات الاكبر اي نحو النواتج	لا يتأثر
4	اضافة العامل المساعد	لا تتأثر لانه يقلل من طاقة التنشيط فقط وتأثيره على سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية	لا يتأثر

واجب

التفاعل الغازي المتزن الاتي : $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي $92.5\ KJ/mol$ ، ماتأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان :
1) خفض درجة الحرارة 2) اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان 3) سحب PCl_3 من خليط الاتزان 4) زيادة الضغط على خليط الاتزان 5) اضافة عامل مساعد .

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 باعث ام ماص للحرارة .

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

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

تبريد — قلت قيمة الثابت

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

ملاحظة

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

سؤال املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :

1) في التفاعل المتزن الاتي : $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92KJ$
فأن خفض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تراكيز المواد الناتجة.

2) في التفاعل المتزن الاتي : $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + 127KJ$
عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فأن حرارة التفاعل تزداد .

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

4) عند تقليل الضغط في خليط متزن($\Delta n_g = -1$) فالتفاعل ينزاح نحو المتفاعلات وثابت الاتزان K_C لا يتغير .

5) يترجح التفاعل الخلفي لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل .

سؤال علل ما يأتي :

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

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

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

وذلك لان $\Delta n_g = 0$ ، فلا تأثير لزيادة الضغط على التفاعل .

3) قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً .

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

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

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 .

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 .

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 .

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 .

8) ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما $K_C = 0.3$ و $Q = 1$.

بما ان ($K_C < Q$) فأن التفاعل يتجه بالاتجاه الخلفي الباعث للحرارة (لان الامامي ماص) لذلك ترتفع درجة حرارة التفاعل .

9) في التفاعل المتزن الاتي : $SO_2Cl_{2(g)} +$ طاقة $\rightleftharpoons SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان .

بما ان اضافة SO_2 يتجه بالاتجاه الخلفي (حسب القاعدة اضافة نواتج يتجه نحو المتفاعلات) وبما ان التفاعل الخلفي باعث للحرارة فيؤدي الى ارتفاع حرارة التفاعل .

المواد غير الالكتروليتية:

وهي المواد التي تكون محاليلها المائية غير موصلة للتيار الكهربائي رغم ذوبانها في الماء ، أي انها لا تتفكك أي لا تعطي 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 $Ca(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

سؤال كيف تحسب تراكيز الايونات للالكتروليتات القوية في محاليلهاالمائية ؟

وذلك بصورة مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية .

مثال 1 احسب التراكيز المولارية لايون Ba^{2+} وايون OH^- في محلول (M0.03) من هيدروكسيد الباريوم .

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

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

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: (وللقواعد الضعيفة نفس القوانين)

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) :

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

درجة التأين:

وهي نسبة التركيز المولاري للجزء المتأين من الالكتروليت الضعيف الى التركيز المولاري للالكتروليت الضعيف .

3) النسبة المئوية للتأين

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

او

$$\text{\% للتأين} = \text{درجة التأين} \times 100$$

سؤال: 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} $(\sqrt{1.8} = 1.3)$

1) كتابة المعادلة الكيميائية المتوازنة لتفكك الحامض الضعيف :

	$CH_3COOH_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COO^-_{(aq)}$	$+ H^+_{(aq)}$
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: $1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1}$ $\Rightarrow$ $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$

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

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

4) % للتأين : النسبة المئوية للتأين $= \frac{\text{تركيزايون } H^+ \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيزالابتدائي للحامض}} \times 100$

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 . (2017/ د1- 0.3 M)

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	$(0.2 - x)\ M$	$x\ M$	$x\ M$

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

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

ب) بعد تخفيفه لمئة مرة : الطريقة الاولى : نجد تركيز الحامض بعد التخفيف من القانون الاتي :

عدد مرات التخفيف $= \frac{M_1 \text{ تركيز الحامض قبل التخفيف}}{M_2 \text{ تركيز الحامض بعد التخفيف}}$ $\frac{0.2}{M_2} = 100$ $\Rightarrow$ $M_2 = \frac{0.2}{100} = 0.002\ M$

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

التراكيز الابتدائية	$0.002\ M$	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.002 - x)\ M$	$x\ M$	$x\ M$

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

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

سؤال تزداد درجة تفكك الالكتروليت الضعيف عند التخفيف ، علل ذلك ؟

وذلك لان عملية التخفيف تؤدي الى ازاحة موقع الاتزان من موقعه الاصلي الى موقع جديد لازالة تأثير عملية التخفيف حسب لوشاتليه اي ان عملية التخفيف تؤدي الى نقصان في كمية الجزء غير المتفكك من الحامض وتزيد من كمية الجزء المتفكك اي H^+ في وحدة الحجم من المحلول ليرجع الى حالة اتزان جديدة .

سؤال اذا علمت ان النسبة المئوية للتفكك $0.1\ M$ حامض الهيدروسيانيك HCN تساوي $0.01\ \%$ ، كم هو ثابت تاين هذا الحامض ؟

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

% التأين $= \frac{\text{تركيزايون } H^+ \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيزالابتدائي للحامض}} \times 100$

$\% 0.01 = \frac{[H^+]}{0.1} \times 100$ $\Rightarrow$ $[H^+] = 1 \times 10^{-5}\ M$

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

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

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

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 $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

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

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

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

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

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيزايون } OH^- \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيزالابتدائي للقاعدة}} = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} = 0.0095$$

النسبة المئوية للتأين = درجة التاين × 100

النسبة المئوية للتأين = $0.0095 \times 100 = 0.95\ \%$

حامض برونشتد:

هو 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 CH_3COO^- ، Cl^-

الحامض القرين:

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

سؤال علام تعتمد قوة الحامض او القاعدة حسب نظرية برونشتد – لوري ؟ عدد ذلك .

أ) تعتمد قوة الحامض حسب نظرية برونشتد على مدى قابلية الحامض على فقدان البروتون H^+ .

ب) تعتمد قوة القاعدة حسب نظرية برونشتد على مدى قابلية القاعدة على اكتساب البروتون H^+ .

جـ) تعتمد على الوسط الذي يحتوي هذه الاصناف .

التأين الذاتي للماء:

التأين الذاتي للماء:

هو تفاعل كيميائي ينتقل فيه بروتون من جزى ماء الى جزى 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 . لتنتج العلاقة الاتية :

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

ملخص :

عند $25C^o$

$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}\ M$

$[OH^-] < 1 \times 10^{-7}$ ، $[H^+] > 1 \times 10^{-7}$

$[OH^-] > 1 \times 10^{-7}$ ، $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$

الحالة العامة	المحلول	مثال
$[H^+] = [OH^-]$	متعادل	الماء والاملاح المتعادلة
$[H^+] > [OH^-]$	حامضي	الحوامض والاملاح الحامضية
$[H^+] < [OH^-]$	قاعدي	القواعد والاملاح القاعدية

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

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

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

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

الاس الهيدروجنـــي PH:

الاس الهيدروجني 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 M 0.015 . هل المحلول حامضي ام قاعدي ؟ ولماذا ؟ $(\log 3 = 0.48)$.

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

$[OH^-] = 0.03$ M

2) $[H^+]$

$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] \times 0.03 = 1 \times 10^{-14}$

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

3) POH

$POH = -\log[OH^-] = -\log 0.03 = -\log(3 \times 10^{-2})$

$POH = -\log 3 - \log 10^{-2} = -0.48 + 2 = 1.52$

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 ؟

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

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

3) KOH قاعدة قوية ولها تفكك تام :

$KOH_{(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

$[KOH] = [OH^-] = 10^{-3}$ M

4) نجد كتلة القاعدة :

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

$m(g) = 10^{-3} mol/L \times 56g/mol \times 200ml \times \frac{1L}{1000ml} = 0.0112g$

التمـــــــــذوب

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^+وOH^-

الاملاح

1) ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية :

وهي الاملاح التي تتكون من الايون السالب للحامض القوي و الايون الموجب للقاعدة القوية ، كما في المحلول المائي لملح كلوريد الصوديوم $NaCl$ (ملح مشتق من الحامض HCl والقاعدة $NaOH$) ، وعند ذوبانه في الماء فأن محلوله المائي يكون متعادلاً بسبب ان الايونات الناتجة (Cl^- وNa^+)هي قرائن ضعيفة لا تتفاعل مع الماء فيبقى تركيز H^+ يساوي تركيزOH^- ويساوي M 1×10^{-7} لكل منهما و PH للمحلول يساوي 7 وكالاتي :

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

قاعدة قرينة ضعيفة حامض قرين ضعيف

سؤال تكون المحاليل المائية لاملاح الحوامض القوية والقواعد القوية متعادلة ، علل ذلك ؟

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

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

CH_3COONa :

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

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-_{(aq)}$$

القوانين :

$$PH = \frac{1}{2}[PK_w + PK_a + logc]$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C}}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

سؤال

احسب قيمة PH محلول لملح خلات الصوديوم تركيزه 0.01 M في درجة حرارة $25C^o$ ، علماً بأن قيمة $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$. $(log1.8 = 0.26)$.

1) نجد PK_a :

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

2) نجد PH:

$$PH = \frac{1}{2}[PK_w + PK_a + logc] = \frac{1}{2}[14 + 4.74 + log10^{-2}]$$

$$PH = \frac{1}{2}[18.74 - 2] = \frac{1}{2}(16.74) = 8.37$$

سؤال

احسب تركيز ايون الهيدروكسيد للمحلول المائي لملح سيانيد البوتاسيوم KCN $K_a(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$ تركيزه 0.1 M . هل المحلول حامضي ام قاعدي ؟

1) كتابة المعادلات :

$$KCN_{(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$ (تفكك الملح)

$$CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN + OH^-_{(aq)}$$ (تفاعل الايون السالب)

2) نجد $[H^+]$ من قانون الجذر :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(1 \times 10^{-14}) \times (4.9 \times 10^{-10})}{0.1}} = \sqrt{49 \times 10^{-24}} = 7 \times 10^{-12} \text{ M}$$

3) نجد $[OH^-]$:

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \Rightarrow 7 \times 10^{-12} \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-12}} = 1.43 \times 10^{-3} \text{ M}$$ ، والمحلول قاعدي لان $[OH^-] > [H^+]$

واجب

ما قيمة ثابت التحلل المائي لملح خلات الصوديوم CH_3COONa اذا علمت ان $1L$ منه بتركيز 0.2 M يحتوي على تركيز ايونات H^+ يساوي 1×10^{-9} M ؟

سؤال

عند اضافة املاح مشتقة من قواعد قوية وحوامض ضعيفة في الماء يكون المحلول ذا صفة قاعدية دائماً ، علل ذلك ؟

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 :

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

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

القوانين : $PH = \frac{1}{2}[PK_w - PK_b - logc]$ $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times C}{K_b}}$ $K_h = \frac{K_w}{K_b}$

سؤال املا الفراغات : PH لملح يساوي (5) وتركيزه 0.1 M فان $K(_b)$ له يساوي 10^{-5}

بما ان PH للملح اقل من 7 لذلك فالملح حامضي : $M[H^+] = 10^{-PH} = 10^{-5}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times C}{K_b}} \Rightarrow 10^{-5} = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0.1}{K_b}}$$

$$10^{-5} = \sqrt{\frac{10^{-15}}{K_b}} \Rightarrow 10^{-10} = \frac{10^{-15}}{K_b} \Rightarrow K_b = 10^{-5}$$

سؤال احسب قيمة POH لمحلول نترات الامونيوم ($PK_b = 4.74$) بتركيز 0.5 M ، وهل المحلول حامضي ام قاعدي . ($log5 = 0.7$)

1) كتابة المعادلات :

$$NH_4NO_{3(S)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

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

2) تطبيق قانون PH:

$$PH = \frac{1}{2}[PK_w - PK_b - logc] = \frac{1}{2}[14 - 4.74 - log0.5]$$

$$PH = \frac{1}{2}[9.26 - log5 \times 10^{-1}] = \frac{1}{2}[9.26 - log5 - log10^{-1}]$$

$$PH = \frac{1}{2}[9.26 - 0.7 + 1] = \frac{1}{2}(9.56) = 4.78$$ (المحلول حامضي لان $PH < 7$)

3) نجد POH: $PH + POH = 14 \Rightarrow POH = 14 - 4.78 = 9.22$

سؤال

تكون المحاليل المائية لاملاح القواعد الضعيفة والحوامض القوية ذات صفات حامضية ،علل ذلك ؟

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 .

الايـــون المشتـــــرك

الايون المشترك

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

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

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 :

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

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

سؤال 18 ما عدد غرامات CH_3COOH $(M = 60g/mol)$ الواجب اضافتها الى $400ml$ من الماء المقطر ليصبح PH المحلول بعد الاضافة 2.7 ؟ ثم احسب PH المحلول الناتج بعد اضافة 0.1 M خلات الصوديوم CH_3COONa الى محلول الحامض علماً PK_a للحامض $= 4.7$ ، $log2 = 0.3$.

1) نجد $[H^+]$ من PH : $[H^+] = 10^{-PH} = 10^{-2.7} = 10^{-2.7+3-3} = 10^{0.3} \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$ M

2) نجد K_a من PK_a : $K_a = 10^{-K_a} = 10^{-4.7} = 10^{-4.7+5-5} = 10^{0.3} \times 10^{-5} = 2 \times 10^{-5}$

3) نجد مولارية الحامض M من K_a و $[H^+]$: $CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Longrightarrow 2 \times 10^{-5} = \frac{(2\times10^{-3})^2}{[CH_3COOH]}$$
$$[CH_3COOH] = \frac{4 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-5}} = 0.2 \text{ M}$$

4) نجد غرامات الحامض من المولارية M :

$$\text{M} = \frac{m(g)}{M(g/mol)} \times \frac{1}{V(L)}$$
$$m(g) = \text{M} \times M \times V \Longrightarrow m(g) = 0.2 \times 60 \times 400\text{ml} \times \frac{1\text{L}}{1000ml} = 4.8g$$

5) PH بعد الاضافة :

$$PH = PK_a + log\frac{[salt]}{[acid]} \Longrightarrow PH = 4.7 + log\frac{0.1}{0.2}$$
$$PH = 4.7 + log\frac{1}{2} \Longrightarrow PH = 4.7 + log1 - log2$$
$$PH = 4.7 + 0 - 0.3 \Longrightarrow PH = 4.4$$

تدريب 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 . $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ $(log3.7 = 0.57)$.

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 $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

1) نحسب درجة تفكك القاعدة الضعيفة (الامونيا) قبل اضافة الملح : $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$

التراكيز الابتدائية	0.1 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	$(0.1 - x)$ M	x M	x M

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

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

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيزايون } OH^- \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيزالابتدائي للقاعدة}} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.013$$

2) نحسب درجة التفكك للامونيا بعد اضافة الملح (ايون مشترك) : $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$

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

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

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيزايون } OH^- \text{ عند الاتزان}}{\text{التركيزالابتدائي للقاعدة}} = \frac{3.6 \times 10^{-6}}{0.1} = 3.6 \times 10^{-5}$$

$$\text{عدد مرات الانخفاض في درجة التفكك} = \frac{\text{درجة التفكك1}}{\text{درجة التفكك 2}} = \frac{0.013}{3.6 \times 10^{-5}} = 361$$

سؤال 18

احسب كتلة كلوريد الامونيوم $(M = 53.5 g/mol)$ 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} . $log1.8 = 0.26$.

المحلول ايون مشترك مكون من قاعدة ضعيفة 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:

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

إعداد الأستاذ حبيب الخالي

4) نجد كتلة الملح من المولارية : $m(g) = M\ (mol/l) \times M(g/mol) \times V(L)$

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

سؤال تزداد درجة تفكك حامض النتروز HNO_2 عند اضافة الماء اليه وتقل عند اضافة نتريت الصوديوم $NaNO_2$؟

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 .

