

مساعدة الطالب في
مطبخ الساس العلمي
2014

أعداد مدرس الكيمياء

حبيب البندر

ثانوية الرافدين / البصرة - 07705631636

الفصل الأول /الثرموداينمك

علم الثرموداينمك:- علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل أكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من

- احتراق الوقود الى أنواع أخرى من الطاقات وتقسم الى :
- (1) **طاقة كامنة:-** وهي الطاقة المخزونة في جميع أنواع الوقود
 - (2) **طاقة حركية:-** طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك.

س/ ماهي الظواهر التي يفسرها علم الثرموداينمك

- 1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.
- 2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.
- 3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابدأ بشكل تلقائي عند نفس الظروف.
- 4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.

القانون الاول لعلم الثرموداينمك :- الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكل الى آخر

وحدات الطاقة

الطاقة = الكتلة × (السرعة)² حيث السرعة = $\frac{\text{المسافة}}{\text{الزمن}}$

$$1J = 1(Kg) \cdot \frac{m^2}{s^2}$$

الطاقة الحركية = حاصل ضرب نصف الكتلة في مربع السرعة

$$EK = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

مثال/ جسم كتلته 2Kg يتحرك مسافة 1m خلال زمن 1s فان مقدار الطاقة الحركية له تساوي

$$EK = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} * 2Kg * (1s)^2 = 1J$$

النظام :- هو عبارة عن جزء معين من الكون (نهتم بدراسته) يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية

المحيط:- كل ما يحيط بالنظام ويؤثر عليه من التغيرات الفيزيائية والكيميائية

النظام المفتوح :- فيه حدود النظام تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط

النظام المغلق :- فيه حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام

النظام المعزول:- فيه حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة والطاقة مع المحيط اي ان النظام لا يتأثر ابدأ بالمحيط

الحرارة :- هي شكل من اشكال الطاقة تمثل انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين درجة حرارتهما مختلفة ويرمز لها بالرمز (q)

درجة الحرارة :- هي مقياس للطاقة الحرارية بلدرجة السيليزية (°C) ، والدرجة كلفن T(K) حيث :-

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273$$

حيث :- T_i درجة الحرارة الابتدائية و T_f درجة الحرارة النهائية

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$q \propto \Delta T \Rightarrow q = C * \Delta T \dots \dots (1)$$

السعة الحرارية (C) :- كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها (m) غرام من اي مادة درجة سيليزية واحدة ووحدتها (J/ °C)

الحرارة النوعية (c زيتا):- كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة 1(g) من اي مادة درجة سيليزية واحدة، وحدة الحرارة النوعية هي (J/g . °C)

$$C(J/^{\circ}C) = \zeta(J/g \cdot ^{\circ}C) \times m(g) \dots \dots (2) \quad \text{نعوض (2) في (1)}$$

$$q = \zeta(J/g \cdot ^{\circ}C) \times m(g) \times \Delta T(^{\circ}C) \dots \dots (3)$$

$$C(J / ^\circ C) = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \Rightarrow 86(J/^\circ C) = \zeta(J/g. ^\circ C) \times 360(g)$$

س9/

$$\zeta(J/g. ^\circ C) = \frac{86(J/^\circ C)}{360(g)} = 0.24(J/g. ^\circ C)$$

$$\Delta T = T_f - T_i = 124 - 21 = 103^\circ C$$

س10/

$$q = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^\circ C) = 39 (J/g. ^\circ C) \times 6(g) \times 103(^\circ C) = 241.02 J$$

$$q(KJ) = 241.02 J \times \frac{1KJ}{1000J} = 0.241 KJ$$

$$\Delta T = T_f - T_i = 45 - 25 = 20^\circ C$$

تمرين 1-1

$$q = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^\circ C) \Rightarrow 205J = \zeta(J/g. ^\circ C) \times 10(g) \times 20(^\circ C)$$

$$\zeta = \frac{205J}{10(g) \times 20(^\circ C)} = 1.03 J/g. ^\circ C$$

س11

$$\Delta T = T_f - T_i = 12 - 77 = -65^\circ C$$

$$q = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^\circ C) = 0.14 (J/g. ^\circ C) \times 350(g) \times (-65^\circ C) = - 3185 J$$

$$q(KJ) = q(J) \times \frac{1 KJ}{1000 J} = - 3185 (J) \times \frac{1 KJ}{1000 J} = - 0.3185 KJ \approx -0.32KJ$$

$$\Delta T = T_f - T_i = 79 - 25 = 54^\circ C$$

س12/

$$q = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^\circ C) = 244 (J/g. ^\circ C) \times 34(g) \times 54(^\circ C) = 4479.8 J$$

س13/

$$\Delta T = T_f - T_i = 40 - 25 = 15^\circ C$$

$$q = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^\circ C) \Rightarrow 5700 J = \zeta (J/g. ^\circ C) \times 155(g) \times 15(^\circ C)$$

$$\zeta = \frac{5700 J}{155(g) \times 15(^\circ C)} = 2.45 J/g. ^\circ C$$

س14/

$$q = \zeta(J/g. ^\circ C) \times m(g) \times \Delta T(^\circ C)$$

$$276 J = 0.13 (J/g. ^\circ C) \times 4.5(g) \times \Delta T (^\circ C) \Rightarrow \Delta T(^\circ C) = \frac{276 J}{0.13(g) \times 4.5(^\circ C)} = 471.8^\circ C$$

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

المحاضر مدرس الكيمياء: حبيب البندر

حرارة التفاعل (التغير في الانتالبي)

الانتالبي:- دالة حالة ثرموداينمكية وخاصية شاملة تمثل كمية الحرارة الممتصة أو المتحررة المقاسة بثبوت الضغط ويرمز لها بالرمز H ويقاس لها التغير الحاصل فيها ΔH

ملاحظة / يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او انتالبي التفاعل (ΔH) وهي تساوي بالضبط

$$\Delta H = q_p \quad (q_p) \text{ حرارة التفاعل المقاسة عند ضغط ثابت}$$

وتحسب (ΔH_r) من الفرق بين انتالبيات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة $\Delta H_r = \Delta H_p - \Delta H_R$

فإذا كانت ΔH_r قيمة سالبة ($\Delta H_r = -$) اي ($\Delta H_r < 0$) فالتفاعل يكون باعثاً للحرارة
أما إذا كانت ΔH_r قيمة موجبة ($\Delta H_r = +$) اي ($\Delta H_r > 0$) فالتفاعل يكون ماصاً للحرارة

$$\Delta T = 0.12^\circ\text{C}$$

س16/

$$\Delta H_r = q_p = C(\text{KJ}/^\circ\text{C}) \times \Delta T(^\circ\text{C}) = 2.4(\text{KJ}/^\circ\text{C}) \times 0.12(^\circ\text{C}) = 0.288 \text{ KJ}$$

بما ان التفاعل باعث للحرارة لذلك تكون الاشارة سالبة $\Delta H_r = -0.288 \text{ KJ}$

$$\Delta H_r(\text{J}) = \Delta H_r(\text{KJ}) \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ KJ}} = -0.288 (\text{KJ}) \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ KJ}} = -288 \text{ J}$$

دالة الحالة State function:- هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام قبل التغير، والحالة النهائية للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير. مثل انتالبي والانتروبي الخواص العامة للمواد:-

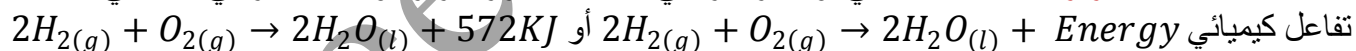
الخواص الشاملة:- وهي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانتالبي والانتروبي والطاقة الحرة

الخواص المركزة:- وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية.

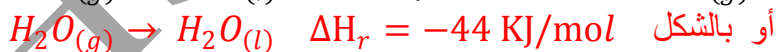
الكيمياء الحرارية

علم يهتم بدراسة الحرارة الممتصة والمنبعثة نتيجة التفاعلات الكيميائية او التغيرات الفيزيائية وحساب الانتالبي لها

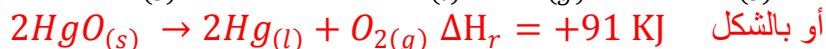
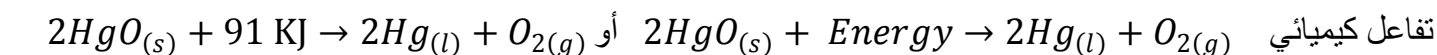
(1) **التفاعلات الباعثة للحرارة**:- تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يصاحبه تحرر حرارة وقيمة التغير في الانتالبي له سالبة.



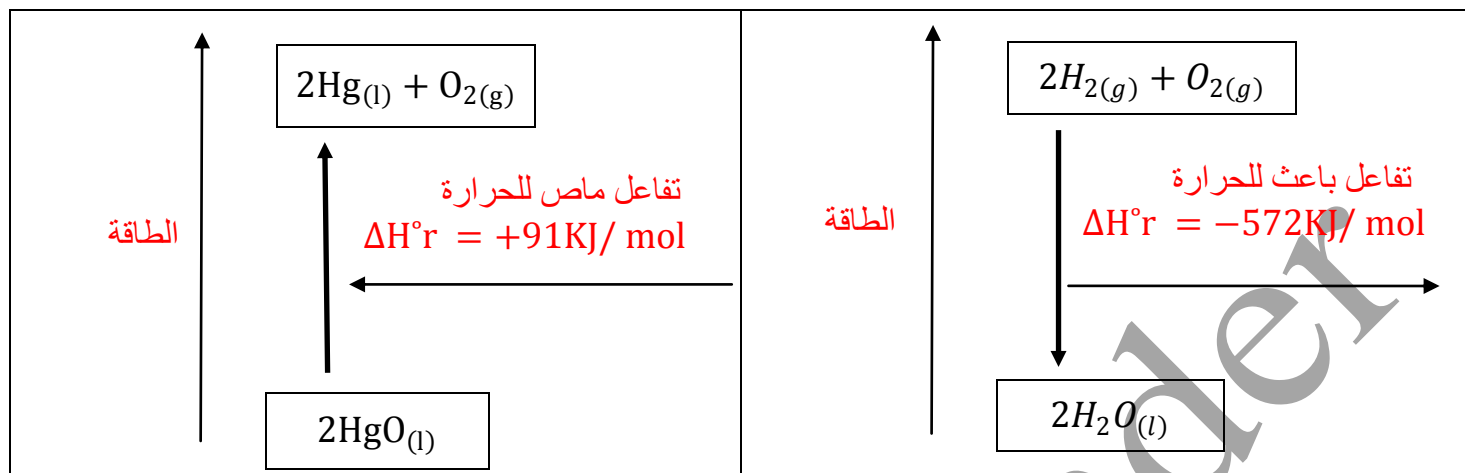
تغير فيزيائي $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Energy}$ أو بالشكل $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 44 \text{ KJ/mol}$



(2) **التفاعلات الماصة للحرارة**:- تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يصاحبه امتصاص حرارة وقيمة التغير في الانتالبي له موجبة.



تغير فيزيائي $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Energy} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ أو تكتب بالشكل $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +6 \text{ KJ/mol}$



قياس انثالي التفاعل

بواسطة المسعر الحراري وحسب الخطوات التالية:-

- (1) إيجاد التغير في درجة الحرارة $\Delta T = T_f - T_i$
- (2) إيجاد كمية الحرارة المتحررة نتيجة الاحتراق وتكون قيمة سالبة $q = \zeta(\text{J}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}) \times m(\text{g}) \times \Delta T(^{\circ}\text{C})$
- (3) نجعل q قيمة سالبة (لأنها حرارة منبعثة)
- (4) تحسب عدد مولات المادة المحترقة $n = \frac{m}{M}$
- (5) نحسب انثالي الاحتراق لمول واحد من المادة المحترقة بقسمة كمية الحرارة على عدد المولات $\Delta H = q_p = \frac{q}{n}$ بوحدة J/mol ثم تحول الى وحدة KJ . ولاكثر من مول تضرب ΔH بعدد المولات المطلوبة

تمرين 2-1 (وزاري 2013/1)

$$\Delta T = T_f - T_i = 28.2 - 24.6 = 3.6^{\circ}\text{C}$$

$$q = \zeta(\text{J}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}) \times m(\text{g}) \times \Delta T(^{\circ}\text{C}) = 4.2 \times 1000 \times 3.6 = 15120 \text{ J}$$

لأن الحرارة متحررة
 $= -15120 \text{ J}$

$$M(\text{N}_2\text{H}_4) = 32 \text{ g}/\text{mol}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3\text{g}}{32\text{g}/\text{mol}} = 0.094 \text{ mol}$$

$$\Delta H = q_p = \frac{q}{n} = \frac{-15120}{0.094} = -160851 \text{ J}/\text{mol}$$

$$\Delta H = \frac{-160851 \text{ J}/\text{mol}}{1000} = -161 \text{ KJ}/\text{mol}$$

$$\Delta T = T_f - T_i = 28 - 24 = 4^\circ\text{C}$$

$$q = c(J/g \cdot ^\circ\text{C}) \times m(g) \times \Delta T(^{\circ}\text{C}) = 4.2 (J/g \cdot ^\circ\text{C}) \times 750(g) \times 4(^{\circ}\text{C}) = 12600 J$$

وهي كمية الحرارة المنبعثة لذلك تصبح اشارتها سالبة $q = -12600 J$

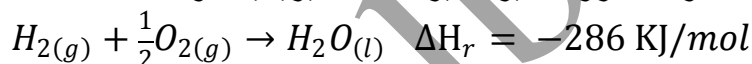
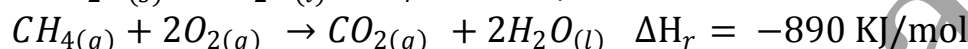
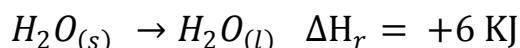
$$n = \frac{m(g)}{M(g/mol)} = \frac{1.5}{60} = 0.025 \text{ mol}$$

$$\Delta H_r = q_r = \frac{q (J)}{n (mol)} = \frac{-12600}{0.025} = -504000 J/mol$$

المعادلة الكيميائية الحرارية

أهم المعلومات التي توفرها المعادلة الكيميائية الحرارية هي :-

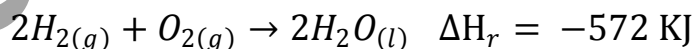
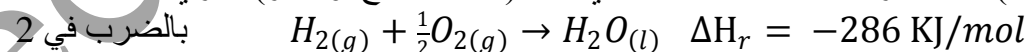
- (1) اشارة التغير في الانثاليبي موجبة تفاعل ماص للحرارة وسالبة لتفاعل باعث للحرارة
- (2) يجب ذكر الهيئة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والنتيجة منه (صلب s, سائل l, غاز g, محلول مائي aq) لان كمية الحرارة الممتصة أو المتحررة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل



(3) عند عكس المعادلة تتغير اشارة التغير في الانثاليبي



(4) عند ضرب المعادلة بمعامل عددي معين (عدد صحيح او كسر) تجري نفس العملية على قيمة الانثاليبي

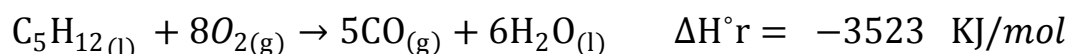


انثاليبي التفاعل القياسية

عندما يتم قياس قيمة الانثاليبي عند ظروف قياسية (درجة حرارة 25°C (298 K) وضغط 1 atm) تسمى الانثاليبي القياسية للتفاعل ويرمز لها بالرمز ΔH°_r

س18/ الظروف القياسية في الكيمياء الحرارية هي درجة حرارة 25°C (298 K) وضغط 1 atm

اما الظروف القياسية (STP) في الغازات فهي درجة حرارة 0°C (273 K) وضغط 1 atm



هذه المعادلة الكيميائية الحرارية نقرأها على الصورة الآتية:

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

ان مول واحد من البنزان السائل C_5H_{12} تم حرقه مع 8 مول من غاز الاوكسجين لينتج 5 مول من ثنائي اوكسيد الكربون والغاز و 6 مول من الماء السائل وتحررت حرارة مقدارها 3523kJ من عملية الحرق عند ظروف قياسية هي درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm .

انتالبي التكوين القياسية : يرمز لها بالرمز (ΔH_f°) وهي كمية الحرارة اللازمة (ممتصة او منبعثة) لتكوين مول واحد من أي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية (درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1atm)

ملاحظة/ الاثبت صورة للعنصر:- هي الهيئة الموجود فيها العنصر عند الظروف القياسية.
الزئبق والبروم سوائل، الهيدروجين و الاوكسجين والكلور والنروجين غازات، المغنسيوم والحديد واليود صلب

الكربون أ) كرافيت (C_{graphite}) هو الصورة الاثبت ($\Delta H_f^\circ = 0 \text{KJ/mol}$) ب) الماس (C_{diamond})
الكبريت أ) المعيني (S_{rhombic}) هو الصورة الاثبت ($\Delta H_f^\circ = 0 \text{KJ/mol}$) ب) الموشوري ($S_{\text{orthorhombic}}$)
الفسفور الاحمر P_4 اثبت من الابيض
ملاحظة/ 1) انتالبي التكوين القياسية (ΔH_f°) لجميع العناصر الحرة في حالتها القياسية تساوي صفر $(\Delta H_f^\circ = 0)$

$$\text{وتحسب من العلاقة : } \Delta H_f^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ}{n_f} \text{ حيث } n_f \text{ عدد مولات المادة المحترقة}$$

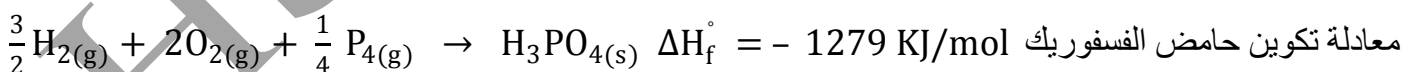
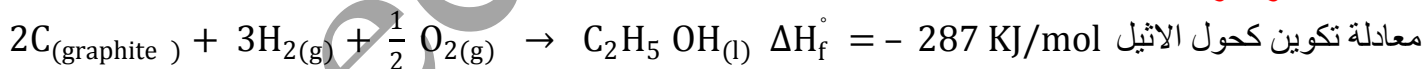
وتستخدم هذه العلاقة فقط لمعادلات تكوين المواد من عناصرها الاساسية بأثبت صورها

ملاحظة/2) انتالبي التكوين $\Delta H_f^\circ =$ انتالبي التفكك بعكس الاشارة (disintegration) $(\Delta H_f^\circ = - \Delta H_d^\circ)$

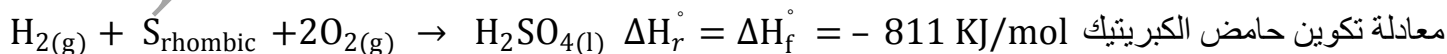
هذه معادلة تفكك مول واحد من غاز ثنائي اوكسيد الكربون $\Delta H_d^\circ = +394 \text{KJ/mol}$ $CO_2(g) \rightarrow C_{gr} + O_2(g)$

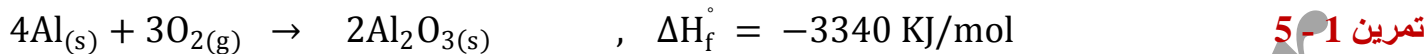
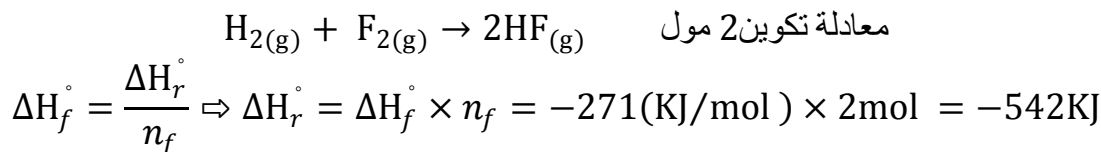
و $\Delta H_d^\circ = +394 \text{KJ/mol}$ تمثل انتالبي تفكك مول واحد من الغاز لذلك انتالبي تكوينه تساوي نفس القيمة بعكس الاشارة اي $\Delta H_f^\circ = -394 \text{KJ/mol}$ $C_{gr} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

ملاحظة/3) اذا اعطيت معادلة تكوين 2 أو 3 مول يجب قسمة المعادلة وقيمة الانتالبي على عدد المولات لتكون الانتالبي لمول واحد



تمرين 3-1





$$1)\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) \times n_f = -1670 \text{ KJ/mol} \times 2 \text{ mol} = -3340 \text{ KJ}$$

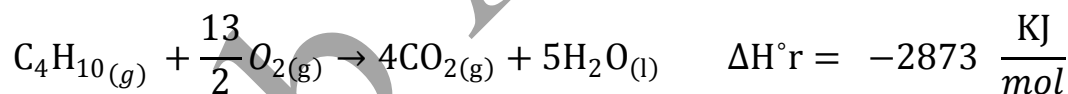
مثالبي الاحتراق القياسية: يرمز لها بالرمز (ΔH_c°) وهي كمية الحرارة المتحررة من حرق مول واحد من أي مادة حرقا تماما مع الاوكسجين عند الظروف القياسية (درجة حرارة 25°C وضغط 1atm)

$$\Delta H_c^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ}{n_c} \quad \text{وتحسب من العلاقة حيث } n_c \text{ عدد مولات المادة المحترقة}$$

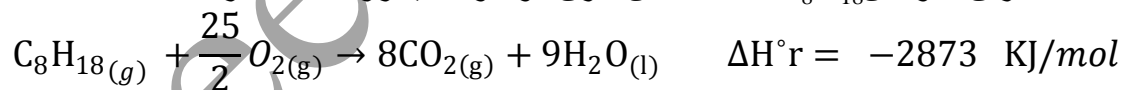
ملاحظة/ ناتج احتراق العناصر في الاوكسجين يكون أكاسيدها $2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$ وناتج احتراق المركبات العضوية غاز ثنائي اوكسيد الكربون والماء السائل وتحرر طاقة حرارية

موازنة معادلة الاحتراق:

- 1) نحسب عدد ذرات الكربون في المركب العضوي ونجعلها عدد مولات لغاز CO_2
- 2) نأخذ نصف عدد ذرات الهيدروجين في المركب العضوي ونجعلها عدد مولات للماء
- 3) نجمع عدد ذرات الاوكسجين في المواد الناتجة (CO_2 و H_2O) ونطرح منها ذرات الاوكسجين الموجودة في المركب العضوي اذا وجدت ، فاذا كان المجموع عدد زوجي يقسم على 2 ونضع الناتج مولات لغاز الاوكسجين في المتفاعلات، اما اذا كان الناتج عدد فردي نجعله بسطا لمقام 2 (كسر)

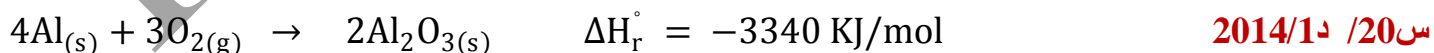
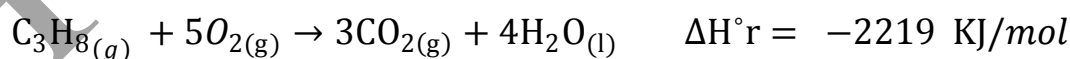


مثال / اكتب معادلة احتراق الاوكتان C_8H_{18} اذا علمت ان حرق مول واحد يحرق طاقة مقدارها -5471 KJ/mol



تمرين 1-6

اكتب معادلة احتراق البروبان C_3H_8 اذا علمت ان حرق مول واحد يحرق طاقة مقدارها -2219 KJ/mol



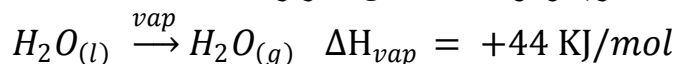
$$1)\Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = \frac{\Delta H_r^\circ}{n_f} = \frac{-3340 \text{ KJ}}{2 \text{ mol}} = -1670 \text{ KJ/mol}$$

$$2)\Delta H_c^\circ (\text{Al}(\text{s})) = \frac{\Delta H_r^\circ}{n_c} = \frac{-3340 \text{ KJ}}{4 \text{ mol}} = -835 \text{ KJ/mol}$$

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

انتالبي التغيرات الفيزيائية

انتالبي التبخر: - يرمز لها بالرمز ΔH_{vap} وهي مقدار الحرارة اللازمة لتبخّر مول واحد من أي مادة في الحالة السائلة وتحولها إلى الحالة الغازية وهو تفاعل ماص للحرارة.

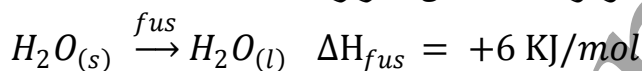


انتالبي التكثيف: - يرمز لها بالرمز ΔH_{cond} وهي مقدار الحرارة المتحررة من تكثف مول واحد من أي مادة في الحالة الغازية وتحولها إلى الطور السائل وهو تفاعل باعث للحرارة



$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap}$$

انتالبي الانصهار: - يرمز لها بالرمز ΔH_{fus} وهي مقدار الحرارة اللازمة لانصهار مول واحد من أي مادة صلبة وتحولها إلى الطور السائل وهو تفاعل ماص للحرارة.

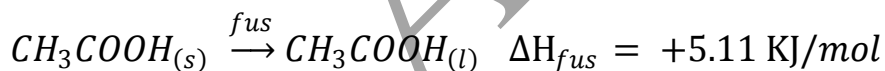


انتالبي الانجماد: - يرمز لها بالرمز ΔH_{cryst} وهي مقدار الحرارة المتحررة من انجماد مول واحد من أي مادة سائلة وتحولها إلى الطور الصلب وهو تفاعل باعث للحرارة.



$$\Delta H_{cryst} = -\Delta H_{fus}$$

تمرين 3-7



وبما أن عملية الانجماد عكس عملية الانصهار لذلك :



طرائق حساب انتالبي التفاعل القياسية

1) قانون هيس

عند تحويل المتفاعلات إلى نواتج فإن التغير في انتالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في سلسلة من الخطوات.

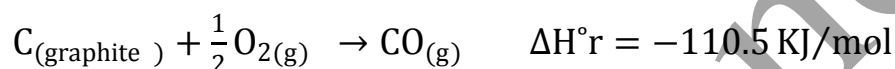
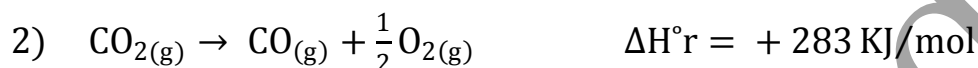
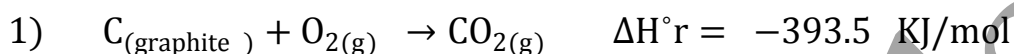
فائدته: إمكانية قياس انتالبي التفاعلات التي لا يمكن قياسها بشكل مباشر

علل / 1) بعض المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها الأولية. لأن التفاعل قد يسير ببطء شديد أو تكون مركبات جانبية غير مرغوبة.

