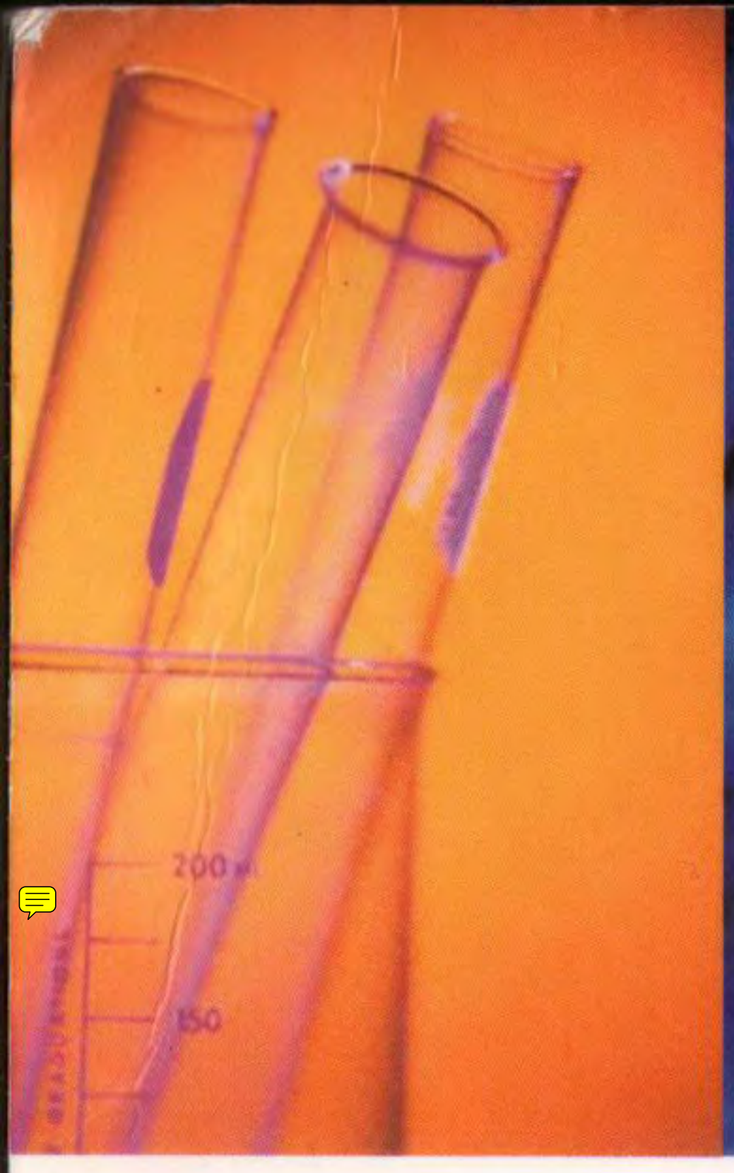






مبادئ الكيمياء العامة

(نظري - مسائل محلولة)