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

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 13 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 M 0.1 وخلات الصوديوم بتركيز M 0.1 $(PK_a = 4.74)$ $(log\frac{9}{11} = -0.087)$.

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

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

$$PH = PK_a + log\frac{[salt]}{[acid]} \Longrightarrow PH = 4.74 + log\frac{0.1}{0.1}$$

$$PH = 4.74$$

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

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

$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

تراكيز ابتدائية	0.01	0	0
تراكيز نهائية	0	0.01	0.01

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

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

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

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

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

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 $K_{a(CH_3COOH)} = 1.8 \times 10^{-5}$ ، $log5 = 0.7$ ، $log3 = 0.477$ ، $log1.8 = 0.26$

$PH_1 = 4.963$ ، $PH_2 = 5.217$

تمرين 15

احسب قيمة 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 في قيمة PH علماً ان $PK_b = 4.74$ ، $log2 = 0.3$ ، $log3 = 0.5$.

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

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

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

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

$POH = 4.74 + log1 = 4.74$

$PH + POH = 14 \Rightarrow PH = 14 - 4.74 = 9.26 = PH_1$

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

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

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

تراكيز ابتدائية	0.01	0	0
تراكيز نهائية	0	0.02	0.01

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

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

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

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

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

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

$POH = 4.74 + log3 - log2$

$POH = 4.74 + 0.5 - 0.3 = 4.94$

واجب

احسب مقدار التغير لـ PH بعد اضافة 0.05 M من محلول $Ba(OH)_2$ الى لتر واحد من محلول بفر مكون من 0.1 M NH_3 و 0.3 M NH_4Cl علماً ان $K_b\ NH_3 = 2 \times 10^{-5}$ ، $log3 = 0.47$ ، $log2 = 0.3$.

$\Delta PH = +0.47$

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 .

الذوبانيـة وثابـت الاذابـة

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

العلاقة بين K_{SP} والذوبانية المولارية S : $K_{SP} = 4S^3$ $K_{SP} = S^2$

مثال 17

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

(1د/2016 وكذلك جد الذوبانية بعد اضافة $2ml$ من 10 M من ملح Na_2SO_4)

$PbSO_{4(S)} \rightleftharpoons Pb^{+2}_{(aq)} + SO^{-2}_{4(aq)}$

$S \qquad S$

$K_{SP} = [Pb^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow K_{SP} = S^2$

$1.6 \times 10^{-8} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4} mol/L$

حاصل الاذابة QSP:

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

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 $K_{SP}(Ag_2CrO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$.

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 $AgNO_3$:

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$0.01 \times 20ml = M_2 \times 100ml$

$M_2 = 0.002mol/L = [Ag^+]$ (لانه قوي)

- مولارية (K_2CrO_4) :

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$0.05 \times 80ml = M_2 \times 100ml$

$M_2 = 0.04mol/L = [CrO_4^{2-}]$ (لانه قوي)

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

$$Ag_2CrO_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{-2}_{4(aq)}$$

0.002 M 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 : (2016/د1- 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 (2015/د2 - 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 ج1

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 M 0.15 كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 . $log1.2 = 0.08$ ، $\sqrt[3]{3} = 1.4$ ، $\sqrt{20} = 4.4$.

(أ) الذوبانية في الماء النقي (S) :

$$K_{SP} = 10^{-PK_{sp}} = 10^{-4.92} = 10^{-4.92+5-5}$$

$$K_{SP} = 10^{0.08} \times 10^{-5} = 1.2 \times 10^{-5}$$

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

$$2S \qquad S$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$2y \qquad y$$

$$K_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2K^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

تراكيز ابتدائية	0.15	0	0
تراكيز نهائية	0	0.3	0.15

$$K_{SP} = [Ag^+]^2[SO_4^{-2}] \qquad \text{تهمل}$$

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

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

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

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

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

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 $0.1mol/L$ ثم قارن بين النتيجتين
$\sqrt[3]{1.63} = 1.18$.

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 . $\sqrt{1.6} = 1.26$

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

$S \quad S$

$K_{SP} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \quad \Rightarrow \quad K_{SP} = S^2$

$1.6 \times 10^{-10} = S^2 \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt{1.6 \times 10^{-10}} = 1.26 \times 10^{-5} mol/L$

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

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

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

$y \quad y$

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

تراكيز ابتدائية	0.01	0	0
تراكيز نهائية	0	0.02	0.01

تهمل $K_{SP} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}]$

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

$y = 1.6 \times 10^{-8}$

واجب

(2017/د1– موصل K_{SP} غير معلوم ولكن S معلومة) (2017/د2– y معلومة ، والمطلوب S)

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 $K_{SP}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$. $\sqrt{1.2} = 1.1$

3) تأثير الاس الهيدروجيني : (س/ما تأثير الاس الهيدروجيني على الذوبانية ؟)

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 .

أ) $PH = 6$:

$PH + POH = 14$

$POH = 14 - 6 = 8$

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

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

$S \quad 10^{-8}$

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

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

$S = 0.12\ M$

ب) $PH = 9$:

$PH + POH = 14$

$POH = 14 - 9 = 5$

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

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

$S \quad 10^{-5}$

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

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

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

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

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

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

الخلايا الكهروكيميائية

مكوناتها : (س وزاي : قارن)

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 .

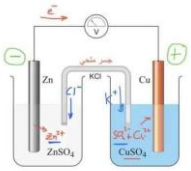
انواعها : 1) الخلايا الكلفانية او الفولتائية 2) الخلايا الالكتروليتية .

1) الخلايا الكلفانية او الفولتائية :

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 ، وفيها ينتقل التيار الكهربائي من الانود الى الكاثود بسبب فرق الجهد الكهربائي بين القطبين .

(التعريف ممكن ان يكون خواص او مميزات)

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 ايوناته و في حالة تماس مع محلول ايوناته .

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

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

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

الجسر الملحي

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

جهد الخلية الكلفانية E_{Cell}:

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 ، وهو على نوعين :

1) جهد التاكسد (E_{OX}) : مقدار ميل المادة نحو فقدان الالكترونات .
2) جهد الاختزال(E_{Red}) : مقدار ميل المادة نحو اكتساب الالكترونات .

سؤال ماهي الظروف القياسية ؟

درجة الحرارة $25C^o$ ، الضغط $1\ atm$ (في القطب الغازي) ، التراكيز للايونات لمحاليل القطبين 1 M .

سؤال ماهي العوامل المؤثرة على جهد الخلية ؟

1) طبيعة الاقطاب والايونات 2) تراكيز الايونات 3) درجة الحرارة .

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 $25C^o$.

سؤال اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع ،علل ؟

لانه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب انود او

سؤال استخدام عنصر البلاتين Pt في صناعة الاقطاب الغازية علل ذلك ؟

لانه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً ولا اختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها .

سؤال ما هي اهمية البلاتين Pt في صناعة قطب الهيدروجين ؟

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 .

4) يحسب جهد الخلية القياسي E^o_{cell} من 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

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 $E^o_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$

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 $E^o_{Na^+/Na} = -2.70\ V$ ، $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$

يمكن الحفظ عندما لا يحصل تفاعل بين الاناء والمحلول اي عندما يكون الجهد سالب 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 .

واجب

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 $E^o_{Ni^{2+}/Ni} = -0.24\ V$.

سؤال

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

$$2Au_{(S)} \longrightarrow 2Au^{+3}_{(aq)} + 6e^- \qquad E^o_{anode} = -1.50\ V$$
$$6H^+_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow 3H_{2(g)} \qquad E^o_{cathode} = 0.0V$$
$$2Au_{(S)} + 6H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Au^{+3}_{(aq)} + 3H_{2(g)}$$
$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{Cathode} = -1.50 + 0.0 = -1.50\ V$$

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

أنواع الأقطاب

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

التعبير عن الخلية : اليمين تفاعل الكاثود || تفاعل الانود اليسار

سؤال

عبر عن الخلية الكلفانية الاتية كتابةً عند الظروف القياسية ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال : $Cl_{2(g)} + 2Ag_{(S)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} + 2Ag^+_{(aq)}$

$$2Ag_{(S)} \longrightarrow 2Ag^+_{(aq)} + 2e^- \qquad \text{الانود}$$
$$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} \qquad \text{الكاثود}$$

$$Ag \,|\, Ag^+ (1\ M) \,||\, Cl^- (1\ M) \,|\, Cl_2 (1\ atm) \,|\, Pt$$

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 $E^o_{Ag^+/Ag} = 0.80V$

$Ag|\ Ag^+1(M)||\ H^+(1\ M)|H_2(1\ atm)|Pt$

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 .

العلاقة بين جهد الخلية E^o_{CELL} والطاقة الحرة ΔG^o وثابت الاتزان Keq:

القوانين :

$\Delta G^o = -nFE^o_{cell}$

$\Delta G = -nFE_{cell}$

$E^o_{cell} = \frac{0.026}{n} lnK_{eq}$

$\Delta G^o = -RTlnK_{eq}$

سؤال

لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة $25C^o$: $2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{+2}_{(aq)} + I_{2(S)}$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{I_2/I^-} = +0.53V$ و $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77\ V$

احسب : أ) جهد الخلية القياسي ب) طاقة كبس الحرة القياسية ج) ثابت الاتزان

أ) جهد الخلية القياسي :

$$2I^-_{(aq)} \longrightarrow I_{2(S)} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = -0.53\ V$$
$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{+2}_{(aq)} \qquad E^o_{cathode} = +0.77V$$
$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{+2}_{(aq)} + I_{2(S)}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode} = -0.53 + 0.77 = +0.24\ V$$

ب) طاقة كبس الحرة القياسية :

$$\Delta G^o = -nFE^o_{cell}$$
$$\Delta G^o = -2 \times 96500 \times 0.24$$
$$\Delta G^o = -46320\ J/mol$$

ج) ثابت الاتزان :

$$E^o_{cell} = \frac{0.026}{n} lnK_{eq}$$
$$lnK_{eq} = 18.46$$
$$logK_{eq} = 8 \Rightarrow 0.24 = \frac{0.026}{2} lnK_{eq}$$
$$K_{eq} = 1 \times 10^8 \Rightarrow 2.3\ logK_{eq} = 18.46$$

معادلة نيرنست:

معادلة نيرنست:

وهي العلاقة التي تربط جهد الخلية الغير قياسي E_{cell} مع جهدها القياسي E_{cell}^{o} ، عندما يكون احد او جميع المواد المشاركة ذات تراكيز لا تساوي الواحد الصحيح وفي درجات حرارة مختلفة ، وتكتب بالعلاقة التالية :

سؤال

احسب E_{cell}^{o} و E_{cell} و ΔG للخلية الاتية : $Mg \,|\, Mg^{3+}\,(0.05\,M) \,||\, Sn^{+2}(0.04\,M) \,|\, Sn$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية : $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14V$ و $E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37V$

$(log 1.25 = 0.1)$

1) نجد E_{cell}^{o} : نحدد الانود والكاثود من التعبير عن الخلية (اليسار انود واليمين كاثود) :

$$Mg_{(S)} \longrightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{anode} = +2.37V$$

$$Sn^{+2}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Sn_{(S)} \qquad E^{o}_{cathode} = -0.14V$$

$$Mg_{(S)} + Sn^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + Sn_{(S)}$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{Cathode} = 2.37 + (-0.14) = 2.23V$$

2) نحسب E_{cell} من نيرنست :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{cell} = 2.23 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.05}{0.04}$$

$$E_{cell} = 2.23 - 0.013 \ln \frac{5}{4}$$

$$E_{cell} = 2.23 - 0.013 \ln 1.25$$

$$E_{cell} = 2.23 - 0.013 \times 2.3 log\, 1.25$$

$$E_{cell} = 2.23 - 0.03 \times 0.1$$

$$E_{cell} = 2.230 - 0.003 = 2.227V$$

3) نجد ΔG:

$$\Delta G = -nFE_{cell} = -2 \times 96500 \times 2.227 = -429811\,J$$

واجب

احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة $25C^{o}$:

$Mg \,|\, Mg^{2+}\,(1\,M) \,||\, Br^{-}(0.1\,M) \,|\, Br_2\,(1atm) \,|\, Pt$ اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37\,V$ و $E^{o}_{Br_2/Br^{-}} = +1.07V$.

سؤال

خلية فولتائية في درجة $25C^{o}$ تفاعلها العام : $Sn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(S)} \longrightarrow Sn_{(S)} + Ni^{2+}_{(aq)}$

اذا علمت ان جهد الخلية غير القياسي يساوي $(0.17V)$ ، احسب تركيز ايونات النيكل Ni^{2+} ، علماً ان قطب القصدير في ظروفه القياسية وجهود الاختزال $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14\,V$ و $E^{o}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25\,V$.

$$Ni_{(S)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{anode} = +0.25\,V$$

$$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Sn_{(S)} \qquad E^{o}_{cathode} = -0.14\,V$$

$$Ni_{(S)} + Sn^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Sn_{(S)}$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode} = +0.25 + (-0.14) = +0.11V$$

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Sn^{2+}]}$$

إعداد الأستاذ حبيب الخالدي

$$0.17 = 0.11 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{1}$$
$$0.06 = -0.013 \ln[Ni^{2+}]$$
$$\ln[Ni^{2+}] = -\frac{0.060}{0.013}$$
$$\ln[Ni^{2+}] = -4.6$$

$\because \ln 10^{-2} = 4.6 \Rightarrow \therefore \ln[Ni^{2+}] = \ln 10^{-2} \Rightarrow [Ni^{2+}] = 0.01\ M$

سؤال

ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة $25C^o$ علماً ان $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$ وان التفاعل العام لهذه الخلية : $2H^+_{(aq)}\ (1\ M) + Pb_{(S)} \longrightarrow H_{2(g)} + Pb^{2+}_{(aq)}(0.01\ M)$. $(\log 2.3 = 0.36)$

1) نجد E^o_{cell} من K_{eq}:

$Pb_{(S)} \longrightarrow Pb^{+2}_{(aq)} + 2e^-$ الانود

$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$ الكاثود

$Pb_{(S)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$ التفاعل العام

$$E^o_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$
$$E^o_{cell} = \frac{0.026}{2} \ln 2.3 \times 10^4$$
$$E^o_{cell} = 0.013 \times 2.3(\log 2.3 + \log 10^4)$$
$$E^o_{cell} = 0.03(0.36 + 4) = 0.13V$$

2) نجد E_{cell} من معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Pb^{2+}]}{[H^+]^2}$$
$$E_{cell} = 0.13 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.01}{1}$$
$$E_{cell} = 0.13 - \frac{0.026}{2} \ln 10^{-2}$$
$$E_{cell} = 0.13 + 2\ \frac{0.026}{2} \times 2.3$$
$$E_{cell} = 0.1300 + 0.0598 = 0.1898\ V$$

3) نجد ΔG:

$$\Delta G = -nFE_{cell} = -2 \times 96500 \times 0.1898 = -36631\ J/mol$$

سؤال

خلية كلفانية في درجة $25C^o$ احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1atm من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه $(0.01\ M)$ ، احسب الاس الهيدروجيني (PH) لمحلول قطب الهيدروجين اذا علمت ان مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية $-48.25\ KJ/mol$ ، وان جهد اختزال قطب النيكل القياسي $-0.25\ V$ ؟

1) الانود هو النيكل لانه الاقل والهيدروجين هو الكاثود لانه الاكبر قيمة لجهد الاختزال :

$Ni_{(S)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $\quad E^o_{anode} = +0.25\ V$

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

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

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode} = 0.25 + 0.0 = +0.25V$$

2) $\Delta G\ J/mol = -48.25\ KJ/mol \times \frac{1000J}{1KJ} = -48250\ J/mol$

3) $\Delta G = -nFE_{cell}$

$-48250 = -2 \times 96500 \times E_{cell} \Rightarrow E_{cell} = 0.25\ V$

4) $E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.026}{n} ln \frac{[Ni^{2+}]}{[H^+]^2}$

$0.25 = 0.25 - \frac{0.026}{2} ln \frac{0.01}{[H^+]^2}$

$0 = -0.013\ ln \frac{0.01}{[H^+]^2}$

$ln \frac{0.01}{[H^+]^2} = 0 \quad \because \quad ln1 = 0$

$\therefore\ ln \frac{0.01}{[H^+]^2} = ln1 \Rightarrow \frac{0.01}{[H^+]^2} = 1$

$[H^+]^2 = 0.01 \Rightarrow [H^+] = 0.1\ M$

5) $PH = -log[H^+] = -log\ 10^{-1} = 1$

سؤال

احسب جهد قطب غاز H_2 في $25C^o$ وضغط $1atm$ اذا علمت ان PH محلوله الالكتروليتي = 1

$[H^+] = 10^{-PH} = 10^{-1}\ M$

$2H^+_{(aq)} + 2e^- \quad H_{2(g)}$

$E_{H_2} = E^o_{H_2} - \frac{0.026}{n} ln \frac{1}{[H^+]^2} \Rightarrow E_{H_2} = 0 - \frac{0.026}{2} ln \frac{1}{[10^{-1}]^2}$

$E_{H_2} = -0.013\ ln10^2 = -0.013 \times 2 \times 2.3 = -0.0598\ V$

واجب

خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة $25C^o$ ، وجهدها القياسي يساوي $(+0.74\ V)$ ،

احسب التغيرفي الطاقة الحرة : $Cu^{2+}_{(aq)}(0.01\ M) + Cd_{(S)} \longrightarrow Cu_{(S)} + Cd^{2+}_{(aq)}(0.1\ M)$

الخلايا الالكتروليتية:

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

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

استخداماتها : في الصناعة وتنقية الفلزات وفي الطلاء الكهربائي .