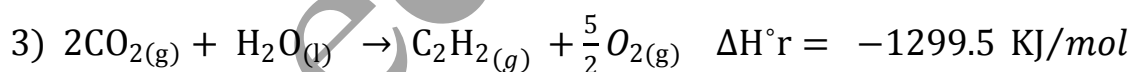
2) لا يمكن إيجاد انتالبي تكوين غاز CO من عناصره الأولية؟

لأنه عند احتراق الكربون C_{gr} في الأوكسجين سيكون الناتج خليط من غازي CO و CO_2

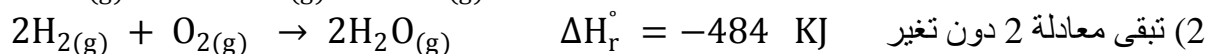
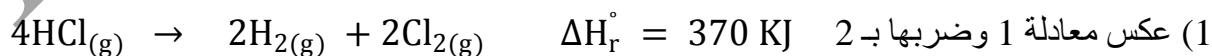
مثال/ احسب ΔH_r للتفاعل $C_{(graphite)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$ $\Delta H^\circ_r = ?$ KJ/mol من التفاعلات التالية:-



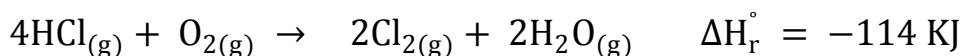
تمرين 8-1

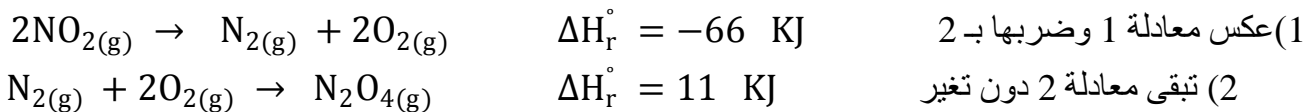


س21/

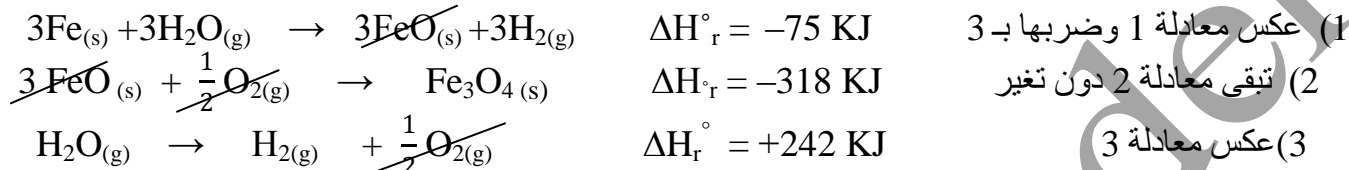
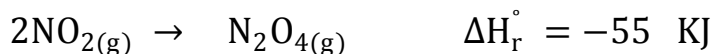


بالجمع

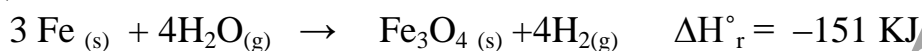




بالجمع

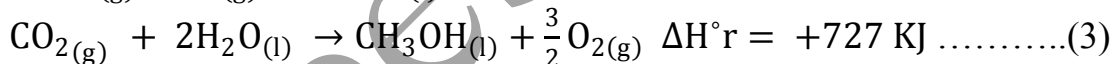
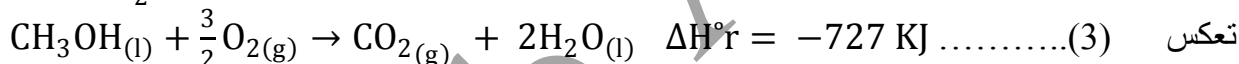
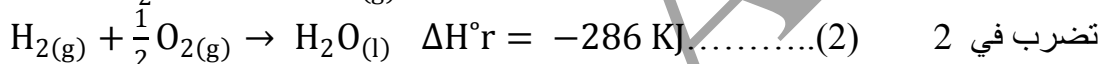
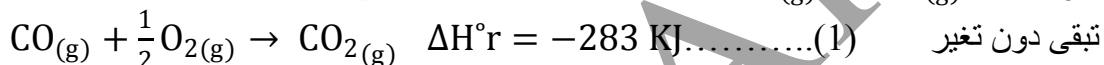


بالجمع

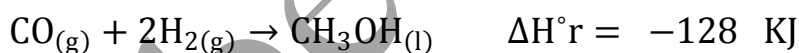


بما أن انثالي الاحتراق هي لمول واحد من كل من المواد المحترقة لذلك تكون انثالي التفاعل = انثالي الاحتراق ومعادلات الاحتراق هي على التوالي

لتحقيق المعادلة المطلوبة $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ وحسب قانون هيس نجري الاتي :-



بالجمع



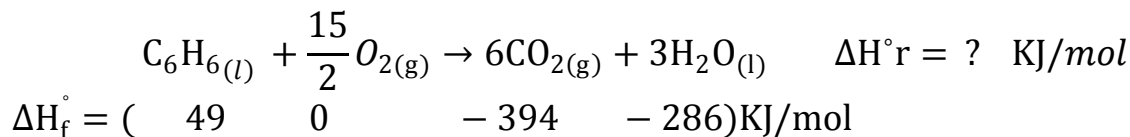
استخدام قيم انثالي التكوين القياسية



$$\Delta H_f^\circ = (\quad \text{قيم معلومة} \quad) \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{P}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{R})$$

$$= [g\Delta H_f^\circ(\text{G}) + h\Delta H_f^\circ(\text{H})] - [a\Delta H_f^\circ(\text{A}) + b\Delta H_f^\circ(\text{B})]$$



$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{p}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{R})$$

$$= [n\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + n\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [n\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) + n\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

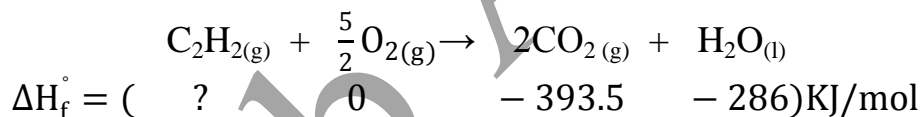
$$= (6(-394) + 3(-286)) - \left(49 + \frac{15}{2}(0)\right) = -1364 - 858 - 49$$

$$= -3271 \text{KJ/mol}$$

س19/ بما أن الحرارة منبعثة لذلك تصبح اشارتها سالبة $q = -130 \text{ KJ}$

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

$$\Delta H_r = q_p = \frac{q(\text{J})}{n(\text{mol})} = \frac{-130}{0.1} = -1300 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{p}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{R})$$

$$-1300 = [2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + \frac{5}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$-1300 = (2(-393.5) + (-286)) - (\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + \frac{5}{2}(0))$$

$$-1300 = -787 - 286 - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = +1300 - 1073 = 227 \text{ KJ/mol}$$

س / أحرق (2.8 g) من غاز البيوتان C_4H_{10} ($M=56\text{g/mol}$) في مسعر مفتوح فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي (144 KJ) احسب ΔH_f° للبيوتان اذا علمت ان انتالبي تفكك غاز CO_2 تساوي (393.5 KJ/mol)

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -286 \text{ KJ/mol} \text{ و}$$

الجواب/

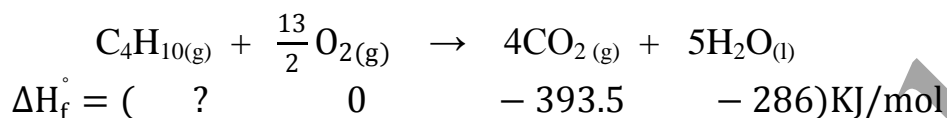
بما أن الحرارة منبعثة لذلك تصبح اشارتها سالبة $q = -144 \text{ KJ}$

$$n = \frac{m(g)}{M(g/mol)} = \frac{2.8}{56} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\Delta H_r = q_p = \frac{q (J)}{n (\text{mol})} = \frac{-144}{0.05} = -2880 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -\Delta H_d^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

انتالبي التكوين تساوي انتالبي التفكك بعكس الاشارة



$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H_{f(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{f(R)}^\circ$$

$$-2880 = [2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) + \frac{13}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$-2880 = (4(-393.5) + 5(-286)) - (\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) + \frac{13}{2}(0))$$

$$-2880 = -3004 - \Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = +2880 - 3004 = -124 \text{ KJ/mol}$$

س/ (وزاري د/2013)

أحسب انتالبي التكوين القياسية ΔH_f° لغاز CO إذا علمت ان حرارة تفكك CO_2 هي $+394 \text{ KJ/mol}$ وأن حرارة التفاعل



الجواب/

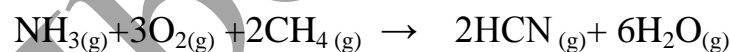
انتالبي التكوين $\Delta H_f^\circ =$ انتالبي التفكك بعكس الاشارة) $(\Delta H_f^\circ = -\Delta H_d^\circ = -394 \text{ KJ/mol})$

$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H_{f(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{f(R)}^\circ$$

$$-283 = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$-283 = -394 - (\Delta H_f^\circ(\text{CO})) - \frac{1}{2}(0)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -394 + 283 = -111 \text{ KJ/mol}$$



س25/

$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H_{f(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{f(R)}^\circ$$

$$= (2\Delta H_f^\circ(\text{HCN}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4))$$

$$= 2 \times 135 + 6(-242) - (2(-46) + 3 \times 0 + 2(-75))$$

$$= 270 - 1452 + 92 + 150 = -940 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_{f(p)}^\circ - \sum n\Delta H_{f(R)}^\circ$$

$$-180 = (4\Delta H_f^\circ(HPO_3) + 2\Delta H_f^\circ(N_2O_5)) - (\Delta H_f^\circ(P_4O_{10}) + 4\Delta H_f^\circ(HNO_3))$$

$$-180 = (4\Delta H_f^\circ(HPO_3) + 2(-43)) - (-2984 + 4(-174))$$

$$-180 = (4\Delta H_f^\circ(HPO_3) - 86 - (-3680)) = 4\Delta H_f^\circ(HPO_3) + 3594$$

$$4\Delta H_f^\circ(HPO_3) = -180 - 3594 = -3774 \Rightarrow \Delta H_f^\circ(HPO_3) = \frac{-3774}{4} = -943.5 \text{ KJ/mol}$$

العمليات التلقائية

س28

العملية التلقائية: اي عملية فيزيائية أو كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي مثل سقوط الماء من اعلى الشلال وذوبان السكر في الماء

العملية غير التلقائية: اي عملية فيزيائية أو كيميائية لايمكن ان تحدث من تلقاء نفسها الا بتدخل عامل خارجي مثل صعود الماء الى اعلى الشلال وتجميع السكر الى شكله الاولي

ومن العمليات التلقائية

1. سقوط الماء من اعلى الشلال، ولكن صعوده اليه مستحيل.
2. انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث مطلقاً.
3. ذوبان قطعة السكر تلقائياً في كوب القهوة، ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً كما في شكله الابتدائي.
4. انجماد الماء النقي تلقائياً تحت 0°C وينصهر الجليد تلقائياً فوق 0°C عند ضغط (1 atm)
5. يصدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للاوكسجين والرطوبة (الماء)، ولكن صدأ الحديد لا يمكن ان يتحول تلقائياً الى حديد.
6. تتفاعل قطعة الصوديوم Na بشدة مع الماء مكونة NaOH و هيدروجين ولكن NaOH لا يتفاعل مع H_2 ليكون الماء والصوديوم .
7. يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء، ولكن تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية

س29 / 1- تلقائية 2- غير تلقائية 3- تلقائية 4- غير تلقائية

ملاحظة / جميع العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة النظام الكلية أي تكون الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية

س: علل / لاتعتبر الانثاليبي لوحدها محددة لتلقائية التفاعل؟

ج) ان اغلب التفاعلات الباعثة للحرارة ($\Delta H_r^\circ = -$) تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية مثل انجماد الماء في درجة حرارة تحت 0°C ولكن بعض التفاعلات الماصة للحرارة ($\Delta H_r^\circ = +$) تحدث تلقائياً حيث يرافقها زيادة بالمشوائية اي ($\Delta S_r^\circ = +$) مثل ذوبان ملح كلوريد الامونيوم .

(س30) الانتروبي

هي دالة ثرموداينمكية تعتبر مقياس للمشوائية حيث نصف درجة لا أنتظام النظام الثرموداينمكي ويرمز لها بالرمز S ويقاس التغير الحاصل لها من العلاقة $\Delta S_r^\circ = S_f - S_i$ وحدتها J/K.mol

المعاداد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

(أ) تزداد الانتروبي بالانتقال من حالة أنتظام النظام (أقل عشوائية) الى حالة لأنتظام (أكثر عشوائية) اي تكون $\Delta S_r = +$ للحالات التالية:-

- (1) اذابة الاملاح في الماء $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
- (2) لعمليات الانصهار والتبخر والتسامي $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \xrightarrow{fus} \text{H}_2\text{O}_{(l)} \xrightarrow{vap} \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- (3) التسخين (زيادة درجة الحرارة) يزيد من الطاقة الحركية للجزيئات
- (4) خفض الضغط يؤدي الى زيادة حركة جزيئات الغاز.
- (5) اذا كان ناتج التفاعل غازات مثل تفكك كاربونات الكالسيوم (تحول مادة صلبة الى سائلة)
- (6) عند اذابة الرواسب في محاليلها المائية

(ب) تقل الانتروبي بالانتقال من حالة لأنتظام (أكثر عشوائية) الى حالة أنتظام النظام (أقل عشوائية) اي تكون $\Delta S_r = -$ للحالات التالية:-

- (1) اذابة الغازات في الماء مثل غاز CO_2, SO_2
- (2) لعمليات الانجماد والتكثيف والتصلب $\text{H}_2\text{O}_{(g)} \xrightarrow{cond} \text{H}_2\text{O}_{(l)} \xrightarrow{cryst} \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
- (3) التبريد (خفض درجة الحرارة) يقلل من الطاقة الحركية للجزيئات
- (3) زيادة الضغط يؤدي الى خفض حركة جزيئات الغاز.
- (4) اذا كان ناتج التفاعل مواد صلبة $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$
- (5) عند تكون راسب من محلوله المائي فوق المشبع مثل الدبس

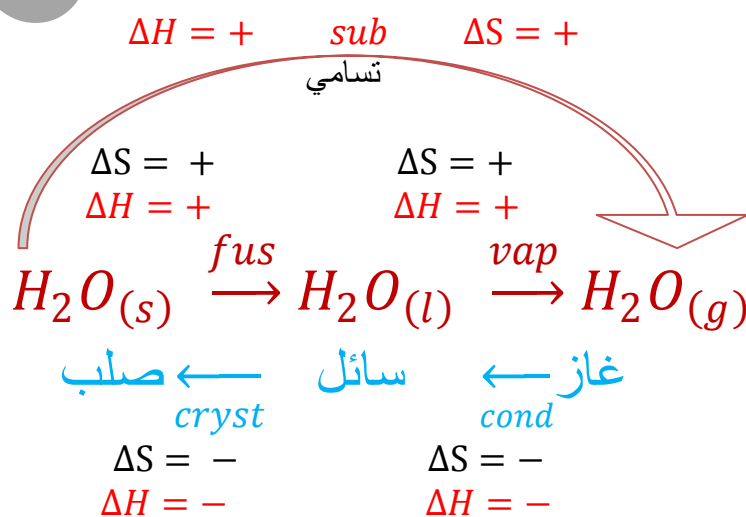
تمرين 3-10 كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات التلقائية التالية:-

(أ) تكثف بخار الماء: بما ان عملية تكثيف الماء تحول من الحالة الغازية الى الحالة السائلة الذي تكون فيه جزيئات الماء اكثر انتظاما لذا فالتغير في الانتروبي اصغر من صفر ($\Delta S < 0$)

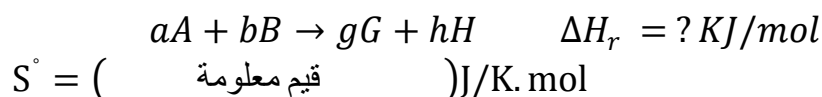
(ب) تكون بلورات السكر من محلوله المشبع هو تحول تكون فيه جزيئات السكر اكثر انتظاما واقل حركة لذا فالتغير في الانتروبي اصغر من صفر ($\Delta S < 0$)

(ج) تسخين الغاز يزيد من عشوائية الجزيئات لذا فالتغير في الانتروبي اكبر من صفر ($\Delta S > 0$)

(د) تسامي اليودهو تحول من الصلب الى غاز حيث تزداد عشوائية الجزيئات لذا فالتغير في الانتروبي اكبر من صفر ($\Delta S > 0$)



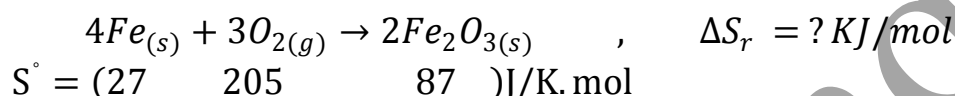
المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر
حساب الانتروبي القياسية للتفاعلات الكيميائية



$$\Delta S^\circ_r = \sum nS^\circ_{(p)} - \sum nS^\circ_{(R)}$$

$$= [gS^\circ(G) + hS^\circ(H)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

تمرين 3-11



$$\Delta S^\circ_r = \sum nS^\circ_{(p)} - \sum nS^\circ_{(R)}$$

$$= [nS^\circ(Fe_2O_3)] - [nS^\circ(Fe) + nS^\circ(O_2)]$$

$$= 2(78) - (4(27) + 3(205)) = 174 - 723 = -549 \text{ J/K.mol}$$



$$\Delta S^\circ_r = \sum nS^\circ_{(p)} - \sum nS^\circ_{(R)} = [2 \times S^\circ(NH_3)] - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$$

$$= [2 \times 193] - [192 + 3 \times 131] = -199 \text{ J/K.mol}$$



$$\Delta S^\circ_r = \sum nS^\circ_{(p)} - \sum nS^\circ_{(R)} = [S^\circ(SiO_2) + 2S^\circ(H_2O)] - [S^\circ(SiH_4) + 2S^\circ(O_2)]$$

$$= [42 + 2 \times 70] - [206 + 2 \times 205] = -434 \text{ J/K.mol}$$



$$\Delta S^\circ_r = \sum nS^\circ_{(p)} - \sum nS^\circ_{(R)}$$

$$137 \text{ J/K.mol} = [3S^\circ(O_2)] - [2S^\circ(O_3)]$$

$$137 \text{ J/K.mol} = [3 \times 205] - [2S^\circ(O_3)] \Rightarrow S^\circ(O_3) = \frac{615 - 137}{2} = 239 \text{ J/K.mol}$$



$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H^\circ_{f(p)} - \sum n\Delta H^\circ_{f(R)}$$

$$= [2\Delta H^\circ_f(H_2O)] - [2\Delta H^\circ_f(H_2) + \Delta H^\circ_f(O_2)]$$

$$= 2(-242) - (2(0) + 0) = -484 \text{ KJ/mol}$$

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

$$\Delta G^{\circ}r = \sum n\Delta G^{\circ}_{f(p)} - \sum n\Delta G^{\circ}_{f(R)} = [2\Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O})] - [(2\Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2) + \Delta G^{\circ}_f(\text{O}_2))]$$

$$= 2(-228) - 0 = -456 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}r = \Delta H^{\circ}r - T\Delta S^{\circ}r \Rightarrow -456 = -484 - (298 \times \Delta S^{\circ}r)$$

$$298 \Delta S^{\circ}r = -484 + 456 = -28$$

$$\Delta S^{\circ}r = \frac{-28}{298} = -0.094 \text{ KJ/K.mol} \Rightarrow \Delta S^{\circ}r = -0.094 \text{ KJ/K.mol} \times 1000\text{J/KJ} = -94 \text{ J/K.mol}$$

طاقة كبس الحرارة

وهي دالة ثرموداينمكية تتنبأ بتلقائية العمليات الفيزيائية والكيميائية وتمثل الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس التغير في الانتالبي والانتروبي بثبوت درجة الحرارة والضغط ويرمز لها بالرمز G

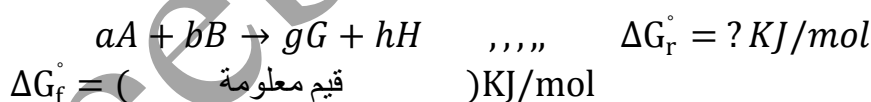
وتحسب من العلاقة (كبس) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ حيث درجة الحرارة بمقياس كلفن K حيث تكون الطاقة الحرة المقياس الحقيقي لتلقائية التفاعل

حالة التفاعل او التغير الفيزيائي	قيمة ΔG
تلقائي	سالبة ($\Delta G < 0$)
غير تلقائي	موجبة ($\Delta G > 0$)
في حالة اتزان	($\Delta G = 0$)

طاقة كبس الحرارة القياسية: - يرمز لها بالرمز $\Delta G^{\circ}r$ هي مقدار التغير في طاقة كبس الحرارة للتفاعل عندما يجري في الظروف القياسية للتفاعل (25°C) ويمكن حسابها من قيم الطاقة الحرة القياسية للتكوين.

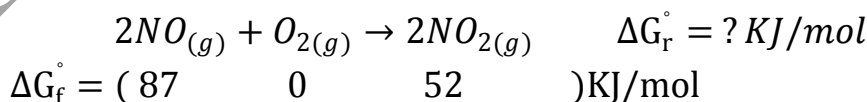
وحدة قياسها الدولية J/mol

س34/ طاقة كبس الحرارة للتكوين القياسية: - يرمز لها بالرمز ΔG°_f هي مقدار التغير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاولية وبأبنت صورة عند الظروف القياسية.



$$\Delta G^{\circ}r = \sum n\Delta G^{\circ}_{f(p)} - \sum n\Delta G^{\circ}_{f(R)}$$

$$= [g\Delta G^{\circ}_f(G) + h\Delta G^{\circ}_f(H)] - [a\Delta G^{\circ}_f(A) + b\Delta G^{\circ}_f(B)]$$



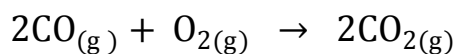
تمرين 1- 12

$$\Delta G^{\circ}r = \sum n\Delta G^{\circ}_{f(p)} - \sum n\Delta G^{\circ}_{f(R)}$$

$$= [n\Delta G^{\circ}_f(\text{NO}_2)] - [n\Delta G^{\circ}_f(\text{NO}) + n\Delta G^{\circ}_f(\text{O}_2)]$$

$$= 2 \times 52 - (2 \times 87 + 0) = -70 \text{ KJ/mol}$$

بما ان اشارة ΔG°_r سالبة لذلك يكون التفاعل تلقائي .



$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_r &= \sum n\Delta H^{\circ}_{f(p)} - \sum n\Delta H^{\circ}_{f(R)} \\ &= [2\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2)] - [2\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}) + \Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2)] \\ &= (2 \times (-393.5)) - (2(-110.5) + 0) \\ &= -787 + 221 = -566 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_r &= \sum nS^{\circ}_{(p)} - \sum nS^{\circ}_{(R)} = [2S^{\circ}(\text{CO}_2)] - [2S^{\circ}(\text{CO}) + S^{\circ}(\text{O}_2)] \\ &= (2 \times 214) - (2 \times 198 + 205) = 428 - 601 = -173 \text{ J/K.mol}\end{aligned}$$

$$\Delta S^{\circ}_r = \frac{-173\text{J/K.mol}}{1000\text{J/KJ}} = -0.173 \text{ KJ/K.mol}$$

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r = -566 - (298 \times (-0.173)) = -566 + 51.554 = -514.45 \text{ KJ.mol}$$

ملاحظة / يمكن قياس ΔG°_r اذا تم قياس ΔH°_r و ΔS°_r في الظروف القياسية حسب العلاقة $\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r$ وحسب الخطوات التالية:-

- (1) تحول درجة حرارة التفاعل T الى مقياس كلفن $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$
- (2) تحول قيمة الانتروبي ΔS°_r الى وحدة KJ/K.mol $\Delta S_r = (\text{J/K.mol}) \times \frac{1\text{KJ}}{1000\text{J}}$
- (3) تحدد تلقائية التفاعل من اشارة ΔG°_r

تمرين 1- 13

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta S_r = \frac{374(\text{J/K.mol})}{1000(\text{J/KJ})} = 0.374 \frac{\text{KJ}}{\text{K}} . \text{mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r = -3536 - (298 \times 0.374)$$

$$= -3647.5 \text{ KJ.mol} \text{ التفاعل تلقائي}$$

تمرين 1- 14

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta S^{\circ}_r = \frac{234(\text{J/K.mol})}{1000(\text{J/KJ})} = 0.234 \text{ KJ/K.mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_r &= \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r = 16 - (298 \times 0.234) \\ &= -53.7 \text{ KJ.mol} \text{ التفاعل تلقائي}\end{aligned}$$

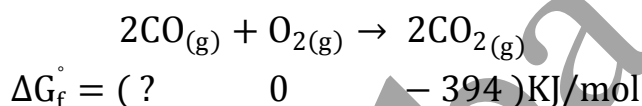
أحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية لتكوين أحادي أكسيد الكربون (CO) للتفاعل الغازي الآتي:
 $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(g)}$ بدرجة 25°C و ضغط 1atm اذا علمت ان $\Delta S^\circ_r = -173\text{J/K}\cdot\text{mol}$ وان $\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2) = -394\text{KJ/mol}$ وان $\Delta H^\circ_r = -566\text{KJ}$
 /الجواب/

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298\text{K}$$

$$\Delta S^\circ_r = \frac{-173(\text{J/K}\cdot\text{mol})}{1000(\text{J/KJ})} = -0.173\text{KJ/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r = -566 - (298 \times (-0.173))$$

$$= -566 + 51.56 = -514.44\text{KJ}\cdot\text{mol}$$



$$\Delta G^\circ_r = \sum n\Delta G^\circ_{f(p)} - \sum n\Delta G^\circ_{f(R)}$$

$$-514.44 = [2\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2)] - [2\Delta G^\circ_f(\text{CO}) + \Delta G^\circ_f(\text{O}_2)]$$

$$-514.44 = 2 \times (-394) - (2\Delta G^\circ_f(\text{CO}) + 0)$$

$$2\Delta G^\circ_f(\text{CO}) = -788 + 514.44 = -273.56$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CO}) = \frac{-273.56}{2} = -136.78\text{KJ/mol}$$

تطبيقات معادلة كبس

مثال	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ΔS	ΔH	الدالة الحالة
<p>تفكك</p> $2HgO_{(s)} \rightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$ <p>تبخر</p> $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ <p>تفكك</p> $NH_4Cl_{(s)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ <p>تفكك</p> $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ <p>تحليل كهربائي</p> $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ <p>انصهار</p> $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$	<p>1) يجري التفاعل تلقائياً عند درجات الحرارة العالية عندما $T\Delta S > \Delta H$</p> $\Delta G = (+) - (+) \Rightarrow + < -$ $= - (< 0)$ <p>2) ويكون غير تلقائي في درجات الحرارة المنخفضة عندما $T\Delta S < \Delta H$</p> $\Delta G = (+) - (+) \Rightarrow + > -$ $= + (> 0)$	<p>+</p> <p>أكثر عشوائية الجزيئات أقل انتظاماً</p>	<p>+</p> <p>ماص للحرارة</p>	A
$3O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$	<p>غير تلقائي دائماً ولا تأثير لدرجة الحرارة على تلقائية التفاعل</p> $\Delta G = (+) - (-) \Rightarrow + +$ $= + (> 0)$	<p>-</p> <p>أقل عشوائية الجزيئات أكثر انتظاماً</p>	<p>+</p> <p>ماص للحرارة</p>	B
$2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$	<p>تلقائي دائماً ولا تأثير لدرجة الحرارة على تغير تلقائية التفاعل</p> $\Delta G = (-) - (+) \Rightarrow - -$ $= - (< 0)$	<p>+</p> <p>أكثر عشوائية الجزيئات أقل انتظاماً</p>	<p>-</p> <p>باعث للحرارة</p>	C
<p>ترسيب</p> $NH_3_{(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)}$ <p>إذابة الغاز</p> $CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2CO_{3(l)}$ <p>انجماد الماء</p> $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$	<p>1) يجري تلقائي في درجات الحرارة المنخفضة عندما $T\Delta S < \Delta H$</p> $\Delta G = (-) - (-) \Rightarrow - > +$ $= - (< 0)$ <p>2) يكون غير تلقائي عند درجات الحرارة العالية عندما $T\Delta S > \Delta H$</p> $\Delta G = (-) - (-) \Rightarrow - < +$ $= + (> 0)$	<p>-</p> <p>أقل عشوائية الجزيئات أكثر انتظاماً</p>	<p>-</p> <p>باعث للحرارة</p>	D

المحاضر مدرس الكيمياء: حبيب البندر

س(الحالة A / علل :1) تبخر الماء عملية تلقائية في درجات الحرارة الاعتيادية (عالية) ، فسر ذلك وفق علاقة كبس ؟

ان عملية تبخر الماء تلقائية لذا قيمة $\Delta G = -$
والعملية ماصة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = +$
وبما ان عملية الانصهار يرافقها زيادة بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = +$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (+) - (+) \\ &= (+) < (-) \\ &= (-)\end{aligned}$$

وعند التعويض في علاقة كبس

ولاجل ان تكون تبخر الماء تلقائية (ΔG سالبة) يجب ان تكون $T \Delta S > \Delta H$ وهذا يحصل في درجات الحرارة العالية لذلك العملية تلقائية

ملاحظة/ الحالة B و C

اذا كانت اشارتي ΔH و ΔS مختلفتان فان ΔG تأخذ اشارة ΔH دائما

س/ فراغ : تغيير فيزيائي ماص للحرارة فيه الجزيئات أكثر انتظاما فانه تفاعل(تلقائي، غير تلقائي، في حالة اتزان)

2) (الحالة D) عملية أنجماد الماء غير تلقائية في الظروف الاعتيادية (عالية) ، وضح ذلك وفق علاقة كبس ؟(د1/2014)

ان عملية عملية أنجماد الماء غير تلقائية لذا قيمة $\Delta G = +$
والعملية باعثة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = -$
وبما ان عملية الانجماد يرافقها انخفاض بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = -$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (-) - (-) \\ &= (-) < (+) \\ &= (+)\end{aligned}$$

وعند التعويض في علاقة كبس

ولاجل ان تكون عملية أنجماد الماء غير تلقائية (ΔG موجبة) يجب ان تكون $T \Delta S > \Delta H$ وهذا يحصل في درجات الحرارة العالية لذلك لاينجمد الماء تلقائيا

س38/ 1) ان عملية انصهار الجليد تلقائية لذا قيمة $\Delta G = -$

والعملية ماصة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = +$

وبما ان عملية الانصهار يرافقها زيادة بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = +$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (+) - (+) \\ &= (+) < (-) \\ &= (-)\end{aligned}$$

وعند التعويض في علاقة كبس

ولاجل ان تكون عملية الانصهار تلقائية (ΔG سالبة) يجب ان تكون $T \Delta S > \Delta H$ وهذا يحصل في درجات الحرارة العالية لذلك العملية تلقائية

2) ان عملية التحلل غير تلقائية لذا قيمة $\Delta G = +$ (د1/2013)

والعملية ماصة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = +$

وبما ان عملية التحلل يرافقها زيادة بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = +$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (+) (+) \\ &= (+) > (-) \\ &= (+)\end{aligned}$$

وعند التعويض في علاقة كبس

ولاجل ان تكون عملية التحلل غير تلقائية (ΔG موجبة) يجب ان تكون $T\Delta S < \Delta H$ وهذا يحصل في درجات احارة المنخفضة لذلك عملية التحلل غير تلقائية

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

(3) ان عملية ذوبان غاز SO_2 تلقائية لذا قيمة $\Delta G = -$ (د/2013)

والعملية باعثة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = -$

وبما ان عملية الذوبان يرافقها انخفاض بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = -$
وعند التعويض في علاقة كبس

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (-) - (-) \\ &= (-) > (+) \\ &= (-)\end{aligned}$$

ولاجل ان تكون عملية الذوبان تلقائية (ΔG سالبة) يجب ان تكون $T \Delta S < \Delta H$ وهذا يحصل في درجات الحرارة المنخفضة حيث يذوب الغاز تلقائيا

(4) ان عملية التفتك غير تلقائية لذا قيمة $\Delta G = +$

والعملية ماصة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = +$

وبما ان عملية التفتك يرافقها زيادة بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = +$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (+) - (+) \\ &= (+) > (-) \\ &= (+)\end{aligned}$$

وعند التعويض في علاقة كبس

ولأجل ان تكون عملية التفتك غير تلقائية (ΔG موجبة) يجب ان تكون $T \Delta S < \Delta H$ لذلك عملية التفتك غير تلقائية في درجات الحرارة المنخفضة ($T \Delta S < \Delta H$)

(5) ان عملية التفتك تلقائية لذا قيمة $\Delta G = -$ والعملية ماصة للحرارة لذا قيمة $\Delta H = +$

وبما ان عملية التفتك يرافقها زيادة بالانتروبي لذا قيمة $\Delta S = +$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (+) - (+) \\ &= (+) < (-) \\ &= (-)\end{aligned}$$

وعند التعويض في علاقة كبس

ولأجل ان تكون عملية التفتك تلقائية (ΔG سالبة) يجب ان تكون $T \Delta S > \Delta H$ وهذا يحصل في درجات الحرارة العالية لذلك عملية التفتك تلقائية في درجات الحرارة العالية ($T \Delta S > \Delta H$)

$$\Delta S_r = \frac{+ 48 \text{ J/K.mol}}{1000 \text{ J/KJ}} = +0.048 \text{ KJ/K.mol}, \Delta H_r = + 126 \text{ KJ.mol} \quad (A) \quad /36 \text{ س}$$

بما ان اشارة كل من ΔH و ΔS موجبة ولجل ان يكون التفاعل تلقائي (ΔG سالبة) يجب ان تكون $T \Delta S > \Delta H$

$$T(0.048) > 126 \quad (\text{بالقسمة على } +0.048)$$

$$T \times \frac{0.048}{0.048} > \frac{126}{0.048} \Rightarrow T > 2625 \text{ }^\circ\text{K}$$

لذلك يجب تسخين التفاعل لاكثر من $2625 \text{ }^\circ\text{K}$

$$\Delta S = \frac{- 105 \text{ J/K.mol}}{1000 \text{ J/KJ}} = -0.105 \frac{\text{KJ}}{\text{K}} \cdot \text{mol}, \Delta H = 12 \text{ KJ.mol} \quad (B)$$

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

بما ان اشارة كل من ΔH و ΔS سالبة ولاجل ان تكون ΔG سالبة (تلقائي) يجب ان تكون $T \Delta S < \Delta H$

$$T (0.105) < 12 \quad \text{بالقسمة على } 0.105$$

$$T \times \frac{0.105}{0.105} < \frac{12}{0.105} \Rightarrow T < 114.3 \text{ }^\circ\text{K}$$

لذلك يجب تبريد التفاعل لاقل من $114.3 \text{ }^\circ\text{K}$

$$\Delta S^\circ_r = \frac{30 \text{ J/K.mol}}{1000 \text{ J/KJ}} = 0.030 \text{ KJ/K.mol}$$

س37 / A

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r = 11 - (298 \times 0.03) = 2.06 \text{ KJ.mol} \quad \text{التفاعل غير تلقائي}$$

ولحساب الدرجة الحرارية التي يتحول فيها التفاعل الى تلقائي

حيث ان اشارة كل من ΔH و ΔS موجبة ولاجل ان تكون ΔG سالبة (تلقائي) يجب ان تكون $T \Delta S > \Delta H$

$$T (0.03) > 11 \quad \text{بالقسمة على } 0.03$$

$$T \times \frac{0.03}{0.03} > \frac{11}{0.03} \Rightarrow T > 366.7 \text{ }^\circ\text{K}$$

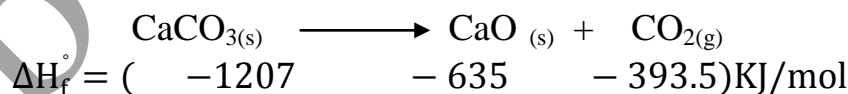
لذلك يجب تسخين التفاعل لاكثر من 366.7°K

$$\Delta S^\circ_r = \frac{113 \text{ J/K.mol}}{1000 \text{ J/KJ}} = 0.113 \text{ KJ/K.mol}$$