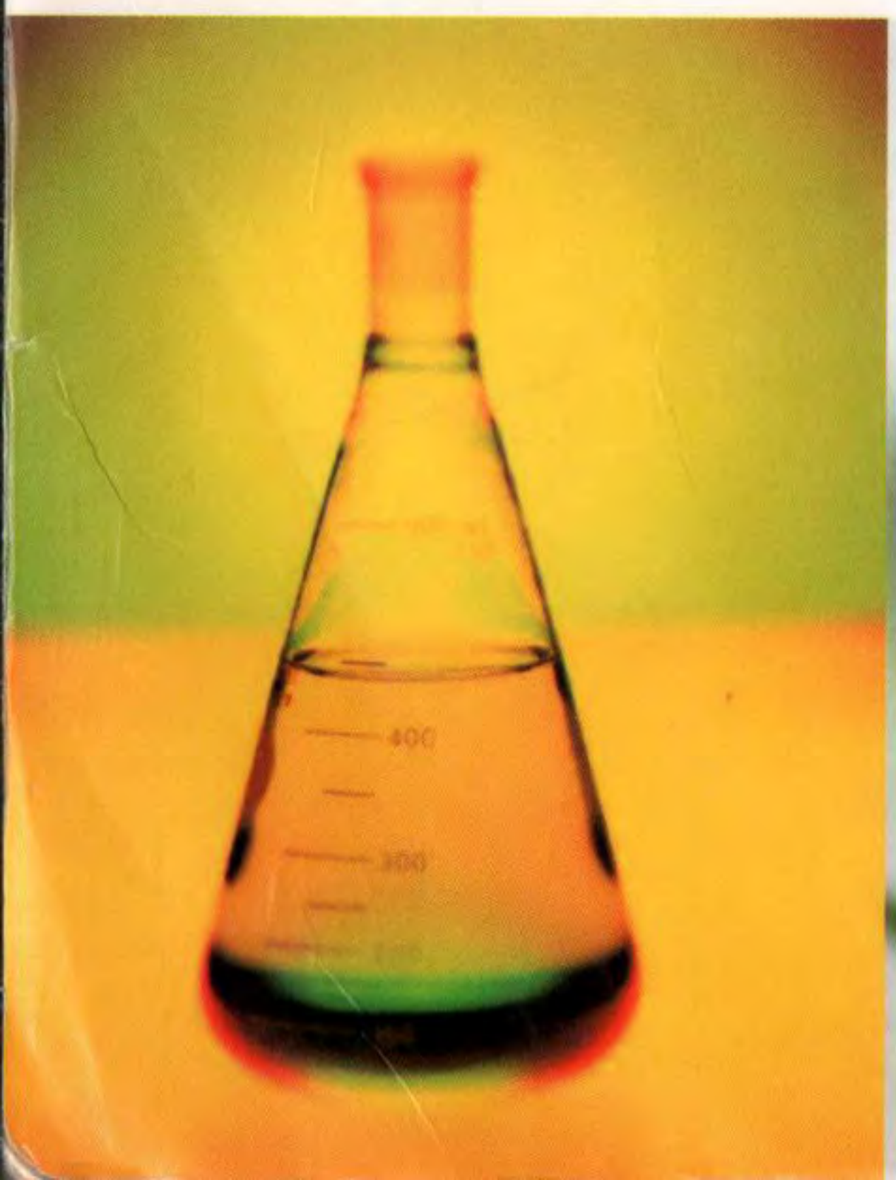
تـــأليف

د. محي الدين البكوش

د. نـــوري بسيبســـو

د. يـاســـر حـوريـــة

د. نبيل شيخ قروش





Elga Scientific Publications Ltd.

شركة الجا للنشر العلمي

مقدمة الطبعة الأولى

الكلمة أصل المعرفة ، والكلمة المطبوعة من أهم وسائل الثقافة والاعـــلام ، إذ حملت إلينا حضارات الأمم الغابرة لتتولى الأجيال المتعاقبة بناء حضارتها وإضـلاءة الطريق بنور العلم والمعرفة .

إن تاريخ العلوم يؤكد أن الحضارة الحديثة تدين بازدهارها أساساً الى الحضـارة العربية الاسلامية بما نقلت عنها من أصول العلم وفروعه ، والأمة العربية تواجـه اليوم تحدياً صعباً في استعادة مركزها الحضاري وعليها أن تبرهن أنها قادرة علـى تطويع لغتها لتواكب مسيرة التطور العلمي والاكتشافات الحديثة .

تفتقر المكتبـــــة العربية كثيراً الى الكتب والمراجع العلمية في مختلف فـروع العلم النظرية والتطبيقية والتقنية ، كما أن الدراسة في جامعاتنا العربيـــة مـــازالت بأمس الحاجة الى وجود العديد منها مكتوبة بلغتنا الأم .

إن العمل على سد هذا النقص يسهم الى حد كبير في إعداد الأجيال التي نريدهـا أن تبني صرح النهضة والحضارة الحديثة على أسس وطيدة من العلـــم والمعرفـــة تطور علم الكيمياء في أيامنا هذه تطوراً كبيراً ، وشهد نجاحات باهرة تجلـت فـــي معرفة دقائق المادة وفهمها بعمق وشمول ، إذ تمكن العلمـــاء والبـــاحثون تطويـــر المواد القائمة وتصنيع مواد جديدة باتت تشكل جزءاً كبيراً من حياتنا .

لقد أحسسنا بحاجة طلاب السنوات الجامعية الأولى الى معين ينهلون منه فكـــان هذا الكتاب التطبيقي الذي سيجد فيه القارئ مايساعده على فهم النظريات بـــالتطبيق العملي وسيجـــــد فيـــه مايحتاجه أو مايود الاستزادة منه .