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

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 :

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 :

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 :

1) شدة التيار الكهربائي المستخدم يجب ان تكون ضعيفة 2) تركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به تكون قليلة .

قانون فاراداي الاول :

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 فاراداي 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 فاراداي الرياضية

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

سؤال

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 $= 63$ ؟

1) نجد $Q(mo.e^-)$:

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

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

2) نجد عدد مولات النحاس المترسبة :

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

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$

$$0.1\,mol.e^- = n(mol) \times 2^{e^-}$$

$$n(mol) = 0.05\,mol$$

3) نجد وزن النحاس المترسب :

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

$$0.05\,mol = \frac{m(g)}{63(g/mol)} \Rightarrow m(g) = 3.15g$$

4) نجد عدد ذرات النحاس المترسبة :

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

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

$$\text{عدد الذرات المترسبة} = 3 \times 10^{22} atoms$$

واجب 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 .

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 .

نجد عدد المولات الكلية من التركيز والحجم ثم عدد المولات المترسبة ثم نجد $Q(mol.e^-)$ ثم الزمن :

1) نجد عدد المولات الكلية للنحاس :

$$n(mol) = \mathbf{M}\ (mol/L) \times V(L)$$

$$n(mol) = 0.2mol/L \times 600ml \times \frac{1L}{1000ml} = 0.12\ mol$$

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 $Q(mol.e^-)$:

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

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-} = 0.09\ mol \times 2^{e^-} = 0.18\ mol.e^-$$

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 :

$2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4^{e^-}$ فأذا تم جمع $0.08L$ من O_2 عند $25C^o$ وضغط $755\ mm.Hg$. فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول .

1) نحول الضغط الى وحدة atm : نجد عدد مولات O_2 المتحررة ومنها نجد $Q(mol.e^-)$:

$$P(atm) = 755\ mm.Hg \times \frac{1atm}{760mm.Hg} = 0.99\ atm$$

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 $22.4L$) ؟ (2019 – ت/ نصف الحجم المولي)

1) نحسب عدد مولات غاز O_2 المتحرر :

$$n(mol) = \frac{V(L) \times 1(mol)}{22.4\ (L)}$$

$$n(mol) = \frac{2 \times 22.4\ (L) \times 1(mol)}{22.4\ (L)} = 2mol$$

2) نحسب $Q(mol.e^-)$:

$$2O^{-2} \longrightarrow O_{2(g)} + 4^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$

$$Q(mol.e^-) = 2mol \times 4^{e^-} = 8\ mol.e^-$$

3) نحسب عدد e^- المارة :

$$Q(mol.e^-) = \frac{\text{عدد } e^- \text{ المارة}}{\text{عدد افوغادرو } N_A}$$

$$8\ mol.e^- = \frac{\text{عدد } e^- \text{ المارة}}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$\text{عدد } e^- \text{ المارة} = 8\ mol.e^- \times 6.023 \times 10^{23}\ \frac{electron}{mol.e^-}$$

$$\text{عدد } e^- \text{ المارة} = 48.18 \times 10^{23}\ electron$$

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 ؟

نجد شدة التيار من $Q(mol.e^-)$ بعد ايجادها من عدد جزيئات احد الغازات المتحررة (O_2 او H_2) وكتابة المعادلة :

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 H_2 و O_2 $= 36.12 \times 10^{21}$

$$x + 2x = 36.12 \times 10^{21}$$

$$3x = 36.12 \times 10^{21}$$

$x = 12.04 \times 10^{21}$ (عدد جزيئات غاز O_2 المتحررة)

$2x = 2(12.04 \times 10^{21})$ (عدد جزيئات غاز H_2 المتحررة)

$$2x = 24.08 \times 10^{21}$$

4) نجد عدد مولات غاز O_2 المتحررة (او مولات H_2) :

$$n(mol) = \frac{\text{عدد الجزيئات المتحررة}}{\text{عدد افوغادرو } N_A}$$

$$n(mol) = \frac{12.04 \times 10^{21}}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$n(mol) = 0.02\ mol$$

5) نجد $Q(mol.e^-)$: الانود $2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

الكاثود $4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2$

التفاعل العام $2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_2 + O_2$

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-}$$
$$Q(mol.e^-) = 0.02mol \times 4^{e^-}$$
$$Q(mol.e^-) = 0.08\, mol.e^-$$

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 :

$$Q(mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(S)}{96500(C/mol.e^-)}$$
$$0.08\, mol.e^- = \frac{I(A) \times 7720(S)}{96500(C/mol.e^-)} \Rightarrow I(A) = 1\, A$$

سؤال

في خلية تحليل الماء كهربائياً في STP امرر تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانية فتحرر غازي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخلية وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي $0.0672\, L$ ، اكتب معادلتي نصفي الخلية والتفاعل العام لها ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار

1) كتابة المعادلات : الانود $2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

الكاثود $4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2$

التفاعل العام $2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_2 + O_2$

2) ايجاد حجم غاز H_2 و O_2 : نفرض حجم غاز $O_2 = x$ ونفرض حجم غاز $H_2 = 2x$

(لان حجم غاز H_2 المتحرر ضعف حجم غاز O_2 كما في المعادلة)

الحجم الكلي $= 0.0672\, L$

$$V_{O_2} + V_{H_2} = 0.0672\, L$$
$$x + 2x = 0.0672\, L$$
$$3x = 0.0672\, L \Rightarrow x = 0.0224\, L$$
$$\therefore V_{O_2} = 0.0224\, L \quad \therefore V_{H_2} = 0.0448\, L$$

3) نجد مولات O_2 المتحررة :

$$n(mol) = \frac{V(L) \times 1(mol)}{22.4\,(L)} = \frac{0.0224\, L \times 1(mol)}{22.4\,(L)} = 0.001mol$$

4) نجد $Q(mol.e^-)$:

$$Q(mol.e^-) = n(mol) \times n^{e^-} = 0.001\, mol \times 4^{e^-} = 0.004\, mol.e^-$$

5) نجد التيار $I(A)$:

$$t(S) = 3\, min \times \frac{60\, S}{1\, min} + 13\, S = 13\, S + 180\, S = 193\, S$$

$$Q(mol.e^-) = \frac{I(A) \times t(S)}{96500(C/mol.e^-)} \Rightarrow 0.004\ mol.e^- = \frac{I(A) \times 193\ S}{96500(C/mol.e^-)} \qquad I(A) = 1\ A$$

البطاريات (النضائد) وخلايا الوقود

وهي على نوعين من حيث اعادة الشحن :

1) بطاريات اولية : لا يمكن اعادة شحنها مثال الخلية الجافة .

2) بطاريات ثانوية : يمكن اعادة شحنها مثال بطارية الخزن الرصاصية .

1) بطارية الخزن الرصاصية :
وهي البطارية التي تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية (ثلاث او ست خلايا) تربط على التوالي جهد كل منها اكثر بقليل من $2V$.

مكوناتها : 1) الانود : يتكون من الرصاص (Pb) . 2) الكاثود : يتكون من اوكسيد الرصاص PbO_2

3) محلول الخلية : وهو محلول الكتروليتي يتكون من حامض الكبريتيك H_2SO_4 المركز ، يغمر فيه القطبين وله كثافة تتراوح من $1.2\ g/ml$ الى $1.3\ g/ml$ عند بداية شحن البطارية .

عملها : عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متأين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض .

سؤال كيف يمكن اعادة شحن البطارية ؟

1) عندما تنطلق السيارة فأن تفاعلات نصف الخلية سوف تنعكس بسبب الفولتية التي ينتجها المولد (الداينمو) ويعاد انتاج H_2SO_4 و PbO_2 و Pb .

2) امرار تيار كهربائي خارجي (اعادة شحن) لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $PbSO_4$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه (كثافته) .

مواصفاتها :
1) تستعمل في تشغيل السيارة وكثيرا من المعدات الكهربائية والصناعية (اهميتها) .
2) جهدها $6V$ او $12V$ 3) قابلة للشحن .

2) الخلية الجافة (خارصين – كاربون) :
وهي خلية كلفانية تتكون من وعاء من الخارصين يعمل كأنود مملوء بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون (كرافيت) وكلوريد الامونيوم NH_4Cl وحيث MnO_2 هو الكاثود .

مواصفاتها :
1) تعطي جهد مقداره $1.48V$ 2) غير قابلة للشحن 3) تستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب .

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 :

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) ؟

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 لا يعطي كشفاً لهما لذلك يصنف كمركب تناسقي .

سؤال 1 ما هو الفرق بين الاملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

الاملاح المزدوجة	المركبات المعقدة
الملح المزدوج هو مركب اضافة مستقر يعطي كافة الايونات المكونة له عند اذابته في الماء يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة ، ويمكن الكشف عنها .	ـ المركب المعقد هو مركب اضافة مستقر لكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند اذابته في الماء ـ تختفي صفات بعض الايونات اي لا تعطي كشفاً لها . ـ مثال كبريتات رباعي امين النحاس $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
مثال ملح مور $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	

سؤال 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) $K_3[Fe(CN)_6]$ $\quad X + (-1 \times 6) = -3 \Rightarrow X - 6 = -3 \Rightarrow X = +3$

سؤال ما التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للكروم في $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

$X + (0 \times 6) = +3 \Rightarrow X + 0 = +3 \Rightarrow X = +3$

∴ التكافؤ الاولي $= +3$ ، التكافؤ الثانوي(عدد التناسق) $= 6$.

تطور الكيمياء التناسقية

1) نظرية السلسلة :

وهي النظرية التي تفسر تكوين المركبات التناسقية بأفتراض ان الليكندات ترتبط مع بعضها على شكل سلسلة على غرار تكوين السلاسل بين ذرات الكاربون الذي كان معروفاً في في الكيمياء العضوية وترتبط مع الايون المركزي لاشباع نوع واحد من التكافؤ ، وهي النظرية التي اقترحت من قبل احد العلماء في السويد .

سؤال فشل نظرية السلسلة ، علل ذلك ؟

وذلك لانها لم تنجح في تفسير كافة الخواص للمركبات حيث انها لم تستطيع تفسير سبب عدم ترسب ايون الكلوريد في المركب $CoCl_3.3NH_3$ اضافة الى انها اعتمدت على نوع واحد من التكافؤ .

2) نظرية فرنر التناسقية :

وهي النظرية التي تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض ان اكثر العناصر تمتلك نوعين من التكافؤ ، تكافؤ اولي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي يعرف بعدد التناسق . ويحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب تناسقي اشباع كلا التكافوئين حيث تتشبع التكافؤات الاولية بأيونات سالبة امـــا التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة او جزيئات متعادلة .

مصطلحـــات الكيميـــاء التناســـقية

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 .

2) الايون المركزي:

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:

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:

وهو المعقد الذي لايحمل شحنة (تساوي 0) ولايتأين في الماء مثال $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

7) مجال التناسق:

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 كما في ايون الكلوريد الداخلي $[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$.

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 ، حيث يترسب ايوني الكلور كما في $[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$.

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	صيغة الليكند	no	اسم الليكند	صيغة الليكند	no
ثايوسياناتو	SCN^-	1	امين	NH_3	1
ازيدو	N_3^-	2	اكوا	H_2O	2
برومو	Br^-	3	كاربونيل	CO	3
كلورو	Cl^-	4	اثيلين	CH_2CH_2	4
سيانو	CN^-	5	يوريا	$(NH_2)_2CO$	5
نايترو	NO_2^-	6	نايتروسيل	NO	6
يودو	I^-	7			

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	صيغة الليكند	no
هيدرازين	NH_2NH_2	1
ثنائي مثيل كلايوكسيماتو	dmg^-	2
اوكزاليتو (Ox)	$C_2O_4^{2-}$	3
اثيلين ثنائي امين (en)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	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 .

3 – الليكندات الكلابية:

وهي الليكندات التي ترتبط في موقعين او اكثر في ان واحد مع نفس الايون المركزي (اي لها أكثر من ذرة مانحة) وتشمل الليكندات ثنائية المخلب ومتعددة المخالب .

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 .

قاعدة الذري الفعال: (EAN)

المعقد التناسقي يصبح مستقراً اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لاحد الغازات النبيلة وهي (36 Kr او 54 Xe او 86 Rn) .

العدد الذري الفعال:

وهو المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات .

مثال 1

احسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية ، ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة (EAN) لكل من $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، $[Pd(NH_3)_6]^{4+}$ ، $[Ni(en)_3]^{2+}$ ، $Fe = 26$ ، $Pd = 46$ ، $Ni = 28$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$

$Fe = 26^{e^-}$

$Fe^{3+} = 23^{e^-}$ $\quad (X + (-1 \times 6) = -3 \Rightarrow X - 6 = -3 \Rightarrow X = +3)$

$6: CN^- = 12^{e^-}$

$[Fe(CN)_6]^{3-} = 35^{e^-}$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 35 وهو لا يساوي العدد الذري لاي من الغازات النبيلة ، ولهذا فلا تنطبق عليه قاعدة (EAN) .

$[Pd(NH_3)_6]^{4+}$

$Pd = 46^{e^-}$

$Pd^{4+} = 42^{e^-}$ $\quad X + (0 \times 6) = +4 \Rightarrow X + 0 = +4 \Rightarrow X = +4$

$6: NH_3 = 12^{e^-}$

$[Pd(NH_3)_6]^{4+} = 54^{e^-}$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 54 وهو يساوي العدد الذري لغاز الزينون ، وتنطبق عليه القاعدة .