(B)

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r = 2 - (298 \times 0.113) = - 31.67 \text{ KJ/ mol} \quad \text{التفاعل تلقائي}$$



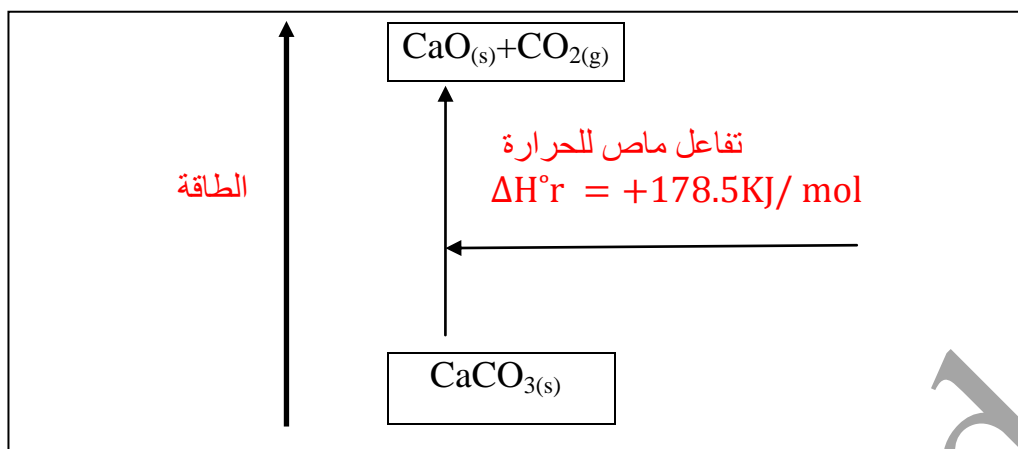
س24 /

$$\Delta H^\circ_r = \sum n\Delta H^\circ_{f(\text{P})} - \sum n\Delta H^\circ_{f(\text{R})}$$

$$= [\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_f(\text{CaO})] - [\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_3)]$$

$$= ((-393.5) + (-635)) - (-1207) = -1028.5 + 1207$$

$$= +178.5 \text{ KJ/ mol}$$



2- $T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$

في الظروف القياسية درجة الحرارة

$$\Delta S^{\circ}_r = \frac{160 \text{ J/K.mol}}{1000 \text{ J/KJ}} = 0.160 \text{ KJ/K.mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r = +178.5 - (298 \times 0.160) = +178.5 - 47.68 = +130.8 \text{ KJ.mol}$$

3- ما ان اشارة كل من ΔH_r و ΔS_r موجبة ولاجل ان يكون التفاعل تلقائي (ΔG_r سالبة) يجب ان تكون $T \Delta S_r > \Delta H_r$

$$T \times 0.160 > +178.5 \quad \text{بالقسمة على } 0.160$$

$$T \times \frac{0.160}{0.160} > \frac{178.5}{0.160} \Rightarrow T > 1115.625 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

لذلك يجب تسخين التفاعل لاكثر من $1115.625 \text{ }^{\circ}\text{K}$

حساب أنتروبي التغيرات الفيزيائية

عند وصول التغيرات الفيزيائية مثل الانصهار والانجماد والتبخر والتكثيف الى حالة الاتزان (بين ضغط بخار السائل او الصلب مع الضغط الجوي فان :-

كمية الحرارة الممتصة لتبخر سائل = كمية الحرارة المتحررة من تكثيفه

وعندها لا تتغير تلقائيا وتصبح $\Delta G = 0$

$$\Delta G_{tr} = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \Rightarrow 0 = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \Rightarrow \Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T}$$

حيث tr يعني التحول الفيزيائي transition

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} \quad \text{عند الانصهار فان} \quad \text{حيث } T_m \text{ درجة الانصهار}$$

و ΔH_{fus} (حرارة الانصهار)

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

مثال / ΔH لانصهار الجليد تساوي 6 KJ/mol فان الانتروبي له تساوي بوحدة J/K.mol
درجة انصهار الجليد (الماء في الحالة الصلبة) = 0°C (273K)

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} = \frac{6(\text{KJ/mol})}{273(\text{K})} = 0.022 \text{ KJ/K.mol}$$

$$\Delta S^\circ = 0.022 \text{ KJ/K.mol} \times 1000\text{J/KJ} = 22 \text{ J/K.mol}$$

وعند التبخر فان $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$ حيث T_b درجة الغليان و ΔH_{vap} حرارة التبخر

ودرجة غليان الماء 100°C

تمرين 1-15/ (د1/2014) و (د2/2013)

ΔH لتبخر الماء تساوي 44 KJ/mol فان التغير في الانتروبي له تساوي بوحدة J/K.mol
علما ان درجة غليان الماء = 100°C

$$T_b (\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = \frac{44(\text{KJ/mol})}{373(\text{K})} = 0.118 \text{ KJ/K.mol}$$

$$\Delta S^\circ = 0.118 \text{ KJ/K.mol} \times 1000\text{J/KJ} = 118 \text{ J/K.mol}$$

علاقة تروتن:

ان انتروبي أغلب السوائل هي قيمة ثابتة تساوي 85 J/K.mol بسبب التشابه في تركيب هذه السوائل وحركة جزيئاتها وتركيب أبخرتها وحركة الجزيئات فيها.
وتستخدم لحساب أنثالبي التبخر للسوائل من معرفة درجة غليانها أو العكس

$$\Delta S_{vap} = 85 \text{ J/K.mol} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

ملاحظة/ أنثالبي التسامي (sublimation) تساوي $\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$

مثال 1-13/ (د2/2014)

احسب أنثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند الاتزان بوحدة kJ/mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي 69°C .
الحل:

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ\text{C}$ الى وحدة الكلفن K.

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 69 + 273 = 342 \text{ K}$$

ومن علاقة تروتن

$$85 \text{ J/K.mol} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \Rightarrow 85\text{J/K.mol} = \frac{\Delta H_{vap}}{342 \text{ K}}$$

$$\Delta H_{vap} = 85\text{J/K.mol} \times 342 \text{ K} = 29070 \text{ J/mol}$$

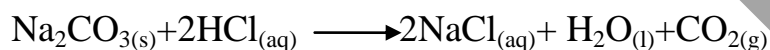
$$\Delta H_{vap} = 29070 \text{ J/mol} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 29 \text{ KJ/mol}$$

الفصل الثاني/الاتزان الكيميائي

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه التفاعل الى قسمين :

التفاعلات غير التامة (الانعكاسية)	التفاعلات التامة (غير الانعكاسية)
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ <p>- تفاعل غير تام يسير باتجاهين متعاكسين - لا يتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة تماماً - للمواد الناتجة القدرة على التفاعل مع بعضها لتكوين المواد المتفاعلة لذلك هي في حالة حركة ديناميكية مستمرة (حالة اتزان)</p>	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ <p>1- تفاعل تام يسير باتجاه واحد 2- يتم فيها استهلاك أحد او جميع المواد المتفاعلة تماماً 3- ليس للمواد الناتجة القدرة على التفاعل مع بعضها لتكوين المواد المتفاعلة لذلك هي في حالة سكون أستاتيكي</p>

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



التفاعلات الانعكاسية: التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحويل المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل ، ويكون للمواد الناتجة القدرة على ان تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها.



علل/1) تتوقف بعض التفاعلات واخرى كأنها متوقفة .

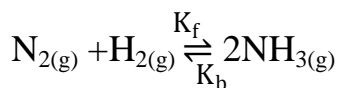
ج/ تتوقف بعض التفاعلات بسبب استهلاك تركيز احد المواد المتفاعلة او جميعها وليس للمواد الناتجة القدرة للتفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات وهي تفاعلات تامة. اما التفاعلات التي يستهلك فيها جزء من المواد المتفاعلة حيث تقل سرعتها وتبدأ المواد الناتجة بالتفاعل مع بعضها وتكوين المتفاعلات حيث تزداد سرعة التفاعل الخلفي لحين الوصول الى حالة الاتزان ، هي تفاعلات غير تامة كأنها متوقفة ولكنها في حالة حركة ديناميكية مستمرة .

2) لا توجد حالة اتزان في التفاعلات غير انعكاسية .

ج/ بسبب عدم قدرة المواد الناتجة على التفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات لذلك لا يحصل التفاعل الخلفي وبذلك لا يحصل اتزان

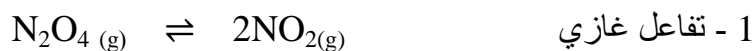
التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان

يتفاعل غاز N_2 مع غاز H_2 لتكوين غاز الامونيا NH_3 في بداية التفاعل يكون التفاعل الامامي سريعاً (R_f) وبمرور الوقت يزداد تركيز NH_3 وعند ظروف التفاعل نفسها تتحلل الامونيا NH_3 الى مكوناتها N_2 و H_2 اي حصول التفاعل الخلفي بسرعة (R_b) ويستمر كلا التفاعلين بالاتجاهين المتعاكسين حتى يصل التفاعل الى حالة معينة تتساوى فيها سرعتي التفاعل الامامي والخلفي ($R_f = R_b$) فيصل التفاعل الى حالة تسمى حالة الاتزان .

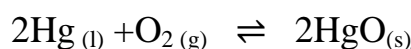
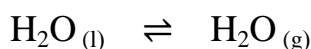


المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة : هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والنواتجة جميعها في طور واحد .



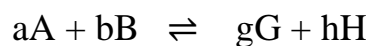
التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة : هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والنواتجة في أكثر من طور واحد .



حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة :

قانون فعل الكتلة : عند ثبوت درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاه تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة.

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي :



$$R_f = k_f [A]^a [B]^b \text{ ----- 1}$$

حسب قانون فعل الكتلة فان سرعة التفاعل الامامي :

$$R_b = k_b [G]^g [H]^h \text{ ----- 2}$$

وسرعة التفاعل الخلفي نحصل على العلاقة:

$$R_f = R_b \text{ ----- 3}$$

حيث k_f و k_b تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي. وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [G]^g [H]^h \text{ ----- 4}$$

وبترتيب المعادلة 4 نحصل على العلاقة 5

$$\frac{K_f}{K_b} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \text{ 5}$$

$$\frac{K_f}{K_b} = K_{eq} \text{ 6}$$

قسمة مقدار ثابت على مقدار ثابت هو مقدار يعرف بثابت الاتزان

$$K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \text{ 7}$$

ثابت الاتزان (K_{eq}): حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلاً منها مرفوع لأس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.

ملاحظة/ (1) عند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند الاتزان بالمولارية فإن $K_{eq} = K_C$ حيث C تعني يركيز مولاري concentration

$$K_C = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

ملاحظة/ (2) عندما يعبر عن كميات المواد الغازية الداخلة في التفاعل عند الاتزان بالضغط الجزئية فإن $K_{eq} = K_p$ حيث p تعني ضغط Pressure

$$K_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

يعرف ثابت الاتزان K_p : حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلاً منها مرفوع إلى أس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة

ملاحظة/ (3) تعوض جميع قيم التراكيز والضغط عند الاتزان للمواد المتفاعلة والناتجة في علاقة K_C و K_p للتفاعلات الانعكاسية المتجانسة الغازية.

ملاحظة/ (4) في التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة تحذف تراكيز وضغوط المواد الصلبة والسائلة النقية من علاقة K_C و K_p (لان تراكيز وضغوط المواد الصلبة والسائلة النقية يبقى ثابتاً مهما تغيرت كمياتها حتى وان تغير الحجم فان النسبة بين الكمية الى الحجم تبقى ثابتة)



مثال /

ثابت الاتزان لهذا التفاعل يكتب على الصورة الآتية:

$$K_C = [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

تمرين 1-2 / وزاري د 1 / 2014 فراغ

تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له $K_{eq} = 4.24$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي $k_b = 0.02$ احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f الجواب/

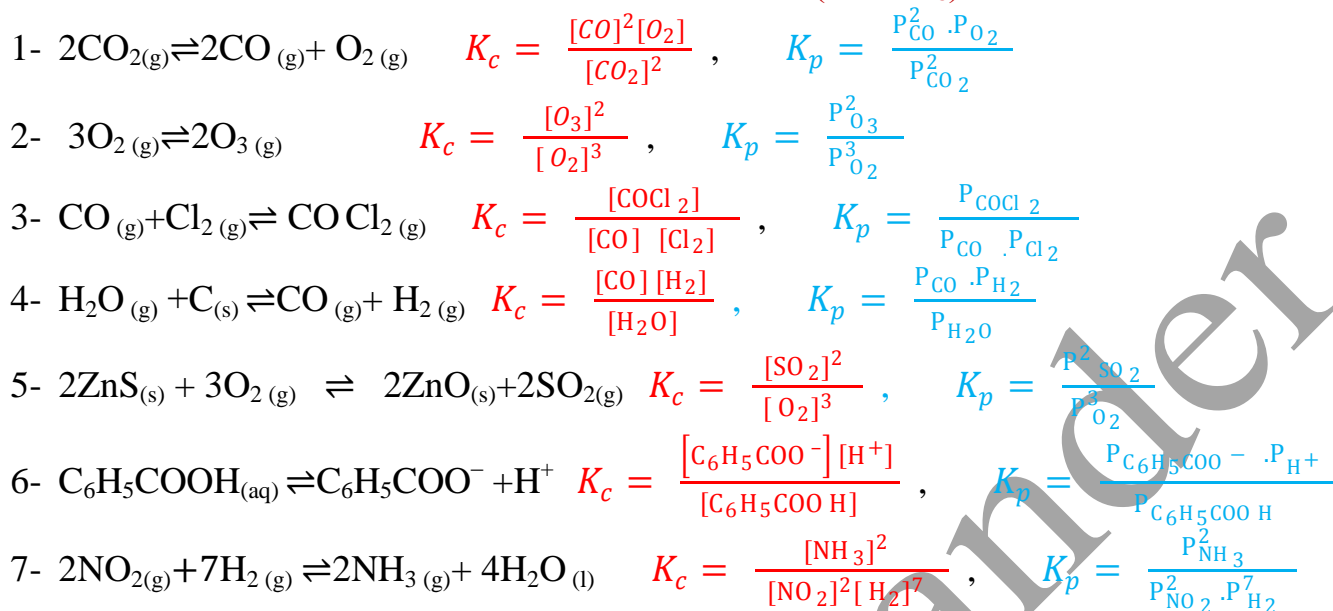
$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b}$$

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

الحمد لله مدرس الكيمياء: حبيب البندر

تمرين 2-2

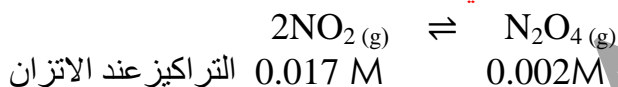
اكتب ثابت الاتزان (K_C و K_P) لكل من التفاعلات التالية :



حساب ثابت الاتزان K_{eq}

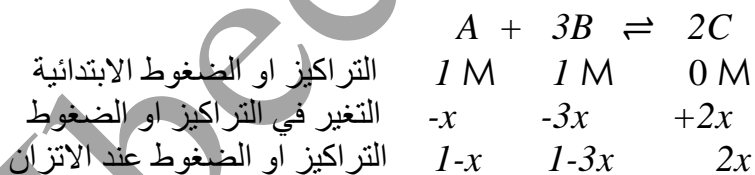
النموذج الاول/ اذا علمت تراكيز جميع المواد عند الاتزان تعوض مباشرة في علاقة ثابت الاتزان

تمرين 3-2



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

النموذج الثاني/ اذا علمت التراكيز او الضغوط الجزئية الابتدائية للمواد المتفاعلة وقيمة ثابت الاتزان وكان المطلوب ايجاد تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة عند الاتزان نعمل مخططا للتفاعل مروراً بثلاث مراحل



ملاحظة/

(1) تحول المولات الابتدائية الموضوعة في اناء التفاعل الى تراكيزها المولارية من العلاقة $M = \frac{n(mol)}{v(L)}$

(2) تركيز المادة الناتجة يساوي صفر لانه لم يتكون بعد.

(3) عند وضع مولات مادة واحدة في اناء التفاعل فانه تفاعل تفكك وعند وضع مولات مادتين يحصل استهلاك لمولاتهما معا وفي الحالتين يكون اتجاه التفاعل باتجاه المواد الناتجة (التفاعل الامامي). لذلك يكون التغير كلاتي: حيث تقل تراكيز اوضاع المواد المتفاعلة بمقدار x مضروبا في المعامل العددي ($-nx$) لها في معادلة التفاعل

الموزونة وتزداد تراكيز اوضاع المواد الناتجة بمقدار x مضروبا في المعامل العددي ($+nx$)

(4) تعوض قيم مواد الاتزان المجهولة في علاقة ثابت الاتزان لحساب قيمة x ثم تعوض x في تراكيز الاتزان لاجاد قيمها الحقيقية

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

$$[H_2]_i = [Br_2]_i = \frac{n(\text{mol})}{V(L)} = \frac{0.4}{1} = 0.4 \text{ mol/L}$$

تمرين 2-4

	H_2	+	Br_2	\rightleftharpoons	$2HBr$
التركيز الابتدائية	0.4 M		0.4 M		0 M
التغير في التركيز	-x		-x		+2x
التركيز عند الاتزان	0.4 - x		0.4 - x		2x

$$K_c = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow 0.25 = \frac{(2x)^2}{(0.4 - x)^2} \quad \text{بالجذر التربيعي للطرفين}$$

$$0.5 = \frac{2x}{0.4 - x} \Rightarrow 0.2 - 0.5x = 2x \Rightarrow 0.2 = 2.5x \Rightarrow x = \frac{0.2}{2.5} = 0.08 \text{ mol/L}$$

نعوض قيمة x في التركيز عند الاتزان لذلك

$$[H_2]_{eq} = [Br_2]_{eq} = 0.4 - x = 0.4 - 0.08 = 0.32 \text{ mol/L}$$

$$[HBr]_{eq} = 2x = 2(0.08) = 0.16 \text{ mol/L}$$

النموذج الثالث/ المطلوب حساب ثابت الاتزان اذا علمت إحدى النقاط التالية في السؤال.

ولاً: اذا علمت قيمة التغير في التركيز او الضغوط Δ ويمثل (nx) وتعني المستهلك من تراكيز المتفاعلة او انخفض تركيز المتفاعلة بمقدار او ازاد تركيز الناتجة بمقدار او تكون من الناتجة مقدار معلوم

	A	+	$3B$	\rightleftharpoons	$2C$	التفاعل
التركيز الابتدائية	1 M		1 M		0 M	
التغير في التركيز	-x		-3x		+2x	
التركيز عند الاتزان	1-x		1-x		2x	

$$x = 0.3 \text{ mol/L} \quad \text{لو استهلك من A (0.3 mol/L) فان}$$

$$(2) \quad \text{لو استهلك من B (0.3 mol/L) فان}$$

$$3x = 0.3 \Rightarrow x = \frac{0.3}{3} = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$(3) \quad \text{لو تكون من C (0.3 mol/L) فان}$$

$$2x = 0.3 \Rightarrow x = \frac{0.3}{2} = 0.15 \text{ mol/L}$$

ثانياً: اذا علمت النسبة المئوية للتفكك للمادة المتفاعلة حيث تحسب x من العلاقة $\Delta[A] = \frac{\%}{100} \times [A]_i$

$$x = \frac{20}{100} \times 1 = 0.2 \quad \text{لو تفكك 20% من A فان}$$

$$3x = \frac{30}{100} \times 1 = 0.3 \quad \Rightarrow x = \frac{0.3}{3} = 0.1 \quad \text{لو تفكك 30% من B فان}$$

ثالثاً: اذا علم تركيز مادة عند الاتزان حيث تحسب x من العلاقة $x = [A]_i - [A]_{eq}$

$$x = 1 - 0.4 = 0.6 \quad \text{لو كان المتبقي من A ([A]_{eq}) يساوي 0.4 mol/L فان}$$

$$1 - x = 0.4 \Rightarrow x = 1 - 0.4 = 0.6 \quad \text{أو نجعل قيمتها النظرية من المعادلة مساوية لقيمتها العددية اي}$$

$$[\text{CO}_2]_i = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{0.8}{1} = 0.8 \text{ mol/L}$$

$$\therefore \Delta[\text{CO}_2] = \frac{1}{2} [\text{CO}_2]_i$$

$$\therefore 2x = \frac{1}{2} (0.8) = 0.4 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{0.4}{2} = 0.2$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 0.8 - 2x = 0.8 - 0.4 = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = 2x = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_2]_{\text{eq}} = x = 0.2 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} = \frac{(0.4)^2 (0.2)}{(0.4)^2} = 0.2$$



التركيز الابتدائية	0.8 M	0 M	0 M
التغير في التركيز	-2x	+2x	+x
التركيز عند الاتزان	0.8 - 2x	2x	x

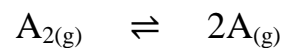
لذلك التركيز عند الاتزان هي :

س18/

(1)

$$[\text{A}_2]_i = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{1}{1} = 1 \text{ mol/L}$$

$$\Delta[\text{A}_2] = \frac{\%}{100} \times [\text{A}]_i \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1}{100} \times 1 = 0.01 \text{ M}$$

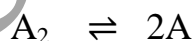


التركيز الابتدائية	1 M	0 M
التغير في التركيز	-x	+2x
التركيز عند الاتزان	1 - x	2x

$$[\text{A}_2]_{\text{eq}} = 1 - x = 1 - 0.01 = 0.99 \text{ mol/L} \quad \text{التركيز عند الاتزان هي:-}$$

$$[\text{A}]_{\text{eq}} = 2x = 2 \times 0.01 = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[\text{A}]^2}{[\text{A}_2]} = \frac{(0.02)^2}{0.99} = 4 \times 10^{-4}$$



$$\text{التركيز عند الاتزان} \quad 0.01 \quad y$$

$$K_c = \frac{[\text{A}]^2}{[\text{A}_2]} \quad \Rightarrow \quad 4 \times 10^{-4} = \frac{(y)^2}{0.01}$$

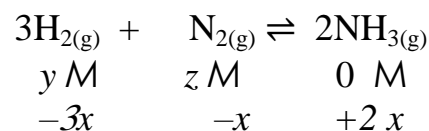
$$y^2 = 4 \times 10^{-4} \times 0.01 = 4 \times 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad y = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

تمرين 6-2

نفرض التراكيز الابتدائية $[H_2]=y$, $[N_2]=z$

$\Delta[H_2] =$ المستهلك
 $\therefore \Delta[H_2] = 0.3$



$3x = 0.3 \Rightarrow x = \frac{0.3}{3} = 0.1$

التراكيز عند الاتزان $y - 3x$ $z - x$ $2x$

$\therefore [N_2]_{eq} = 0.2 \text{ mol/L}$

$Z - x = 0.2 \Rightarrow Z - 0.1 = 0.2 \Rightarrow Z = 0.1 + 0.2 = 0.3 \text{ mol/L}$

$[NH_3]_{eq} = 2x = 2(0.1) = 0.2 \text{ mol/L}$

التراكيز عند الاتزان هي:

$[H_2]_{eq} = y - 3x = y - 0.3 \text{ mol/L}$

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

$200 = \frac{0.2}{(y - 0.3)^3} \Rightarrow (y - 0.3)^3 = \frac{0.2}{200}$

$(y - 0.3)^3 = 0.001$ بالجزر التكعيبي $\Rightarrow y - 0.3 = 0.1$

$y = 0.1 + 0.3 = 0.4 \text{ mol/L}$

K_p حساب ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية

ملاحظة (1) يحسب ضغط كل مادة عند الاتزان من معرفة الضغط الكلي للمزيج الغازي ويعامل التغير في الضغط معاملة التغير في التركيز.

الضغط الكلي = مجموع الضغوط الجزئية للمزيج الغازي عند الاتزان

	$A \rightleftharpoons B + C$
الضغوط الابتدائية	1 atm 0 atm 0 atm
التغير في الضغوط	-x +x +x
الضغوط عند الاتزان	1-x x x

حيث تحسب قيمة التغير في الضغط (x) من علاقة الضغط الكلي عند الاتزان بمعرفة قيمة P_T

$P_T = P_A + P_B + P_C$

$P_T = 1 - x + x + x$

ثم تعوض قيمة x في الضغوط عند الاتزان لاجداد ضغط كل مادة عند الاتزان ثم يعوض الضغط في علاقة K_p

$K_p = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A}$

مثال (7-2)

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

الجواب/

المعادن مدرس الكيمياء: حبيب البندر

	$2\text{SO}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$
الضغوط الابتدائية	3 atm		0 atm		0 atm
التغير في الضغوط	-2x		+2x		+x
الضغوط عند الاتزان	3-2x		2x		x

$$P_T = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

$$4 = (3 - 2x) + 2x + x \Rightarrow 4 = 3 + x \Rightarrow x = 4 - 3 = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_3} = 3 - 2x = 3 - 2(1) = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = 2x = 2(1) = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = x = 1 \text{ atm}$$

لذلك الضغوط عند الاتزان لضغوط تساوي

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{(2)^2(1)}{(1)^2} = 4$$

ملاحظة/ (2) من علاقة القانون العام للغازات يمكن تحويل المولات الى ضغط $P = \frac{n}{V}RT$ أو التركيز المولاري الى

ضغط $P = MRT$ لحساب K_p . وتحويل الضغط الى التركيز المولاري $M = \frac{P}{RT}$ لحساب K_c

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad \text{و} \quad R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

حيث

س26/

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

يحسب ضغط الغاز HF من القانون العام للغازات

التفاعل	$2\text{HF}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{F}_{2(\text{g})}$		
الضغوط الجزئية atm	2HF	H ₂	F ₂
الضغوط الابتدائية	2.46	0.0	0.0
التغير في الضغوط	-2x	+x	+x
الضغوط عند الاتزان	2.46-2x	x	x

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.2 \times 0.082 \times 300}{2} = 2.46 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{F}_2}}{P_{\text{HF}}^2} \Rightarrow 1.21 = \frac{(x)(x)}{(2.46 - 2x)^2} \quad \text{بالجذر التربيعي للطرفين}$$

$$1.1 = \frac{x}{2.46 - 2x} \Rightarrow 2.706 - 2.2x = x \Rightarrow 2.706 = 3.2x \Rightarrow x = 0.85$$

$$P_{\text{HF}} = 2.46 - 2x = 2.46 - 2 \times 0.85 = 0.76 \text{ atm}$$

المعادن مدرس الكيمياء: حبيب البندر

س21/ نرض الضغوط الابتدائية للمواد المتفاعلة كما يأتي : $P_{Cl_2} = y$ اذن $P_{PCl_3} = 2y$

التفاعل	$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$		
الضغوط الجزئية atm	PCl_3	Cl_2	PCl_5
الضغوط الابتدائية	$2y$	y	0.0
التغير في الضغوط	$-x$	$-x$	$+x$
الضغوط عند الاتزان	$2y-x$	$y-x=1$	x

$P_{Cl_2} = y - x = 1$ (من ضغط Cl_2 عند الاتزان)
اذن $y = x + 1 \dots\dots\dots (1)$

$K_p = \frac{P_{PCl_5}}{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{x}{(2y-x)}$

$6x = 2y - x \dots\dots\dots (2)$ تعوض معادلة 1 في 2

$6x = 2(x + 1) - x \Rightarrow 6x = 2x + 2 - x \Rightarrow 5x = 2 \Rightarrow x = \frac{2}{5} = 0.4$

تعوض في معادلة (1) لحساب الضغط الابتدائي لغاز الكلور

$P_{Cl_2} = y = x + 1 = 0.4 + 1 = 1.4 \text{ atm}$

$\therefore P_{PCl_3} = 2y = 2 \times 1.4 = 2.8 \text{ atm}$

س1/فقرة(9) في التفاعل المتزن $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ وبدرجة حرارة معينة اذا كانت قيمة K_p للتفاعل = 3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3atm فإن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي 3.....3.....

$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \Rightarrow 3 = \frac{9}{P_{N_2O_4}} \Rightarrow P_{N_2O_4} = \frac{9}{3} = 3$

س24/ بما ان الحجم لتر واحد اذن تركيز كل مادة = عدد مولاتها عند الاتزان:-

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

$3 = (y-x) + (y-x) + x + x$
 $3 = 2y$

$y = \frac{3}{2} = 1.5 \text{ mol/L}$

التفاعل	$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$			
M التركيز	$[CO_2]$	$[H_2]$	$[CO]$	$[H_2O]$
التركيز الابتدائية	y	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
التركيز عند الاتزان	$y-x$	$y-x$	x	x

اذن $[CO_2]_{eq} = [H_2]_{eq} = y - x = 1.5 - x$

$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} \Rightarrow 4 = \frac{(x)^2}{(1.5-x)^2}$ بالجذر التربيعي للطرفين

$2 = \frac{x}{1.5-x} \Rightarrow 3 - 2x = x \Rightarrow 3 = 3x \Rightarrow x = 1$

اذن $[CO]_{eq} = [H_2O]_{eq} = x = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$[CO_2]_{eq} = [H_2]_{eq} = 1.5 - x = 1.5 - 1 = 0.5 \text{ mol/L}$

العلاقة بين K_p و K_c

$$K_p = K_c (RT)^{+\Delta n_g} \quad \text{أو} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g}$$

حيث:- $\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)}$, $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$, $R = 0.082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.k}}$

وتتوقف العلاقة بين K_p و K_c على قيمة Δn_g وكالاتي :

(1) Δn_g تساوي صفراً $(n_p \text{ تساوي } n_R)$ فإن قيمة $K_c = K_p$.