تضمن الكتاب ملخصاً مفيداً ومختصراً لكل موضوع من الموضوعـــات التـــي تناولها وركزنا فيه على الأفكار الرئيســة التي تفيد الطالب في حل المســـائل دون الدخول في اشتقاق القوانين أو برهانها ، وتضمن نماذج عديدة ومختلفـــة لمســـائل محلولة بطريقة سهلة ومفهومة بالإضافة الى مسائل غير محلولة مع أجوبتها ليتمكن الطالب من اختبار مقدرته على حل التمارين ، ولقد استخدمنا المصطلحات العربيـــة

السائدة والمعتمـــدة وحاولنا جهدنا أن نكتب بلغة عربية سليمة وسهلة الفـــهم علـــى طلابنـــا في أرجاء الوطن العربي كافة ، سائلين المولى تعالى أن ينفعهم وإيانا بمـــا قدمنا .

نرجو أخيراً أن نكون قد وفقنا في هذا الجهد الخيّر آملين أن يزودنا أساتذة هـــذا العلم وطلابه بما قد يرونه فيه من ملاحظ ، فلعلنا نسهم معـــــاً في إغناء المكتبـــة العربية .

المؤلفون

مقدمة الطبعة الثانية

اللغة هي وسيلة التخاطب والتعامل والتفاهم والتواصل بين البشر وباختصار هي الحياة ، والأمة التي تهمل لغتها (ناهيك عمن يحتقرها ولا يجلها) تقتل نفسها بأيديها والشعوب التي تهمل لغتها تفقد تدريجياً هويتها القومية فهي تزيد من تماسك شعوب الأمة التي تتخاطب بها ونحن في أشد الحاجة إلى كل ما يقربنا إلى هذه الوحدة .

إن التقدم العلمي الذي عم العالم والآن يعود فضله بالدرجة الأولى إلى ما خلفه العرب والمسلمون أيام مجد دولتهم وترجمة الغرب عن العربية لمؤلفات ابن سينا وابن خلدون في العلوم العلمية والطبية و الاجتماعية والذي لا ينكر الغرب حتى الآن . وهذا شاهد حي على أن اللغة العربية كانت ولازالت أداة طيعة للعلوم في تدريسها وتأليفها ونشرها وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات العصر وما يستجد منه من علوم وفنون وكيف لا وقد وسعت كتاب الله (قل لو كان البحر مداداً لكلمات ربي لنفذ البحر قبل أن تنفذ كلمات ربي ولو جئنا بمثله مدداً) صدق الله العظيم . وان أول آية نزلت على رسوله (اقرأ باسم ربك الذي خلق) وأن القرآن كان ولا يزال آية خالدة في التعبير تظهر عظمته وأسراره قرناً بعد قرن .

ولكن ما أصاب أمتنا من تخلف وقهر على يد الاستعمار في صوره المتتالية عاق هذه اللغة عن النمو والتطور ومما زاد الطين بلَّه أن ثُلَّه من مواطني هذه الأمة (محسوبون عليها) تأثروا بحملات المستعمر الظالمة وشككوا في مقدرة اللغة العربية على استيعاب العلوم الحديثة وهذا هو الخطر العظيم (نسوا الله فأنساهم أنفسهم) ونسوا أو تناسوا أن أمماً عظيمة كالصين واليابان والهند وصلوا إلى تطور مذهل يدرسون أبناءهم بلغتهم وحتى الاتحاد الأوروبي بأجناسه ولغاته المختلفة وبعد أن اتحدوا في كل شئ تقريباً يدرسون لأبنائهم كل بلغته وحتى إسرائيل بعد أن جمعت شتات شعوبها (بدون وجه حق) كلٌّ بلغته وتراثه المختلف جهزت شعبها بلغة واحدة هي العبرية وأصبحت لغة تخاطب وتدرس بها (كل يهود العالم لا يزيد عن 20 مليونا) فهل نحن أقل شأنا من كل هؤلاء (اللهم إلا ضعفا في

النفوس ومرضا في القلوب) . ولاشك إن استخدام اللغة العربية في التدريس يُمكِّن الطالب العربي من الاستيعاب مع الاهتمام باللغات الأجنبية في كل مراحل التعليم لتكون وسيلة الاطلاع والانفتاح على العالم .

وبالرغم من أن حركة التعريب مازالت متباطئة وزاد تباطؤها ماذأبت عليه مجامع اللغة العربية من ترجمة مصطلحات علمية بطريقة منفرة مضحكة زادت من ضحكات واستهزاء المنفِّرين والمشككين ولا ندري هل كان عن قصد أو بغير قصد الإصرار على هذه الترجمة المضحكة المبكية والبعيدة عن الواقع فلماذا لا تترك هذه المصطلحات كما هي على الأقل في الوقت الحاضر .