$[Ni(en)_3]^{2+}$

$Ni = 28^{e^-}$

$Ni^{2+} = 26^{e^-}$ $\quad X + (0 \times 3) = +2 \Rightarrow X + 0 = +2 \Rightarrow X = +2$

$3: en = 12^{e^-}$

$[Ni(en)_3]^{2+} = 38^{e^-}$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 38 وهو لا يساوي العدد الذري لاي من الغازات النبيلة ، ولهذا فلا تنطبق عليه قاعدة (EAN) .

واجب $[Ag(NH_3)_4]^+$ $Ag = 47$

مركبات الكاربونيل :

وهي معقدات تناسقية (متعادلة غالباً) التي يكون فيها الليكند هو الكاربونيل (CO) واغلب مركباتها تخضع لقاعدة (EAN) .

$[Fe(CO)_5]$

$Fe = 26^{e^-}$

$5CO = 10^{e^-}$

$[Fe(CO)_5] = 36^{e^-}$ تنطبق عليه قاعدة (EAN)

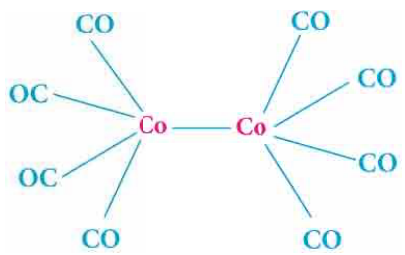
سؤال

تتواجد معقدات الكاربونيل ذات الاعداد الذرية الفردية للفلز المركزي بشكل مزدوجات جزيئية او متعددات جزيئية ، علل ذلك ؟

وذلك لان العدد الذري الفعال لها لا يكون زوجياً الا عندما تكون بشكل مزدوجات او متعددات جزيئية .

مثال

احسب العدد الذري الفعال للمعقد $[Co_2(CO)_8]$ ثم بين هل تنطبق قاعدة (EAN) عليه $Co = 27$ ؟



$Co = 27^{e^-}$

$Co - Co = 1^{e^-}$

$4CO = 8^{e^-}$

$[Co_2(CO)_8] = 36^{e^-}$. (EAN) اذن تنطبق قاعدة

تسمية المركبات التناسقية

(تتم التسمية وفق نظام IUPAC وحسب القواعد الاتية) :

1) تحديد الايون السالب (على اليمين) والايون الموجب (على اليسار) .

2) نحدد شحنة الايون البسيط ومنها شحنة الايون المعقد بعكس الاشارة .

3) نسمي الايون السالب اولاً ثم الايون الموجب .

4) اذا كان الايون السالب بسيطاً فنذكر اسم الايون كما هو مثال Cl^- كلوريد ، NO_3^- نترات وبدون ذكر عدد الايونات (والايون البسيط هو الذي يكون خارج الاقواس [ ]) .

إعداد الأستاذ حبيب الخالدي

5) نسمي الايون الموجب المعقد بتسمية الليكندات اولاً ثم الذرة المركزية .

6) تسمى الليكندات كالاتي :

أ) عند وجود اكثر من نوع من الليكندات فأنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الابجدي للحروف الانكليزية $(a, b, c, \ldots, z)$ مثال H_2O $(Aqua)$ ثم Br^- ثم Cl^- (عدا الماء قبل الجميع) ، وهكذا ولكن التسمية باللغة العربية .

ب) تسمى الليكندات بالطريقة التالية :

1) الليكندات المتعادلة : تسمى كما هي مثال CO كاربونيل و CH_3NH_2 مثيل امين وغيرها عدا H_2O (اكوا) ، NH_3 امين ، NO نايتروسيل .

2) الليكندات السالبة : يضاف لها الحرف (و) كما في Br^- برومو ، CN^- سيانو .

ج) عند وجود اكثر من ليكند من نفس النوع فيذكر كالاتي :

1) الليكندات البسيطة : نستخدم ثنائي ، ثلاثي ، رباعي ، . . . . . ، (ولا نذكر احادي) قبل اسماء الليكندات البسيطة وذلك للدلالة على عدد الليكندات والليكندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها .

2) الليكندات المعقدة : نستخدم (بس) للثنائي و (ترس) للثلاثي كما في (en) ، (dmg^-) ، $(C_2O_4^{2-})$ ، $(NH_2)_2CO$ ، $(EDTA)$.

7) نسمي الذرة المركزية في الايون المعقد الموجب بعد تسمية الليكندات حيث نذكر اسم الذرة المركزية كما هو ثم عدد التأكسد بالارقام الرومانية وهي (I ، II ، III ، IV ، V ، VI) اي (+1 , +2 ، +3 ، +4 ، +5 ، +6) على التوالي ، امـــا عدد تأكسد صفر فيكتب (0) وتوضع اعدد التاكسد دائماً بين قوسين ( ) .

8) امـــــــا عندما يكون الايون المعقد سالباً والايون البسيط موجباً ، فالتسمية كما هي في القواعد اعلاه ولكن بأضافة المقطع (ات) الى نهاية اسم الفلز مثال الكروم يصبح (كرومات) والنيكل (نيكلات) امـــا الحديد فيسمى (فيرات) .

9) اذا كان المعقد التناسقي متعادلاً فيسمى كما في القواعد اعلاه اي بدون اضافة المقطع (ات) كما في الايون المعقد الموجب كما في $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

10) عند وجود ايون معقد (موجب او سالب) فنذكر كلمة ايون قبل التسمية ونفس القواعد اعلاه مثال $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$.

سؤال سمي المعقدات التناسقية الاتية :

1) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

$X + (0 \times 4) + (-1 \times 2) = +1$

$X - 2 = +1 \Rightarrow X = +3$

كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم (III)

2) $[Ni(CO)_4]$

$X + (0 \times 4) = 0$

$X = 0$

رباعي كاربونيل النيكل (0)

3) $Ca_2[Fe(CN)_6]$

سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

$X + (-1 \times 6) = -4$

$X - 6 = -4 \Rightarrow X = +2$

4) $[Ni(dmg)_2]$

بس(ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)

$X + (-1 \times 2) = 0$

$X = 2$

5) $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$

كلوريد اكوا خماسي امين كوبلت (III)

$X + (0 \times 5) + 0 = +3$

$X = +3$

6) $[Cu(en)_2]Cl_2$

كلوريد بس (اثيلين ثنائي امين) نحاس (II)

$X + (0 \times 2) = +2$

$X = 2$

7) $(NH_4)_2[Cr(SCN)_6]$

سداسي ثايوسياناتو كرومات (IV) امونيوم

$X + (-1 \times 6) = -2$

$X = +4$

8) $K_3[Fe(CN)_6]$

سداسي سيانو فيرات (III) البوتاسيوم

$X + (-1 \times 6) = -3 \Rightarrow X - 6 = -3 \Rightarrow X = +3$

9) $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$

كبريتات خماسي امين ازيدو الكوبلت (III)

$X + (-1 \times 1) + (0 \times 5) = +2 \Rightarrow X = +3$

10) $[Fe(H_2O)_6]SO_4$

كبريتات سداسي اكو حديد (II)

$X + (0 \times 6) = +2$

$X = 2$

11) $K_2[PtCl_6]$

سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم

$X + (-1 \times 6) = -2 \Rightarrow X = +4$

سؤال اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الاتية :

أ) نترات ترس (اثيلين ثنائي امين) كوبلت (III) $[Co(en)_3](NO_3)_3$

ب) رباعي سيانو نيكلات (0) البوتاسيوم $K_4[Ni(CN)_4]$

ج) ايون اكوا بس اوكزالاتو كرومات (III) $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)]^-$

هـ) رباعي كلورو نيكلات (II) البوتاسيوم $K_2[Ni(Cl)_4]$

ط) ايون اكوا سيانو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت (III) $[Co(en)_2(CN)(H_2O)]^{2+}$

نظرية اصرة التكافؤ (VBT)

نظرية اصرة التكافؤ (VBT)

وهي النظرية التي تعد تكوين المركبات التناسقية هو تفاعلاً بين حامض لويس (الفلز) وقاعدة لويس (الليكند) مع تكوين اصرة تناسقية بينهما ، وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للمعقدات . وتمثل في النظرية اوربيتالات الفلز بمربعات لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الاتية من الليكندات .

اهميتها :

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 .

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 التناســـــقي 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) .

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الفضة :

$47Ag$ $[Kr]36$ $4d^{10}$ $5s^1$ $5P^0$

↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	1			

2) الترتيب الالكتروني لايون الفضة :

$X + (0 \times 2) = +1 \quad \Rightarrow \quad X = +1$

Ag^+ $[Kr]36$ $4d^{10}$ $5s^0$ $5P^0$

↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂				

3) الترتيب الالكتروني لايون الفضة في المعقد :

$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Kr]36$ $4d^{10}$ $5s$ $5P$

↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:		
					↑	↑		
					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 $\mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)} = 0$

2) اذا كان العدد التناســـــقي 3

مثال (2016/د 2 - خ ق)

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)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الزئبق :

$80Hg$ $[Xe]54$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6P^0$

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			

2) الترتيب الالكتروني لايون الزئبق :

$X + (-1 \times 3) = -1 \Rightarrow X = +2$

Hg^{2+} $[Xe]54$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^0$ $6P^0$

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

3) الترتيب الالكتروني لايون الزئبق في المعقد :

$[HgI_3]^-$ $[Xe]54$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s$ $6P$

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	:	:	:	
					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 التناسقي 4 اولاً// عناصر السلسلة الانتقالية الاولى :

مثال (2013/د2) (2014/ ت)

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)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل :

$28Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

↑↓	↑↓	↑↓	1	1	↑↓			

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل :

$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[NiCl_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	:	:	:	:
					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 : $\sqrt{(2(2+2)} = \sqrt{8} = 2.82\ B.M \mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)}$

مثال

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)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل :

$28Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل :

$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	:	:	:	:	
				CN^-	CN^-	CN^-	CN^-	

- ثمانية الكترونات اتية من اربع ليكندات (C هى الذرة المانحة
- 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 : $\mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)} = 0$

سؤال

للأيون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ صفات بارامغناطيسية بينما للأيون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ صفات دايامغناطيسية ، علل ذلك ؟ (او قارن بين المعقدين التناسقيين) .

بسبب نوع الليكند حيث الكلوريد في الأيون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ ليكند ضعيف غير ضاغط مما يجعل الكترونين منفردين غير مزدوجين في المستوى d امـــا السيانيد في لأيون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ فهو ليكند قوي ضاغط حيث تزدوج الالكترونات في المستوى d .

واجب

1) $[Co(CN)_4]^{2-}$ 2) $[CoCl_4]^{2-}$

واجب

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 السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة :

سؤال

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 ؟

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) .

1 – $[NiCl_4]^{2-}$

نكتب الترتيب الالكتروني للايون المركزي في الايونين المعقدين :

1) الترتيب الالكتروني لعنصر النيكل :

$28Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

1↓	1↓	1↓	1	1				

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل :

$X + (-1 \times 4) = -2 \Rightarrow X = +2$

Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

1↓	1↓	1↓	1	1				

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[NiCl_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

1↓	1↓	1↓	1	1	:	:	:	:
					Cl^-	Cl^-	Cl^-	Cl^-

2 – $[PtCl_4]^{2-}$

1) الترتيب الالكتروني لعنصر البلاتين :

$78Pt$ $[Xe]54$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6s^2$ $6P^0$

1↓	1↓	1↓	1	1	1↓			

2) الترتيب الالكتروني لايون البلاتين :

$X + (-1 \times 4) = -2 \Rightarrow X = +2$

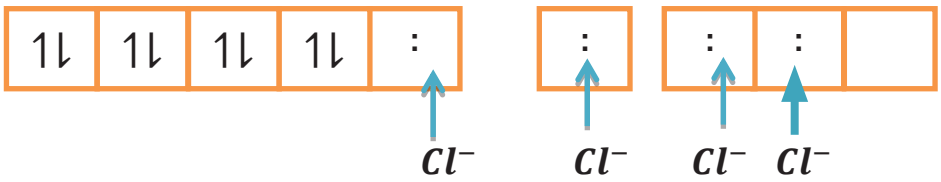
Pt^{2+} $[Xe]54$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6s^0$ $6P^0$

1↓	1↓	1↓	1	1				

إعداد الأستاذ حبيب الخنالي

3) الترتيب الالكتروني لايون البلاتين في المعقد :

$[PtCl_4]^{-2}$ $[Xe]54$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s$ $6P$



- الايون المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي وذلك لان عنصر النيكل من عناصر السلسلة الاولى وان الكلوريد ليكند ضعيف غير ضاغط للالكترونات المنفردة ،امـــــــــا
- الايون المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ فهو دايا مغناطيسي وذلك لان عنصر البلاتين من عناصر السلسلة الثالثة وفي هذه السلسة تكون جميع الليكندات قوية ضاغطة للالكترونات المنفردة .

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) .

$[PdCl_4]^{-2}$

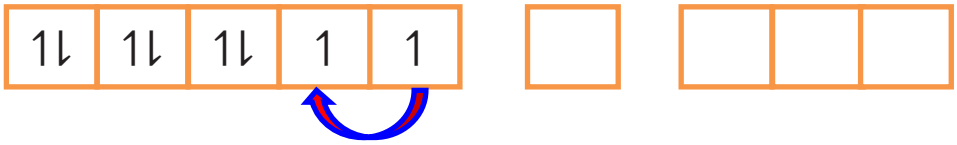
1) الترتيب الالكتروني لعنصر البلاديوم : (Pd من عناصر السلسلة الثانية)

$46Pd$ $[Kr]36$ $4d^8$ $5s^2$ $5P^0$

2) الترتيب الالكتروني لايون البلاديوم :

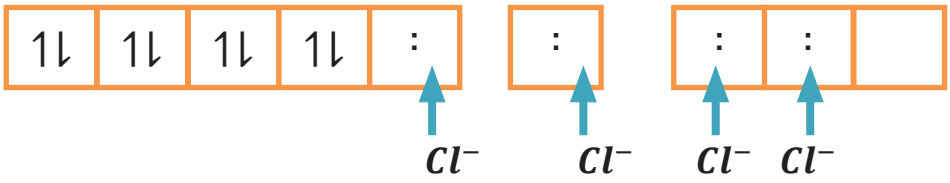
$X + (-1 \times 4) = -2 \quad \Rightarrow \quad X = +2$

Pd^{2+} $[Kr]36$ $4d^8$ $5s^0$ $5P^0$



3) الترتيب الالكتروني لايون البلاديوم في المعقد :

$[PdCl_4]^{-2}$ $[Kr]36$ $4d^8$ $5s$ $5P$



- نوع التهجين dsp^2 ، الشكل الهندسي مربع مستوي ، الصفة المغناطيسية دايا مغناطيسية لعدم وجود الكترونات منفردة ، الزخم المغناطيسي $\mu(B.M) = \sqrt{(e(e+2)} = 0$

$[Co(H_2O)_4]^{2+}$

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الكوبلت :

		$3d^7$			$4s^2$	$4P^0$		
$27Co$	$[Ar]18$	↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿	↿⇂	

2) الترتيب الالكتروني لايون الكوبلت :

$X + (0 \times 4) = +2 \Rightarrow X = +2$

		$3d^7$			$4s^0$	$4P^0$		
Co^{2+}	$[Ar]18$	↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿		

3) الترتيب الالكتروني لايون الكوبلت في المعقد :

		$3d^7$			$4s$	$4P$		
$[Co(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ar]18$	↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿	↿	↿
					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 ج) ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ (2018/ د2- قارن مع $[Pd(CN)_4]^{2-}$)

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الخارصين :

		$3d^{10}$			$4s^2$	$4P^0$		
$30Zn$	$[Ar]18$	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	

2) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين : $X + (-1 \times 4) = -2 \Rightarrow X = +2$

Zn^{2+} $[Ar]18$ $3d^{10}$ $4s^0$ $4P^0$

1↓	1↓	1↓	1↓	1↓			

3) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين في المعقد :

$[Zn(CN)_4]^{2-}$ $[Ar]18$ $3d^{10}$ $4s$ $4P$

1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	:	:	:	:
					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 الالكترونى لعنصر النيكل :

$28Ni$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^2$ $4P^0$

1↓	1↓	1↓	1	1			

2) الترتيب الالكتروني لايون النيكل : $X + (-1 \times 2) = 0 \Rightarrow X = +2$

Ni^{2+} $[Ar]18$ $3d^8$ $4s^0$ $4P^0$

1↓	1↓	1↓	1	1	1↓			

3) الترتيب الالكتروني لايون النيكل في المعقد :

$[Ni(dmg)_2]$ $[Ar]18$ $3d^8$ $4s$ $4P$

1↓	1↓	1↓	1	:	:	:	:	
					dmg^-		dmg^-	

- نوع التهجين dsp^2
- الشكل الهندسي مربع مستوي .
- الصفة المغناطيسية دايامغناطيسي لان جميع الالكترونات مزدوجة .