(2) Δn_g تساوي قيمة موجبة $(n_p \text{ أكبر من } n_R)$ فإن K_p أكبر من K_c

(3) Δn_g تساوي قيمة سالبة $(n_p \text{ أقل من } n_R)$ فإن K_p أصغر من K_c

تمرين 7-2

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 500 + 273 = 773 \text{ k}$$

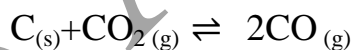
$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 4 = -2$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 1.5 \times 10^{-5} (0.082 \times 773)^{-(-2)} = 1.5 \times 10^{-5} (63.4)^2$$

$$= 1.5 \times 10^{-5} (4019.56) = 0.06$$

ملاحظة/ للتفاعلات غير المتجانسة تهمل عدد مولات (المعاملات العددية) المواد الصلبة والسائلة النقية من حسابات Δn_g واعتبارها صفراً

تمرين 8-2



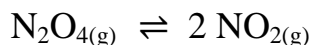
$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 1000 + 273 = 1273 \text{ k}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c (RT)^{+\Delta n_g} = 1.6 \times 0.082 \times 1273 = 1.6 \times 104.4 = 167$$

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \Rightarrow 167 = \frac{P_{CO}^2}{0.6} \Rightarrow P_{CO}^2 = 167 \times 0.6 = 100.2 \Rightarrow P_{CO} = \sqrt{100} = 10 \text{ atm}$$

س12/



$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(1.56)^2}{0.377} = 6.46$$

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 6.46 (0.082 \times 373)^{-1} = \frac{6.46}{30.6} = 0.21$$

$$P_T = P_{\text{NOCl}} + P_{\text{NO}} + P_{\text{Cl}_2} \quad \text{عند الاتزان}$$

$$1 = 0.64 + 2x + x$$

$$3x = 1 - 0.64 = 0.36$$

$$x = \frac{0.36}{3} = 0.12 \text{ atm}$$

وهو الضغط الجزئي لغاز الكلور

التفاعل	$2\text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$		
الضغط الجزئية atm	2NOCl	2NO	Cl ₂
الضغط الابتدائية	y	0.0	0.0
التغير في الضغط	-2x	+2x	+x
الضغط عند الاتزان	0.64	2x	x

$$\therefore P_{\text{NO}} = 2x = 2 \times 0.12 = 0.24 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{NOCl}}^2} = \frac{(0.24)^2 (0.12)}{(0.64)^2} = 0.017 \quad (2)$$

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 240 + 273 = 513 \text{ k}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 3 - 2 = 1$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 0.017 (0.082 \times 513)^{-1} = \frac{0.017}{42.066} = 4 \times 10^{-4}$$



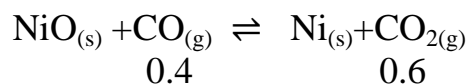
س19

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = a - 3$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow 147.6 = 6 (0.082 \times 300)^{-(a-3)} \Rightarrow \frac{147.6}{6} = 24.6^{(3-a)}$$

$$24.6 = 24.6^{(3-a)} \Rightarrow 1 = 3-a \Rightarrow a = 3 - 1 = 2$$



س20
الضغط عند الاتزان

$$P_{\text{CO}} = \frac{304}{760} = 0.4 \text{ atm}$$

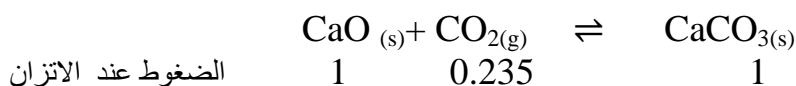
$$P_T = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} \quad \text{عند الاتزان}$$

$$1 = 0.4 + P_{\text{CO}_2} \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = 1 - 0.4 = 0.6 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{0.6}{0.4} = 1.5$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 1 - 1 = 0$$

$$K_p = K_c (RT)^{+\Delta n_g} \Rightarrow 1.5 = K_c (RT)^0 \Rightarrow K_c = 1.5$$



$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{0.235} = 4.26$$

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 0 - 1 = -1$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 4.26(0.082 \times 1073)^{-(-1)} = 4.26 \times 87.986 = 374.8$$

س27/ (د-2014)

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_i = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{1}{1} = 1 \text{ mol/L}$$

يحسب التغير في تركيز N_2O_4 من النسبة المئوية للتفكك:

$$\Delta[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{\%}{100} \times [\text{N}_2\text{O}_4]_i \Rightarrow x = \frac{20}{100} \times 1 = 0.2$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 1 - x = 1 - 0.2 = 0.8 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = 2x = 2(0.2) = 0.4 \text{ mol/L}$$

التفاعل	$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$	
التركيز M/	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$2 [\text{NO}_2]$
التركيز الابتدائية	1	0.0
التغير في التركيز	$-x$	$+2x$
التركيز عند الاتزان	$1 - x$	$2x$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.4)^2}{0.8} = 0.2$$

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = 0.2 \times 0.082 \times 300 = 4.92$$

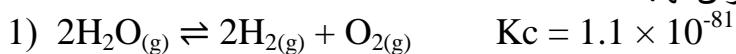
أهمية ثابت الاتزان

(A) تحديد اتجاه التفاعل

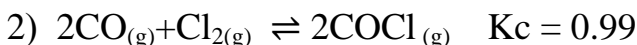
- 1 - إذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً دل ذلك على أن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً، ويعني ذلك أن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الامامي. ($K_c \gg 1$)
- 2 - إذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً دل ذلك على أن تراكيز المواد الناتجة يكون صغيراً جداً عند حالة الاتزان، ما يعني أن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً. هو الاتجاه الخلفي ($K_c \ll 1$)
- 3 - إذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي الواحد الصحيح أو أي قيمة مقاربة له فان هذا يعني ان تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل تكاد تكون متساوية ($K_c = 1$)

تمرين 9-2

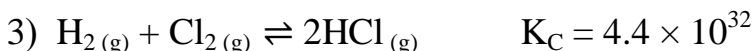
من من قيم ثوابت الاتزان Kc التفاعلات التالية تنبأ بحالة الاتزان لها.



في هذا التفاعل قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً، أي: عند حالة الاتزان فان كمية المواد الناتجة (غازي H₂ و O₂) ضئيلة جداً لدرجة انه يمكن اعتبار ان مثل هذا التفاعل يكاد لا يحدث من الناحية العملية



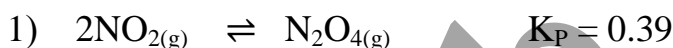
في هذا التفاعل قيمة ثابت الاتزان مقاربة للواحد الصحيح لذا فعند حالة الاتزان تكون كمية المواد المتفاعلة (غازي CO و Cl₂) وكمية المواد الناتجة COCl متقاربة في تراكيزها.



في هذا التفاعل قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً اي عند حالة الاتزان فان كمية المادة الناتجة (HCl) قد وصلت الى درجة قريبة من الاكتمال، وان تراكيز المواد المتفاعلة (غازي H₂ و Cl₂) التي بقيت بدون تفاعل كمية ضئيلة جدا فمن الناحية العملية نستطيع القول إن هذا التفاعل يكاد يكون تاماً

(B) العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة

القاعدة الاولى:- اذا عكس اتجاه تفاعل ما فإن ثابت الاتزان الجديد يساوي مقلوب ثابت الاتزان الاول



تمرين 10-2

$T(K) = t(^{\circ}c) + 273 = 227 + 273 = 500K$

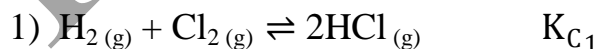
$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 1 - 2 = -1$

$K_{C1} = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 0.39(0.082 \times 500)^{-(-1)} = 0.39 \times 41 = 16$

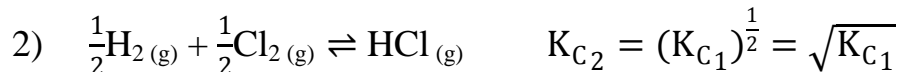


$K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} = \frac{1}{16} = 0.0625$

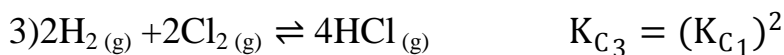
القاعدة الثانية :- اذا ضربت معادلة تفاعل ما في معامل معين (رقم مثلاً) فان ثابت الاتزان الجديد يساوي قيمة ثابت الاتزان الاول مرفوع الى أس يساوي ذلك المعامل

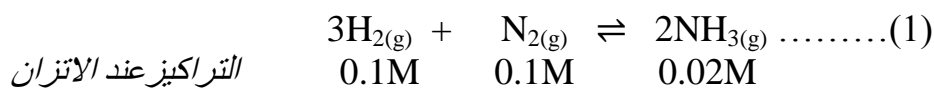


(1) عند ضرب معادلة (1) في $\frac{1}{2}$ تصبح



(2) عند ضرب معادلة (1) في 2 تصبح





$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]} = \frac{(0.02)^2}{(0.1)^3(0.1)} = 4$$

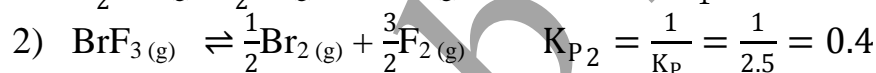
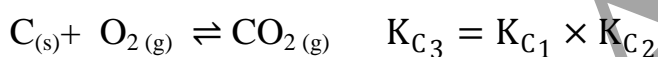
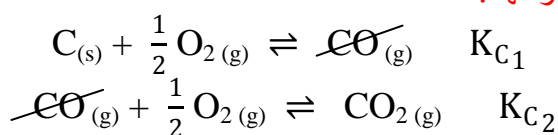
لتحقيق المعادلة المطلوبة يجب عكس معادلة 1 أولاً (القاعدة الاولى) ثم ضربها في نصف (القاعدة الثانية)



او يمكن ايجاد ثابت الاتزان الجديد مباشرة بقلب وجذر ثابت الاتزان الاول

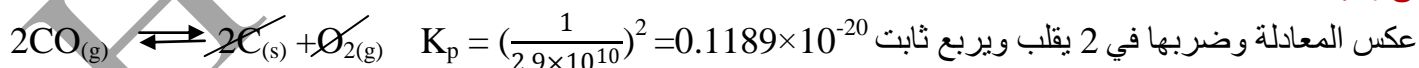
$$K_{C_3} = \sqrt{\frac{1}{K_{C_1}}} = \sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2} = 0.5$$

القاعدة الثالثة:- اذا كان التفاعل ناتجاً من مجموع عدد من التفاعلات فان ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات التي ينتج عن مجموعها .

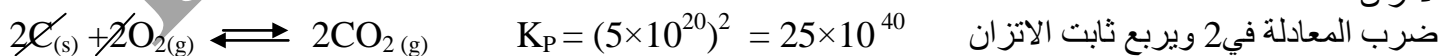


$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = 1$$

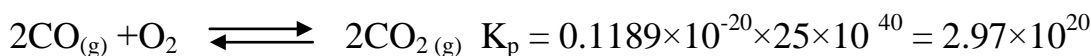
$$K_{C_3} = K_{P_3} (RT)^{-\Delta n_g} = 60(0.082 \times 2000)^{-1} = 60(164)^{-1} = \frac{60}{164} = 0.366$$



الاتزان



ضرب المعادلة في 2 ويربع ثابت الاتزان



$$T = 1000\text{K}$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 3 = -1$$

$$K_c = K_P (RT)^{-\Delta n_g} = 2.97 \times 10^{20} (0.082 \times 1000)^{-(-1)} = 243 \times 10^{10} = 2.4 \times 10^{21}$$

$$[HBr]_i = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{1}{1} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

تمرين 2 - 12 (د 2013/2)

الاناء الاول

$$\therefore [Br_2]_{eq} = x = 0.2 \text{ mol/L}$$

$$\therefore [HBr]_{eq} = 1 - 2x = 1 - 2(0.2) = 1 - 0.4 = 0.6 \text{ mol/l}$$

$$K_{C1} = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} = \frac{(0.2)^2}{(0.6)^2} = \frac{0.04}{0.36} = \frac{1}{9}$$

التفاعل	$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$		
التركيز M	$[2HBr]$	$[H_2]$	$[Br_2]$
التركيز الابتدائية	1	0	0
التغير في التركيز	$-2x$	$+x$	$+x$
التركيز عند الاتزان	$1 - 2x$	$x = 0.2$	$x = 0.2$

الاناء الثاني

$$K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} = \frac{1}{\frac{1}{9}} = 9$$

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

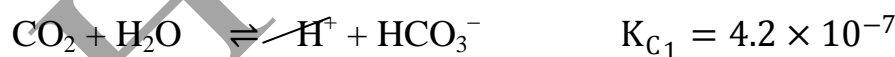
$$3 = \frac{2x}{2-x} \Rightarrow 6 - 3x = 2x \Rightarrow 6 = 5x$$

$$\Rightarrow x = \frac{6}{5} = 1.2 \text{ mol/L}$$

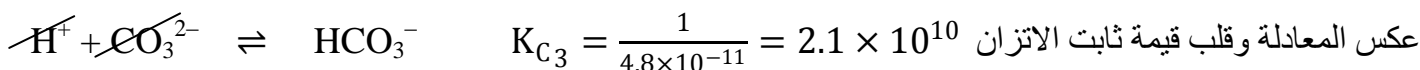
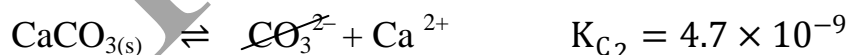
$$\therefore [HBr]_{eq} = 2x = 2(1.2) = 2.4 \text{ mol/L}$$

التفاعل	$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$		
التركيز M	$[H_2]$	$[Br_2]$	$[2HBr]$
التركيز الابتدائية	2	2	0
التغير في التركيز	$-x$	$-x$	$+2x$
التركيز عند الاتزان	$2 - x$	$2 - x$	$2x$

س14/



س15/



حاصل التفاعل

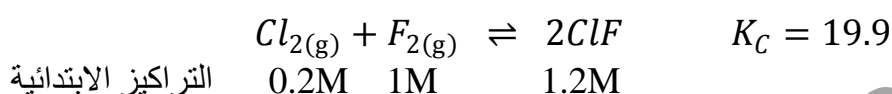
حاصل التفاعل:- وهي قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان .
ويعبر عن بنفس علاقة ثابت الاتزان ويستخدم تراكيز المواد ليست بالضرورة القيم عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان ويرمز له بالرمز Q

ملاحظة 1/

إذا علمت تراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة في بداية التفاعل تحسب قيمة Q ، لمعرفة اتجاه سير التفاعل حسب الاتي:-

- (1) إذا كانت $Q = K_c$ فان التفاعل في حالة اتزان
- (2) إذا كانت $Q > K_c$ فان التفاعل ليس في حالة اتزان لذا ينزاح باتجاه المتفاعلات (أي التفاعل الخلفي)
- (3) إذا كانت $Q < K_c$ فان التفاعل ليس في حالة اتزان لذا ينزاح باتجاه النواتج (أي التفاعل الامامي)

س17/



$$Q = \frac{[ClF]^2}{[Cl_2][F_2]} = \frac{(1.2)^2}{(0.2)(1)} = 7.2$$

بما ان حاصل التفاعل اقل من ثابت الاتزان اذن ينزاح التفاعل نحو النواتج لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة.

تمرين 2 - 14 ($K_c = 9$)



$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(2)^2}{(2)^3(2)} = 0.25 \quad \therefore Q \neq K_c \text{ التفاعل غير متزن}$$

$$M = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{2}{V} \text{ mol/L}$$

2 - نفرض حجم الاتزان V لذلك التراكيز عند الاتزان تساوي

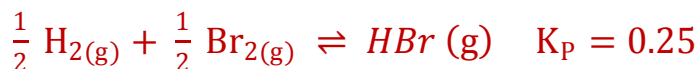
$$9 = \frac{\left[\frac{2}{V}\right]^2}{\left[\frac{2}{V}\right]^3 \left[\frac{2}{V}\right]} \Rightarrow 3 = \frac{\left(\frac{2}{V}\right)}{\left(\frac{2}{V}\right)^2}$$

$$3 = \frac{2}{V} \times \frac{V^2}{4} = \frac{V}{2} \Rightarrow V = 2 \times 3 = 6 \text{ L}$$

$$M = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{1.4}{2} = 0.7 \text{ mol/L}$$

$$Q = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} = \frac{(0.7)^2}{(0.7)^2} = 1$$

التفاعل	$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$		
التركيز M	$[H_2]$	$[Br_2]$	$[2HBr]$
التركيز الابتدائية	0.7	0.7	0.7
التغير في التركيز	+x	+x	-2x
التركيز عند الاتزان	0.7+x	0.7+x	0.7-2x



من ثابت تكون مول واحد من HBr

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 1 - 1 = 0$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow 0.25 = K_c (RT)^0 \Rightarrow K_c = 0.25$$

$$K_{C1} = (K_{C2})^2 = (0.25)^2 = 0.0625 \Rightarrow \because Q > K_c \text{ لذلك ينزاح الاتزان باتجاه المتفاعلات}$$

$$K_{C1} = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow 0.0625 = \frac{(0.7 - 2x)^2}{(0.7 + x)^2} \text{ بالجذر التربيعي} \Rightarrow 0.25 = \frac{(0.7 - 2x)}{(0.7 + x)}$$

$$0.175 + 0.25x = 0.7 - 2x \Rightarrow 2.25x = 0.525 \Rightarrow x = \frac{0.525}{2.25} = 0.233$$

$$[HBr]_{eq} = 0.7 - 2x = 0.7 - 2(0.233) = 0.234 \text{ mol/l}$$

$$n_{HBr} = M \times v = 0.234 \times 2 = 0.468 \text{ mol}$$

$$[H_2]_{eq} = [Br_2]_{eq} = 0.7 + x = 0.7 + 0.233 = 0.933 \text{ mol/l}$$

$$n_{H_2} = n_{Br_2} = M \times v = 0.933 \times 2 = 1.866 \text{ mol}$$

$$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(1)^2}{(1)^2} = 1$$

س30 / يستخرج حاصل في بداية التفاعل

$\because Q < K_c$ لذلك ينزاح الاتزان باتجاه النواتج وتحصل التغيرات التالية كما في الجدول

التفاعل	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_2_{(g)}$			
التركيز M	$[CO]$	$[H_2O]$	$[CO_2]$	$[H_2]$
التركيز الابتدائية	1	1	1	1
التغير في التركيز	-x	-x	+x	+x
التركيز عند الاتزان	1-x	1-x	1+x	1+x

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

$$5.29 = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} \text{ بالجذر}$$

$$2.3 = \frac{(1+x)}{(1-x)} \Rightarrow 2.3 - 2.3x = 1 + x \Rightarrow 1.3 = 3.3x \Rightarrow x = \frac{1.3}{3.3} = 0.394$$

$$[CO]_{eq} = [H_2O]_{eq} = 1 - x = 1 - 0.394 = 0.606 \text{ mol/l}$$

$$[CO_2]_{eq} = [H_2]_{eq} = 1 + x = 1 + 0.394 = 1.394 \text{ mol/l}$$

المعادن مدرس الكيمياء: حبيب البندر

ملاحظة/2 اذا اعطيت التراكيز الابتدائية لمواد التفاعل قيم مجهولة ومعلوم تركيز احدها فيقارن مع تركيزه عند الاتزان كما ياتي :-

- 1) اذا حصلت زيادة في تراكيز المواد الناتجة انزاح التفاعل الامامي (نحو النواتج) واذا حصل نقصان انزاح التفاعل الخلفي
- 2) اذا حصلت زيادة في تركيز المواد المتفاعلة انزاح التفاعل الخلفي (نحو المتفاعلات) واذا حصل نقصان انزاح التفاعل الامامي

س16/ بما ان حجم الاناء 1 لتر لذلك تراكيز جميع المواد تساوي عدد مولاتها $[] = \frac{n(\text{mol})}{V(l)}$

	$2A + B \rightleftharpoons 3C$	
التراكيز الابتدائية	y 3 Z	
التغير في التراكيز	+2x +x -3x	
التراكيز عند الاتزان	6 ? 6	

$$K_c = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]} \Rightarrow 1.5 = \frac{(6)^3}{(6)^2 \times [B]} \Rightarrow [B]_{eq} = \frac{6}{1.5} = 4M$$

من الملاحظ ان [B] قد ازداد عند الاتزان اي ان التفاعل انزاح نحو المواد المتفاعلة لذلك يقل تركيز [C] بمقدار 3x ويزداد تركيز كل من A و B بمقدار عدد مولات كل منهما في المعادلة حسب المخطط اعلاه .

من التغير في تركيز [B] نحسب قيمة x

$$3 + x = 4 \Rightarrow x = 4 - 3 = 1$$

وحيث ان $[A]_{eq} = y + 2x$

$$6 = y + 2(1) \Rightarrow y = 6 - 2 = 4 \Rightarrow [A]_i = 4M = 4 \text{ mol}$$

وكذلك فان $[C]_{eq} = Z - 3x$

$$6 = Z - 3(1) \Rightarrow Z = 6 + 3 = 9 \Rightarrow [C]_i = 9M = 9 \text{ mol}$$

ملاحظة/3 اذا كان تفاعل الاتزان باعث للحرارة وقد ارتفعت حرارة اثناء التفاعل فان الاتزان ينزاح نحو النواتج واذا قيل انخفضت حرارة التفاعل فان الاتزان ينزاح نحو المتفاعلات والعكس صحيح اذا كان التفاعل ماص للحرارة

س22/

بما ان حرارة الاناء قد ارتفعت اذن انزاح التفاعل الباعث للحرارة وهو التفاعل الامامي لذلك يكون التغير كما في الجدول ادناه
بما ان حجم الاناء لتر واحد اذن تركيز كل مادة في التفاعل = عدد مولاتها (نفرض التراكيز الابتدائية لجميع المواد y)

التفاعل	$2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)} \Delta H = -$		
التركيز M	$[2HI]$	$[H_2]$	$[I_2]$
التراكيز الابتدائية	2y	y	y
التغير في التراكيز	-2x	+x	+x
التراكيز عند الاتزان	$2y-2x=1$	2	2

من تركيز اليود $[I_2] \Rightarrow y + x = 2$

معادلة (1) $x = 2 - y \dots \dots \dots$

معادلة (2) $2y - 2x = 1 \dots \dots \dots$ من تركيز HI

تعويض معادلة 1 في 2

$$2y - 2(2 - y) = 1 \Rightarrow 2y - 4 + 2y = 1 \Rightarrow 4y = 5 \Rightarrow y = 1.25 M$$

اذن $[H_2] = [I_2] = y = 1.25 M$, $[HI] = 2y = 2 \times 1.25 = 2.5 M$

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{2^2}{1^2} = 4$$

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر
العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG وحاصل التفاعل Q وثابت الاتزان

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT) \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \quad (R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{k}), T = \text{درجة الحرارة بالكلفن}$$

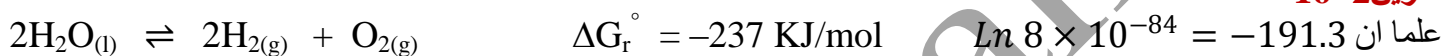
$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT) \ln Q \quad \text{فإن} \quad \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} = Q \quad \text{إذا كانت التراكيز ابتدائية}$$

$$\Delta G^\circ = - (RT) \ln K_{eq} \quad \text{فإن} \quad Q = K_{eq}, \Delta G = 0 \quad \text{عند الاتزان}$$

ملاحظة / لحساب K_{eq} تكون وحدة $\Delta G = \text{J/mol}$

النتيجة	$\Delta G =$	K_{eq}
يجري التفاعل الامامي تلقائياً		> 1
التفاعل في حالة اتزان	0	$= 1$
لايجري التفاعل الامامي تلقائياً وانما التفاعل الخلفي تلقائياً		< 1

تمرين 2-16



$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \sum n \Delta G_{f(P)}^\circ - \sum n \Delta G_{f(R)}^\circ \\ &= [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [2(0) + 0] - [2(-237)] = 474 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = 474 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \times \frac{1000}{1 \text{ KJ}} = 474000 \text{ J/mol}$$

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = - (RT) \ln K_p \Rightarrow 474000 \text{ J} = -(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{k} \times 298) \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{474000 \text{ J}}{-2477.57} = -191.3 \Rightarrow K_p = e^{-191.3} = 8 \times 10^{-84}$$

قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً يمكن اعتبار التفاعل لا يحدث من الناحية العملية.

س33 / الطاقة الحرة عندما تكون المواد المتفاعلة والنااتجة في ظروفها القياسية (ضغط 1 atm ودرجة حرارة 25°C) تسمى بالطاقة الحرة القياسية (ΔG°) وعندما تكون الظروف غير قياسية فان الطاقة الحرة تكون غير قياسية (ΔG) وتصبح الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) مساوية للطاقة الحرة غير القياسية (ΔG) عندما يكون حاصل التفاعل = 1

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT) \ln Q \quad \text{العلاقة بينهما هي}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT) \ln 1 \quad \Leftrightarrow \quad Q = 1 \quad \text{عندما تكون تراكيز الناتجة = تراكيز المتفاعلة فان}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT) \times 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ$$

$$(\ln(1 \times 10^{-14})) = -32 \quad \text{س34 /}$$

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= - (RT) \ln K_{eq} = -8.314 \times 298 \times \ln(1 \times 10^{-14}) \\ &= -8.314 \times 298 \times (-32) = 79282 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

المحاضر مدرس الكيمياء: حبيب البندر

قاعدة لو- شاتيليه

إذا أثر مؤثر خارجي، مثل تغيير التركيز أو الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان، فإن هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل إلى حالة اتزان جديدة.

أ) تأثير التغيير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان

- الإضافة** (1) عند الإضافة للنواتج ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.
(2) عند الإضافة للمتفاعلات ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.
- السحب** (1) عند السحب من النواتج ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.
(2) عند السحب من المتفاعلات ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.

ملاحظة/1 إضافة وسحب تراكيز المواد الصلبة والسائلة النقية لا تؤثر على الاتزان
ملاحظة/2 تغيير التراكيز لا يؤثر على قيمة ثابت الاتزان.

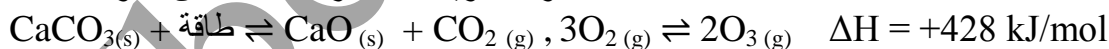
ب) تأثير الضغط أو حجم إناء التفاعل على موضع الاتزان.

- (1) زيادة الضغط (مصحوباً بنقص في الحجم) يزيح الاتزان باتجاه المواد ذات المولات أو الحجوم الأقل. للتفاعل $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ فيه $(\Delta n = 2 - 3 = -1)$ لذلك ينزاح الاتزان باتجاه تكوين SO_3 (التفاعل الامامي)
- (2) خفض الضغط (مصحوباً بزيادة في الحجم) يزيح الاتزان باتجاه المواد ذات المولات أو الحجوم الأكثر. للتفاعل $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ فيه $(\Delta n = 3 - 2 = 1)$ لذلك ينزاح الاتزان باتجاه تكوين NO (التفاعل الامامي)
- (3) لا تأثير لتغيير الضغط إذا كانت الحجوم أو المولات متساوية $(\Delta n = 0)$
- (4) زيادة الضغط بإضافة حجم معين من غاز معين في التفاعل يعامل معاملة التغيير في التراكيز لان اضافته لا تغير من حجم الإناء

- ج) تأثير درجة الحرارة: (1) رفع درجة الحرارة (التسخين) تزيح التفاعل الماص للحرارة.**
(2) خفض درجة الحرارة (التبريد) تزيح التفاعل الباعث للحرارة

ملاحظة/ يزداد ثابت الاتزان (بفعل درجة الحرارة) عند حصول التفاعل الامامي حيث تزداد تراكيز المواد الناتجة ويقل عند حصول التفاعل الخلفي حيث تقل تراكيز المواد الناتجة

1) التفاعلات الماصة للحرارة: $(\Delta H = +)$ B ملص A باعث فيها طاقة النواتج اكبر من طاقة المتفاعلات (ΔH) قيمة موجبة أو يكتب مقدار الطاقة ضمن المواد المتفاعلة



علل/ (تزداد قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الماص للحرارة عند رفع درجة الحرارة (التسخين))

- رفع درجة الحرارة (التسخين) تزيح التفاعل الماص للحرارة وهو التفاعل الامامي لذلك ينزاح الاتزان باتجاه النواتج للتقليل من تأثير الارتفاع في الحرارة لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة حسب قاعدة لو- شاتيليه حيث تزداد تراكيز المواد الناتجة وتقل تركيز المواد المتفاعلة لذلك تزداد قيمة ثابت الاتزان .

علل/ (تقل قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الماص للحرارة عند خفض درجة الحرارة (التبريد))

- خفض درجة الحرارة (التبريد) تزيح التفاعل الباعث للحرارة وهو التفاعل الخلفي لذلك ينزاح الاتزان باتجاه المتفاعلات لتعويض النقص في الحرارة لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة حسب قاعدة لو- شاتيليه حيث تقل تراكيز المواد الناتجة وتزداد تركيز المواد المتفاعلة لذلك تقل قيمة ثابت الاتزان

2) التفاعلات الباعثة للحرارة: $(\Delta H = -)$ B باعث A ماص فيها طاقة النواتج اصغر من طاقة المتفاعلات (ΔH) قيمة

المحاضر مدرس الكيمياء: حبيب البندر

سألبه وأيكتب مقدار الطاقة ضمن المواد الناتجة)



علل/ (تقل قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الباعث للحرارة عند رفع درجة الحرارة (التسخين)

- رفع درجة الحرارة (التسخين) تزيح التفاعل الماص للحرارة وهو التفاعل الخلفي لذلك ينزاح الاتزان باتجاه المتفاعلات للتقليل من تأثير الارتفاع في الحرارة لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة حسب قاعدة لو- شاتيليه حيث تقل تراكيز المواد الناتجة وتزداد تركيز المواد المتفاعلة لذلك تقل قيمة ثابت الاتزان .

علل/ (تزداد قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الباعث للحرارة عند خفض درجة الحرارة (التبريد)

- خفض درجة الحرارة (التبريد) تزيح التفاعل الباعث للحرارة وهو التفاعل الامامي لذلك ينزاح الاتزان باتجاه النواتج لتعويض النقص في الحرارة لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة حسب قاعدة لو- شاتيليه حيث تزداد تراكيز المواد الناتجة و تقل تركيز المواد المتفاعلة لذلك تزداد قيمة ثابت الاتزان .

د) العامل المساعد: يزيد من سرعة التفاعل للوصول الى حالة الاتزان ولا تأثير له على حالة الاتزان او قيمة ثابت الاتزان

تمرين 2-18 (د/2014)



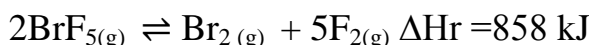
(1) $(\Delta n = 2 - 3 = -1)$ زيادة الضغط يزيح الاتزان باتجاه النواتج حيث المولات الاقل ولا تأثير على قيمة ثابت الاتزان.

(2) اضافة مزيد من O_2 يزيح الاتزان باتجاه النواتج للتقليل من اثر الزيادة في $[\text{O}_2]$ حسب قاعدة لو- شاتيليه لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة . ولا تأثير على قيمة ثابت الاتزان .

(3) خفض درجة حرارة التفاعل الماص للحرارة يزيح التفاعل الباعث للحرارة وهو التفاعل الخلفي حسب قاعدة لو- شاتيليه حيث تقل تراكيز المواد الناتجة وتزداد تركيز المواد المتفاعلة لذلك تقل قيمة ثابت الاتزان .

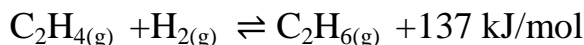
(4) اضافة العامل المساعد لا تؤثر على حالة الاتزان ولا قيمة ثابت الاتزان .

تمرين 2-17



بما ان التفاعل ماص للحرارة والتغير الذي حصل هو رفع درجة الحرارة (تسخين) من 1000K الى 1500 K حيث يزاح التفاعل الماص للحرارة (حسب قاعدة لو- شاتيليه) وهو التفاعل الامامي حيث تزداد تراكيز المواد الناتجة وتقل تركيز المواد المتفاعلة لذلك تزداد قيمة ثابت الاتزان وتصبح أكبر من 7.4×10^{-16}

تمرين 2-19



للحصول على أكبر كمية من الايثان نتبع الاجرات التالية.

- (1) الاضافة المستمرة للمتفاعلات (H_2 و C_2H_4) حيث يزاح التفاعل الامامي حسب قاعدة لو- شاتيليه
- (2) سحب كمية من غاز C_2H_6 باستمرار من خليط الاتزان لازاحة التفاعل الامامي حسب قاعدة لو- شاتيليه
- (3) بما أن التفاعل باعث للحرارة لذلك يجب تبريد التفاعل باستمرار لازاحة التفاعل الباعث وهو التفاعل الامامي .
- (4) بما ان $(\Delta n = 1 - 2 = -1)$ بزيادة الضغط يزيح الاتزان باتجاه النواتج حيث المولات الاقل



س/23

للحصول على أكبر كمية من الامونيا نتبع الاجرات التالية.