وهذا ما اتبعناه في هذا الكتاب فقد ترجمنا المصطلحات بما هو متعارف عليه ما أمكننا ذلك ووضعنا المصطلح الأجنبي بين قوسين لسهولة المرجعية وأبقينا المعادلات باللغة الإنجليزية كخطوة يتبعها خطوات على نفس الطريق إن شاء الله ونستطيع القول إن تباشير نجاح حركة التعريب بدأت تظهر وأن السنوات الأولى الجامعية والمعاهد العليا في الوطن العربي تدرس باللغة العربية .

وبدأت تظهر مؤلفات وأبحاث في كل نواحي العلوم باللغة العربية واعترف المجتمع الدولي باللغة العربية كلغة عمل وتخاطب في منظمة الأمم المتحدة ومؤسساتها المختلفة .

ونظراً لما لقيه هذا الكتاب من إقبال منقطع النظير من قبل طلابنا فقد تم تنقيح الطبعة الأولى وإضافة أبواب جديدة ليكون شاملاً للمواضيع التي تدرس بالسنوات الجامعية الأولى وتم الاستفادة من ملاحظات وأراء الأخوة الزملاء والطلاب بما يخدم المصلحة العامة . ونرجو من الجميع المساهمة في إبداء كل ما يرونه مناسباً وذلك للأخذ به في طبعات قادمة ونرجو من الله التوفيق والنجاح .

وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون

صدق الله العظيم

المؤلفون

طرابلس 2003/12/20

المحتويات

الموضوع	رقم الصفحة
المقدمـــــــة	3
الباب الأول: مفاهيم أساسية في الوحدات	17
1- الوحدات	17
1-1 الملامح الاختيارية لوحدات القياس	17
1-2- الطول	18
1-3- الحجم	20
1-4- الكتلة	20
2- الكثافة	20
3- درجة الحرارة	22
4- الحرارة	23
5- المادة	28
6- الصيغة الكيميائية	30
7- التسمية الكيمائية	30
– مسائل محلولة في المفاهيم الأساسية	36
– مسائل غير محلولة مع أجوبتها	49
الباب الثاني: المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي	53
1- المعادلة الكيميائية	53
2- وزن المعادلة الكيميائية	55
3- قانون بقاء المادة	56
4- قانون النسب الثابتة	57
5- قانون النسب المتضاعفة	57
6- الوزن الذري	58
7- المركب الكيميائي	59
8- كتلة الصيغة	59
9- المول	60

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
10- التركيب المئوي	62
11- حساب أبسط صيغة من تحليل نواتج الاحتراق	63
12- حساب الصيغة الجزيئية	65
13- الناتج النظري والفعلي للتفاعل الكيميائي	66
14- المادة المحددة والمادة الزائدة	67
– مسائل محلولة في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي	70
– مسائل غير محلولة مع أجوبتها في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي	113
الباب الثالث: بنية الذرة الوزن الذري	123
تعريف الذرة	123
الالكترون	123
البروتون	124
النيترون	124
النظائر	125
حساب متوسط الوزن الذري للعنصر	126
– مسائل محلولة حول بنية الذرة	128
– مسائل غير محلولة حول بنية الذرة	134
الباب الرابع: النظرية الالكترونية الحديثة	137
مقدمة	137
– الوصف الكوانتمي الميكانيكي لالكترونات الذرة	138
– ترتيب الالكترونات حول النواة	140
– التوزيع الالكتروني	142
– ترتيب ملأ المستويات الفرعية للطاقة لأي ذرة	143
– السالبية	146
– مسائل محلولة على النظرية الالكترونية الحديثة	152
– مسائل غير محلولة	163

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
الباب الخامس: بنية المركب الكيميائي (نظرية الروابط)	169
- مقدمة	169
- أنواع الروابط	170
1- الرابطة الأيونية	170
2- الرابطة التساهمية	171
3- الرابطة التساندية (التناسقية)	175
4- الشكل الهندسي للجزيء والزاوية بين الروابط	178
5- الرنين	182
- مسائل محلولة في بنية المركب الكيميائي	185
- مسائل غير محلولة في بنية المركب الكيميائي	191
الفصل السادس: تفاعلات الأكسدة والاختزال	193
- مقدمة	193
-رقم التأكسد	193
- أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال	195
- تفاعلات الاتحاد المباشر	195
- تفاعلات الانحلال	197
- تفاعلات الانحلال البسيط	198
- أهم كواشف الأكسدة والاختزال	200
- وزن معادلات الأكسدة والاختزال	201
- طريقة التغيير في رقم التأكسد	201
- مسائل محلولة على وزن معادلات الأكسدة والاختزال	202
- وزن معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون الكترون	207
- تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي	215
- مسائل محلولة في تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي	217
- مسائل غير محلولة	227