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$

1) الترتيب الالكتروني لعنصر الخارصين :

$30Zn$	$[Ar]18$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4P^0$
	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		↑↓	☐ ☐ ☐

2 الترتيب الالكتروني لايون الخارصين : $X + (-1 \times 2) + (0 \times 2) = 0 \Rightarrow X = +2$

Zn^{2+}	$[Ar]18$	$3d^{10}$	$4s^0$	$4P^0$
	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		☐	☐ ☐ ☐

3) الترتيب الالكتروني لايون الخارصين في المعقد :

$[ZnCl_2(NH_3)_2]$	$[Ar]18$	$3d^{10}$	$4s$	$4P$
	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		:	: : :
			NH_3	NH_3 Cl^- Cl^-

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:

التأكيد على العامل المرسب وصيغة الترسيب

المجموعة	العامل المرسب للمجموعة	ايونات المجموعة	صيغة الراسب
I	حامض HCl المخفف	Pb^{2+} ، Hg_2^{2+} ، Ag^{+} رصاص ، زئبقوز ، فضة	$PbCl_2$ ، Hg_2Cl_2 ، $AgCl$ (على هيئة كلوريدات)
II	كبريتيد الهيدروجين H_2S بوجود HCl المخفف (2019 /د1- خ ق) العامل المرسب	Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Sn^{2+} Cd^{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	$Cr(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$ $Fe(OH)_3$ (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	ZnS ، NiS MnS ، CoS (على هيئة كبريتيدات)
IV	$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4OH و NH_4Cl (2017 /د 1- خ ق)	Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Ca^{2+} سترونتيوم ، باريوم ، كالسيوم	$BaCO_3$ ، $CaCO_3$ ، $SrCO_3$ (على هيئة كاربونات)
V	تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	NH_4^{+} ، Mg^{2+} ، Na^{+} ، K^{+} امونيوم ، مغنيسيوم ، صوديوم ، بوتاسيوم	

سؤال يصنف ايون الرصاص Pb^{2+} ضمن المجموعتين I و II ؟

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) ؟

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 Fe^{3+} (III) 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) $Fe(OH)_3$.
وبنفس الطريقة يكون الحل لكافة الاسئلة من هذا النوع .

التحليل الكمي:

وهي مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي التي تهدف الى ايجاد كمية مكون معين في كمية معينة من النموذج .

الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي :

1) النمذجة : اي 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 : اي بأذابته 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) .

1) طرائق التحليل الوزني :

وهي مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي الكمي تعتمد على عزل وقياس كتلة مادة معلومة التركيب الكيميائي تحوي المكون المراد تقديره بشكل نقي وكمي عن كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها .

ويمكن انجاز خطوة عزل بعدة طرائق منها :

طرائق التطاير، طرائق الترسيب ، طرائق الترسيب الكهربائي ، طرائق فيزيائية اخرى .

أ) طرائق التطاير :

وهي مجموعة من طرائق التحليل الوزني التي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير(الذي يتحول الى حالة غازية او بخارية) الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة او غير مباشرة .

1) طريقة التطاير المباشرة :

وهي الطريقة التي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته عن طريق امتصاص المادة المتطايرة في وسط مناسب ويتم ايجاد كتلتها بصورة مباشرة .

سؤال

عند حرق $5.7\ mg$ من مركب عضوي نتج $14.4\ mg$ من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون و $2.5\ mg$ من بخار الماء احسب النسبة المئوية للكاربون والهيدروجين في المركب .

نحسب كتلة الكاربون من كتلة CO_2 ،وكتلة الهيدروجين من كتلة H_2O ، وهي طريقة تطاير مباشرة :

1) نجد % للكاربون :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$m_C = m_{CO_2}\,(mg) \times \frac{M_C\,(g/mol)}{M_{CO_2}\,(g/mol)} = 14.4\,mg \times \frac{12\,(g/mol)}{44\,(g/mol)} = 3.94\,mg$$

$$\%\ C = \frac{m_C}{m_{\text{المركب}}} \times 100 = \frac{3.94\,mg}{5.7\,mg} \times 100 = 68.9\,\%$$

2) نجد % للهيدروجين :

$$m_H = m_{H_2O}\,(mg) \times \frac{M_{H_2}\,(g/mol)}{M_{H_2O}\,(g/mol)} = 2.5\,mg \times \frac{2\,(g/mol)}{18\,(g/mol)} = 0.28\,mg$$

$$\%\ H = \frac{m_H}{m_{\text{المركب}}} \times 100 = \frac{0.28\,mg}{5.7\,mg} \times 100 = 4.9\,\%$$

(الكتل المولية تعطى في السؤال) .

سؤال

عند حرق $5.7\ mg$ من مركب عضوي هيدروكاربوني ينتج من عملية احتراقه التام $15.675\ mg$ من CO_2 . فإن النسبة المئوية للهيدروجين في المركب $= 25\ \%$.

(نجد % للكاربون ومنها نجد % للهيدروجين من الفرق او الطرح من 100 %) .

2) طريقة التطاير غير المباشرة : وهي الطريقة التي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته من النقص الحاصل في الكتلة قبل وبعد عملية التطاير .

سؤال

تم تحليل عينة كتلتها $1.451\ g$ من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي $BaCl_2.2H_2O$ لمعرفة النسبة المئوية لماء التبلور فيها وذلك بأتباع طريقة التطاير غير المباشرة . تم تسخين العينة لمدة كافية عند درجة حرارة $125\ C^o$ ، وبعد التبريد في محيط جاف ، وجد ان كتلة الجزء غير المتطاير كانت تساوي $1.236\ g$. احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة .

$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{\Delta} BaCl_2 + 2H_2O$$

$$m_{H_2O} = m_{BaCl_2.2H_2O} - m_{BaCl_2}$$

الجزء المتطاير — العينة قبل التسخين — العينة بعد التسخين

طريقة تطاير غير مباشرة لان كتلة الجزء المتطاير (H_2O) تم ايجادها من الفرق في الكتلة قبل وبعد التسخين

$$m_{H_2O}(g) = 1.451\,(g) - 1.236\,(g) = 0.215\,g$$

$$\%\ H_2O = \frac{m_{H_2O}(g)}{m_{BaCl_2.2H_2O}\,(g)} \times 100 = \frac{0.215(g)}{1.451\,(g)} \times 100 = 14.81\%$$

ب) طرائق الترسيب :

وهي مجموعة من طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائياً ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب .

خطوات طرائق الترسيب :

1) اذابة ووزن كتلة معلومة ومضبوطة من العينة بمذيب مناسب .
2) ترسيب المكون المراد تقديره من محلول العينة على هيئة راسب وبصيغة كيميائية معلومة تدعى صيغة الترسيب وذلك بأضافة كاشف كيميائي مناسب يدعى العامل المرسب .
3) فصل وعزل الراسب بالترشيح .
4) غسل الراسب بعد فصله بالترشيح وهو على ورقة الترشيح بأضافة محلول غسيل ملائم على الراسب .

محلول الغسيل :

اهميته : للتخلص من كمية الملوثات العالقة على سطح الراسب .

شروطه : 1) ان لا يؤثر على ذوبانية الراسب بل يساعد على ذوبان الملوثات فقط .
2) ان لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب .
3) ان يكون المحلول المستعمل لغسل الراسب سهل التطاير للتخلص منه لاحقا .

5) تجفيف الراسب :
اي تحويل الراسب من صيغة الترسيب الى صيغة وزنية ملائمة وذلك من خلال عملية التجفيف او الحرق .
6) وزن الراسب وهو على هيئة صيغة وزنية لايجاد كتلته بشكل دقيق .

عوامل نجاح التحليل الوزني بطريقة الترسيب :

1) يجب ان يكون الراسب المتكون غير ذائب بدرجة كافية (قابلية ذوبان قليلة جداً) علل ذلك ؟ .
ج/ لاجل عدم حصول خسارة ملحوظة للمكون المراد تقديره عند جمعه بعملية الترشيح .
2) ان يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة تمكن من الفصل منها ، تكون دقائق الراسب ذات حجم كبير نسبياً وان يكون الراسب بلورياً ان لا يتأثر حجم هذه الدقائق بعملية الغسل .
3) ان تكون هناك امكانية لتحويل الراسب الى مادة نقية وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة (صيغة وزنية) ، ويتم ذلك عن بالتجفيف او الحرق او معاملة الراسب بكواشف كيميائية مناسبة .

العوامل (الشروط) المؤثرة على حجم دقائق الراسب :

1) طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي :
مثل $BaSO_4$ تميل الى تكوين راسب بلوري مقارنة مع $AgCl$ وتحت نفس الظروف .

2) ذوبانية الراسب :

حيث تميل الرواسب ذات الذوبانية العالية نسبياً الى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح .

3) درجة الحرارة :

ان اجراء عملية الترسيب عند درجات حرارة عالية يؤدي الى تكوين راسب متبلور ، علل ذلك ؟

ج/ وذلك لان رفع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة ذوبانية معظم الرواسب اي بطء الترسيب واتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات .

4) تراكيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب :

يفضل اجراء عملية الترسيب في محاليل مخففة للمكون المراد تقديره وللعامل المرسب علل ذلك ؟ لان ذلك يؤدي الى بطء الترسيب مما يعطي فرصة لبناء بلورات الراسب .

الحسابات في الترسيب : وكما في القوانين الثلاثة الاتية :

$$\text{المكون المراد تقديره } \% = \frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{العينة}}} \times 100$$

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{(\text{المكون المراد تقديره})}\ (g/mol)}{M_{(\text{الصيغةالوزنية})}\ (g/mol)}$$

$$m_{(\text{المكون المراد تقديره})}(g) = G_f \times m_{(\text{الصيغةالوزنية})}(g)$$

المعامل الوزني Gf:

هو النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره الى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) على شرط ان تحوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر(او جزيئات) المكون المراد تقديره وهو خالي من الوحدات .

سؤال احسب المعامل الوزني للحديد $(M = 56\ g/mol)$ في Fe_2O_3 $(M = 160\ g/mol)$

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Fe}\ (g/mol)}{M_{Fe_2O_3}\ (g/mol)} = \frac{2}{1} \times \frac{56(g/mol)}{160(g/mol)} = 0.7$$

سؤال احسب المعامل الوزني لـ $Na_5P_3O_{10}$ $(M = 368\ g/mol)$ في $Mg_2P_2O_7$ $(M = 222\ g/mol)$.

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Na_5P_3O_{10}}\ (g/mol)}{M_{Mg_2P_2O_7}\ (g/mol)} = \frac{2}{3} \times \frac{368(g/mol)}{222(g/mol)} = 1.1$$

سؤال كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب $1.67\ g$ من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ ؟

1) نجد G_f:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{KIO_3}\ (g/mol)}{M_{Pb(IO_3)_2}\ (g/mol)} = \frac{2}{1} \times \frac{214(g/mol)}{557(g/mol)} = 0.768$$

2) نجد m_{Cl} :

$$m_{KIO_3}(g) = G_f \times m_{Pb(IO_3)_2} = 0768 \times 1.67\ g = 1.283\ g$$

سؤال

عند اذابة $0.5\ g$ من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI $(M = 150\ g/mol)$ في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام ، تم الحصول على $0.744\ g$ من يوديد الفضة AgI $(M = 235\ g/mol)$ احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي .

1) نجد G_f:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{NaI}\ (g/mol)}{M_{AgI}\ (g/mol)} = \frac{1}{1} \times \frac{150(\ g/mol)}{235(g/mol)} = 0.638$$

2) نجد m_{NaI} :

$$m_{NaI} = G_f \times m_{AgI} = 0.638 \times 0.744\ g = 0.475\ g$$

3) نجد % لـ NaI :

$$\%NaI = \frac{m_{NaI}}{m_{\text{العينة}}} \times 100 = \frac{0.475\ g}{0.5\ g} \times 100 = 95\ \%$$

واجب

احسب النسبة المئوية للفسفور الموجود في نموذج من الفوسفات وزنه $0.68\ g$ تم ترسيبه ثم احرق واصبح على هيئة بايروفوسفات المغنيسيوم $Mg_2P_2O_7$ والذي كان وزنه النهائي $0.435\ g$ ، علماً ان الكتل الذرية لـ $O = 16$ ، $P = 31$ ، $Mg = 24$

واجب

احسب المعامل الوزني لـ MgI_2 $(M = 278\ g/mol)$ في AgI $(M = 235\ g/mol)$

التحليل الحجمي

وهو احدى 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:

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 :

1) يجب ان تكون ذات نقاوة عالية .
2) يجب ان لا تتفاعل 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 علل ذلك ؟
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 الكيمائي 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 .

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 .

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 .

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 .

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

2) التركيز العياري(النورمالي) : هو عدد المكافئات الغرامية المذابة في لتر واحد من المحلول .

$$N = \frac{m(g)}{EM(g/eq)} \times \frac{1}{V(L)} \qquad m(g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eq)$$

الكتلة المكافئة (EM) :

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:

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 $\eta \geq 1$

العلاقة بين المولارية M والنورمالية N :

$$N = M \times \eta$$

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 .

2) تفاعلات الترسيب : η = عدد الايونات الموجبة × تكافؤها

3) تفاعلات تكوين المعقد :

η (للذرةالمركزية) = عدد المزدوجات الالكترونية المكتسبة

η (لليكند) = عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة من مول واحد من المعادلة

4) تفاعلات الاكسدة والاختزال :

η للعامل المؤكسد (اختزال) = عدد الالكترونات المكتسبة

η للعامل المختزل (اكسدة) = عدد الالكترونات المفقودة

إعداد: الأستاذ حبيب الخفاجي

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 ؟ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$

1) نجد η : $2X + (-2 \times 7) = -2 \Rightarrow 2X = +12 \Rightarrow X = +6$

$6\ eg/mol$ = عدد الالكترونات المكتسبة = η (اي كل ذرة اكتسبت ثلاثة الكترونات)

2) نجد EM : $EM_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{\eta} = \frac{294\ g/mol}{6\ eq/mol} = 49\ g/eq$

3) 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 ؟ $(M = 171\ g/mol)$.