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

- 1) الاضافة المستمرة للمتفاعلات (N_2 و H_2) حيث يزاح التفاعل الامامي حسب قاعدة لو- شاتيليه
- 2) سحب كمية من غاز NH_3 باستمرار من خليط الاتزان لازاحة التفاعل الامامي حسب قاعدة لو- شاتيليه
- 3) بما أن التفاعل باعث للحرارة لذلك يجب تبريد التفاعل باستمرار لازاحة التفاعل الباعث وهو التفاعل الامامي .
- 4) بما ان ($\Delta n = -2$) بزيادة الضغط يزيح الاتزان باتجاه النواتج حيث المولات الاقل

س1/ املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها:

- 1- في التفاعل المتزن $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 92kJ$ فان خفض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تراكيز المواد **النتيجة** (لان خفض درجة حرارة التفاعل الباعث للحرارة يزيح التفاعل نحو النواتج لذلك تزداد تراكيز المواد الناتجة)
- 2- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان لنظام متزن عند $500^\circ C$ تساوي (2×10^{-15}) وقيمة عند $200^\circ C$ تساوي (4×10^{-12}) فان ذلك يدل على ان التفاعل **باعث للحرارة** (من الملاحظ انه عند التبريد ازدادت قيمة K_c اي حصول التفاعل التفاعل الامامي والتبريد يزيح التفاعل باتجاه التفاعل الباعث للحرارة)
- 3- في التفاعل المتزن الاتي $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + 127kJ$ عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فان حرارة التفاعل **ترتفع** (لان اضافة الهيدروجين وهو مادة متفاعلة يزيح التفاعل نحو النواتج وهو الباعث للحرارة لذلك يتوقع الحرارة)
- 4- في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند **رفع** درجة الحرارة. (لان رفع درجة الحرارة باتجاه الماص للحرارة وهو التفاعل الخلفي اي باتجاه المتفاعلات)
- 5- في التفاعل المتزن $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$ فان **خفض** الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2 . (لان خفض الضغط يزيح التفاعل باتجاه المولات الاكثري المعادلة اي باتجاه CO حيث تهمل مولات الصلب)
- 6- في التفاعل المتزن $N_2(g) + O_2(g) + 180kJ \rightleftharpoons 2NO(g)$ فان رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على **زيادة** قيمة K_c . للتفاعل (لان رفع درجة حرارة التفاعل الماص للحرارة يزيح التفاعل الماص باتجاه النواتج لذلك تزداد تراكيز المواد الناتجة وبالتالي تزداد قيمة K_c)
- 7- التغير ب **الضغط** لا يؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الاتي: $N_2(g) + O_2(g) + 180 kJ \rightleftharpoons 2NO(g)$ (لان عدد مولات المواد المتفاعلة والناتجة متساوي)
- 8- للتفاعل المتزن: طاقة $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$ يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند **خفض** الحرارة للتفاعل (لان خفض درجة حرارة التفاعل الباعث للحرارة يزيح التفاعل نحو النواتج لذلك تزداد تراكيز المواد الناتجة)
- 9- ص9
- 10- في التفاعل المتزن الاتي $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + 6H_2O(l)$ بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل تساوي (1×10^{28}) فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين **المواد الناتجة** (لان قيمة ثابت الاتزان كبيرة جدا)
- 11- عندما تكون K_p أصغر من K_c فإن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة **اكبر** من مجموع عدد مولات المواد الناتجة (بما ان K_p اصغر من K_c فان Δn_g سالبة اذن مولات المتفاعلة اكبر من مولات الناتجة)
- 12- اذا كان حاصل التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان K_c للتفاعل فأن التفاعل يتجه نحو المواد **النتيجة**
- 13- عند رفع الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتكونة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه **المواد المتفاعلة**
- 14- العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة **طردية**

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

15- عند تقليل الضغط في خليط متزن ($\Delta n_g = -1$) فالتفاعل ينزاح نحو المواد المتفاعلة وثابت الاتزان و K_c لا يتأثر

16- تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c=4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فإن ثابت الاتزان لا يتغير (ثابت) (لانه ثابت بثبوت درجة الحرارة ولا يتأثر بتغير كمية المادة).

17- عندما $\Delta n_g =$ صفر لا يكون للضغط المسلط على التفاعل الغازي تأثير في حالة الاتزان. (لان عدد مولات المواد الناتجة يساوي عدد مولات المواد المتفاعلة)

18- يترجح التفاعل الخلفي لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل. (لان خفض درجة حرارة التفاعل الماص يزيح التفاعل باتجاه الباعث للحرارة وهو التفاعل الخلفي)

19- في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند رفع درجة الحرارة. (لان رفع درجة حرارة التفاعل الماص للحرارة يزيح التفاعل الماص باتجاه النواتج وتزداد تراكيز الناتجة)

20- في تفاعل متزن وجد ان $K_C = \frac{K_p}{RT}$ ما يدل على ان مجموع مولات المواد الغازية الناتجة في هذا التفاعل اكبر من مجموع مولات المواد الغازية المتفاعلة. (لان Δn_g قيمة موجبة)

س2/ أختَر الجواب الصحيح:

1- (أ) باتجاه المواد المتفاعلة (لان حاصل التفاعل اكبر من ثابت الاتزان

$$Q = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} = \frac{(0.4)^2}{(0.02)^2 (0.1)} = 4000$$

2- (ب)

3- (ب)

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 2 = 0$$

$$K_p = K_c = 10^6 \Rightarrow K_p = \frac{P_{IF}^2}{P_{I_2} \cdot P_{F_2}} \Rightarrow 10^6 = \frac{(0.2)^2}{P_{I_2} \times 4 \times 10^{-3}} \Rightarrow P_{I_2} = 0.00001$$

$$K_{c_2} = \left(\frac{1}{K_{c_1}}\right)^2 = \left(\frac{1}{640.3}\right)^2 = (0.00156)^2 = 2.4 \times 10^{-6}$$

4- (د) كل الاجابات السابقة خاطئة

5- (ب)

6- (ج) لان القاعدة المضافة تستهلك الحامض $[H^+]$ وبالتالي يحصل نقص في تركيز الحامض لذلك ينزاح التفاعل الخلفي حسب قاعدة لو شاتيليه وبالتالي ينقص تركيز $Cr_2O_4^{2-}$

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 25 + 273 = 298K, \Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 4 = -2$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 5.5 \times 10^{-5} (0.082 \times 298)^{-(-2)} = 5.5 \times 10^{-5} \times 597 = 0.03$$

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 4000 + 273 = 4273K$$

8- (i)

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow 2558.4 = K_c(0.082 \times 4273) \Rightarrow K_c = \frac{2558.4}{350.4} = 7.3$$

$$K_c = \frac{K_f}{K_b} \Rightarrow 7.3 = \frac{1.56}{K_b} \Rightarrow K_b = 0.2$$

9- (د) كل الاجابات السابقة خاطئة

الفقرة (أ) و(ب) فيهما حاصل التفاعل اكبر من ثابت الاتزان لذلك لاينزاح التفاعل باتجاه النواتج ، اما الفقرة(ج) فيها حاصل التفاعل يساوي ثابت الاتزان لذلك يبقى التفاعل في حالة اتزان.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.4)^2}{(0.2)(0.1)} = 8 \quad (\text{ب})$$

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.1)^2}{(0.05)^2} = 4 \quad (\text{أ})$$

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.001)^2}{(0.0025)(0.0002)} = 2 \quad (\text{ج})$$

س3/ علل ما يأتي:

1- زيادة الحجم يرافقه نقصان في الضغط وخفض الضغط يزيح التفاعل باتجاه المواد ذات المولات الاكثر اي التفاعل الخلفي لذلك يقل المنتج.

2- لان Δn_g تساوي صفر

3- لان تراكيز المواد المتفاعلة تستهلك كلياً في نهاية التفاعل ويصبح تركيزها صفراً ويزداد تراكيز المواد الناتجة.

4- بما ان حاصل التفاعل اكبر من ثابت الاتزان فان محصلة التفاعل باتجاه الخلفي وهو التفاعل الباعث للحرارة لذلك ترتفع درجة حرارة التفاعل.

أو علل وزاري(د/2014) تنخفض درجة حرارة تفاعل باعث للحرارة عندما $K_c=0.3, Q=1$

ج) بما ان $Q > K_c$ فان محصلة التفاعل باتجاه النواتج وهو التفاعل الماص للحرارة لذلك تنخفض درجة حرارة التفاعل.

5- اذا انخفضت قيمة K_c يعني حصول التفاعل الخلفي وبما ان رفع درجة الحرارة تزيح الاتزان باتجاه التفاعل الماص وهو الخلفي اذن التفاعل الامامي باعث للحرارة.

6- عند رفع درجة حرارة التفاعل الماص سوف ينزاح التفاعل نحو النواتج لذلك تزداد تراكيز المواد الناتجة وتقل تراكيز المواد المتفاعلة اي تزداد قيمة K_c .

7- بما ان Δn_g قيمة موجبة اذن مجموع مولات النواتج اكبر من مجموع مولات المتفاعلات وزيادة الضغط تزيح الاتزان نحو المولات الاقل وهي المتفاعلات.

8- تتوقف بعض التفاعلات بسبب استهلاك تركيز احد المواد المتفاعلة او جميعها وليس للمواد الناتجة القدرة للتفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات وهي التفاعلات التامة. اما التفاعلات التي يستهلك فيها جزء من المواد المتفاعلة حيث تقل سرعتها وتبدأ المواد الناتجة بالتفاعل مع بعضها وتكوين المتفاعلات حيث تزداد سرعة التفاعل الخلفي لحين الوصول الى حالة الاتزان ، هي تفاعلات غير تامة كأنها متوقفة ولكنها في حالة حركة ديناميكية مستمرة .

9- التفاعل هو تفاعل ماص للحرارة وازضافة SO_2 يزيد من تركيز المواد الناتجة لذلك ينزاح الاتزان باتجاه المتفاعلات للتخلص من الزيادة في التركيز المضاف اي حصول التفاعل الباعث للحرارة لذلك ترتفع حرارة التفاعل.

س 4/ تعاريف بالكتاب

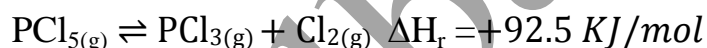
- $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H_r = -$
- 1) ينزاح التفاعل باتجاه النواتج لان حجمها أو مولاتها اقل من المتفاعلات
 - 2) عند زيادة درجة الحرارة ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات وهو التفاعل الماص للحرارة لازالة تأثير الزيادة في درجة الحرارة لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة وبثابت اتزان جديد
 - 3) سحب $[\text{N}_2\text{O}_4]$ تؤدي الى ازاحة الاتزان باتجاه النواتج (الامامي) لتعويض النقص الحاصل في تركيز $[\text{N}_2\text{O}_4]$ لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة

س/اوزاري (2014/2)

ما تأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان للتفاعل الغازي المتزن الاتي $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \Delta H_r = +$ اولا: تسخين خليط الاتزان في اناء مغلق. ثانيا: زيادة الضغط على الخليط المتزن بدرجة حرارة ثابتة.
الجواب /

- 1 - عند زيادة درجة الحرارة ينزاح التفاعل الماص للحرارة وهو التفاعل الامامي لازالة تأثير الزيادة في درجة الحرارة لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة حيث تزداد تراكيز النواتج وتقل تراكيز المتفاعلات لذلك يزداد ثابت الاتزان
- 2 - ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات لان حجمها أو مولاتها اقل من النواتج ولا تتغير قيمة ثابت الاتزان

س/6



- 1 - خفض درجة الحرارة للتفاعل الماص يزيح التفاعل باتجاه المتفاعلات (الخلفي الباعث للحرارة) حيث تقل تراكيز المواد الناتجة وتزداد تراكيز المواد المتفاعلة لذلك يقل ثابت الاتزان.
- 2 - اضافة زيادة من $[\text{Cl}_2]$ تؤدي الى ازاحة الاتزان باتجاه المتفاعلات (الخلفي) ولا يتاثر ثابت الاتزان.
- 3 - سحب $[\text{PCl}_3]$ تؤدي الى ازاحة الاتزان باتجاه النواتج (الامامي) ولا يتاثر ثابت الاتزان.
- 4 - زيادة الضغط على خليط الاتزان ينزاح التفاعل باتجاه المولات الاقل اي باتجاه المتفاعلات ولا يتاثر ثابت الاتزان.
- 5 - اضافة العامل المساعد لا تؤثر على حالة الاتزان وثابت الاتزان ولكن تزيد من سرعة الوصول الى حالة الاتزان

س/7 التفاعل باعث للحرارة $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

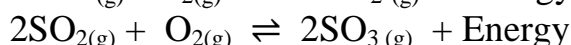
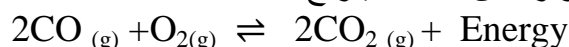
- 1 - عند زيادة درجة الحرارة ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات (الماص للحرارة) يقل $[\text{SO}_3]$ ويزداد $[\text{SO}_2]$, $[\text{O}_2]$
- 2 - خفض الضغط ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات الاكثر مولات حيث يقل $[\text{SO}_3]$ ويزداد $[\text{SO}_2]$, $[\text{O}_2]$ لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة .
- 3 - زيادة تركيز SO_2 ينزاح التفاعل باتجاه النواتج لتقليل تأثير الزيادة في تركيز SO_2 حيث يقل $[\text{O}_2]$, $[\text{SO}_2]$ ويزداد $[\text{SO}_3]$ لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة .
- 4 - اضافة العامل المساعد لا تؤثر على حالة الاتزان ولا على قيمة ثابت الاتزان وانما تزيد من سرعة التفاعل للوصول الى حالة الاتزان .

س/8 (لا) عند رفع درجة الحرارة يحصل التفاعل الماص للحرارة اينما كان اتجاهه

التفاعلات التي تؤدي الى زيادة في الناتج هي التفاعلات الماصة للحرارة مثل /



اما التفاعلات الباعثة للحرارة لا تؤدي الى زيادة الناتج عند رفع درجة الحرارة لان التفاعل ينزاح باتجاه المتفاعلات مثل /



س/9

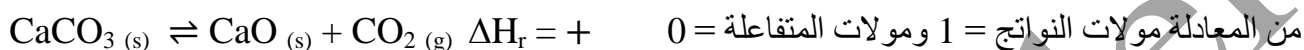
المعادلة محروس الضمياء: حبيب البندر



(1) بما ان $(\Delta n_g = 2 - 3 = -1)$ قيمة سالبة اي ان مولات المتفاعلات اكبر من مولات الناتجة لذلك عند خفض الضغط ينزاح الاتزان باتجاه المتفاعلات ولا تأثير على قيمة ثابت الاتزان.

(2) بما ان التفاعل باعث للحرارة فان خفض درجة الحرارة تزيح التفاعل الباعث للحرارة وهو التفاعل الامامي (لتعويض النقص في حرارة التفاعل) لذلك تزداد تراكيز النواتج وتقل تراكيز المتفاعلات وحسب علاقة ثابت الاتزان تزداد قيمة ثابت الاتزان

س10/



1 - تقليل الحجم يعني زيادة الضغط يزيح التفاعل باتجاه المتفاعلات

2 - لايتأثر الاتزان لان المادة الصلبة المضافة تركيزها ثابت

3 - لايتأثر الاتزان لان المادة الصلبة المسحوبة تركيزها ثابت

4 - يزيح التفاعل باتجاه المتفاعلات لان المضاف مادة غازية وللتخلص من الزيادة في التركيز المضاف ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة.

5 - رفع درجة حرارة التفاعل الماص للحرارة تزيح التفاعل الماص باتجاه النواتج.

$$1) \quad K_c = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{A}]} = \frac{(0.843)^2}{0.0125} = 56.85$$

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 200 + 273 = 473K$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = +1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = 56.85 (0.082 \times 473)^1 = 2205$$

$$2) \quad K_c = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{A}]} = \frac{(0.764)^2}{0.0171} = 3.4$$

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 300 + 273 = 573K$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = +1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = 3.4 (0.082 \times 573)^1 = 160$$

$$3) \quad K_c = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{A}]} = \frac{(0.724)^2}{0.250} = 2.097$$

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 400 + 273 = 673K$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g(P)} - \sum n_{g(R)} = 2 - 1 = +1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = 2.097 (0.082 \times 673)^1 = 115.4$$

يلاحظ خلال ارتفاع درجة الحرارة ان تركيز المادة A قد ازداد وانخفض تركيز المادة B اي ان التفاعل ينزاح نحو اليسار اي باتجاه المواد المتفاعلة وهو التفاعل الماص للحرارة لذلك التفاعل الامامي باعث للحرارة

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 490 + 273 = 763K \quad \Rightarrow \quad K_c = \frac{0.6256}{0.0136} = 46$$

يلاحظ ان ثابت الاتزان عند درجة 872 K يساوي(59) اكبر من ثابت الاتزان عند 763 K يساوي(46) اي حصول التفاعل الامامي والتسخين يزيح التفاعل الماص للحرارة لذلك التفاعل الامامي يكون ماص للحرارة.

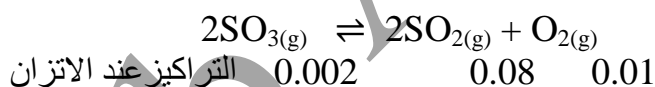
(أ) اضافة الهيدروجين تؤدي الى زيادة سرعة التفاعل الامامي مما يؤدي الى تكوين كمية اكبر من يوديد الهيدروجين لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة

(ب) انخفاض درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل الخلفي مما يؤدي الى نقصان في عدد مولات يوديد الهيدروجين لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة وبثابت اتزان جديد.

(ج) ازالة اليود يزيد من سرعة التفاعل الخلفي مما يؤدي الى نقصان في عدد مولات يوديد الهيدروجين لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273 = 35 + 273 = 308 K$$

يلاحظ ان ثابت الاتزان عند درجة 308 K (0.015) اكبر من ثابت الاتزان عند 298 K (0.006) اي ان ثابت الاتزان ازداد بالتسخين اي حصول التفاعل الامامي وهو الماص للحرارة.



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

يلاحظ ان ثابت الاتزان (16) عند درجة 25°C وهو اكبر من ثابت الاتزان عند 10°C (4) اي ان ثابت الاتزان انخفض اي حصول التفاعل الخلفي وعند التبريد ينزاح التفاعل الباعث للحرارة وهو التفاعل الخلفي لذلك يكون التفاعل (الامامي) ماص للحرارة .

الفصل الثالث /الاذابة الايونية

المحلول :- مزيج متجانس من اذابة مادة (مذاب solute) في الماء (المذيب solvent)

تصنف المواد حسب قابليتها على التوصيل الكهربائي الى :-

(1) **المواد الالكتروليتيّة (Electrolytes):-** وهي المواد التي تكون لمحاليلها المائية او منصهراتها القابلة على التوصيل الكهربائي بسبب تأينها الى أيونات موجبة وسالبة و تشمل المركبات الأيونية NaCl والتساهمية المستقطبة HCl

(2) **المواد غير الالكتروليتيّة (None-electrolytes) :-** وهي المواد التي تكون محاليلها المائية رديئة التوصيل الكهربائي بسبب عدم تأينها الى أيونات موجبة وسالبة و تشمل المركبات التساهمية مثل السكر والكحول والاستر

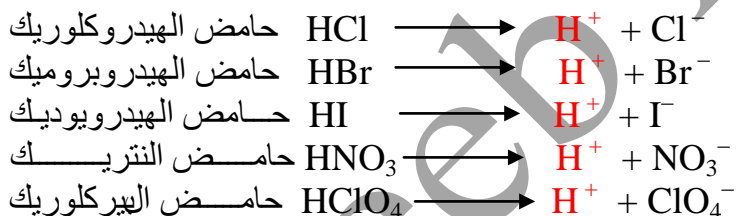
الالكتروليات

مميزاتها :-

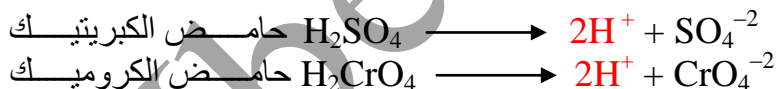
- (1) قابليتها على اىصال التيار الكهربائي في حالاتها المنصهرة أو عندما تكون موجودة على شكل محلول في مذيب مستقطب.
- (2) تكون محصلة الشحنة الكهربائية لمحاليل الالكتروليات مساوية للصفر، أي ان محاليلها تكون متعادلة كهربائيا.
- (3) عند ذوبانها في مذيب مستقطب كالماء، فان محلولها سوف يتضمن ايونات موجبة Cations وايونات سالبة Anions
- (4) تعتمد قابلية المحلول الالكتروليتي للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وعلى تركيز الايونات فيه اضافة الى درجة حرارة المحلول

وتقسم إلى **أولاً:الالكتروليات القوية** : وهي الكتروليتات تكون محاليلها المائية عالية التوصيل الكهربائي بسبب تأينها (تفككها) التام الى أيونات موجبة وسالبة و تشمل:

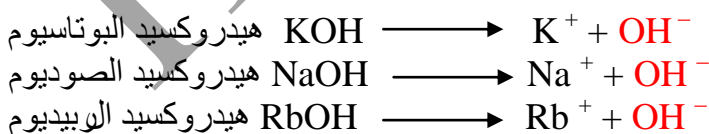
(1) **الحوامض القوية:-** مواد تتأين بصورة تامة عند ذوبانها في الماء محررة البروتونات (H^+) وتقسم الى :-
(أ) **حوامض احادية البروتون مثل**



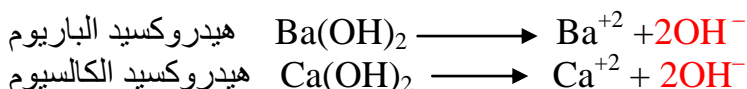
(ب) **حوامض متعددة البروتون مثل**



(2) **القواعد القوية:-** مواد تتأين بصورة تامة عند ذوبانها في الماء محررة أيون الهيدروكسيد (OH^-) وتقسم الى :-
(أ) **قواعد احادية الهيدروكسيد مثل**



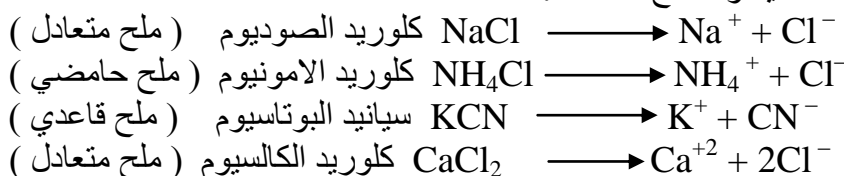
(ب) **قواعد متعددة الهيدروكسيد مثل**



المعادن مدرّس الصّيمياء: حبيب البندر

(3) الأملاح كثيرة الذوبان في الماء:- (هي املاح الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم اضافة الى كلوريد الكالسيوم)

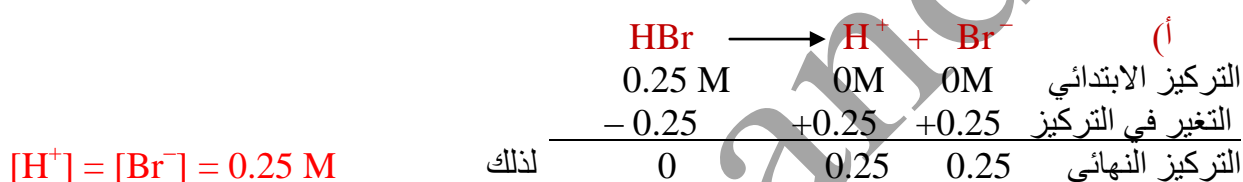
مركبات ناتجة من اتحاد الجزء الموجب من القاعدة مع الجزء السالب من الحامض . أو هو حامض حلّ محل هيدروجينه فلز أو أيون امونيوم حيث تتاين بصورة تامة عند ذوبانها في الماء محررة أيونات موجبة وايونات سالبة وتقسّم إلى أملاح قاعدية و أملاح حامضية و أملاح متعادلة .



حساب تراكيز الاصناف الأيونية:-

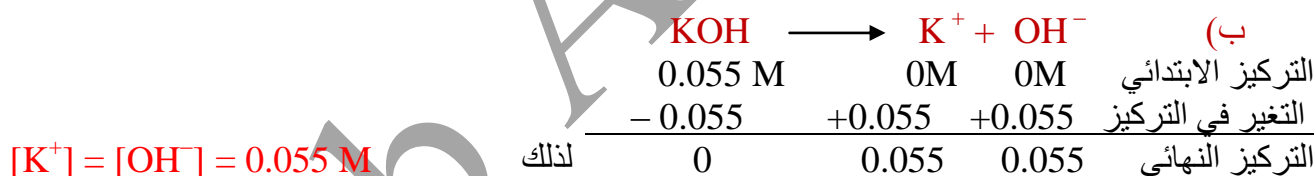
تمرين 1-3

احسب تراكيز الاصناف الايونية لمحاليل الالكتروليتات القوية التالية:-



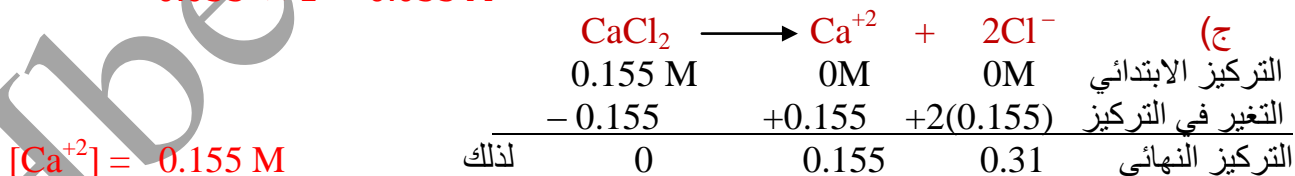
أو يمكن استخدام العلاقة التالية لحساب تركيز $[\text{H}^+]$ المتاين من الحامض:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{الحامض القوي}] \times n\text{H}^+ \\ &= 0.25 \times 1 = 0.25 \text{ M} \end{aligned}$$



وكذلك يمكن استخدام العلاقة التالية لحساب تركيز $[\text{OH}^-]$ المتاين من القاعدة:

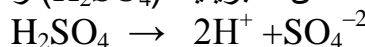
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{القاعدة القوية}] \times n\text{OH}^- \\ &= 0.055 \times 1 = 0.055 \text{ M} \end{aligned}$$



وكذلك يمكن استخدام العلاقة التالية لحساب تركيز $[\text{Cl}^-]$ المتاين من القاعدة:

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= [\text{الملح}] \times n\text{Cl}^- \\ &= 0.155 \times 2 = 0.31 \text{ M} \end{aligned}$$

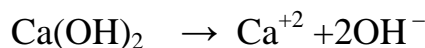
مثال/ أحسب تركيز $[\text{H}^+]$ في المحلول المائي لحامض الكبريتيك (H_2SO_4) تركيزه (0.2mol/L).



$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{H}_2\text{SO}_4] \times n\text{H}^+ \\ &= 0.2 \times 2 = 0.4 \text{ M} \end{aligned}$$

المعادن مدرج الصمغاء: حبيبه البندر

مثال/ احسب تركيز القاعدة هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 في محلولها المائي الذي يحوي ايونات الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ بتركيز 0.2M

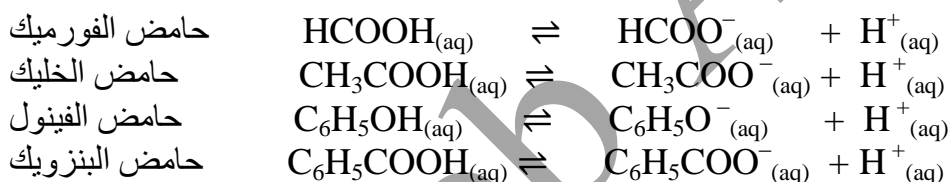
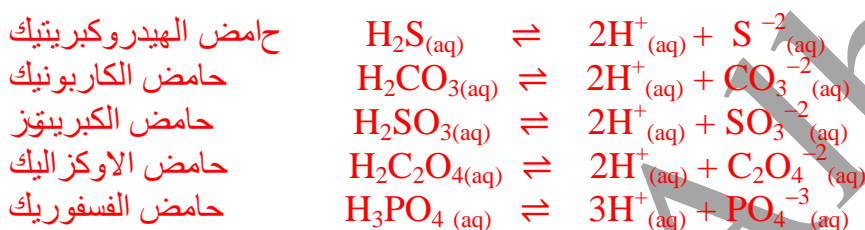
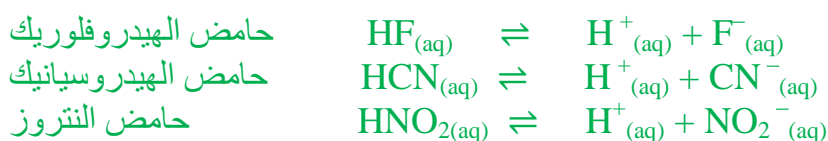


$$[\text{OH}^-] = [\text{Ca(OH)}_2] \times n\text{OH}^-$$

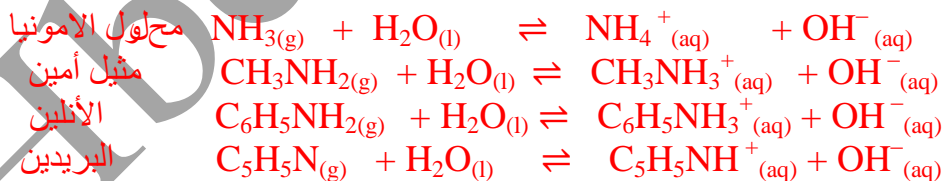
$$0.2 = [\text{Ca(OH)}_2] \times 2 \Rightarrow [\text{Ca(OH)}_2] = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ M}$$

ثانياً (الإلكتروليات الضعيفة): وهي الكتروليتات تكون محاليلها المائية ضعيفة التوصيل الكهربائي بسبب تأينها (تفككها) الجزئي في الماء مكونة ايونات في حالة أوزان مع جزيئاتها التساهمية المستقطبة وتشمل :-

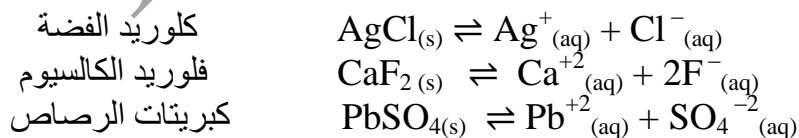
(1) الحوامض الضعيفة :-



(2) القواعد الضعيفة :- مثل



(3) الاملاح شحيحة الذوبان :-

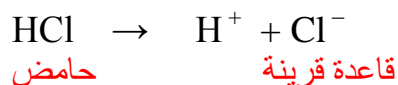


تفكك الإلكتروليتات الضعيفة:-

نظرية برونشتد - لوري :

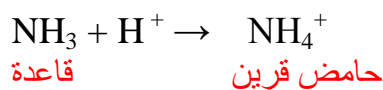
حامض برونشتد: هو المادة التي لها القابلية على فقدان بروتون H^+ لتكوين قاعدة قرينة. والحامض الأقوى هو الذي يكون ميله لفقدان البروتونات أكبر.

مثل ($HPO_4^{-2}, H_3O^+, NH_4^+, H_2O, HCN, H_2SO_4, HCl$)

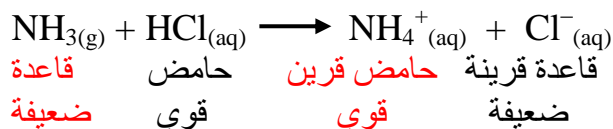


قاعدة برونشتد: هي المادة التي لها القابلية على اكتساب بروتون مكونا حامض قرين H^+ . والقاعدة الأقوى هي التي يكون ميلها لاكتساب البروتونات أكبر.