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
الباب السابع: الأحماض والقواعد	231
– التعريف المبدئي للحمض والقاعدة	231
– التعريفات الكيميائية للحمض والقاعدة	232
– نظرية أرهينوس	232
– نظرية بروتستد ولوري	234
– نظرية لويس	235
– القوى النسبية للأحماض والقواعد	244
– التأثير المسوّى	246
– تكوين أو إنتاج الأحماض والقواعد والأملاح	248
– علاقة قوة الحمض بصيغته البنائية	253
– الأملاح المتبلرة والتميؤ	260
– تفاعلات الأحماض والقواعد والأملاح	263
– أسئلة محلولة في الأحماض والقواعد	267
الباب الثامن: المحاليل	273
–مقدمة	273
– كيفية عملية الذوبان	275
– ماء التبلر	277
– التميؤ	278
– المواد الغير قابلة للذوبان	279
– أنواع المحاليل	280
– المحاليل السائلة	280
– المحاليل الصلبة	280
– تأثير درجة الحرارة على الذوبانية	281
– تأثير الضغط على الذوبانية	283
– المركبات الالكتروليتية واللاالكتروليتية	284

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
1-طرق التعبير عن التركيز	286
1-1- النسبة المئوية الوزنية	286
1-2- الكسر الوزني wi	287
1-3- النسبة المئوية الحجمية % vol	287
1-4- الكسر الحجمي ϕ_i	288
1-5- الكسر المولي x_i	288
1-6- التركيز المولالي m	289
1-7- التركيز المولاري M	289
1-8- العيارية N	290
1-8-1- المكافئ	290
1-8-2- الوزن المكافئ	291
1-8-3- تحضير محلول نظامي	293
- قانون المعايرة	293
- مسائل محلولة في المحاليل	295
- مسائل غير محلولة في المحاليل	312
الباب التاسع: الغازات	317
- الحالة الغازية	317
-الضغط الجوي	318
-قوانين الغازات	321
- قانون بويل	322
- قانون شارل..	324
- قانون جاي لوساك للضغط	326
- قانون أفرجادرو	328
- المعادلة العامة للغازات القانون العام للغازات	330
- قيمة الثابت العام للغازات R	332

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
– استخدام المعادلة العامة للغازات لتعيين كثافة الغازات وأوزانها الجزئية	335
– قانون دالتون للضغوط الجزئية	336
– فائدة واستخدامات قانون دالتون للضغوط الجزئية	340
– قانون جراهام لانتشار الغازات	342
– فائدة قانون جراهام أو استخداماته	346
– نظرية الحركة للغازات	347
– فروض نظرية الحركة	348
– اشتقاق المعادلة الأساسية لنظرية الحركة	351
–حساب السرعة المتوسطة لجزئيات الغاز	354
– مسائل محلولة في الغازات	356
– مسائل غير محلولة	374
الباب العاشر: الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية	381
– تفاعلات طاردة للحرارة	381
– تفاعلات ماصة للحرارة	382
– المعادلات الترموكيميائية	382
– تعيين حرارة التفاعل بواسطة المسعر الحراري	384
– حرارة التفاعل	385
– أنواع حرارة التفاعل	386
– حرارة التكوين القياسية	386
– حرارة الاحتراق	388
– حرارة التعادل	388
– قانون هس	392
– الانتالبية أو المحتوى الحراري	396
– الطاقة الداخلية	398
– القانون الأول للترموديناميكا الحرارية	399