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

$$M = \frac{9.5\ g}{171\ g/mol} \times \frac{1}{2L} = 0.027\ mol/l$$

$2\ eq/mol$ = عدد مجاميع الهيدروكسيد OH^- المتأينة = η $(Ba(OH)_2)$

قانون مهم $N = \eta\ eq/mol \times M\ mol/L$

$$N = 2\ eq/mol \times 0.027 \frac{mol}{L} = 0.054\ eg/l$$

سؤال

س/ تستعمل برمنغنات البوتاسيوم $Kmno_4$ في تفاعلات التأكسد والاختزال فأذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لينتج mno_2 ، ما قيمة η لبرمغات البوتاسيوم ؟ وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي $0.08\ mol/L$.

$$Kmno_4 \longrightarrow mno_2$$

$+1 + Mn + (-2 \times 4) = 0$
$+1 + Mn - 8 = 0$
$Mn = +7$

$Mn + (-2 \times 2) = 0$
$Mn = +4$

η = عدد الالكترونات المفقودة = $3\ eg/mol$

$N = \eta\ eq/mol \times M\ mol/L = 3 \times 0.08 = 0.24$

مثال

احسب مولارية محلول من $Al_2(SO_4)_3$ يشترك في تفاعل الترسيب عيارته $0.3N$ ، $0.05\ mol/L$ ($\eta = 2 \times 3 = 6$)

حساب نتائج التحليل الحجمي :

1) اذا كان في السؤال مادتين والمطلوب تركيز او حجم احدهما :

أ)
$$\begin{cases} \dfrac{M \times V}{n} = \dfrac{M \times V}{n} \end{cases}$$
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 :

$$m\,(g) = \underbrace{N\ (eq/L) \times V(L)}_{\text{المادة القياسية}} \times EM(g/eq)$$

المادة المجهولة

note احياناً نستخدم اكثر من قانون فى السؤال الواحد

سؤال

تمت معايرة $50\ ml$ من محلول حامض HIO_3 $(M = 176\ g/mol)$ بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز $0.145N$ ، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ $45.8\ ml$ احسب التركيز العياري لحامض HIO_3 .

(المادة القياسية) $NaOH$ $(N \times V) = (N \times V)$ HIO_3 (المادة المجهولة)

$$N \times 50\ ml = 0.145N \times 45.8\ ml$$

$$N = 0.13\ eq/L$$

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 .

1) نجد المولارية للقاعدة :

$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\frac{(M \times V)_{NaOH}}{n} = \frac{(M \times V)_{H_2SO_4}}{n}$$

2) نجد غرامات القاعدة :

$$m\,(g) = M\ (mol/L) \times M(g/mol) \times V(L)$$

$$m\,(g) = 0.3\ (mol/L) \times 40(g/mol) \times 500\ ml \times \frac{1L}{1000\ ml} = 6\ g$$

$$\frac{(M \times 25\ ml)_{NaOH}}{2} = \frac{(0.08\ M \times 47.1\ ml)_{H_2SO_4}}{1}$$

$$M = 0.3\ mol/L$$

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 للوصول لنقطة نهاية التفاعل بلغ $35\ ml$. احسب النسبة المئوية للحامض في العينة

1) نجد كتلة CH_3COOH:

$$EM_{CH_3COOH} = \frac{M}{\eta} = \frac{60\ g/mol}{1\ eq/mol} = 60\ g/eq$$

$$m\ (g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eq)$$

$$m\ (g) = 0.3N\ \frac{eq}{L} \times 35\ ml \times \frac{1L}{1000ml} \times 60\ g/eq = 0.63\ g$$

2) نجد % للحامض :

$$\%\ CH_3COOH = \frac{m_{CH_3COOH}(g)}{m_{\text{العينة}}\ (g)} \times 100$$

$$\%\ CH_3COOH = \frac{0.63\ g}{1.2\ g} \times 100 = 52.5\ \%$$

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 .

السؤال هو عملية تسحيح وفيه مادتين متفاعلتين اي حامض وقاعدة (تفاعل تعادل) ،

1) نحول التركيز المولاري M الى العياري N :

$NaOH$ لـ $\eta =$ 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 $\eta =$ عدد ذرات الهيدروجين المتأينة $H^+ = 2\ eq/mol$

$$EM_{H_2C_2O_4} = \frac{M}{\eta} = \frac{90\ g/mol}{2\ eq/mol} = 45\ g/eq$$

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 ...

سؤال

اذيب $4.29\ g$ من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3xH_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى $250\ ml$ فإذا علمت ان $25\ ml$ من المحلول الاخير يحتاج الى $15\ ml$ من محلول HCl عياره $0.2\ N$ لمكافئته . ما عدد جزيئات الماء (X) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية ؟

1) نجد التركيز العياري للملح :

$$Na_2CO_3xH_2O\ (N \times V) = (N \times V)\ HCl$$

$$N \times 25\ ml = 0.2N \times 15\ ml$$

$$N = 0.12\ eq/L$$

2) نجد EM للملح من N :

$$N = \frac{m(g)}{EM(g/eq)} \times \frac{1}{V(L)}$$

$$0.12\ eg/L = \frac{4.29(g)}{EM(g/eq)} \times \frac{1}{250ml} \times \frac{1000ml}{1L}$$

$$EM = 143\ (g/eq)$$

3) نجد M من EM : η (للملح القاعدي) = عدد الايونات الموجبة × تكافؤها $= 1 \times 2 = 2\ eq/mol$

$$EM_{Na_2CO_3xH_2O} = \frac{M}{\eta}$$

$$143\ (g/eq) = \frac{M}{2\ eq/mol} \Rightarrow M = 286\ g/mol$$

4) نجد عدد جزيئات الماء (X) من M :

$$M_{Na_2CO_3xH_2O} = 286\ g/mol$$

$$(23 \times 2) + (12 \times 1) + (16 \times 3) + 18X = 286$$

$$106 + 18X = 286$$

$$18X = 180$$

$X = 10$ (وهو عدد جزيئات الماء في الملح)

سؤال 21

اضيف $20\ ml$ من محلول برمنكات 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 : $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ 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 .

أ) نجد N لـ $Na_2S_2O_3$:

نلاحظ في السؤال ان برمنكنات البوتاسيوم تكافئ محلول KI ومحلول KI يكافئ I_2 المتحرر وهو 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)

$$N \times 25\ ml = 0.3N \times 20\ ml$$

$$Na_2S_2O_3 \text{ لـ } N = 0.24\ eq/L$$

ب) نجد كتلة $Na_2S_2O_3$:

$$Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6$$

$$S_2 = +4 \qquad S_2 = +5$$

فقدان $1e^-$

$$m\,(g) = N\ (eq/L) \times V(L) \times EM(g/eg)$$

$$m\,(g) = 0.24\ (eq/L) \times 1\ L \times \frac{158\ g/mol}{1\ eq/mol}$$

$$m\,(g) = 37.92\ g$$

الفصل السابع – الكيمياء العضوية

الهيدروكاربونات

وهي مركبات عضوية تحتوي على عنصر الكاربون والهيدروجين فقط وتعتبر من ابسط المركبات العضوية

اصنافها:

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

الالكانات:

جميع اواصرها مفردة قوية (اواصر تساهمية) صيغتها العامة (R-H) والقانون العام $(C_n H_{(2n+2)})$.

الالكينات:

مركبات عضوية تحتوي على اصرة مزدوجة الصيغة العامة لها (=C=C=) والقانون العام $(C_n H_{2n})$.

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) .

امثلة : مثيل CH_3- ، اثيل CH_3-CH_2- ، بروبيل $CH_3-CH_2-CH_2-$

تسمية الهيدروكاربونات حسب التسمية النظامية (IUPAC) :

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 .

إعداد الأستاذ حبيب الخالي

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 مثيل $(Methyl)$ ثم بروبيل $(Propyl)$.

6) تسمى فروع الهاليد قبل مجموعة الالكيل .

امثلة حول تسمية الهاليدات :

(1 $CH_3 - Cl$ كلورو ميثان	(5 $CH_3-CH_2-\underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH} - CH_3$ 2 – كلورو بيوتان
(2 $CH_3 - CH_2 - Br$ برومو ايثان	(6 $CH_3 - \underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH} - \underset{\underset{Br}{\vert}}{CH} - CH_3$ 2– برومو – 3 – كلورو بيوتان
(3 $\underset{\underset{Br}{\vert}}{CH_2} - \underset{\underset{Br}{\vert}}{CH_2}$ 1 ، 2 – ثنائي برومو ايثان	(7 $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH} - CH_2 - CH_2 - Br$ 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

أ) $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-Cl$ ، ب) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{I}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}}-CH_3$ ، ج) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{I}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$

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

$$\underset{\text{الاثيلين}}{CH_2=CH_2} + \underset{\text{كلوريد الهيدروجين}}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{كلورو ايثان}}{\overset{H}{\overset{|}{CH_2}}-\overset{Cl}{\overset{|}{CH_2}}}$$

2) الالكينات غير المتناظرة :
وهي الالكينات التي تكون فيها المجاميع المرتبطة بذرتي كاربون الاصرة المزدوجة مختلفة ، وتتم ألاضافة حسب قاعدة ماركوفينيكوف .

قاعدة ماركوفينيكوف:
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 .

$$\underset{\text{البروبين}}{CH_3-CH=CH_2} + HBr \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{A} \underset{\text{2 – برومو بروبان}}{CH_3-\overset{\overset{Br}{|}}{CH}-\overset{\overset{H}{|}}{CH_2}} & \surd \\ \xrightarrow{B} \underset{\text{1 – برومو بروبان}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{CH}-CH_2-Br} & \times \end{cases}$$

سؤال (2018/ت - الاضافة حسب قاعدة ـــــ)

عند اضافة بروميد الهيدروجين الى البروبين ينتج 2 – برومو بروبان وليس 1 – برومو بروبان ، علل ذلك ؟

وذلك لان ايون الكاربونيوم 2° (الناتج A) اكثر استقراراً من ايون الكاربونيوم 1° (الناتج B) ، وان الاضافة تتم حسب قاعدة ماركوفينيكوف .

تمرين 4 اكتب تفاعل اضافة HCl مرة الى 1– بيوتين واخرى الى 2– بيوتين .

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

1– بيوتين (الكين غير متناظر– حسب القاعدة) ، 2 – كلورو بيوتان

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

2– بيوتين (الكين متناظر– بدون قاعدة) ، 2 – كلورو بيوتان

تمرين 5

اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية :

1) تحضير 2 – برومو بيوتان من الكين المناسب 2) اضافة حامض HCl الى (2 – مثيل بروبين) .

1)

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

1– بيوتين ، 2 – برومو بيوتان

2)

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

2 – مثيل بروبين ، 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان

الخواص الفيزيائية :

سؤال لا تذوب هاليدات الالكيل في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية ، علل ؟

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)

$$\underset{\text{برومو ايثان}}{CH_3-CH_2-Br} + KOH \longrightarrow \underset{\text{كحول الايثانول}}{CH_3-CH_2-OH} + KBr$$

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

(2 د/ 2017)

$$\underset{\text{برومو ايثان}}{CH_2(H)-CH_2(Br)} + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} \underset{\text{اثيلين}}{CH_2=CH_2} + KBr + H_2O$$

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 .

(1

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CH_3 + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3 + KCl$$

2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان

(2

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{CH}-\overset{\overset{H}{|}}{CH}-\overset{\overset{Br}{|}}{CH_2} + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} CH_3-CH_2-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

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) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ — 2 – بروبانول

3) $CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-CH_2-OH$ — 3 – كلورو – 1 – بروبانول

4) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH-CH_3$ — 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 : $(H=1$ ، $C=12$ ، $O=16)$.

القانون العام للكحولات هو $C_nH_{2n+2}O$ حيث نجد n (عدد ذرات الكاربون) من الكتلة المولية للقانون العام :

$$M_{C_nH_{2n+2}O}=74g/mol$$
$$(12\times n)+1\times(2n+2)+(1\times 16)=74$$
$$12n+2n+2+16=74$$
$$14n=56$$

∴ الكحول هو $C_4H_{10}O$ $\quad n = 4$

والصيغ البنائية المحتملة (المتجانسات) هي كالاتي :

(1

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

1 – بيوتانول (1°)

(2

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - OH$$

2– مثيل– 1 – بروبانول (1°)

(3

$$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{OH}{|}}{CH} - CH_3$$

2 – بيوتانول (2°)

(4

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CH_2$$

2– مثيل– 2 – بروبانول (3°)

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

(1

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

1– بيوتين $\qquad$ 2 – بيوتانول

(2

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-CH_2-OH$$

الاثيلين $\qquad$ الايثانول

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 .

إعداد الأستاذ حبيب الخالدي

الخواص الكيميائية :

1) تفاعل الكحولات مع فلزالصوديوم او البوتاسيوم مكونة الكوكسيدات وتحرر غاز H_2

مثال :

$$2CH_3CH_2-OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2O^-Na^+ + H_2 \uparrow$$

الايثانول — ايثوكسيد الصوديوم

سؤال 13

2) كيف تميز بين 1 - بنتانول والبنتان ؟

وذلك بالتفاعل مع فلز Na وتحرر غاز H_2 مع الكحول اما البنتان فلا يتفاعل او بتفاعل الاكسدة :

$$2CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O^-Na^+ + H_2$$

1 - بنتانول

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + 2Na \longrightarrow NR$$

بنتان — لا يحدث تفاعل

دليل حصول التفاعل هو تحرر فقاعات

2) تفاعل الكحولات مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 وثلاثي كلوريد الفسفور PCl_3 لتكوين هاليدات الالكيل :

$$CH_3CH_2-OH + PCl_5 \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3CH_2-Cl + POCl_3 + HCl$$

الايثانول — كلورو ايثان

$$3CH_3-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3CH_3-Cl + H_3PO_3$$

ميثانول — كلورو ميثان

3) تفاعل الكحولات مع هاليد الهيدروجين (HX) لتكوين هاليدات الالكيل :

كاشف لوكاس : هو محلول كلوريد الزنك $(ZnCl_2)$ المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز .

اهميته : 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 .

مثال 5 ميز كيميائياً بين 1 – بروبانول و 2 – بروبانول و 2– مثيل – 2 – بروبانول ؟

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 :

$$2CH_3CH_2CH_2-OH + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} N.R$$

1 – بروبانول

$$CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{CH}}}-CH_3 + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O$$

2 – بروبانول ، 2 – كلورو بروبان

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}}-CH_3 + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}}-CH_3 + H_2O$$

4) نزع او سحب جزيئة الماء من الكحولات لتكوين الالكينات :

مثال :

$$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[170\,C^o]{H_2SO_4\ \text{مركز}} CH_2=CH_2 + H_2O$$

الايثانول ، اثيلين

قاعدة ستيسيف للحذف:

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 ؟

السبب هو لان حذف الماء حسب قاعدة ستيسيف للحذف (نذكر نص القاعدة) وحسب التفاعل التالي :

$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}}-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{H}{|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

2 – بيوتانول ، 2– بيوتين

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°): تتأكسد الكحولات الاولية الى الالديهايدات اولاً ثم تتأكسد الى الحامض الكاربوكسيلي .

ب) الكحول الثانوي (2°): تتأكسد الكحولات الثانوية الى الكيتونات .