مثل ($HPO_4^{-2}, OH^-, CN^-, H_2O, NH_3$)



ملاحظة (1) لكل حامض برونشتد قاعدة قرينة تحالفه في القوة ولكل قاعدة برونشتد حامض قرين يخالفها في القوة

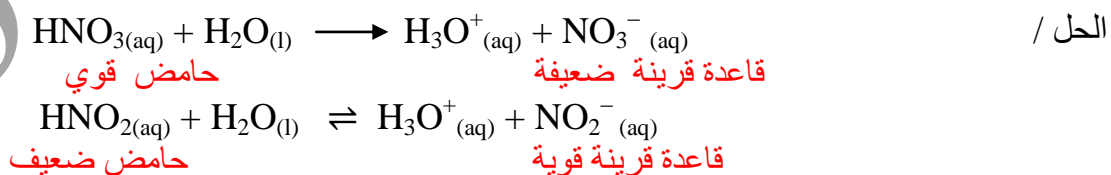


ملاحظة (2) كلما يكون ثابت تفكك (K_a, K_b) اقل يكون الحامض أو القاعدة ضعيف وقرينه قوي والعكس صحيح

الحامض القرين: هو قاعدة برونشتد بعد اكتسابها بروتون .

القاعدة القرينة: هي حامض برونشتد بعد فقدان بروتون .

سؤال / اكتب معادلتني تفاعل الحامضين HNO_3 و HNO_2 في الماء ، أي التفاعلين يؤدي إلى أيزان أيوني ؟. ثم بين أي من الايونين (NO_2^-, NO_3^-) أقوى قاعدية؟



إن تفاعل حامض النتروز مع الماء يقود إلى ايزان أيوني كونه حامض ضعيف ، كما أن أيون النتروز NO_2^- أقوى قاعدية كونها قاعدة قرينة للحامض الضعيف HNO_2

ثابت الاتزان الايوني : K_{eq}

انه حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان لنواتج التفاعل مقسومة على حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان للمكونات المتفاعلة كلٌ منها مرفوع الى اس مساو الى عدد مولات المكون الممثلة في المعادلة الكيميائية الموزونة .



يعتبر الماء هو المذيب ولان تركيزه كبير جدا لذلك يبقى تركيزه ثابتا ويمكن ان تدمج قيمته مع قيمة ثابت الاتزان K_{eq} عند أخذ لتر واحد من الماء كثافته (1Kg/L) اي كتلته 1000g وكتلته المولية $18(\text{g/mol})$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g/mol}) \times V(\text{L})} = \frac{1000(\text{g})}{18(\text{g/mol}) \times 1(\text{L})} = 55.55 \text{ mol/l}$$

مقدار ثابت

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = K_{eq} \times 55.55 \text{ mol/l} = K_a$$

وان $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

حيث K_a ثابت تأين الحامض (acid)

لذلك يمكن كتابة معادلة تأين الحامض الضعيف كلاتي:- $\text{HCN}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(aq)} + \text{CN}^-_{(aq)}$

ثانياً : القواعد الضعيفة:- $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = K_{eq} \times 55.55 \text{ mol/l} = K_b$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

حيث K_b ثابت تأين القاعدة (base)

المعاد مدرس الصيمياء: حبيب البندر

قوانين تأين الالكتروليت الضعيف

$$\frac{[\text{تركيز المتأين}]}{[\text{التركيز الابتدائي}]} = \text{درجة تأين الالكتروليت الضعيف}$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{acid}]_i} \quad (\text{الجزء المتأين من الحامض هو } [\text{H}^+]) \quad \text{(1) الحامض الضعيف}$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{base}]_i} \quad (\text{الجزء المتأين من القاعدة هو } [\text{OH}^-]) \quad \text{(2) القاعدة الضعيفة}$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \text{درجة التأين} \times 100\% \quad \text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{[\text{تركيز المتأين}]}{[\text{التركيز الابتدائي}]} \times 100\%$$

$$\% = \frac{[\text{المتأين}]}{[\text{الابتدائي}]} \times 100\% = \text{درجة التأين} \times 100\%$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \text{عدد مرات التخفيف} \quad \text{أو} \quad \frac{M_1}{M_2} = \text{عدد مرات التخفيف}$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{K_a}{[\text{المتأين}]} \quad \text{و} \quad K_a = (\text{درجة التأين})^2 \times [\text{الابتدائي}]$$

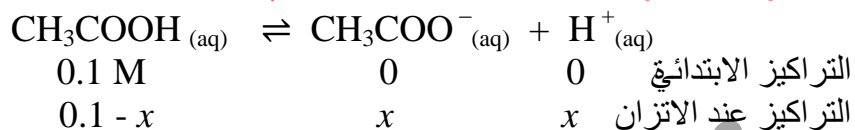
ملاحظة / عند حساب $[\text{H}^+]$ أو $[\text{OH}^-]$ للالكتروليت الضعيف نستخدم إحدى الطرق التالية:-

(1) التقريب (يعني أهمل الجزء المتأين من التركيز الابتدائي للالكتروليت الضعيف) عندما تكون النسبة المئوية أقل من 5% أو يكون ثابت التأين (K_b, K_a) أقل من 10^{-5} أي يساوي $10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}$ وهكذا.....

(2) الدستور $\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ عندما تكون النسبة المئوية أكبر من 5% أو يكون ثابت التأين (K_b, K_a) أكبر من 10^{-5} أي يساوي $10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ وهكذا.....

مثال 3-3

احسب $[H^+]$ المائية في المحلول المائي لحمض الخليك تركيزه (0.1 mol/L) ، $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ثم احسب درجة التآين والنسبة المئوية للتآين. علما ان $\sqrt{1.8} = 1.3$



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.1 - x} \quad (0.1 - x \approx 0.1 \text{ بالتقريب})$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1} \Rightarrow x^2 = 1.8 \times 10^{-6} \Rightarrow x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{الحامض}]}$ ويمكن استخدام العلاقة التالية مباشرة

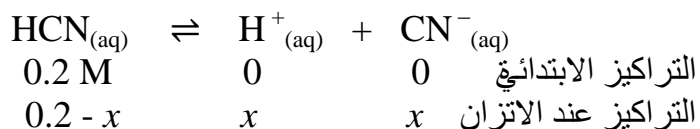
$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{الحامض}]} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} (0.1)} = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{درجة التآين} = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]_i} = \frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}}{0.1 \text{ mol/l}} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$\% = \text{درجة التآين} \times 100 \% = 1.3 \times 10^{-2} \times 100 \% = 1.3 \%$$

تمرين 2-3 / $\sqrt{0.98} = 0.99$

احسب $[H^+]$ المائية في المحلول المائي لحمض الهيدروسيانيك HCN ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$)، تركيزه 0.2 mol/L



$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow 4.9 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{0.2 - x} \quad (0.2 - x \approx 0.2 \text{ بالتقريب})$$

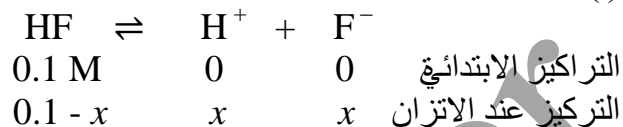
$$4.9 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.2} \Rightarrow x^2 = 0.98 \times 10^{-10} \Rightarrow x = \sqrt{0.98 \times 10^{-10}} = 0.99 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ولتوضيح استخدام الدستور :- مثال/3-4 ص112

احسب درجة التاين والنسبة المئوية للمؤينة للتاين لحامض الهيدروفلوريك HF (Ka = 6.8 × 10⁻⁴)، في المحلول المائي الذي تركيزه (أ) 0.1 mol/L، (ب) 0.01 mol/L

(أ) من الملاحظ أن قيمة Ka كبيرة لذلك يحل بالدستور



$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \Rightarrow 6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0.1 - x}$$

$$x^2 = (6.8 \times 10^{-5}) - (6.8 \times 10^{-4} x) \Rightarrow x^2 + (6.8 \times 10^{-4} x) - (6.8 \times 10^{-5}) = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-(6.8 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-6.8 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= \frac{-(6.8 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(46.24 \times 10^{-8}) + (27.2 \times 10^{-5})}}{2} = \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm 0.0165}{2}$$

$$\text{أما } x = \frac{-6.8 \times 10^{-4} + 0.0165}{2} = \frac{0.01582}{2} = +0.00791 = 7.91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

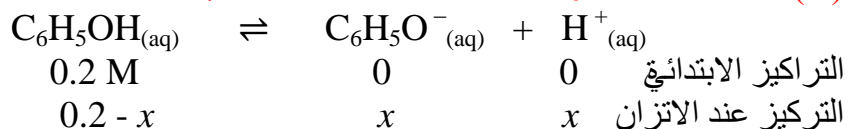
$$\text{أو } x = \frac{-6.8 \times 10^{-4} - 0.0165}{2} = \frac{-0.01718}{2} = -0.00859 = -8.59 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(تُهمل القيمة السالبة)

تمرين 3-3

احسب [H⁺] المائية في المحلول المائي للفينول C₆H₅OH (Ka = 1.3 × 10⁻¹⁰) الذي تركيزه (أ) 0.2 mol/L

(ب) بعد تخفيفه 100 مرة. علما أن √0.26 = 0.51



$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{0.2 - x} \quad (0.2 - x \approx 0.2 \text{ بالتقريب})$$

$$1.3 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.2} \Rightarrow x^2 = 0.26 \times 10^{-10} \Rightarrow x = \sqrt{0.26 \times 10^{-10}} = 0.51 \times 10^{-5}$$

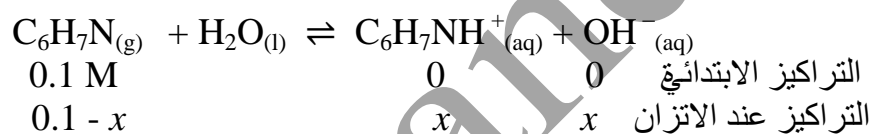
$$[H^+] = 0.51 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{عدد مرات التخفيف} = \frac{M_1}{M_2} \Rightarrow 100 = \frac{0.2}{M_2} \Rightarrow M_2 = \frac{0.2}{100} = 0.002 \text{ mol/l} \quad (\text{ب})$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{الحامض}]} = \sqrt{1.3 \times 10^{-10}(0.002)} = \sqrt{0.26 \times 10^{-12}} = 0.51 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

تمرين 3-4 علمان ($\sqrt{0.38} = 0.62$)

احسب درجة التاين للمحلول المائي للأنيلين C_6H_7N ($K_b = 3.8 \times 10^{-10}$) الذي تركيزه 0.1 mol/L



$$K_b = \frac{[C_6H_7NH^+][OH^-]}{[C_6H_7N]} \Rightarrow 3.8 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{0.1 - x} \quad (\text{بالتقريب } 0.1 - x \approx 0.1)$$

$$3.8 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.1} \Rightarrow x^2 = 0.38 \times 10^{-10} \Rightarrow x = \sqrt{0.38 \times 10^{-10}} = 0.62 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 0.62 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ويمكن استخدام العلاقة:-

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{القاعدة}]} = \sqrt{3.8 \times 10^{-10}(0.1)}$$

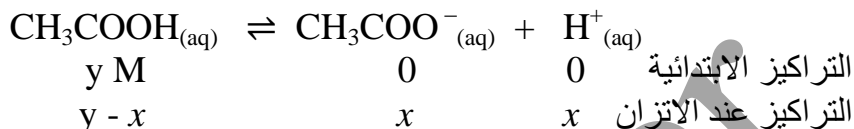
$$= \sqrt{0.38 \times 10^{-10}} = 0.62 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{درجة التاين} = \frac{[OH^-]}{[C_6H_7N]_i} = \frac{0.62 \times 10^{-5} \text{ mol/l}}{0.1 \text{ mol/l}} = 6.2 \times 10^{-5}$$

س خ/ احسب $[H^+]$ المائية في المحلول المائي لحمض الخليك ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) ، درجة تأينه تساوي 0.02

الجواب/

نفرض التركيز الابتدائي للحامض y



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{y-x} \quad (\text{بالتقريب } y-x \approx y)$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{y} \Rightarrow y = \frac{x^2}{1.8 \times 10^{-5}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{درجة التآين} = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]_i} \Rightarrow 0.02 = \frac{x}{y} \Rightarrow y = \frac{x}{0.02} \dots \dots \dots (2)$$

نعوض معادلة (1) في معادلة (2) نحصل على

$$\frac{x^2}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{x}{0.02} \Rightarrow \frac{x^2}{x} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.02} \Rightarrow x = 9 \times 10^{-4}$$

$$\therefore [H^+] = 9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[H^+] = \frac{K_a}{\text{درجة التآين}} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-2}} = 9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

ويمكننا استخدام العلاقة التالية مباشرة

الحوامض الضعيفة متعددة البروتون

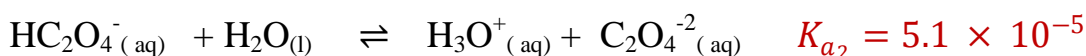
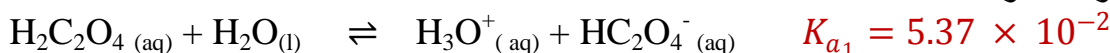
علل/

(1) تزداد درجة تأين الحامض الضعيف عند زيادة تخفيف محلوله .

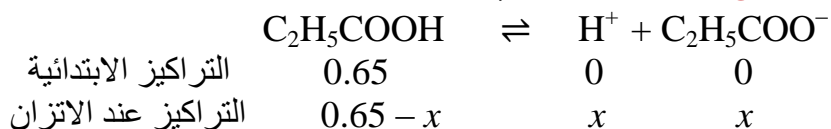
ج/ تؤدي عملية تخفيف المحلول الى انخفاض عدد اجزاء المذاب في وحدة الحجم من المحلول ولازالة هذا التغير وحسب قاعدة لو- شاتليه ينزاح الاتزان باتجاه النواتج حيث يزيد الحامض من تفككه لتعويض النقص الحاصل في اجزاء المذاب في وحدة الحجم من المحلول.

(2) ثابت تأين الحامض متعدد البروتونات يقل باستمرار تأين الهيدروجين في خطوات التآين المتعاقبة .

ج/ بسبب نقصان قابلية الاصناف التي تحمل شحنة سالبة على فقدان بروتون موجب الشحنة وذلك لازدياد التجاذب الكهروستاتيكي بين الايونات ذوات الشحنات المختلفة .



س10 / علما ان $\sqrt{8.45} = 2.9$



$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.65 - x} \quad (0.65 - x \approx 0.65 \text{ بالتقريب})$$

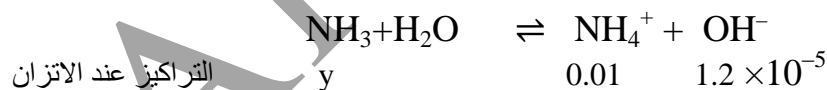
$$1.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.65} \Rightarrow x^2 = 8.45 \times 10^{-6} \Rightarrow x = \sqrt{8.45 \times 10^{-6}} = 2.9 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

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

$$\% = \frac{[H^+]}{[C_2H_5COOH]} \times 100 \% = \frac{2.9 \times 10^{-3}}{0.65} \times 100 \% = 0.45\%$$

س11/



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.01)(1.2 \times 10^{-5})}{y - x} \quad (y - x \approx y \text{ بالتقريب})$$

$$y = \frac{1.2 \times 10^{-7}}{1.8 \times 10^{-5}} = 0.00667 \text{ M} = 0.667 \times 10^{-2} \text{ M} = 6.67 \times 10^{-3} \text{ M}$$

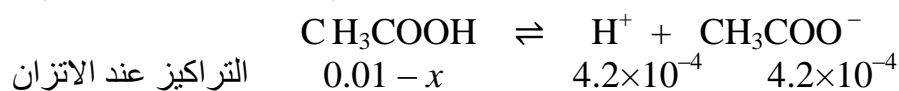
س17/

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

$$\% = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]} \times 100 \% \Rightarrow 4.2 = \frac{[H^+]}{0.01} \times 100 \%$$

$$[H^+] = \frac{4.2 \times 0.01}{100} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

المعادن مدرس الكيمياء: حبيبة البندر



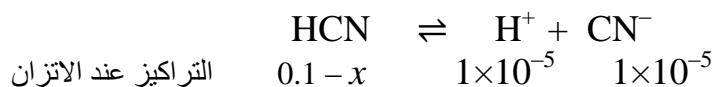
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(4.2 \times 10^{-4})^2}{0.01 - x} \quad (0.01 - x \approx 0.01 \text{ بالتقريب})$$

$$= \frac{17.6 \times 10^{-8}}{0.01} = 17.6 \times 10^{-6} = 1.76 \times 10^{-5}$$

س26 / تركيز الجزء المتأين = النسبة المئوية للتأين = $\frac{\text{تركيز المادة الابتدائي}}{\text{تركيز الجزء المتأين}} \times 100\%$

$$\% = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} \times 100\% \Rightarrow 0.01 = \frac{[\text{H}^+]}{0.1} \times 100\%$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0.01 \times 0.1}{100} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$



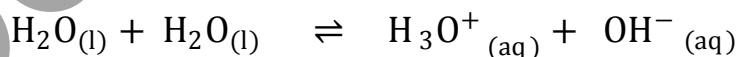
يهمل (x = 1 × 10⁻⁵) لان قيمته صغيرة مقارنة مع التركيز الابتدائي 0.1 M

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{(1 \times 10^{-5})^2}{0.1 - x} \quad (0.1 - x \approx 0.1 \text{ بالتقريب})$$

$$= \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9}$$

التأين الذاتي للماء (التأين التلقائي للماء)

التأين التلقائي للماء: هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيء ماء الى جزيء آخر للماء لتكوين أيون الهيدرونيوم H_3O^+ وأيون الهيدروكسيد OH^-



وتكتب معادلة التأين بصورة ابسط $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = K_{eq} \times 55.55 \text{ mol/l} = K_w$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \dots \dots (1)$$

حيث K_w ثابت تأين الماء (water)

المعاداد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

من خلال القياسات الدقيقة التي اجريت على الماء المقطر عند 25°C وجد أن $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$

$$K_w = (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-14} \quad \text{لذلك عند التعويض في معادلة (1)}$$

$$\therefore [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{أو} \quad [OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[H^+]}$$

المحلول	الحالة
حامضي	$[H^+] > [OH^-]$
متعادل	$[H^+] = [OH^-]$
قاعدي	$[H^+] < [OH^-]$

س1/ نعم يتأثر حاله حال اي اتزان يتأثر بتغير درجة الحرارة .

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

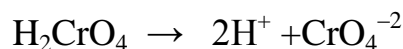
ب) $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$, $K_w = 1 \times 10^{-14}$

تمرين 3-5 احسب $[H^+]$ المائية في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائية بتراكيز:

(أ) 0.01 M $\Rightarrow [H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12} \text{ M}$

(ب) $2 \times 10^{-9} \text{ M}$ $\Rightarrow [H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-9}} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$

مثال 1/ احسب تركيز $[H^+]$ و $[OH^-]$ في المحلول المائي لحمض الكروميك (H_2CrO_4) تركيزه (0.05 mol/L)



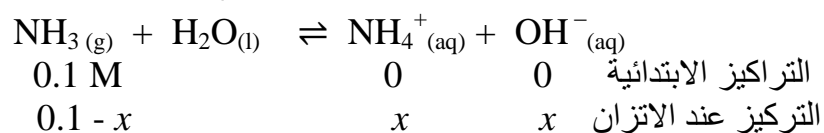
$$[H^+] = [H_2CrO_4] \times nH^+ \\ = 0.05 \times 2 = 0.1 \text{ M}$$

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

مثال 2/

احسب تركيز $[H^+]$ و $[OH^-]$ في المحلول المائي للامونيا ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) تركيزها (0.1 mol/L).
 (علمنا ان $\sqrt{1.8} = 1.3$)

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} (0.1)} \quad (0.1 - x \approx 0.1 \text{ بالتقريب})$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.3 \times 10^{-3}} = 0.77 \times 10^{-11} \text{ M}$$

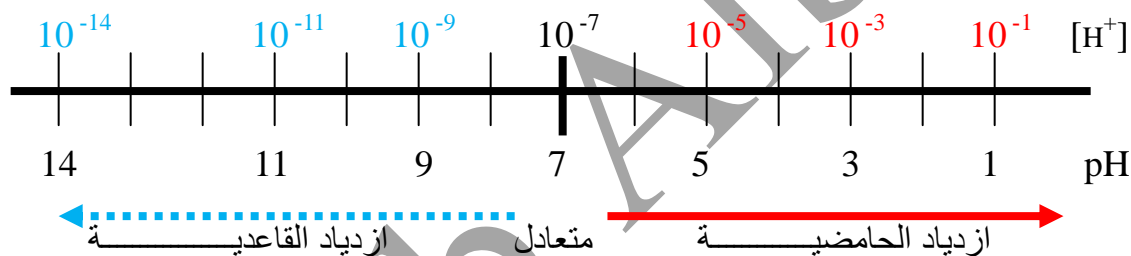
الاس الهيدروجيني pH (القوة الهيدروجينية) (power of hydrogen)

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_W = -\text{Log} K_W = -\text{Log} 10^{-14} = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Leftrightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$



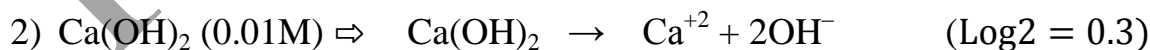
- قوانين اللوغاريتمات المطلوبة :-
- 1) $\text{Log} 10^x = x \Rightarrow \text{Log} 10^5 = 5$: $\text{Log} 10^{-5} = -5$
 - 2) $\text{Log}(xy) = \text{Log}x + \text{Log}y$
 - 3) $\text{Log}\left(\frac{x}{y}\right) = \text{Log}x - \text{Log}y$

مثال / أحسب قيمة الدالة الحامضية PH للمحاليل التالية :-



$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] \times n\text{H}^+ = 0.01 \times 1 = 0.01\text{M} = 10^{-2}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log} 10^{-2} = -(-2) = 2$$



$$[\text{OH}^-] = [\text{Ca}(\text{OH})_2] \times n\text{OH}^- = 0.01 \times 2 = 0.02 = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(2 \times 10^{-2})$$

$$= -(\text{Log}2 + \text{Log} 10^{-2}) = -(0.3 + (-2)) = 2 - 0.3 = 1.7$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

تمرين 6-3

أحسب قيمة الدالة الحامضية PH للمحاليل التالية:- (Log6 = 0.78)



$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] \times n\text{H}^+ \\ = 6 \times 10^{-4} \times 1 = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(6 \times 10^{-4}) \\ = -(\text{Log}6 + \text{Log}10^{-4}) = -(0.78 + (-4)) = 4 - 0.78 = 3.22$$



$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4] \times n\text{H}^+ = 0.03 \times 2 = 0.06 = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(6 \times 10^{-2}) \\ = -(\text{Log}6 + \text{Log}10^{-2}) = -(0.78 + (-2)) = 2 - 0.78 = 1.22$$

حساب $[\text{H}^+]$ من PH :-

- (1) إذا كانت قيمة pH عدد صحيح فإن $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ أو $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$
 (2) إذا كانت قيمة pH عدد عشري فإن $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \times 10^x \times 10^{-x}$ (حيث x العدد الأكبر بواحد من العدد الصحيح في قيمة pH)

مثال/ أحسب $[\text{H}^+]$ للمحاليل التالية:-

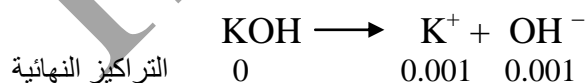
1) $\text{pH} = 2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ M} = 0.01 \text{ M}$

2) $\text{pH} = 3.7$ (Log2 = 0.3 أو $2 = 10^{0.3}$ (لو غار تيم المعكوس))

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ = 10^{-3.7} \times 10^4 \times 10^{-4} \\ = 10^{0.3} \times 10^{-4} \\ = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

س25/

$$\text{pH} = 11 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11 = 3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \text{ M}$$



$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] \times n\text{OH}^- \Rightarrow 0.001 = [\text{KOH}] \times 1 \Rightarrow [\text{KOH}] = 0.001 \text{ M}$$

$$m = M \times M \times \frac{V}{1000} = 0.001 \times 56 \times \frac{200}{1000} = 0.0112 \text{ g}$$

تمرين 7-3

إذا علمت أن pH محلول حامض النتريك يساوي 3.32، ماهي مولارية المحلول. علماً أن $(\text{Log} 4.79 = 0.68)$



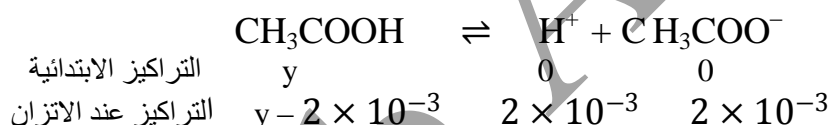
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} \\ &= 10^{-3.32} \times 10^4 \times 10^{-4} \\ &= 10^{0.68} \times 10^{-4} \\ &= 4.79 \times 10^{-4} \text{M} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3] \times n\text{H}^+ \Rightarrow [\text{HNO}_3] = \frac{[\text{H}^+]}{n\text{H}^+} = \frac{4.79 \times 10^{-4}}{1} = 4.79 \times 10^{-4} \text{M}$$

س4/ علماً أن $(\text{Log} 2 = 0.3, \text{Log} 1.8 = 0.26)$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} \\ &= 10^{-2.7} \times 10^3 \times 10^{-3} \\ &= 10^{0.3} \times 10^{-3} \\ &= 2 \times 10^{-3} \text{M} \\ K_a &= 10^{-\text{p}K_a} = 10^{-4.74} \times 10^5 \times 10^{-5} \\ &= 10^{0.26} \times 10^{-5} \\ &= 1.8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

نفرض التركيز الابتدائي للحامض y



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-3})}{y - 2 \times 10^{-3}}, \text{ (بالتقريب } y - 2 \times 10^{-3} \approx y \text{)}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{4 \times 10^{-6}}{y} \Rightarrow y = \frac{4 \times 10^{-6}}{1.8 \times 10^{-5}} = 0.22 \text{M}$$

$$m = M \times M \times V(L) = 0.22 \times 60 \times \frac{250}{1000} = 3.3 \text{ g}$$

قانون التخفيف $M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$ والتغير في pH $(\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1)$

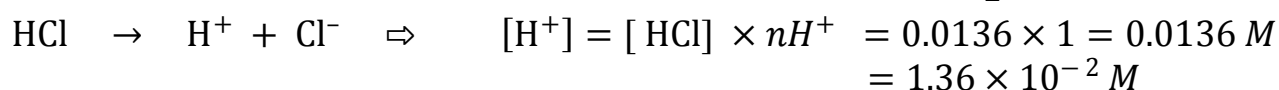
ملاحظة/ (1) عند إضافة تركيز من حامض أو قاعدة إلى حجم معين من الماء المقطر يحسب التركيز الجديد لكل من الحامض أو القاعدة. ثم يحسب $[\text{H}^+]$ أو $[\text{OH}^-]$

س28/ أحسب قيمة الأس الهيدروجيني pH لمحلول نتج من إضافة (1ml) من حامض الهيدروكلوريك HCl تركيزه 13.6 M إلى لتر واحد من الماء المقطر. علماً أن $\text{Log} 1.36 = 0.13$

$$V_1 = \frac{1\text{ml}}{1000\text{ml/L}} = 0.001\text{ L} , V_2 = 1\text{ L} , M_1 = 13.6\text{ M}$$

/الجواب

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \Rightarrow 13.6 \times 0.001 = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = \frac{13.6 \times 0.001}{1} = 0.0136\text{ M}$$



$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(1.36 \times 10^{-2})$$

$$= -(\text{Log}1.36 + \text{Log}10^{-2}) = -(0.13 + (-2)) = 2 - 0.13 = 1.87$$

س2/

في الماء المقطر $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}\text{ mol/l}$

لذلك

$$\text{pH}_1 = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(1 \times 10^{-7}) = 7$$

(1) بعد اضافة 1ml من حامض HCl تركيزه 10 M بحسب $[\text{H}^+]$ القادم من الحامض

$$V_1 = \frac{1\text{ml}}{1000\text{ ml/L}} = 0.001\text{ L} , V_2 = 1\text{ L} , M_1 = 10\text{ M}$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \Rightarrow 10 \times 0.001 = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = \frac{10 \times 0.001}{1} = 0.01\text{ M}$$



$$\text{pH}_2 = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(1 \times 10^{-2})$$

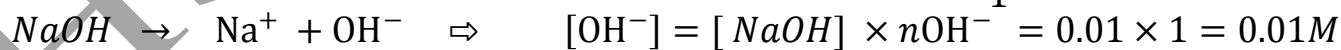
$$= -(\text{Log}1 + \text{Log}10^{-2}) = -(0 + (-2)) = 2$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 2 - 7 = -5$$

(2) اما بعد اضافة 1ml من قاعدة NaOH تركيزها 10 M بحسب $[\text{OH}^-]$ القادم من القاعدة ثم بحسب pH_2

$$V_1 = \frac{1\text{ml}}{1000\text{ml/L}} = 0.001\text{ L} , V_2 = 1\text{ L} , M_1 = 10\text{ M}$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \Rightarrow 10 \times 0.001 = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = \frac{10 \times 0.001}{1} = 0.01\text{ M}$$



$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(1 \times 10^{-2})$$

$$= -(\text{Log}1 + \text{Log}10^{-2}) = -(0 + (-2)) = +2$$

$$\text{pH}_2 = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 12 - 7 = +5$$

ملاحظة/ (2) عند اضافة تركيز من الكتروليت قوي الى تركيز الكتروليت قوي آخر يحسب pH كلاتي: (مثلا حامض قوي)

أولاً:- تحسب عدد مولات او ملي مولات كل حامض $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml})$

ثانياً:- تحسب عدد مولات او ملي مولات H^+ المتأينة من كل حامض (1) احادي البروتون $n_{\text{H}^+} = n_{\text{acid}}$

(2) ثنائي البروتون $n_{\text{H}^+} = n_{\text{acid}} \times 2$

ثالثاً:- تجمع مولات H^+ المتأينة من كلا الحامضين

رابعاً:- يقسم المجموع على حجم المحلول $[\text{H}^+] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})}$ ثم يحسب pH $(\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+])$ وتنطبق هذه

الحسابات على الالكتروليتات الاخرى

مثال/

اضيف 250ml من حامض الهيدروكلوريك HCl تركيزه 0.1M الى 250ml من حامض الكبريتيك HCl تركيزه 0.2M
الجواب/

تحسب عدد ملي مولات الحامض HCl $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 250 = 25 \text{ mmol}$

$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ حامض احادي البروتون $n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCl}} = 25 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات الحامض H_2SO_4 $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.2 \times 250 = 50 \text{ mmol}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ حامض ثنائي البروتون $n_{\text{H}^+} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 2 = 50 \times 2 = 100 \text{ mmol}$

$n_{\text{H}^+}(\text{الكلية}) = 25 + 100 = 125 \text{ mmol}$

$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 250 + 250 = 500 \text{ ml}$

$[\text{H}^+] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{125}{500} = 0.25 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}0.25 = 0.6$

التمذوب

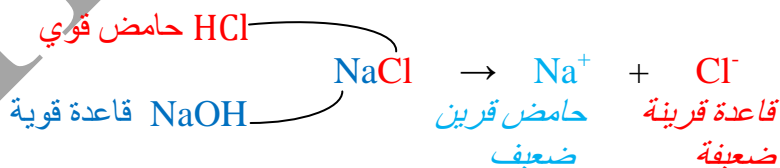
هو تفاعل المادة مع المذيب المستعمل لاذابتها.

التحلل المائي:- تفاعل المادة مع الماء ويتضمن تفاعل الجذر السالب او الموجب (القرين القوي) مع ايونات H^+ أو OH^- في الماء.