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
- تعيين التغير في الطاقة الداخلية	401
- العلاقة بين المحتوى الحراري والتغير في الطاقة الداخلية	401
- تعيين ΔH عمليا	405
- طاقة الروابط	409
- طاقة تفكك الروابط	409
- حرارة تكوين الذرات	411
- القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة	412
- النتروبي أو الانتروبيا	413
- القانون الثاني في الترموديناميكا	415
- القانون الثالث في الترموديناميكا	416
- التغير في الانتروبي لتفاعل كيميائي	417
- الانتروبي المولية القياسية للعناصر المركبات	418
- طاقة جيبس الحرة	420
- طاقة جيبس الحرة القياسية للتكوين (ΔG_f°)	420
- الطاقة الحرة والتغير التلقائي	424
- التغير في الطاقة الحرة	425
- التغير في الطاقة الحرة و الشغل	430
مسائل محلولة في الكيمياء الحرارية	433
مسائل غير محلولة في الكيمياء الحرارية (مع أجوبتها)	461
الباب الحادي عشر: الكيمياء الحركية - سرعة التفاعلات الكيميائية	467
1- سرعة التفاعل	467
2- قوانين سرعة التفاعل	468
3- نظرية التصادم	469
4- العلاقة بين التركيز والزمن	470
آ) تفاعلات المرتبة الأولى (غير المعكوسة)	470

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
ب) تفاعلات المرتبة الثانية	471
5- تحديد مرتبة التفاعل	472
6- تحديد طاقة التنشيط	473
7- آلية التفاعل	474
8- تفاعلات الجذور الحرة	474
9- الوسيط	474
مسائل محلولة في الكيمياء الحركية	476
مسائل غير محلولة في الكيمياء الحركية (مع أجوبتها)	503
الفصل الثاني عشر: الاتزان الكيميائي	509
1- الاتزان الديناميكي	509
2- قانون الاتزان	509
3- العلاقة بين ثوابت الاتزان	511
4- حساب ثابت الاتزان	512
5- مبدأ لوشاتيليه	513
6- الترموديناميك والاتزان	514
7- الاتزان غير المتجانس	515
مسائل محلولة في الاتزان الكيميائي	516
مسائل غير محلولة في الاتزان الكيميائي (مع أجوبتها)	552
الفصل الثالث عشر: الاتزان الأيوني	559
1- مفهوم درجة الحموضة (pH) والتأين الذاتي للماء	560
2- ثابت تأين الحمض الضعيف K_a والقاعدة الضعيفة K_b	561
3- المحلول المنظم	562
4- الأحماض متعددة البروتونات	566
5- تميؤ الايونات	567
6- تفاعلات الحمض والقاعدة (المعايرة) والأدلة	567

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
7- الذوبانية وثابت حاصل ضرب الذوبانية	577
8- تأثير الأيون المشترك.....	581
9- متى يتكون الراسب ؟.....	585
مسائل محلولة في الاتزان الايوني.....	590
مسائل غير محلولة في الاتزان الايوني مع أجوبتها.....	629
الفصل الرابع عشر: الكيمياء الكهربائية – الكهرليتات والخلايا الجلفانية ...	635
1- الخلايا الجلفانية	635
2- خلايا التحليل الكهركيميائي	637
3- الحسابات الكمية في التحليل الكهركيميائي	639
4- جهود الاختزال القياسية	640
5- الترموديناميك وجهد الخلية	641
مسائل محلولة في الكيمياء الكهربائية	645
مسائل غير محلولة في الكيمياء الكهربائية (مع أجوبتها).....	668
الجدول الدوري	670
دليل المصطلحات العلمية	671
المراجع العلمية	691

الباب الأول

مفاهيم أساسية

1- الوحدات (The Units) :

1-1- الملامح الاختيارية لوحدات القياس: وحـــدات القيـــاس هـــي وحـــدات اختيارية، حيث أن كـــل وحـــدة من وحدات القياس: الطول، الكتلة، الحجم، درجـــة الحرارة، الطاقة، هي وحدات اختيارية بدأت بشخص أو مجموعة أشخاص حيـــث استبدل هؤلاء الأشخاص طول الشبر وقدم الإنسان وذراعه للقياس بوحدات أخـــرى واتفقوا عليها وأعلنوا هذه الوحدات لهذه الكميـــات الطبيعية داخـــل مجتمعاتـــهم وأصبحت تمثل جزءاً من تراثهم بل ومن قوميتهم واستمر هذا الحال داخـــل كـــل دولة حتى حدث عاملان مُهمّان هما:

آ) الثورة الصناعية .

ب) نبذ الدول للحروب بينها وتكوين تجمعات اقتصادية وسياسية .

إن توحيد وحدات القياس تسهيلاً للتعامل معها كـــان ضروريـــاً، وقـــد ســـميت هـــذه الوحـــدات المتفـــق عليها دوليـــاً بوحدات النظام الدولـــي (SI Units) (International system of Units) ورمزها SI، وهكذا استبدلت وحدات الأطـوال (الميـــل، اليـــاردة القـــدم،البوصـــة) بـــالوحدات الدوليـــة (الكيلومـــتر، المـــتر، السنتيمتر،المليمتر والكتلة إلى الكيلوجرام و الحجوم إلى اللتر والمتر المكعب).