ب) الكحول الثالثي (3°): لا تتأكسد الكحولات الثالثية بالعوامل المؤكسدة ،

تمرين 11

ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية :

1) 1 – بيوتانول 2) 2 – بيوتانول 3) 2– مثيل – 2– بروبانول

1) 1 – بيوتانول (2017 /د 3- 1 – بروبانول)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH$$

1 – بيوتانول بيوتانال حامض البيوتانويك

2) 2 – بيوتانول

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3$$

2 – بيوتانول بيوتانون

3) 2– مثيل – 2– بروبانول

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} NR$$

2– مثيل – 2 – بروبانول (كحول ثالثي) لا يحدث تفاعل 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 وكالاتى :

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) $CH_3\underset{2}{-}\overset{OCH_3}{\overset{|}{CH}}\underset{1}{-}CH_3$ (3 2 1)

2) $CH_3\underset{1}{-}O\underset{2}{-}\overset{Cl}{\overset{|}{CH_2}}\underset{3}{-}CH_3$ (1 2 3)

3) $CH_3\underset{1}{-}\overset{OCH_2CH_3}{\overset{|}{CH}}\underset{2}{-}CH_2\underset{3}{-}CH_3$ (1 2 3 4)

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
(2018 /د 2- حضر ايثوكسي بروبان)

1) من الايثانول يحضر جزء الكوكسي ومن الهاليد يحضر جزء البيوتان :

$$CH_3CH_2-OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2-ONa + \frac{1}{2}H_2$$

كحول الايثانول ايثوكسيد الصوديوم

$$CH_3CH_2-ONa + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2-OCH_2CH_2CH_2CH_3 + NaCl$$

ايثوكسيد الصوديوم كلورو بيوتان ايثوكسي بيوتان

إعداد الأستاذ حبيب الخالي

واجب حضر ميثوكسي ايثان من كحول مناسب .

الخواص الفيزيائية :

سؤال للايثرات درجات غليان اوطأ من درجة غليان الكحولات المناظرة ، علل ؟

بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .

سؤال الايثرات قليلة الذوبان في الماء علل ؟

ج/ بسبب عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء عدا تلك التي تمتلك مجاميع الكيل صغيرة فهي ذائبة في الماء .

الخواص الكيميائية :

1) تفاعل الايثرات مع حامض الكبريتيك :

أ) تفاعلها مع حامض الكبريتيك المخفف الساخن لتعطي الكحولات :

$$\underset{\text{ايثوكسي ايثان}}{CH_3CH_2-O-CH_2CH_3} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} \underset{\text{الايثانول}}{2CH_3CH_2-OH}$$

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 :

$$\underset{\text{ايثوكسي ايثان}}{CH_3CH_2-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-CH_2CH_3} + \underset{\text{مركز}}{\overset{\text{بارد}}{H_2SO_4}} \longrightarrow \underset{\text{ملح الاوكسونيوم لايثوكسي ايثان}}{\left(CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{|}{\underset{+}{O}}}-CH_2CH_3 \quad HSO_4^-\right)}$$

ملاحظة : يستخدم التفاعل (أ) للتمييز بين الايثرات والالكانات ، حيث لا تتفاعل الالكانات مع الحوامض المركزة ولا مع المخففة .

سؤال كيف تميز كيميائياً بين ميثوكسي ميثان والايثان ؟

ج/عند معاملة ميثوكسي ميثان مع حامض الكبريتيك المخفف بالتسخين يعطي كحول الميثانول اما الايثان فلا يتفاعل لانه الكان :

$$\underset{\text{ميثوكسي ميثان}}{CH_3-O-CH_3} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} \underset{\text{كحول الميثانول}}{2CH_3-OH}$$

$CH_3\,CH_3 + H_2O \longrightarrow NR$

ايثان — لا يحدث تفاعل

2) تفاعل الايثرات مع PCl_5 لتكوين كلوريدات الالكيل :

$$CH_3CH_2-O-CH_2\,CH_3 + PCl_5 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3CH_2-Cl + POCl_3$$

ايثوكسي ايثان — خماسي كلوريد الفسفور — كلورو ايثان

الالديهايدات والكيتونات

تشترك الالديهايدات والكيتونات في مجموعة وظيفية واحدة هي مجموعة الكاربونيل $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ ، وتكون طرفية في الالديهايدات ، وقانونها العام $C_nH_{2n}O$.

تسمية الالديهايدات : حسب الطريقة النظامية ايوباك $(IUPAC)$

1) نختار اطول سلسلة كاربونية تحتوي على مجموعة الكاربونيل .
2) اذا كان الالديهايد لايحمل تفرعات يسمى (الكان + ال) اي الكانال .
3) اذا كان الالديهايد يحمل تفرعات ، نرقم من طرف مجموعة الكاربونيل بحيث تأخذ ذرة كاربون الكاربونيل رقم 1 دائماً .

رقم التفرع + اسم التفرع + الكانال

تسمية الكيتونات :

1) نختار اطول سلسلة كاربونية تحتوي على مجموعة الكاربونيل ونرقم من الطرف الاقرب للكاربونيل .
2) اذا كان الكيتون لايحمل تفرعات يسمى (الكان + ون) اي الكانون .
3) اذا كان الكيتون يحمل تفرعات ، نرقم من الطرف الاقرب لمجموعة الكاربونيل وكالاتي :

رقم التفرع + اسم التفرع + رقم ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل + الكانون

سؤال 1) اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :

$$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{\underset{|}{CH}}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{\overset{||}{C}}-H \quad (Cl\ \text{على}\ 3,\ O\ \text{على}\ 1)$$

3– كلورو بيوتانال

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\overset{||}{C}}-\overset{3}{\underset{|}{CH}}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3} \quad (O\ \text{على}\ 2)$$

3– مثيل – 2– بنتانون

سؤال 2) ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

أ) 3– مثيل بيوتانال

$$\underset{4}{CH_3}-\underset{3}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-\underset{2}{CH_2}-\underset{1}{\overset{\overset{O}{||}}{C}}-H$$

ب) 2– هكسانون

$$\overset{6}{CH_3}\overset{5}{CH_2}\overset{4}{CH_2}\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{\overset{\overset{O}{||}}{C}}-\overset{1}{CH_3}$$

تحضير الالديهايدات :

تحضر الالديهايدات من اكسدة الكحولات الاولية (1°) اكسدة غير تامة بأستخدام محلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ او البرمنغنات $KMnO_4$:

مثال :

$$\underset{\text{ايثانول}}{CH_3CH_2-OH}\xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+}\underset{\text{ايثانال}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H}$$

تحضير الكيتونات :

تحضر الكيتونات من اكسدة الكحولات الثانوية (2°) بأستخدام محلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ او البرمنغنات $KMnO_4$:

مثال :

$$\underset{\text{2– بروبانول}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}\xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+}\underset{\text{بروبانون}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3}$$

سؤال ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية : 1) 1– بروبانول 2) 2– بنتانول

1)

$$\underset{\text{1– بروبانول}}{CH_3CH_2CH_2-OH}\xrightarrow{[O]}\underset{\text{بروبانال}}{CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}-H}\xrightarrow{[O]}\underset{\text{حامض البروبانويك}}{CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH}$$

2)

$$\underset{\text{2 - بنتانول}}{CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}\xrightarrow{[O]}\underset{\text{2– بنتانون}}{CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3}$$

سؤال

حضر كلاً من المركبات التالية بأستخدام كحول مناسب : 1) ايثانال 2) 2– بيوتانون

1)

$$\underset{\text{ايثانول}}{CH_3CH_2-OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ايثانال}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H}$$

2)

$$\underset{\text{2 - بيوتانول}}{CH_3CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{2– بيوتانون}}{CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3}$$

الخواص الكيميائية :

1) اختزالها بالهيدروجين الى الكحولات :

حيث يتم اختزال الالديهايدات الى الكحولات الاولية ، والكيتونات الى الكحولات الثانوية ، وذلك بمعاملتها مع H_2 بوجود عنصر البلاتين Pt او النيكل Ni :

$$\underset{\text{ايثانال}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H} + H_2 \xrightarrow[\text{[Red]}]{Ni} \underset{\text{ايثانول}}{CH_3CH_2-OH}$$

$$\underset{\text{بروبانون}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3} + H_2 \xrightarrow[\text{[Red]}]{Ni} \underset{\text{2– بروبانول } (2^o)}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}$$

2) الاختزال الى الالكانات :

تتضمن هذه الطريقة استخدام ملغم (الزئبق– خارصين) في حامض HCl كعامل مختزل ، وتسمى طريقة اختزال كلمنسون :

الالديهايد :

$$\underset{\text{ايثانال}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H} \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} \underset{\text{ايثان}}{CH_3-CH_3}$$

الكيتون :

$$\underset{\text{2– بيوتانون}}{CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3} \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} \underset{\text{بيوتان}}{CH_3CH_2CH_2CH_3}$$

3) التفاعل مع الهيدرازين :

تتفاعل الالديهايدات والكيتونات مع الهيدرازين (NH_2NH_2) لتعطي الهيدرازون ، وهي مركبات صفراء او برتقالية وتدعى ايضاً بقواعد شيف يستخدم التفاعل اعلاه للتعرف على وجود مجموعة الكاربونيل للالديهايد او الكيتون :

$$CH_3\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3\overset{\overset{H}{|}}{C}=N-NH_2 + H_2O$$

ايثانال — هيدرازين — استالديهايد هيدرازون

$$CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=N-NH_2 + H_2O$$

بروبانون (اسيتون) — هيدرازين — اسيتون هيدرازون

سؤال

1) حضر البروبان من البروبانال 2) اكتب تفاعل اضافة الهيدرازين الى البروبانال .

1)
$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3CH_2CH_3$$

بروبانال — بروبان

2)
$$CH_3CH_2\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2\overset{\overset{H}{|}}{C}=N-NH_2 + H_2O$$

بروبانال — هيدرازين — بروبانال هيدرازون

4) الاكسدة :

وهي من ابرز التفاعلات التي يمكن حدوثها للالديهايدات دون الكيتونات ، حيث تتاكسد الالديهايدات الى الحامض العضوي المقابل في حين لا يستجيب الكيتون لعملية الاكسدة ، والسبب يعود لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة في ذرة كاربون الكاربونيل في الكيتونات ووجودها في الالديهايدات .

اهميته : يستخدم تفاعل الاكسدة اعلاه للتمييز بين الالديهايدات والكيتونات وحسب التفاعلات الاتية :

1) كاشف تولن :

وهو محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ ، حيث تترسب الفضة على جانبي الانبوبة وعلى هيئة مرآة فضية مميزة جداً ، دلالة على وجود الالديهايد بينما لا تتفاعل الكيتونات مع هذا الكاشف .

2) كاشف فهلنك :

وهو محلول لملح كبريتات النحاس (II) القاعدية ازرق اللون ، ويستخدم لاكسدة الالديهايد حيث تختزل نتيجة لذلك ايونات النحاس (II) الى راسب اوكسيد النحاس (I) الاحمر والذي يستدل منه على وجود مجموعة الالديهايد بينما الكيتونات لاتتفاعل مع الكاشف .

سؤال

كيف تميز عملياً بين مركب البروبانال والبروبانون بأستخدام :

1) محلول فهلنك 2) كاشف تولن

1) محلول فهلنك:

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + \underbrace{2Cu^{2+} + 5OH^-}_{\text{محلول فهلنك}} \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

البروبانال — محلول فهلنك — ملح الحامض الكاربوكسيلي — راسب احمر

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + \underbrace{2Cu^{2+} + 5OH^-}_{\text{محلول فهلنك}} \longrightarrow NR$$

البروبانون — محلول فهلنك — لا يحدث تفاعل

2) كاشف تولن:

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-NH_4^+ + 2Ag + H_2O\downarrow + 3NH_3$$

البروبانال — كاشف تولن — ملح الحامض الكاربوكسيلي — مرأة الفضة

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow NR$$

البروبانون — كاشف تولن — لا يحدث تفاعل

الحوامض الكاربوكسيلية *Carboxylic acid* :

صيغتها العامة : $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH$ قانونها العام : $C_nH_{2n}O_2$

المجموعة الوظيفية : $(-COOH)$ مجموعة الكاربوكسيل

التسمية :

1) نختار اطول سلسلة كاربونية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل $(-COOH)$ وتعطى اسم الالكان المقابل .

2) عند وجود التفرعات نرقم من طرف الكاربوكسيل بحيث تعطى ذرة كاربون الكاربوكسيل دائماً رقم (1)

التسمية :

3) تسمى المعوضات (الفروع ان وجدت) حسب الترتيب الابجدي العربي علماً تسمى الهالوجينات ثم مجاميع الالكيل .

4) نذكر كلمة حامض ثم رقم التفرع واسمه ثم اسم الالكان ويضاف له المقطع (ويك) ، وكما في الملخص الاتي :

حامض + رقم الكاربون المتصل بالفرع ان وجد + اسم الفرع + الكانويك

سؤال 1) اكتب الاسم النظامي :

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH$$

حامض 2– كلورو – 2– مثيل بيوتانويك

سؤال 2) ارسم الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية :

أ) حامض 2– مثيل بيوتانويك

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$$

ب) حامض 3– كلورو بروبانويك

$$\overset{\overset{Cl}{|}}{CH_2}-CH_2-COOH$$

تحضير الحوامض الكاربوكسيلية : تحضر بعدة طرق منها :

1) من اكسدة الكحولات الاولية اكسدة تامة (راجع تفاعلات الكحولات ، التفاعل 5)

2) اكسدة الالديهايدات (راجع تفاعلات الالديهايدات ، التفاعل 4) .

3) من كاشف كرينيارد (راجع تفاعلات هاليدات الالكيل ، التفاعل 3) ، وتتم الطريقة بثلاث خطوات كما في التمرين ادناه :

سؤال حضر حامض البروبانويك من : 1) بروميد الاثيل 2) البروبانال

1) بما ان الحامض له ثلاث ذرات كاربون والهاليد له ذرتين ، لذلك فالطريقة هي من كاشف كرينيارد :

1) $CH_3CH_2-Br + Mg \longrightarrow CH_3CH_2-MgBr$

بروموايثان — كاشف كرينيارد

2) $CH_3CH_2 - MgBr + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2COO - MgBr$

مركب وسطي

3) $CH_3CH_2COO - MgBr + HBr \longrightarrow CH_3CH_2COOH + MgBr_2$

حامض البروبانويك

2) يحضر حامض البروبانويك من الاكسدة التامة للبروبانال ، وذلك لان عدد ذرات الكاربون متساوي لكل منهما :

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C} - H \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C} - OH$$

البروبانال — حامض البروبانويك

سؤال حضر حامض البيوتانويك من كحول البيوتانول ؟

ج/ بما ان عدد ذرات الكاربون متساوية لكل من الحامض والكحول لذا فالطريقة هي بالاكسدة التامة للكحول :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2 - OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C} - H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C} - OH$$

1− بيوتانول (كحول البيوتانول) — بيوتانال — حامض البيوتانويك

سؤال مبتدأ بالايثانال حضر حامض البروبانويك ؟

بما ان عدد ذرات الكاربون غير متساوي لذلك نستخدم طريقة كاشف كرينيارد وكالاتي :

ملخص :

الديهايد الايثانال ← كحول الايثانول ← كاشف كرينيارد ← مركب وسطي ← حامض البروبانويك

1) $CH_3 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - H + H_2 \xrightarrow[{[Red]}]{Ni} CH_3CH_2 - OH$

ايثانال — ايثانول

2) $3CH_3CH_2 - OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3CH_3CH_2 - Cl + H_3PO_4$

ايثانول — كلورو ايثان

3) $CH_3CH_2 - Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2 - MgCl$

كلورو ايثان — كاشف كرينيارد

4) $CH_3CH_2 - MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2COO - MgCl$

كاشف كرينيارد — مركب وسطي

5) $CH_3CH_2COO - MgCl + HCl \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH + MgCl_2$

مركب وسطي — حامض البروبانويك

سؤال مبتدئاً من بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك .

1) $CH_3CH_2 - Cl + Mg \longrightarrow CH_3CH_2 - MgCl$

2) $CH_3CH_2 - MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2COO - MgCl$

3) $CH_3CH_2COO - MgCl + HBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH + MgCl_2$

الخواص الكيميائية :

1) حامضية الحوامض الكاربوكسيلية :

تكتسب الحوامض الكاربوكسيلية صفة حامضية ، علل ذلك ؟

وذلك لقابليتها على فقدان بروتون مجموعة الكاربوكسيل مما يمكنها على التفاعل مع بسهولة مع القواعد لتكوين ملح وماء .