(1) أملاح لقواعد قوية وحوامض قوية

علل/ تكون المحاليل المائية لاملاح القواعد القوية والحوامض القوية متعادلة. (د/2013) (د/2014)

أو ملح NaCl لايتأين في الماء



بسبب عدم تفاعل ايوناتها الموجبة والسالبة (وهي قرائن ضعيفة) مع ايونات H^+ أو OH^- في الماء لذلك يبقى في الماء

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

ملاحظة/ عند إضافة حامض قوي الى قاعدة قوية تعتمد طبيعة المحلول الناتج على تركيزهما فيه.

- (1) اذا كان $[H^+]$ الحامض يساوي $[OH^-]$ القاعدة يكون المحلول متعاد $pH=7$
- (2) اذا كان $[H^+]$ الحامض أكبر من $[OH^-]$ القاعدة يكون المحلول حامضي ويحسب pH من $[H^+]$ المتبقي في المحلول ($pH < 7$)

- (3) اذا كان $[H^+]$ الحامض أصغر من $[OH^-]$ القاعدة يكون المحلول قاعدي ويحسب pOH من $[OH^-]$ المتبقي في المحلول ثم يحسب pH ($pH > 7$)

مثال/ أحسب pH المحلول الناتج من إضافة $0.5L$ من $0.02 M$ حامض الهيدروكلوريك HCl الى $0.5 L$ من $0.02M$ هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$

الجواب/

تحسب عدد مولات الحامض HCl $n = M(\text{mol/L}) \times V(L) = 0.02 \times 0.5 = 0.01 \text{ mol}$
 بما ان الحامض HCl احادي البروتون لذلك $n_{H^+} = n_{HCl} = 0.01 \text{ mol}$

تحسب عدد مولات القاعدة $NaOH$ $n = M(\text{mol/L}) \times V(L) = 0.02 \times 0.5 = 0.05 \text{ mol}$
 بما ان القاعدة $NaOH$ احادية الهيدروكسيد لذلك $n_{OH^-} = n_{NaOH} = 0.05 \text{ mol}$

بما ان عدد مولات القاعدة المستهلكة = عدد مولات الحامض المستهلك

لذلك يحصل استهلاك تام لكل من الحامض والقاعدة والمحلول الناتج هو محلول ملحي متعاد لا يتأين في الماء فيبقى
 $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$ لذلك $pH = -\text{Log}[H^+] = -\text{Log}(1 \times 10^{-7}) = 7$

س24/ ($\text{Log}2.6 = 0.42$)

تحسب عدد ملي مولات القاعدة $NaOH$ $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.2 \times 26 = 5.2 \text{ mmol}$
 بما ان القاعدة $NaOH$ احادية الهيدروكسيد لذلك $n_{OH^-} = n_{NaOH} = 5.2 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات الحامض HCl $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$
 بما ان الحامض HCl احادي البروتون لذلك $n_{H^+} = n_{HCl} = 5 \text{ mmol}$

$n_{OH^- \text{ المتبقية}} = n_{OH^-} - n_{H^+} = 5.2 - 5.0 = 0.2 \text{ mmol}$

$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 26 + 50 = 76 \text{ ml}$

$[OH^-] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{0.2}{76} = 0.0026 M$

$pOH = -\text{Log}[OH^-] = -\text{Log}(2.6 \times 10^{-3})$

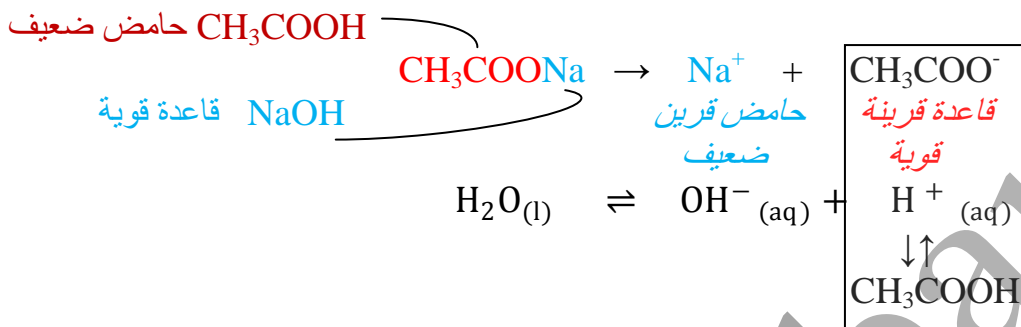
$= -(\text{Log}2.6 + \text{Log}10^{-3}) = -(0.42 + (-3)) = 3 - 0.42 = 2.58$

$pH = 14 - pOH = 14 - 2.58 = 11.42$

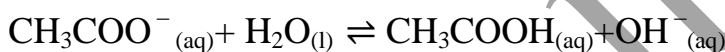
2- أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة:- (2013/1د)

علل// تكون المحاليل المائية لاملاح القواعد القوية والحوامض الضعيفة (CH₃COONa) ذات صفات قاعدية.

ج) عند ذوبان ملح خلات الصوديوم CH₃COONa (ملح مشتق من قاعدة قوية NaOH وحمض ضعيف CH₃COOH) فإنه يتفكك بشكل تام كالآتي: حيث يعطي ايون الصوديوم الموجب Na⁺ (وهو حمض قرين ضعيف لايتفاعل مع أيون OH⁻ في الماء) وأيون الخلات CH₃COO⁻ (قاعدة قرينة قوية للحمض الضعيف فانها تتفاعل مع ايونات H⁺ في الماء) ونتيجة لذلك تنقص كمية H⁺ في المحلول ما يجعل جزيئات H₂O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية OH⁻ ويصبح المحلول قاعديا.



يمكن تمثيل محصلة للمعادلات السابقة



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow pK_h = pK_w - pK_a$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_a}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_w + \text{pK}_a + \text{Log } c]$$

تمرين 3-10

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{0.1 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{4.9 \times 10^{-10}}} = \sqrt{\frac{1}{49} \times 10^{-4}} = 0.143 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \text{قاعدي}$$

أو يحسب PH (Log1.43=0.16)

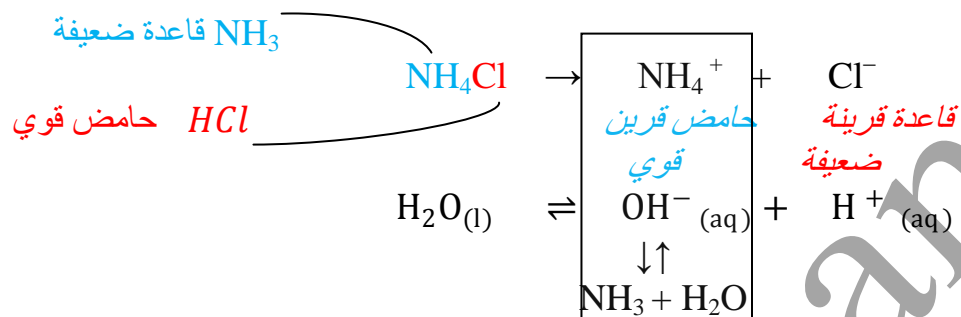
$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(1.43 \times 10^{-3}) \\ &= -(\text{Log}1.43 + \text{Log}10^{-3}) = -(0.16 + (-3)) = 3 - 0.16 = 2.84 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.84 = 11.16 \quad (\text{pH} > 7) \text{ قاعدي}$$

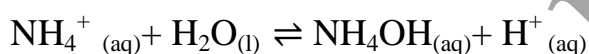
3- أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية:-

علل // تكون المحاليل المائية لاملاح القواعد الضعيفة والحوامض القوية (NH₄Cl) ذات صفات حامضية. (د/14/2014)

ج) عند ذوبان ملح كلوريد الامونيوم NH₄Cl (ملح مشتق من قاعدة ضعيفة NH₃ و حامض قوي HCl) فإنه يتفكك بشكل تام كالآتي: حيث يعطي ايون الكلور السالب Cl⁻ (وهو قاعدة قرينة ضعيفة لاتتفاعل مع أيون H⁺ في الماء) وأيون الامونيوم الموجب NH₄⁺ (حامض قرين قوي للقاعدة الضعيفة فإنه يتفاعل مع ايونات OH⁻ في الماء وتكوين جزيئات NH₃ غير المتفككة و نتيجة لذلك تنقص كمية OH⁻ في المحلول ما يجعل جزيئات H₂O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية H⁺ ويصبح المحلول حامضياً.



يمكن تمثيل محصلة للمعادلات السابقة



$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow \text{p}K_h = \text{p}K_w - \text{p}K_b$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \times K_b}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_b}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_w - \text{p}K_b - \text{Log } c]$$

تمرين 3-11

علماً ان (Log 0.5 = -0.3)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_w - \text{p}K_b - \text{Log } c] = \frac{1}{2} [14 - 4.74 - \text{Log } 0.5]$$

$$= \frac{1}{2} [14 - 4.74 - (-0.3)] = \frac{9.26 + 0.3}{2} = \frac{9.56}{2} = 4.78 \quad (\text{pH} < 7) \quad \text{حامضي}$$

$$\text{POH} = 14 - \text{pH} = 14 - 4.78 = 9.22$$

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

س3 / أ) NH_4Cl (حامضي) ، ب) Na_2SO_4 (متعادل) ، ج) CH_3COOK (قاعدي)

د) CaF_2 (قاعدي) ، هـ) MgSO_4 (متعادل) ، و) KCl (متعادل)

س16 / علماً أن ($\text{Log } 4.9 = 0.7$, $\text{Log } 0.25 = -0.6$)

1) NaCN ملح قاعدي مشتق من قاعدة قوية و حامض ضعيف

$$pK_a = -\text{Log } K_a = -\text{Log } 4.9 \times 10^{-10} = -(\text{Log } 4.9 + \text{Log } 10^{-10}) = -(0.7 + (-10)) = 9.3$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_w + pK_a + \text{Log } c] = \frac{1}{2} [14 + 9.3 + \text{Log } 0.1] = \frac{14 + 9.3 - 1}{2} = \frac{22.3}{2} = 11.15$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{0.1 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{4.9 \times 10^{-10}}} = \sqrt{2 \times 10^{-6}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

2) NH_4NO_3 ملح حامضي مشتق من قاعدة ضعيفة و حامض قوي

$$pK_b = -\text{Log } K_b = -\text{Log } 1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log } 10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_w - pK_b - \text{Log } c] = \frac{1}{2} [14 - 4.74 - \text{Log } 0.25] = \frac{9.26 + 0.6}{2} = 4.93$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \times K_b}{c}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 1.8 \times 10^{-5}}{0.25}} = \sqrt{7.2 \times 10^{-19}} = \sqrt{72 \times 10^{-20}} = 8.5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

3) NaNO_3 ملح متعادل مشتق من قاعدة قوية و حامض قوي

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \text{ في محلوله المائي}$$

$$pH = 7 \quad . \quad pOH = 7 \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

ملاحظة / لحل مسائل الاضافات تجري الاتي:-

- (1) حساب عدد مولات أو ملي مولات المواد المتفاعلة $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml})$
 - (2) كتابة معادلة التفاعل وتحديد المولات الابتدائي والتغير في المولات و المولات النهائية لكل مادة .
 - (3) مقارنة المادة الناتجة مع المادة المتبقية بعد نهاية التفاعل لتحديد نوع المحلول الناتج حسب الاتي:-
- (أ) اذا كانت مولات المواد المتفاعلة متساوية فالمحلول الناتج يكون محلول ملحي فقط يمكن تحديد نوع الملح من مكوناته .
- (ب) اذا كانت مولات القاعدة القوية او الحامض القوي اكبر يكون المحلول حسب نوع القوي ويحسب pH لتركيزه المتبقي.
- (ت) اذا كانت مولات القاعدة الضعيفة او الحامض الضعيف اكبر يُكون مع الملح الناتج محلول بفر ويحسب pH بقانون البفر

س6/

(1) التفاعل هو $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ والمحلول الناتج يعتمد على تركيزي الحامض والقاعدة المتفاعلين

تحسب عدد ملي مولات الحامض HCl $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$
 بما ان الحامض HCl احادي البروتون لذلك $n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCl}} = 1 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات القاعدة NaOH $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$
 بما ان القاعدة NaOH احادية الهيدروكسيد لذلك $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mmol}$

بما ان عدد ملي مولات القاعدة المستهلكة = عدد ملي مولات الحامض المستهلك
 لذلك يحصل استهلاك تام لكل من الحامض والقاعدة والمحلول الناتج هو محلول ملحي متعادل لا يتأين في الماء فيبقى
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ لذلك $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(1 \times 10^{-7}) = 7$

(2) حسب معادلة التفاعل $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

تحسب عدد ملي مولات الحامض HCl $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$
 بما ان الحامض HCl احادي البروتون لذلك $n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCl}} = 1 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات القاعدة NaOH $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 15 = 1.5 \text{ mmol}$
 بما ان القاعدة NaOH احادية الهيدروكسيد لذلك $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} = 1.5 \text{ mmol}$

من الواضح ان n_{OH^-} أكبر من n_{H^+} لذلك يكون المحلول قاعدي يحسب pH من تركيز $[\text{OH}^-]$ المتبقي في المحلول

$n_{\text{OH}^- \text{ المتبقية}} = n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}^+} = 1.5 - 1 = 0.5 \text{ mmol}$

$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 15 + 10 = 25 \text{ ml}$

$[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{0.5}{25} = 0.02 \text{ M}$

$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(2 \times 10^{-2})$

$= -(\text{Log}2 + \text{Log}10^{-2}) = -(0.3 + (-2)) = 2 - 0.3 = 1.7$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.7 = 12.3$

(3) التفاعل هو $HCl + NH_3 \xrightarrow{H_2O} NH_4Cl$ والمحلل الناتج يعتمد على تركيزي الحامض والقاعدة المتفاعلين

تحسب عدد ملي مولات الحامض HCl $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$
 بما ان الحامض HCl احادي البروتون لذلك $n_{H^+} = n_{HCl} = 1 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات القاعدة NH_3 $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$

بما ان عدد ملي مولات القاعدة المستهلكة = عدد ملي مولات الحامض المستهلك = عدد ملي مولات الملح المتكون
 حيث يستهلك كل الحامض مع القاعدة كلاتي :

	HCl	+ NH ₃	$\xrightarrow{H_2O}$	NH ₄ Cl
المولات الابتدائية	1	1		0
التغير في المولات	-1	-1		+1
المولات النهائية	0	0		1

والمحلل الناتج هو محلول ملحي كلوريد الامونيوم فقط (مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة)

$$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 10 + 10 = 20 \text{ ml}$$

$$[NH_4Cl] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{1}{20} = 0.05 \text{ M}$$

$$pK_b = -\text{Log } K_b = -\text{Log } 1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log } 10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$\text{Log } C = \text{Log } 0.05 = \text{Log } (5 \times 10^{-2}) = (\text{Log } 5 + \text{Log } 10^{-2}) = 0.7 + (-2) = -1.3$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_w - pK_b - \text{Log } c] = \frac{1}{2} [14 - 4.74 - (-1.3)] = \frac{10.56}{2} = 5.28$$

(4) حسب التفاعل $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$ والمحلل الناتج يعتمد على تركيزي الحامض والقاعدة المتفاعلين

تحسب عدد ملي مولات الحامض HCl $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$
 بما ان الحامض HCl احادي البروتون لذلك $n_{H^+} = n_{HCl} = 1 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات القاعدة NH_3 $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 15 = 1.5 \text{ mmol}$

حيث يستهلك كل الحامض مع ما يكافئه من القاعدة كلاتي :

	HCl	+ NH ₃	$\xrightarrow{H_2O}$	NH ₄ Cl
المولات الابتدائية	1	1.5		0
التغير في المولات	-1	-1		+1
المولات النهائية	0	0.5		1

والمحلل الناتج هو محلول منظم (بفر) مكون من قاعدة ضعيفة NH_3 و ملحها كلوريد الامونيوم NH_4Cl

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

$$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 10 + 15 = 25 \text{ ml}$$

$$[NH_3] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{0.5}{25} = 0.02 \text{ M} \lll \ggg [NH_4Cl] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{1}{25} = 0.04 \text{ M}$$

$$pK_b = -\text{Log } K_b = -\text{Log}(1.8 \times 10^{-5}) = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log}10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.04}{0.02} = 4.74 + \text{Log}2 = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5.04 = 8.96$$

س23 / (Log0.067 = -1.17)

تحسب عدد ملي مولات القاعدة NaOH $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.2 \times 25 = 5 \text{ mmol}$
 بما ان القاعدة NaOH احادية الهيدروكسيد لذلك $n_{OH^-} = n_{NaOH} = 5 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات الحامض CH_3COOH $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$

بما ان عدد ملي مولات القاعدة المستهلكة = عدد ملي مولات الحامض المستهلك = عدد ملي مولات الملح المتكون

حيث يستهلك كل الحامض مع القاعدة كلاتي :

	CH_3COOH	$+ NaOH$	\rightarrow	CH_3COONa	$+ H_2O$
المولات الابتدائية	5	5		0	0
التغير في المولات	-5	-5		+5	+5
المولات النهائية	0	0		5	5

يهمل لانه متعادل

والمحلول الناتج هو محلول ملحي خلات الصوديوم فقط (مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف)

$$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 50 + 25 = 75 \text{ ml}$$

$$[CH_3COONa] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{5}{75} = 0.067 \text{ M}$$

$$pK_a = -\text{Log } K_a = -\text{Log}1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log}10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_w + pK_a + \text{Log } c] = \frac{1}{2} [14 + 4.74 + \text{Log}0.067]$$

$$= \frac{18.74 - 1.17}{2} = \frac{17.57}{2} = 8.785$$

س خ /

ماعدد مولات NH_4Cl المذابة في 0.5 L ماء مقطر لكي تصبح قيمة pH المحلول 5 علما أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الجواب /

$$\text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{M}$$

NH_4Cl ملح لقاعدة ضعيفة وحامض قوي

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_b}} \Rightarrow (10^{-5}) = \sqrt{c \times \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \quad \text{بتربيع الطرفين}$$

$$(10^{-5})^2 = c \times \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \Rightarrow c = \frac{1.8 \times 10^{-15}}{1 \times 10^{-14}} = 0.18 \text{M}$$

$$n = M \times V = 0.18 \times 0.5 = 0.09 \text{ mol}$$

س خ / محلول ملحي تركيزه 0.2M فيه $[\text{OH}^-]$ يساوي 10^{-5}M احسب K_h له .

الجواب /

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log} 10^{-5} = 5$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5 = 9$$

بما ان ($\text{pH} > 7$) لذلك الملح قاعدي مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \times K_h} \Rightarrow (10^{-5})^2 = 0.2 \times K_h \Rightarrow K_h = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.2} = 5 \times 10^{-10}$$

س خ / محلول ملحي تركيزه 0.2M فيه $[\text{H}^+]$ يساوي 10^{-5}M احسب ثابت تفكك الالكتروليت الضعيف المشتق منه الملح .

الجواب /

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log} 10^{-5} = 5$$

بما ان ($\text{pH} < 7$) لذلك الملح حامضي مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة (المطلوب K_b)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_b}} \Rightarrow (10^{-5}) = \sqrt{0.2 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{K_b}} \quad \text{بتربيع الطرفين}$$

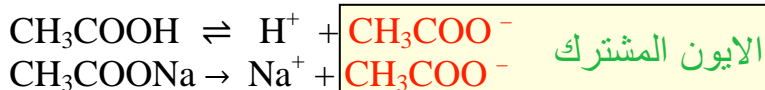
$$(10^{-5})^2 = 0.2 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{K_b} \Rightarrow K_b = \frac{2 \times 10^{-15}}{1 \times 10^{-10}} = 2 \times 10^{-5}$$

الايون المشترك:- هي ظاهرة تقليل تأين الالكتروليت الضعيف الناتجة عن وجود الكتروليت قوي يحوي أيونات الالكتروليت الضعيف في نفس المحلول.

علل/ تقل درجة تأين حامض الخليك في محلول لخلات الصوديوم.

الجواب/ بسبب ظاهرة الايون المشترك فعند اضافة خلات الصوديوم الى محلول حامض الخليك سوف تحصل زيادة ملحوظة

في تركيز الخلات في المحلول وتؤدي هذه العملية الى اختلال الاتزان لذلك ينزاح الاتزان باتجاه حامض الخليك (التفاعل الخلفي) لتقليل الزيادة بتركيز الخلات في المحلول لذلك يؤدي الى تقليل تأين حامض الخليك.



(1) تحسب درجة تفكك محلول الامونيا لوحدها

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
التراكيز الابتدائية	0.1 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	0.1 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)^2}{0.1 - x} \quad (\text{بالتقريب } 0.1 - x \approx 0.1)$$

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-6} \Rightarrow x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}}{0.1 \text{ mol/l}} = 1.3 \times 10^{-2}$$

(2) تحسب درجة تفكك محلول الامونيا في محلول كلوريد الامونيوم

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{0.5}{1} = 0.5 \text{ mol/L}$$

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
التراكيز الابتدائية	0.1 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	0.1 + x	x	x' (المتبقي)
	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$		
التراكيز الابتدائية	0.5 M	0	0
التراكيز بعد التفكك	0	0.5	0.5

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{كلي}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{solution}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{base}} = 0.5 + x \quad (0.5 + x \approx 0.5 \text{ بالتقريب})$$

ثم ينزاح الاتزان بالاتجاه الخلفي حيث يصبح $[\text{NH}_4^+]$ عند الاتزان $0.5 - x$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5 - x)(x')}{0.1 + x} \quad (\text{بالتقريب تهمل } x)$$

$$x' = \frac{1.8 \times 10^{-6}}{0.5} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}}{0.1 \text{ mol/l}} = 3.6 \times 10^{-5}$$

درجة التفكك في المحلول المائي = مقدار الانخفاض في درجة التفكك

$$= \frac{1.3 \times 10^{-2}}{3.6 \times 10^{-5}} = 361 \text{ مرة}$$

محلول بفر Bufer solutions

هو محلول مائي يتكون من مزيج لحمض ضعيف مع أحد املاحه (القاعدة القرينة للحامض الضعيف) أو قاعدة ضعيفة مع أحد 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.

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]} \quad \text{(A) حامض ضعيف مع أحد املاحه}$$

$$pH_1 = pK_a + \text{Log} \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{(1) قبل اضافة حامض قوي او قاعدة قوية}$$

$$pH_2 = pK_a + \text{Log} \frac{[salt]_{\text{بعد}}}{[acid]_{\text{بعد}}} \quad \text{(2) بعد اضافة حامض قوي او قاعدة قوية}$$

ولحساب قيمة pH بعد اضافة حامض قوي أو قاعدة قوية حسب الخطوات التالية:-

- تحول تراكيز المزيج والحامض أو القاعدة المضاف الى مولات بالعلاقة: $n = M \times V(L)$
- يحول الحجم المضاف الى وحدة لتر واذا كان الحجم صغيره يهمل في حساب الحجم الكلي $V_T = V_1 + V_{\text{المضاف}}$
- تحسب تراكيز الحامض والملح بعد اضافة الحامض القوي كلاتي:

$$[acid]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(acid)} + n_{(H^+)}}{V_T}, \quad [salt]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(salt)} - n_{(H^+)}}{V_T}$$

- تحسب تراكيز الحامض والملح بعد اضافة القاعدة القوية كلاتي:

$$[acid]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(acid)} - n_{(OH^-)}}{V_T}, \quad [salt]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(salt)} + n_{(OH^-)}}{V_T}$$

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]} \quad \text{(B) قاعدة ضعيفة مع أحد املاحها}$$

$$pOH_1 = pK_b + \text{Log} \frac{[salt]}{[base]} \quad \text{(1) قبل اضافة حامض قوي او قاعدة قوية}$$

$$pOH_2 = pK_b + \text{Log} \frac{[salt]_{\text{بعد}}}{[base]_{\text{بعد}}} \quad \text{(2) بعد اضافة حامض قوي او قاعدة قوية}$$

- تحسب تراكيز القاعدة والملح بعد اضافة الحامض القوي كلاتي:

$$[base]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(base)} - n_{(H^+)}}{V_T}, \quad [salt]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(salt)} + n_{(H^+)}}{V_T}$$

- تحسب تراكيز القاعدة والملح بعد اضافة القاعدة القوية كلاتي:

$$[base]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(base)} + n_{(OH^-)}}{V_T}, \quad [salt]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(salt)} - n_{(OH^-)}}{V_T}$$

أحسب تركيز أيون H^+ و pH لمحلول مكون من مزيج من 0.1M حامض الخليك ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) و 0.2M خلاص الصوديوم. علما أن ($\text{Log } 9 = 0.96, \text{Log } 1.8 = 0.26$)

الحل / المحلول بفر لحامض ضعيف مع أحد املاحه

$$1) [H^+] = K_a \times \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$2) \text{pH} = -\text{Log}[H^+] = -\text{Log}(9 \times 10^{-6})$$

$$= -(\text{Log } 9 + \text{Log } 10^{-6}) = -(0.96 + (-6)) = 6 - 0.96 = 5.04$$

أو بطريقة أخرى

$$\text{p}K_a = -\text{Log } K_a = -\text{Log } 1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log } 10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

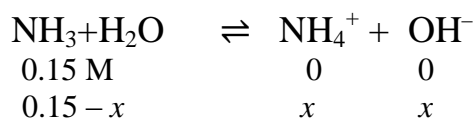
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.2}{0.1} = 4.74 + \text{Log } 2 = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

علما أن ($\text{Log } 1.6 = 0.2, \sqrt{2.7} = 1.6$)

تمرين/ 3-13

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.3}{0.15} = 4.74 + \text{Log } 2 = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.04 = 8.96$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)^2}{0.15 - x} \quad (\text{بالتقريب } 0.15 - x \approx 0.15)$$

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

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log } 1.6 \times 10^{-3} = -(\text{Log } 1.6 + (\text{Log } 10^{-3})) = -(0.2 - 3) = 2.8$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.8 = 11.2$$

يلاحظ ان الاس الهيدروجيني للامونيا قد انخفض من 11.2 الى 8.96 بعد اضافة ملح كلوريد الامونيوم (ملح حامضي) بسبب تكوينه ايون مشترك (NH_4^+) حيث يزاح التفاعل الخلفي لذلك تقل كمية $[\text{OH}^-]$ في المحلول وتزداد pOH وتقل pH

تمرين 3-14 علما أن $(\text{Log } 0.37 = -0.43)$

$$pK_a = -\text{Log } K_a = -\text{Log } 1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log } 10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \Rightarrow 4.31 = 4.74 + \text{Log} \frac{0.3}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$4.31 - 4.74 = \text{Log} \frac{0.3}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \text{Log} \frac{0.3}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = -0.43$$

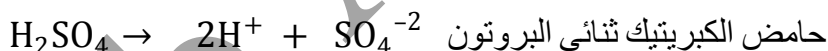
$$\frac{0.3}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{Log}^{-1} - 0.43 = 0.37 \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.3}{0.37} = 0.81 \text{ M}$$

تمرين 3-15 علما أن $(\text{Log } 3 = 0.5, \text{Log } 2 = 0.3)$
المحلول بفر لقاعدة ضعيفة مع أحد املاحها.