تدعى وحـــدات النظـــام الدوليSI (أيضاً بوحـــدات النظام المكثـــي أي ذات الـــ م.كغ. ثانيه m . kg . s) أي هي تلك التي تستخدم المتر وحدة للطول والكلـــغ وحدة للكتلة والثانية وحدة للزمن.

وهناك وحدة مشتقة منها وتدعى بالسغثية (c . g . s) أي أن الطـــول يقـــاس بالسنتيمتر والكتلة بالجرام والزمن بالثانية . هذا وتشتق وحدات أخرى من الوحـــدة

الأساسية في النظام الدولي، فالقوة تقاس بالنيوتن (N) = ($N = kg.m/s^2$) والضغط بالباسكال (Pa)، والطاقة بالجول (J).

أما في النظام السغثي (c.g.s) فتقاس القوة بالداين dyn ($\frac{g.cm}{s^2}$) والضغط بالوحدة ($g/cm.s^2 = \frac{dyn}{cm^2}$) والطاقة بالارج (erg) ($1erg = g.cm^2/s^2$) الخ.

كما توجد وحدات أخرى شائعة الاستعمال للضغط مثل الجو (atm) والبار bar (1 bar = 1.013 atm) الخ ... وعلى الطالب تعلّم كيفية التحويل من وحدة لأخرى وإتقان ذلك لكثرة ما يستخدمه المهندس من وحدات في القياس .

يوضح الجدول (1-1) وحدات القياس الأساسية في النظام الدولي SI .

كما يوضح الجدول (1-2) مضاعفات هذه الوحدات وأجزاءها، أما الجدول (1-3) فيوضح بعض معاملات التحويل المفيدة.

1-2- الطول :(Length)حدد النظام الدولي المتر وحدة للطول والجدول (1-3) يوضح معاملات التحويل ومن هذه الوحدة تشتق وحدة المساحة والحجم، ومازالت بعض البلدان تستخدم وحدات الطول المعروفة البوصة (in) واليادرة (yd)، والميل (mile) .

الجدول :(1-1) وحدات القياس الأساسية في النظام الدولي SI .

Quantity الكمية	Unit الوحدة	Symbol الرمز
Length	Meter	M
Mass	Kilogram	Kg
Time	Second	S
Electric current	Ampere	A
Temperature	Kelvin	K
Amount of substance	Mole	Mol
Luminous intensity	Candela	Cd

الجدول:(1-2) مضاعفات وحدات القياس وأجزاؤها في النظام الدولي SI

الجدول:(2-1) مضاعفات وحدات القياس وأجزاؤها في النظام الدولي SI

Prefix	Pronunciation	Symbol	Multiplication Factor
exa	Texaco	E	$1,000,000,000,000,000,000 = 10^{18}$
peta	Petal	P	$1,000,000,000,000,000 = 10^{15}$
tera	terrace	T	$1,000,000,000,000 = 10^{12}$
giga	jig-a(a as in above)	G	$1,000,000,000 = 10^{9}$
mega	megaphone	M	$1,000,000 = 10^{6}$
kilo	kill-o(o as in over)	K	$1000 = 10^{3}$
hecto		H	$100 = 10^{2}$
deka	deck-to (as in above)	Da	$10 = 10^{1}$
deci	decimal	D	$0.1 = 10^{-1}$
centi	centigrade	C	$0.01 = 10^{-2}$
milli	militant	M	$0.001 = 10^{-3}$
micro	microphone	μ	$0.000\,001 = 10^{-6}$
nano	nan-oh(a as in nanny goat)	N	$0.000\,000\,001 = 10^{-9}$
pico	peek-oh	P	$0.000\,000\,000\,001 = 10^{-12}$
femto	fem-toe(fem as in feminine)	F	$0.000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-15}$
atto	atomize	A	$0.000\,000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-18}$

الجدول:(3-1)بعض معاملات التحويل المفيدة في وحدات القياس المختلفة .