$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$

حامض الايثانويك (الخليك) — ملح الحامض (ايثانوات الصوديوم)

2) تفاعل الحوامض مع الكاربونات والبيكاربونات :

حيث تتفاعل الحوامض مع الكاربونات والبيكاربونات محررة غاز CO_2 .

$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2 \uparrow + H_2O$

حامض الايثانويك — ايثانوات الصوديوم

سؤال اكتب معادلة تفاعل حامض الخليك مع بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$.

$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 \uparrow + H_2O$

حامض الايثانويك — ايثانوات الصوديوم

ملاحظة : يستخدم التفاعل اعلاه للكشف عن الحوامض الكاربوكسيلية من خلال تحرر غاز CO_2 .

سؤال كيف تميز مختبرياً بين : البيوتانال وحامض البيوتانويك

من خلال تفاعل الحامض مع كاربونات الصوديوم حيث الحامض يتفاعل ويحرر غاز CO_2 والالديهايد لايتفاعل :

$$2CH_3CH_2CH_2COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

حامض البيوتانويك — بيوتانوات الصوديوم

$$CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H + Na_2CO_3 \longrightarrow NR$$

بيوتانال

3) تفاعل الحوامض مع الكحولات (الاسترة) : (يستخدم في تحضير الاسترات)

وهو تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود حامض لاعضوي كعامل مساعد مثل HCl او H_2SO_4 لتكوين الاستر المقابل والماء وهو تفاعل انعكاسي :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\boxed{OH + H}-OCH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_3 + H_2O$$

حامض الايثانويك — ميثانول — استر — ماء

4) اختزال الحوامض الكاربوكسيلية :

$LiAlH_4$ لتعطي الكحولات الاولية ، لكنها لا تختزل بأستخدام H_2/Ni ، كما في المثال الاتي :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH \xrightarrow[\text{ايثر}]{LiAlH_4} CH_3CH_2-OH$$

حامض الايثانويك — كحول الايثانول

الاسترات :

وهي مركبات عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية تشترك معها بوجود الجزء $R-COO-$ ولكن يكمن الاختلاف بينهما في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين ففي الاستر تكون $R^{\backslash}$ ، اما في الحوامض فتكون ذرة هيدروجين .

صيغتها العامة : $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OR^{\backslash}$

قانونها العام : $C_nH_{2n}O_2$

تسمية الاسترات :

تسمى الاسترات بتقسيم جزيئة الاستر $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OR^{\backslash}$ الى قسمين احدهما مشتق من الحامض $R-COO$ ، والاخر مشتق من الكحول $-R^{\backslash}$ وكالاتي : (الكيل الكانوات)

1) نسمي اولاً جزء الكحول $(R^{\backslash})$ بأعطاه اسم الالكيل المقابل .

2) نسمي جزء الحامض بعد اضافة المقطع (ات) الى الالكان المقابل وتسمية الفروع ان وجدت بترقيم ذرة كاربون الكاربونيل برقم (1) ، اي (الكيل الكانوات) .

سؤال 1) اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :

أ) $CH_3-\underset{|}{CH}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-C_2H_5$

اثيل – 2– مثيل بروبانوات

ب) $H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_3$

مثيل ميثانوات

2) بروبيل – 2 ، 3– ثنائي مثيل هكسانوات :

$$CH_3CH_2CH_2-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2CH_2CH_3$$

تحضير الاسترات :

1) تفاعل الحامض العضوي (الكاربوكسيلي) مع الكحول لتكوين الاستر (راجع تفاعل الاسترة في تفاعلات الحوامض العضوية)

2) تفاعل كلوريد الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود البيردين .

سؤال 1) مبتدئاً بالميثانول حضر اثيل ميثانوات :

اكسدة كحول الميثانول اكسدة تامة ليعطي حامض الميثانويك ، ثم مفاعلة الحامض مع كحول الايثانول لينتج الاستر :

$$CH_3-OH \xrightarrow{[O]} H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H \xrightarrow{[O]} H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH$$

ميثانول ميثانال حامض الميثانويك

$$H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2CH_3$$

سؤال 3) مبتدئاً بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات :

$$CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl + CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2CH_3 + HCl$$

كلوريد الاستيل ايثانول اثيل ايثانوات

سؤال

مبتدئاً من الايثانول حضر اثيل ايثانوات $CH_3COOCH_2CH_3$ واي مواد غير عضوية او عضوية مناسبة

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

حامض الايثانويك الايثانول اثيل ايثانوات

الخواص الفيزيائية :

سؤال درجة غليانها اقل من درجة غليان الحوامض المقابلة لها ، علل ذلك ؟

لانه لا يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها كما في الحوامض او الكحولات

سؤال لا تذوب في الماء علل ذلك ؟

عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء ، ولكنها تذوب في اغلب المذيبات العضوية .

الخواص الكيميائية :

1) التحلل المائي للاستر في محيط حامضي :

حيث يتفاعل الاستر مع الماء بوجود عامل مساعد مثل HCl ليعطي الحامض الكاربوكسيلي والكحول وهو تفاعل انعكاسي . 2016 /د1- خ ق- اثيل بروبانوات)

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH + CH_3CH_2-OH$$

اثيل ايثانوات — حامض الايثانويك — كحول الايثانول

2) التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي :

اي تفاعل الاستر مع القواعد مثال $NaOH$ بوجود الماء لينتج ملح الحامض الكاربوكسيلي والكحول ، وهو تفاعل غير انعكاسي .

مثال :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-ONa + CH_3CH_2-OH$$

اثيل ايثانوات — (ملح الصابون) ايثانوات الصوديوم — كحول الايثانول

سؤال اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي .

$$HCOOCH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + CH_3CH_2OH$$

$$HCOOCH_2CH_3 + NaOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} HCOONa + CH_3CH_2OH$$

الامينات :

وهي مركبات عضوية من مشتقات الامونيا حيث تحل مجموعة الكيل واحدة او اكثر محل ذرة هيدروجين او اكثر من الامونيا

تسمية الامينات :

التسمية الشائعة: (ولها ثلاث حالات) الكيل امين اي الالكيل فرع والامين الام

1) اذا كانت مجموعة الكيل واحدة ، نذكر اسم المجموعة ثم كلمة امين :

CH_3-NH_2 ، $CH_3CH_2-NH_2$ ، $CH_3CH_2CH_2-NH_2$

مثيل امين — اثيل امين — ن – بروبيل امين

2) اذا كانت مجموعتين او ثلاث مجاميع الكيل متشابهة (مرتبطة بذرة N) ، فتضاف كلمة ثنائي او ثلاثي واسم المجموعة ثم كلمة امين :

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-H \quad ، \quad CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$$

ثنائي مثيل امين — ثلاثي مثيل امين

3) اذا كانت مجموعتين او ثلاث مجاميع الكيل مختلفة ، فتسمى حسب الحروف الابجدية الانكليزية وكالاتي :

اثيل (*Eethyl*) ثم ايزوبروبيل (*Isopropyl*) ثم مثيل (*Methyl*) ثم بروبيل (*Propyl*) .

$$CH_3CH_2-\overset{H}{\overset{|}{N}}-CH_3 \quad ، \quad CH_3CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

اثيل مثيل امين ، اثيل ايزوبروبيل مثيل امين

تحضير الامينات : وتحضر بطريقتين

1) تفاعل الامونيا مع هاليدات الالكيل : مثال :

$$CH_3I + NH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3NH_3^+I^- \xrightarrow{NaOH} CH_3NH_2 + NaI + H_2O$$

يودو ميثان ، مثيل امين

سؤال حضر اثيل امين من هاليد الكيل مناسب : (2013/ د 2 – من كلوريد الاثيل)

$$CH_3I + NH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3NH_3^+I^- \xrightarrow{NaOH} CH_3NH_2 + NaI + H_2O$$

يودو ايثان ، اثيل امين

سؤال طريقة تحضير الامينات من هاليدات الالكيل غير ناجحة مختبرياً ، علل ذلك ؟

وذلك لان الناتج عبارة عن مزيج من امينات اولية وثانوية وثالثية وحيث يصعب فصلها عن بعضها البعض

2) تفاعل الكحولات الامونيا : مثال :

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3]{\Delta} CH_3NH_2 + H_2O$$

ميثانول ، مثيل امين

سؤال حضر بروبيل امين بأستخدام كحول مناسب ؟

$$CH_3CH_2CH_2OH + NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3]{\Delta} CH_3CH_2CH_2NH_2 + H_2O$$

1− بروبانول ، بروبيل امين

سؤال طريقة تحضير الامينات من الكحولات ناجحة مختبرياً ، علل ذلك ؟

ولكن عند استخدام زيادة كبيرة من الامونيا يمكن الحصول على الامين الاولي فقط

الخواص الكيميائية :

1) تعتبر الامينات قواعد (اي تتفاعل مع الحوامض) : بسبب وجود المزدوج الالكتروني غير المشترك لذرة النتروجين (NH_3 :) والذي يكون اصرة جديدة مع البروتون او مع حوامض لويس ، علل ذلك ؟

$$\underset{\text{امين}}{R-NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{ملح الامين}}{R-NH_3^{+}Cl^{-}}$$

2) تفاعل الامينات مع كلوريدات الحامض (الاسيلة) ، لتكوين مركبات عضوية تسمى الاميدات :

اصرة اميدية

$$\underset{\text{كلوريد الاستيل}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl} + \underset{\text{مثيل امين}}{H-\overset{\overset{H}{|}}{N}-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{مثيل استالديهايد}\ -N}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-CH_3} + HCl$$

سؤال

استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A و B و C و D و E في مخطط التفاعلات التالية اذا علمت ان A مركب عضوي يحوي على ثلاث ذرات كاربون :

$$A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg} C \xrightarrow{CO_2} D \xrightarrow{HCl} E$$

ج/ من المعادلة نستنتج ان المركب A الكين ، والمركب B هاليد الكيل ، والمركب C كاشف كرينيارد ، والمركب D مركب وسطي و E حامض كاربوكسيلي وكالاتي:

$$\underset{A}{CH_3CH=CH_2} \xrightarrow{HCl} \underset{B}{CH_3\overset{\overset{Cl}{|}}{C}HCH_3} \xrightarrow[Mg]{\text{ايثر جاف}} \underset{C}{CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-MgCl} \xrightarrow{CO_2} \underset{D}{CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOO-MgCl}$$

$$\underset{\text{حامض 2}-\ \text{مثيل البروبانويك}\ \ E}{CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOH} + MgCl_2$$

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 كاربون مرتبطة بجزيئة ماء لذلك سميت كاربوهيدرات وهي مشتقة من كاربون وماء (هيدرات)

اصناف الكاربوهيدرات :

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

سؤال

يُعد سكر الفركتوز من السكريات المختزلة ، علل ؟ (من اسئلة الفصل)

سبب قابلية الفركتوز للتأكسد على العكس من الكيتونات ، حيث يتأكسد بمحلول فهلنك او تولن ، اما الكيتونات فلا تتأكسد .

2) الكاربوهيدرات ثنائية التسكر (الثنائية) :

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 $C_{12}H_{22}O_{11}$

1)الكاربوهيدرات متعددة التسكر :

النشأ : وهو من الكاربوهيدرات متعددة التسكر جزيئاتها تنشأ من وحدات من الكلوكوز يتم ترابطها من خلال فك الاصرة الثنائية في الكاربونيل وتكوين بوليمر من جزيئات الكلوكوز ، مثال البطاطا .

الكشف عن النشأ : وذلك بأضافة قطرات من محلول النشأ المائي الى محلول اليود في يوديد البوتاسيوم وظهور اللون الازرق دلالة على ان المادة المضافة هي النشأ .

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 .

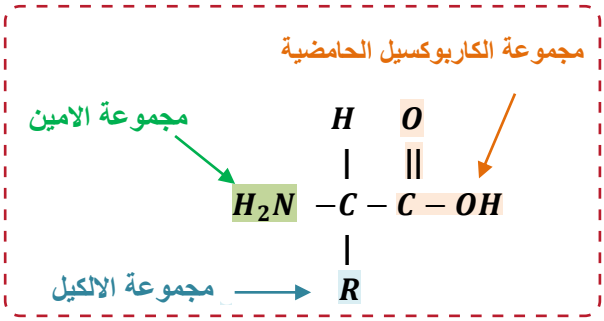
اهميتها : تساهم في بناء انسجة المخلوقات الحية حيث تدخل في تركيب جميع الخلايا الحية .

سؤال يصعب فصل البروتينات بطرق كيميائية بسيطة ،علل ذلك ؟

ج/ وذلك نظراً لتشابه تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية .

الاحماض الامينية :

وهي الوحدة الاساسية لبناء البروتين ، وتختلف الاحماض الامينية فيما بينها بمجموعة الالكيل ، وعددها عشرون حامض اميني ، وتمثل بالصيغة البنائية العامة الاتية :



سؤال ما المجموعتان الوظيفيتان التي تشترك فيها جميع الاحماض الامينية ؟

1) مجموعة الكاربوكسيل $(-COOH)$ 2) مجموعة الامين $(-NH_2)$

سؤال ما الاثر الكيميائي لكل مجموعة على صفات الحامض الامينى ؟

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 .

و ذلك 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 .

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:

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 :

1) تتلف بالحرارة
2) تعمل ضمن نطاق PH معين
3) تتجدد بأستمرار لانها تفقد فاعليتها بمرور الزمن ، علل .
4) لها فعالية في العمليات الحيوية كالهضم والتمثيل الغذائي وعملية التنفس .
5) تتكون داخل جسم الكائن الحي وتعمل بصورة مستقلة
6) لها مضادات توقف عملها .
7) موجودة في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعدة .

انواعها :

1) **الانزيمات الداخلية :**
وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التأكسدية .

2) **الانزيمات الخارجية :**
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 .

سؤال علام يتوقف عمل الصابون في عملية الصوبنة ؟

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 .

سؤال علام تتوقف جودة الصابون ؟

نوع الدهون المستخدمة .

تمرين 2

لمـاذا لا يسـتخدم الكالسـيوم او المغنيسـيوم بـديلاً عـن الصوديـوم او البوتاسـيوم فـي صناعـة الصابـون ؟

لان ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم من مسببات العسرة للماء فلا يرغو الصابون بالماء عند وجود تلك الايونات فيه لذا لا يمكن استخدام هذين العنصرين .

المراجعة المركزة

عندما يجتمع العلم مع الخبرة، تكون النتيجة خلاصة الكيمياء للأستاذ حبيب الجنابي مفتاحك للتفوق ! أقوى مراجعة مركزة في العراق! مع أسلوبه المميز في التوضيح والتنظيم، ستجد كل ما تحتاجه للتركيز على النقاط الأساسية والاستعداد لأعلى الدرجات. خذ خطوة نحو النجاح مع هذه المراجعة التي تضمن لك فهماً ومراجعة شاملة، في 2023، قادت الطلاب إلى 140 من 142، وفي 2024 حققت 137 من 140، انها الأداة المثالية لتحقيق التفوق الدراسي ! إذا كنت تبحث عن التفوق، فلا تبحث بعيداً ، هنا تبدأ رحلتك نحو القمة! لا تفوت الفرصة لتحقيق أعلى الدرجات مع المراجعة المركزة للأستاذ حبيب الجنابي .

امسح الباركود للإنضمام
الى قناة التليكرام

دار الازل للطباعة والنشر
07747766555

2025020
10.000 دينار