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.1}{0.1} = 4.74 + \text{Log } 1 = 4.74 + 0 = 4.74$$

$$pH_1 = 14 - pOH = 14 - 4.74 = 9.26$$

$$n_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = M \times V(L) = 10 \text{ mol/l} \times \frac{1 \text{ ml}}{1000 (\text{ml/l})} = 0.01 \text{ mol}$$



$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 2 = 0.01 \text{ mol} \times 2 = 0.02 \text{ mol} \quad \text{لذلك عدد مولات } \text{H}^+ \text{ المضاف}$$

$$n_{\text{NH}_3} = M \times V(L) = 0.1 \times 1 = 0.1 \text{ mol} \quad \text{عدد مولات القاعدة الضعيفة قبل اضافة الحامض القوي}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = M \times V(L) = 0.1 \times 1 = 0.1 \text{ mol} \quad \text{عدد مولات الملح قبل اضافة الحامض القوي}$$

$$[\text{base}]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(\text{base})} - n_{(\text{H}^+)}}{V_T} = \frac{0.1 - 0.02}{1} = 0.08 \text{ mol/l}$$

$$[\text{salt}]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(\text{salt})} + n_{(\text{H}^+)}}{V_T} = \frac{0.1 + 0.02}{1} = 0.12 \text{ mol/l}$$

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]_{\text{بعد}}}{[\text{base}]_{\text{بعد}}} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.12}{0.08} = 4.74 + \text{Log} \frac{3}{2} = 4.74 + \text{Log } 3 - \text{Log } 2$$

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

$$pH_2 = 14 - pOH = 14 - 4.94 = 9.06$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 9.06 - 9.26 = -0.2$$

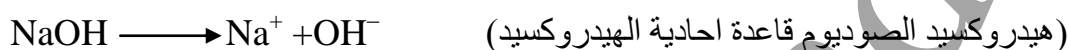
المعاد مدرس الكيمياء: حبيب البندر

مثال / احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) أ) للتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك تركيزه 0.1M وخلات الصوديوم بتركيز 0.1M ب) لنفس المحلول بفر لكن بعد اضافة 2ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 5M ثم احسب مقدار التغير في قيمة pH علما ان $pK_b = 4.74$ وأن $\text{Log}1.2 = 0.08$ (2014/3)

الجواب /المحلول بفر مكون من حامض ضعيف مع أحد املاحه .

$$pH_1 = pK_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.1}{0.1} = 4.74 + \text{Log}1 = 4.74 + 0 = 4.74 \quad (\text{أ})$$

$$n_{(\text{NaOH})} = M \times V(L) = \frac{5 \text{ mol}}{l} \times \frac{2 \text{ ml}}{1000(\text{ml}/l)} = 0.01 \text{ mol} \quad (\text{ب})$$



$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = M \times V(L) = 0.1 \times 1 = 0.1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = M \times V(L) = 0.1 \times 1 = 0.1 \text{ mol}$$

$$[\text{acid}]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(\text{acid})} - n_{(\text{OH}^-)}}{V_T} = \frac{0.1 - 0.01}{1} = 0.09 \text{ mol/l}$$

$$[\text{salt}]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(\text{salt})} + n_{(\text{OH}^-)}}{V_T} = \frac{0.1 + 0.0}{1} = 0.11 \text{ mol/l}$$

$$pH_2 = pK_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]_{\text{بعد}}}{[\text{acid}]_{\text{بعد}}} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.11}{0.09} = 4.74 + \text{Log} 1.2 = 4.74 + 0.08 = 4.82$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 4.82 - 4.74 = 0.08$$

$$pH = 9 \Rightarrow pOH = 14 - pH = 14 - 9 = 5$$

$$\text{Log}1.8 = 0.26 \quad \text{علما ان س18/}$$

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} \Rightarrow 5 = 4.74 + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{0.15}$$

$$0.26 = \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{0.15} \Rightarrow \log^{-} 0.26 = \frac{[\text{salt}]}{0.15}$$

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

$$m = M \times M \times \frac{V \text{ ml}}{1000} = 0.27 \times 53.5 \times \frac{500}{1000} = 7.22 \text{ g}$$

$$pK_a = -\text{Log } K_a = -\text{Log } 1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 1.8 + \text{Log } 10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \Rightarrow 4.74 = 4.74 + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{0.125}$$

$$0 = \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{0.125} \Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{0.125} = \text{Log}^{-1} 0 = 1$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 1 \times 0.125 = 0.125 \text{ M}$$

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

$$pH = 9 \Rightarrow pOH = 14 - pH = 14 - 9 = 5$$

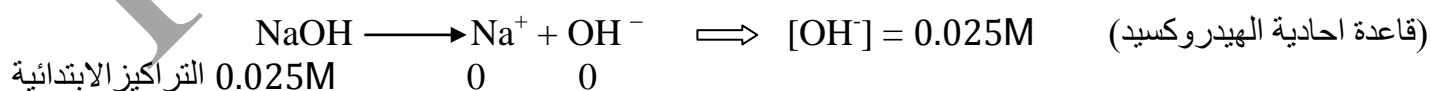
$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} \Rightarrow 5 = 4.74 + \text{Log} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$0.26 = \text{Log} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{0.26} = 1.8$$

$$pK_a = -\text{Log } K_a = -\text{Log}(4.5 \times 10^{-4}) = -(\text{Log } 4.5 + \text{Log } 10^{-4}) = -(0.65 + (-4)) = 3.35$$

$$pH_1 = pK_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 3.35 + \text{Log} \frac{0.15}{0.12} = 3.35 + \text{Log } 1.25 = 3.35 + 0.1 = 3.45$$

$$M_{(\text{NaOH})} \text{ المولارية} = \frac{m(g)}{M(g/mol) * v(l)} = \frac{1}{40 * 1} = 0.025 \text{ mol/l}$$



$$n_{\text{OH}^-} = M \times V(L) = 0.025 \times 1 = 0.025 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HNO}_2} = M \times V(L) = 0.12 \times 1 = 0.12 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaNO}_2} = M \times V(L) = 0.15 \times 1 = 0.15 \text{ mol}$$

عدد مولات OH المضاف

عدد مولات الحامض الضعيف قبل اضافة القاعدة القوية

عدد مولات الملح قبل اضافة القاعدة القوية

$$[\text{acid}]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(\text{acid})} - n_{(\text{OH}^-)}}{V_T} = \frac{0.12 - 0.025}{1} = 0.095 \text{ mol/l}$$

$$[\text{salt}]_{\text{بعد}} = \frac{n_{(\text{salt})} + n_{(\text{OH}^-)}}{V_T} = \frac{0.15 + 0.025}{1} = 0.175 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]_{\text{بعد}}}{[\text{acid}]_{\text{بعد}}} = 3.35 + \text{Log} \frac{0.175}{0.095} = 3.35 + \text{Log} 1.84 = 3.35 + 0.27 = 3.62$$

س22 / (Log 4.07 = 0.6)

تحسب عدد ملي مولات القاعدة NaOH $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.2 \times 20 = 4 \text{ mmol}$
 بما ان القاعدة NaOH احادية الهيدروكسيد لذلك $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} = 4 \text{ mmol}$

تحسب عدد ملي مولات الحامض CH_3COOH $n = M(\text{mmol/ml}) \times V(\text{ml}) = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$

حيث يستهلك كل الحامض مع القاعدة كلاتي :

	CH_3COOH	NaOH	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	CH_3COONa	H_2O
المولات الابتدائية	5	4		0	0
التغير في المولات	-4	-4		+4	+4
المولات النهائية	1	0		4	4

يهمل لانه متعادل

المحلول الناتج هو محلول بفر يتكون من (خلات الصوديوم ناتج و حامض الخليك متبقي)

$$V_2 = V_1 + V_{\text{المضاف}} = 20 + 50 = 70 \text{ ml}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{1}{70} = 0.014 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{n(\text{mmol})}{v(\text{ml})} = \frac{4}{70} = 0.057 \text{ M}$$

$$\text{pK}_a = -\text{Log} K_a = -\text{Log} 1.8 \times 10^{-5} = -(\text{Log} 1.8 + \text{Log} 10^{-5}) = -(0.26 + (-5)) = 4.74$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]_{\text{بعد}}}{[\text{acid}]_{\text{بعد}}} = 4.74 + \text{Log} \frac{0.057}{0.014}$$

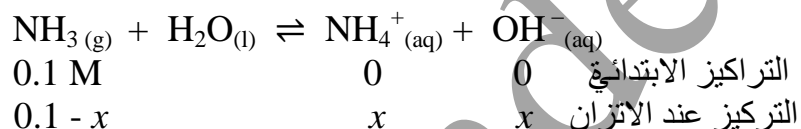
$$= 4.74 + \text{Log} 4.07 = 4.74 + 0.6 = 5.34$$

محلول أمونيا حجمه (1L) وتركيزه (0.05M) يتأين بنسبة (2%) متركيز كلوريد الامونيوم NH₄Cl اللازم اضافته للمحلول ليصبح الاس الهيدروجيني (pH=8.3) علما ان (Log 2=0.3)

الجواب/

$$\% \text{ للتأين} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]_i} \times 100\% \Rightarrow 2 = \frac{[\text{OH}^-]}{0.05} \times 100\%$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x)^2}{0.05 - x} \quad (\text{بالتقريب } 0.05 - x \approx 0.05)$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-3})^2}{5 \times 10^{-2}} = 2 \times 10^{-5}$$

$$pK_b = -\text{Log } K_b = -\text{Log } 2 \times 10^{-5} = -(\text{Log } 2 + \text{Log } 10^{-5}) = -(0.3 + (-5)) = 4.7$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 8.3 = 5.7$$

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} \Rightarrow 5.7 = 4.7 + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{0.05} \Rightarrow 5.7 - 4.7 = \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{0.05}$$

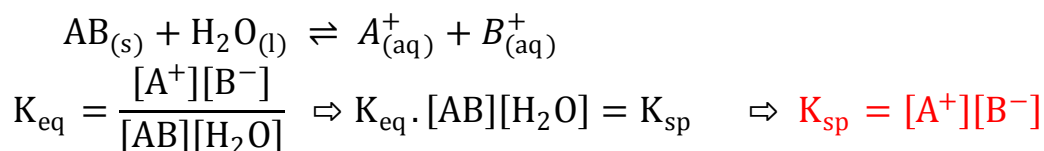
$$1 = \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{0.05} \Rightarrow \log^{-1} 1 = \frac{[\text{salt}]}{0.05} \Rightarrow 10 = \frac{[\text{salt}]}{0.05}$$

$$[\text{salt}] = 10 \times 0.05 = 0.5 \text{ mol/l}$$

الذوبانية وثابت حاصل الذوبان (K_{sp})

المحلول المشبع: وهي أملاح قليلة الذوبان في الماء تخضع عملية ذوبانها الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب غير المتفكك والايونات الناتجة من تفككها ويكون محلولها المائي مشبع.

ثابت حاصل الذوبان: هو حاصل ضرب التراكيز المولارية (الذوبانية المولارية) كل منها مرفوع الى اس مساوي لعدد الايونات في المعادلة الكيميائية الموزونة وهي قيمة ثابتة بثبوت درجة الحرارة.



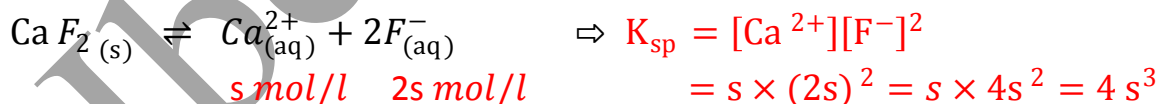
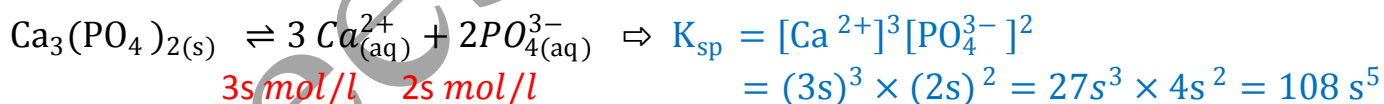
الذوبانية المولارية: وهي التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك الملح في المحلول عند حالة الاتزان ويرمز لها بالرمز s

التعبير عن علاقة ثابت حاصل الذوبان

(1) أملاح لايونات ذات تكافؤات متساوية

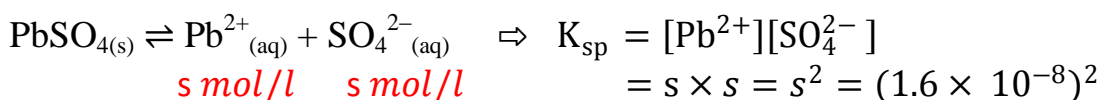


(2) أملاح لايونات ذات تكافؤات مختلفة



مثال 3-17 علما أن $(\sqrt{1.6} = 1.26)$

ماهي الذوبانية المولارية لمح كبريتات الرصاص $PbSO_4$ اذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$



$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

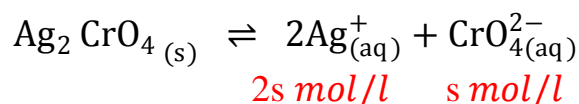
ملاحظة/ لحساب K_{sp} يجب ان تكون الذوبانية بالمولارية بوحدة (mol/l) واذا علمت بوحدة (g/L) يجب تحويلها الى (mol/l)

الذوبانية بوحدة (g/L) :- هي عدد غرامات المادة المذابة واللازمة لاشباع لتر واحد من المحلول

$$s(g/L) = s(mol/L) \times M(g/mol) \Rightarrow s(mol/L) = \frac{s(g/L)}{M(g/mol)}$$

تمرين 3-16

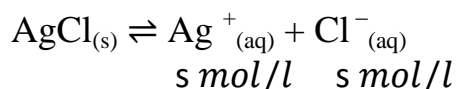
$$s(mol/L) = \frac{s(g/L)}{M(g/mol)} = \frac{0.0215}{332} = 6.5 \times 10^{-5} mol/L$$



$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 = 4 (6.5 \times 10^{-5})^3$$

$$= 4(2.7 \times 10^{-13}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

تمرين 3-17

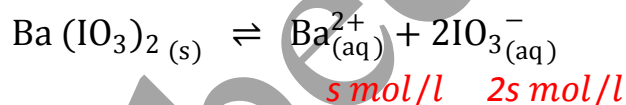


$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$(1.8 \times 10^{-10}) = s \times s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} mol/l$$

$$s(g/L) = s(mol/L) \times M(g/mol) = 1.34 \times 10^{-5} \times 143.5 = 1.93 \times 10^{-3} g/L$$

س5 / 1



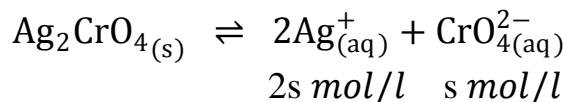
$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 4s^3 \Rightarrow s^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} = 0.3925 \times 10^{-9}$$

$$s = \sqrt[3]{0.3925 \times 10^{-9}} = 0.73 \times 10^{-3} mol/L$$

$$m = M \times m \times V(L) = 0.73 \times 10^{-3} \times 487 \times \frac{150}{1000} = 0.0534g$$

$$= 0.0534 g \times \frac{1000mg}{1g} = 53.4 mg$$



س20 / (د2013/2)

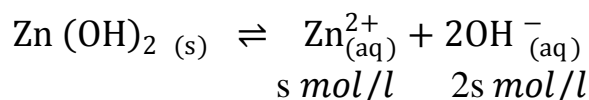
$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$1.1 \times 10^{-12} = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

$$s^3 = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{4} = 0.275 \times 10^{-12} \Rightarrow s = \sqrt[3]{0.275 \times 10^{-12}} = 0.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$m = M \times V \times \frac{V_{ml}}{1000} = 0.65 \times 10^{-4} \times 332 \times \frac{100 \text{ ml}}{1000} = 2.158 \times 10^{-3} \text{ g}$$

س27 / علما أن ($\sqrt{3} = 1.44$) (د2014/1)



$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

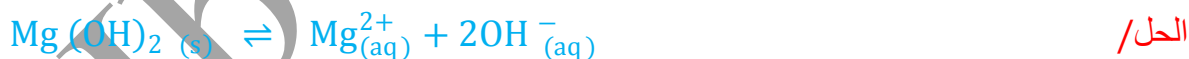
$$1.2 \times 10^{-17} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$s^3 = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{4} = 3 \times 10^{-18} \Rightarrow s = \sqrt[3]{3 \times 10^{-18}} = 1.44 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$s(\text{g/L}) = s(\text{mol/L}) \times M(\text{g/mol}) = 1.44 \times 10^{-6} \times 99.4 = 1.43 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

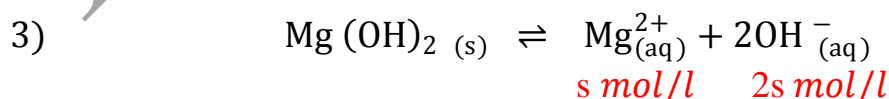
ملاحظة/ يمكن حساب الذوبانية المولارية اذا علم تركيز أيون في المحلول المائي المشبع حيث $s(\text{mol/l}) = \frac{[\text{الايون}]}{n}$

س خ/ اذا علمت ان $[\text{OH}^-]$ يساوي (3.3×10^{-4}) في المحلول المائي المشبع لـ Mg(OH)_2 ($M=59 \text{ g/mol}$)
أحسب (1) الذوبانية المولارية (2) الذوبانية بوحدة (g/L) (K_{sp}) (3)



$$1) s(\text{mol/l}) = \frac{[\text{OH}^-]}{n} = \frac{3.3 \times 10^{-4}}{2} = 1.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$2) s(\text{g/l}) = s(\text{mol/l}) \times M(\text{g/mol}) = 1.65 \times 10^{-4} \times 59 = 97.35 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 4(1.65 \times 10^{-4})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

المعادن مدرّس الكيمياء: حبيب البندر

الترسيب

الحاصل الايوني:- هو حاصل ضرب تراكيز الايونات الذائبة كلاً منها مرفوع الى اس مساوي لعدد الايونات في المعادلة الكيميائية .

العلاقة بين الحاصل الايوني و K_{sp} :-

- (1) اذا كان الحاصل الايوني $K_{sp} >$ يكون المحلول غير مشبع ولا يحصل ترسيب .
- (2) اذا كان الحاصل الايوني $K_{sp} =$ يكون المحلول مشبع وتحصل حالة أتران بين عمليتي ذوبان الراسب و اعادة ترسيبه وهي لحظة بدء الترسيب .
- (3) اذا كان الحاصل الايوني $K_{sp} <$ يكون المحلول فوق الاشباع ويحصل ترسيب .

س29/ علماً أن ($\text{Log} 2.3 = 0.36$) (د1/2013)

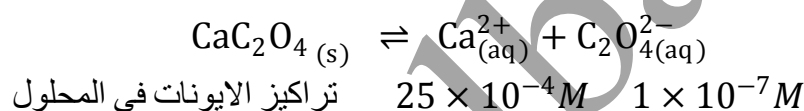
$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{s(\text{g/l})}{M(\text{g/mol})} = \frac{0.1}{40} = 0.0025 = 25 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

(الذوبانية المولارية)

$$K_{sp} = 10^{-pK_{sp}} = 10^{-8.64} \times 10^9 \times 10^{-9}$$

$$= 10^{0.36} \times 10^{-9}$$

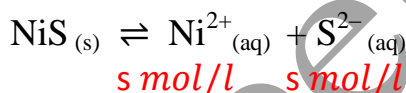
$$= 2.3 \times 10^{-9}$$



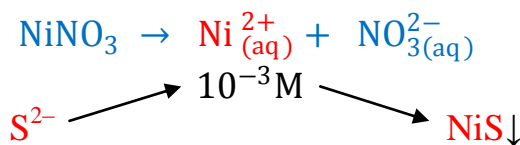
$$\text{الحاصل الايوني} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 25 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-7} = 25 \times 10^{-11}$$

بما ان الحاصل الايوني $K_{sp} >$ اذن لا يحصل ترسيب

س خ/ ما أدنى تركيز لا يون S^{2-} يلزم لترسيب NiS من محلول $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ علماً أن الذوبانية المولارية لـ NiS تساوي $(1 \times 10^{-12} \text{ M})$



$$K_{sp} = [\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = s \times s = s^2 = (1 \times 10^{-12})^2 = 1 \times 10^{-24}$$



الحاصل الايوني = K_{sp}

لـ اجل ترسيب NiS يجب ان يكون \Leftrightarrow

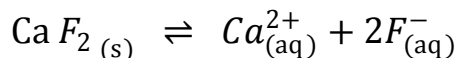
$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-24}$$

$$1 \times 10^{-3} [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-24}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-21} \text{ M}$$

مثال/ 3- 19

إذا علمت ان $[F^-]$ في محلول يساوي $(2 \times 10^{-2} M)$ احسب ادنى تركيز من $[Ca^{2+}]$ اللازم وجوده لبدء ترسيب فلوريد الكالسيوم $(K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}) CaF_2$



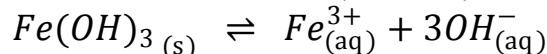
لبدء الترسيب يجب أن يكون K_{sp} = الحاصل الايوني

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 1 \times 10^{-24}$$

$$[Ca^{2+}](2 \times 10^{-2})^2 = 1 \times 10^{-24}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{4.9 \times 10^{-11}}{4 \times 10^{-4}} = 1.23 \times 10^{-7} M$$

تمرين 3- 18 علما أن $(\text{Log}0.63 = -0.2), \sqrt[3]{0.25} = 0.63$ (2014/2)



لبدء الترسيب يجب أن يكون K_{sp} = الحاصل الايوني

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 5 \times 10^{-38}$$

$$(2 \times 10^{-10}) [OH^-]^3 = 5 \times 10^{-38}$$

$$[OH^-]^3 = \frac{5 \times 10^{-38}}{2 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-28} = 0.25 \times 10^{-27}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{0.25 \times 10^{-27}} = 0.63 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$pOH = -\text{Log}[OH^-] = -\text{Log}(0.63 \times 10^{-9})$$

$$= -(\text{Log}0.63 + \text{Log}10^{-9}) = -(-0.2 + (-9)) = 9 + 0.2 = 9.2$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 9.2 = 4.8$$

العوامل المؤثرة على الذوبانية

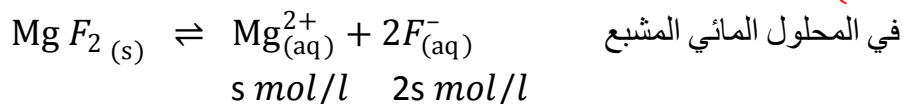
(1) درجة الحرارة : تزداد ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة .

(2) الايون المشترك: تنخفض ذوبانية الاملاح الشحيحة الذوبان في الماء بوجود ايون مشترك لها في محلول ملح كثير الذوبان حسب قاعدة لو- شاتيليه . ويستفاد من هذه الظاهرة بالتحكم بعملية ذوبان الراسب .

ملاحظة/ يتميز الملح الشحيح الذوبان عن الملح الكثير الذوبان فيما ياتي:

(1 له K_{sp} 2) عبارة محلوله المائي المشبع (3) له ذوبانية بوحدة (mol/l) او (g/L)

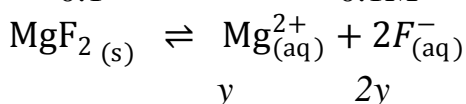
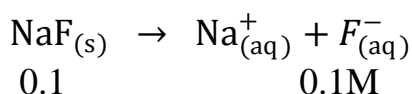
تمرين / 3-19 (أ) ($\sqrt[3]{1.6} = 1.18$)



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 \Rightarrow 6.5 \times 10^{-9} = s \times (2s)^2 = s \times 4s^2 = 4s^3$$

$$s^3 = \frac{6.5 \times 10^{-9}}{4} = 1.6 \times 10^{-9}$$

$$s = \sqrt[3]{1.6 \times 10^{-9}} = 1.18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



(ب) في المحلول المائي للملح الكثير الذوبان (الايون المشترك)

$$[\text{F}^{-}] = 0.1 + 2y \approx 0.1M$$

(2y تهمل لصغرها)

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

$$6.5 \times 10^{-9} = y \times (0.1)^2$$

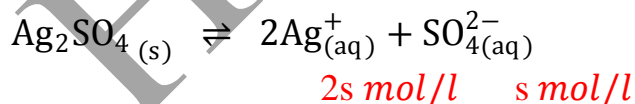
$$y = \frac{6.5 \times 10^{-9}}{0.01} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

(س/19) (Log1.2 = 0.08)

$$K_{sp} = 10^{-pK_{sp}} = 10^{-4.92} \times 10^5 \times 10^{-5}$$

$$= 10^{0.08} \times 10^{-5}$$

$$= 1.2 \times 10^{-5}$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}]^2[\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

$$s^3 = \frac{1.2 \times 10^{-5}}{4} = 3 \times 10^{-6} \Rightarrow s = \sqrt[3]{3 \times 10^{-6}} = 1.4 \times 10^{-2} = 0.014 \text{ mol/L}$$

$$s(\text{g/L}) = s(\text{mol/L}) \times M(\text{g/mol}) = 0.014 \times 314 = 4.396 \text{ g/L}$$



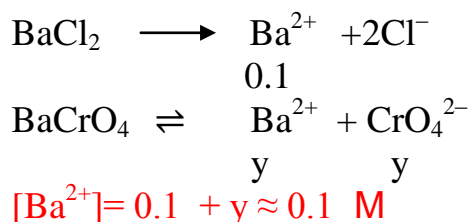
$$\sqrt{0.2} = 0.45 \quad \text{-(ب)}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = (2y)^2 \times 0.15 = 0.6 y^2$$

$$y^2 = \frac{1.2 \times 10^{-5}}{0.6} = 2 \times 10^{-5} \Rightarrow y = \sqrt{0.2 \times 10^{-4}} = 0.45 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$y(\text{g/L}) = y(\text{mol/L}) \times M(\text{g/mol}) = 0.45 \times 10^{-2} \times 314 = 1.4 \text{ g/L}$$

س21/



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-10} = 0.1 y \Rightarrow y = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$$

س15/



$$\sqrt{1.6} = 1.26$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow 1.6 \times 10^{-10} = s \times s = s^2$$

$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-10}}$$

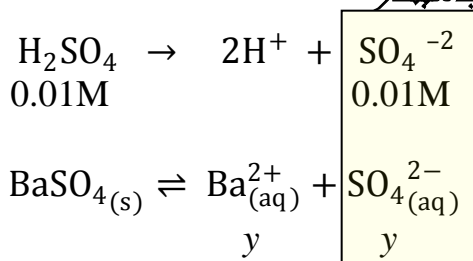
$$s = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$V_j = 1 \text{ ml} = 0.001 \text{ L}$$

(ب) تحسب عدد مولات حامض H_2SO_4 بعد الاضافة

$$n_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = M \times V(\text{L}) = 10 \text{ mol/l} \times \frac{1 \text{ ml}}{1000(\text{ml/l})} = 0.01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.01 \text{ mol} \Rightarrow \text{بعد الاضافة} \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0.01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.01 \text{ mol/l}$$

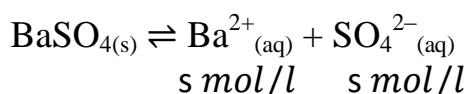


$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 + y \approx 0.01\text{M} \quad \text{بالتقريب}$$

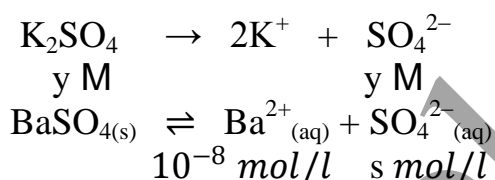
$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1.6 \times 10^{-10} = y \times 0.01 \quad \Rightarrow \quad y = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

س خ/ اذا علمت ان $[\text{Ba}^+]$ في محلوله المائي المشبع لـ BaSO_4 يساوي $(1 \times 10^{-5} \text{ M})$ فما عدد مولات كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 اللازم اضافتها الى لتر من المحلول المائي لخفض $[\text{Ba}^+]$ الى $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ الجواب/



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = s^2 = (1 \times 10^{-5})^2 = 1 \times 10^{-10}$$



$$[\text{SO}_4^{2-}] = y + s \approx y \text{ M}$$

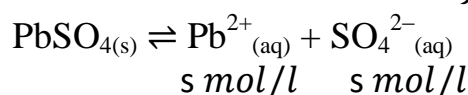
$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1 \times 10^{-10} = (10^{-8}) y \quad \Rightarrow \quad y = \frac{1 \times 10^{-10}}{10^{-8}} = 0.01 \text{ M}$$

$$n = M \times V = 0.01 \times 1 = 0.01 \text{ mol}$$

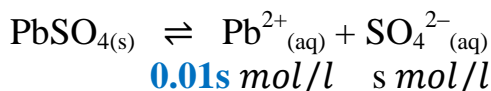
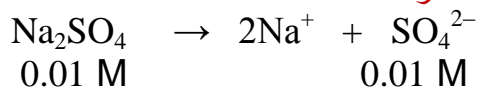
ملاحظة/ مقدار الانخفاض في الذوبانية = الذوبانية في الماء
الذوبانية في الايون المشترك

س خ/ اذا علمت ان الذوبانية المولارية لـ (PbSO_4) في محلول (0.01M) من (Na_2SO_4) تنخفض 100 مرة عن الذوبانية في محلوله المائي المشبع، احسب (1) الذوبانية المولارية (2) K_{sp}



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = s^2 \dots \dots \dots (1)$$

الدوبانية في الماء = $\frac{\text{الدوبانية في الايون المشترك}}{\text{مقدار الانخفاض في الدوبانية}}$ $\Rightarrow 100 = \frac{s}{y} \Rightarrow y = \frac{s}{100} \Rightarrow y = 0.01s$



$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 + s \approx 0.01 \text{ M}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (0.01s)(0.01) = 1 \times 10^{-4}s \dots \dots \dots (2)$$

نعوض معادلة (1) في (2)

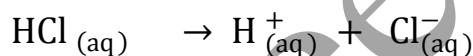
$$s^2 = 1 \times 10^{-4} s \Rightarrow s = 1 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow K_{sp} = s^2 = (1 \times 10^{-4})^2 = 1 \times 10^{-8}$$

3) الاس الهيدروجيني .

علل/

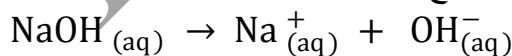
1) تزداد ذوبانية $\text{Mg}(\text{OH})_2$ عند إضافة حامض (زيادة $[\text{H}^+]$) الى محلوله المائي المشبع.

عند إضافة الحامض سوف تتحد ايونات $\text{H}^+_{(aq)}$ مع ايونات $\text{OH}^-_{(aq)}$ من الملح لتكوين جزيئة الماء وهذا يؤدي الى اختلال عملية الاتزان لذلك ينزاح التفاعل الامامي حيث يزيد $\text{Mg}(\text{OH})_2$ من تفككه لتعويض النقص الحاصل في $[\text{OH}^-]$ حسب قاعدة لو شاتيليه ويزداد $[\text{Mg}^{2+}]$ في المحلول لذلك تزداد الذوبانية .

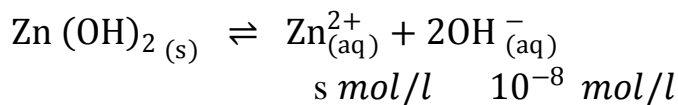


2) تقل ذوبانية $\text{Mg}(\text{OH})_2$ عند إضافة قاعدة (زيادة $[\text{OH}^-]$) الى محلوله المائي المشبع.

عند إضافة القاعدة سوف يزداد $[\text{OH}^-]$ في المحلول وللتقليل من هذه الزيادة ينزاح التفاعل الخلفي أي باتجاه ترسيب الملح حسب قاعدة لو شاتيليه حيث يقل $[\text{Mg}^{2+}]$ في المحلول لذلك تقل درجة ذوبانية الملح



$$(أ) \text{pH} = 6 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6} \text{M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-6}} = 1 \times 10^{-8} \text{M}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow 1.2 \times 10^{-17} = s \times (1 \times 10^{-8})^2$$

$$s = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-16}} = 0.12 \text{ mol/l}$$

$$(ب) \text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9} \text{M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-9}} = 1 \times 10^{-5} \text{M}$$

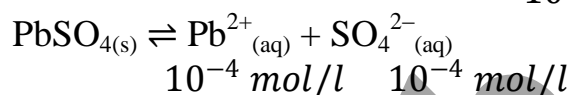
$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$1.2 \times 10^{-17} = s \times (1 \times 10^{-5})^2$$

$$s = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

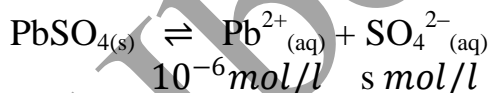
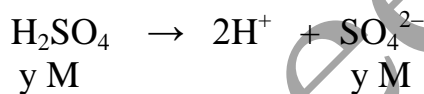
يلاحظ انخفاض في الذوبانية المولارية بانخفاض قيمة pH أي بزيادة القاعدية (مقدار الانخفاض 10^6 مرة) $\frac{0.12}{1.2 \times 10^{-7}}$

س خ / عند أي قيمة لـ pH المحلول المائي المشبع لكبريتات الرصاص PbSO_4 نتيجة إضافة مولات من حامض الكبريتيك إلى لتر منه تنخفض الذوبانية المولارية من 10^{-4}M إلى 10^{-6}M



الجواب/

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = (10^{-4})^2 = 10^{-8}$$



$$[\text{SO}_4^{2-}] = y + s \approx y \text{ M}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$10^{-8} = (10^{-6})(y) \Rightarrow y = \frac{10^{-8}}{10^{-6}} = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4] \times n\text{H}^+ = 0.01 \times 2 = 0.02 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}(2 \times 10^{-2}) = -(\text{Log} 2 + \text{Log} 10^{-2}) = -(0.3 + (-2)) = 2 - 0.3 = 1.7$$

المعاد مدرس الصيمياء: حبيب البندر

اللوغاريتمات العشرية

لوغاريتم عدد هو القوة التي يجب ان يرفع اليها الرقم 10 لكي يساوي العدد . لذلك فلوغاريتم العدد 10000 أو 10^4 هو 4 ولوغاريتم العدد 0.01 أو 10^{-2} هو -2 ولا تكون معظم الاعداد عبارة عن قوى اعداد صحيحة ل 10 لذلك فان لوغاريتماتها لا تكون واضحة مباشرة ويمكن تحديدها بواسطة الجدول ادناه

مثال : جد $\text{Log } 5.7$ نبحث عن 5 في العمود الراسي الاول ثم نتحرك عبر الاعمدة حتى العمود الذي يوجد على قمته الرقم 0.7 فقيمة 756

لوغاريتم العدد 5.7 هي 0.756 وللحصول على لوغاريتم أي عدد لا يقع بين 1 و 10 نكتب العدد بصورة اسية بحيث يتكون من عدد يقع بين 1 و 10 مضروباً في قوى للاساس 10

	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	000	041	079	114	146	176	204	230	255	279
2	301	322	342	362	380	398	415	431	447	462
3	477	491	505	519	532	544	556	568	580	591
4	602	613	623	634	644	653	663	672	681	690
5	699	708	716	724	732	740	748	756	763	771
6	778	785	792	799	806	813	820	826	833	839
7	845	851	857	863	869	875	881	887	892	898
8	903	909	914	919	924	929	935	940	945	949
9	954	959	964	969	973	978	982	987	991	995

ملاحظة : القيم الواردة في الجدول هي لسور عشرية مقربة للمرتبة الثالثة بعد الفاصلة أي القيمة 301 مثلا هي 0.301 وهكذا

مثال :

$$\begin{aligned} \text{Log } 570 &= \text{Log } (5.7 \times 10^2) \\ &= \text{Log } 5.7 + \text{Log } 10^2 \\ &= 0.756 + 2 = 2.756 \end{aligned}$$

يحسب Ln العدد حسب العلاقة :- $\text{Ln } X = 2.303 \text{ Log } X$

مثال :

$$\text{Ln } 570 = 2.303 \text{ Log } 570 = 2.303 \times 2.756 = 6.347$$