Table A.6 Equivalents (conversion factors)

1 m = 39.370 in .	1 kg = 2.2046 lb
1 in. = 2.54 cm (exact)	1 lb = 453.59 g
1 angstrom (Å) = 1×10^{-10} m (exact)	1 oz = 28.350 g
1 km = 0.62137 mi	1 atm = 1.01325×10^{5} Pa (exact)
1 m^3 = 1,000 L (exact)	1atm = 760 mm Hg (exact)
1 m^3 = 264.17 gal	1 mm Hg = 133.32 Pa
1 m^3 = 35.315 ft^3	1 atm = 14.696 psi
1 dm^3 = 1 L (exact)	1 J = 10^{7} ergs (exact)
1 L = 1.0567 qt (U.S.)	1 J = 0.23901 cal
1 gal (U.S) = 3.7854 L	1 J = 207777×10^{-7} kW . hr
1 ft^3 = 28.316 L	1 eV = 1.6022×10^{-19} J
1 mL = 1 cm^3 (exact)	1 eV = 3.8293×10^{-20} cal
1 mL = 0.061024 $in.^3$	1 cal = 4.184 J (exact)
1 $in.^3$ = 16.387 mL	1 Btu = 1054.3 J
Δ1 C = Δ 1.8 axact)	1 Btu = 251.98 cal

1-3- الحجم(Volume): الحجم هو ناتج ضرب مساحة القاعدة (m^2)×الارتفاع (m) = (m^3). حيث الحجم في النظام الدولي SI هي المتر المكعب، وأجزاؤه،ومازالت تستخدم في بعض البلدان وحدات شائعة مثل الجالون (gal)، والكوارتر (qt) والباينت pint (1qt = 2 pint)، كما ويستخدم اللتر (L) والمليلتر (ml) حيث:

$$1\ L\ =\ 1000\ ml\ ;\ 1\ L\ =\ 1\ dm^3$$

$$1\ dm^3\ =\ (10\ cm)^3\ =\ 1000\ cm^3\ =\ 1000\ cc$$

والجدول (3-1) يوضح العلاقة بين نماذج الحجوم الشائعة للاستخدام .

1-4- الكتلة (mass): ورمزها M وهي كمية المادة التي يحتويها جسم ما، بينما الوزن W (الحرف الأول من كلمة Weight) هو قوة الجاذبية الواقعة على جسم ما كتلته m أي أن: $W = m.g$ حيث g هي عجلة الجاذبية الأرضية .

إن الكتلة مقدار ثابت، أما الوزن فهو متغير ويتغير من مكان لآخر (مثلاً تبلغ عجلة الجاذبية على القمر $\frac{1}{6}$ قيمتها على الأرض أي أن إنساناً كتلته 60 kg على الأرض يزن 10 kg فقط على سطح القمر)، ويفضل استخدام تعبير الكتلة لأنه أكثر ثباتاً ويجب الانتباه إلى أن معظم الكتب تتداول كلمة كتله ووزن بنفس المعنى.

في النظام الدولي تقاس الكتلة بالكيلوجرام (kg) وأجزاؤه الجرام (1 kg = 1000 gm) .

2- الكثافة (Density): تعتبر الكثافة أحد الثوابت الفيزيائية المهمة وتعرف بأنها وحدة كتلة الحجم وتساوي حاصل قسمة كتلة المادة بالجرام على حجمها بالسنتيمترات المكعبة ويرمز لها دائماً بالحرف d مع وضع رمز علوي (t) يبين درجة الحرارة التي قيست عندها الكثافة (وذلك لاعتمادها على درجة الحرارة)

$$d = \frac{M}{V} = \frac{\text{الكتله}}{\text{الحجم}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (1)$$

فمثلاً كثافة الماء عند $4^{\circ}C$ تساوي $1ton/m^3 = 1kg/L = 1gm/c.c$

ولتعيين كثافة سائل ما نستعمل المكثاف حيث يوزن المكثاف وهو فارغ = w_1 جـم

تم نوزن المكثاف وهو مملوء بالسائل المراد تعيين كثافته $=w_2$ جم

∴ كتلة السائل $=(w_2 - w_1)$ جم .

$$\therefore \text{كثافة السائل} = \frac{\text{جم}(W_2 - W_1)}{\text{حجم المكثاف سم}^3} = \text{جم / سم}^3$$

والخاصية الأخـــرى والتي لـــها علاقة وثيقـــة بالكثافـــة هـــي الـــوزن النوعـــي (Specific gravity) أو الكثافة النسبية وتعرف بأنها $=\frac{\text{كتلة حجم معين من المادة}}{\text{كتلة نفس الحجم من الماء}}$

لو أخذنا الحجم المقاس $=1$ سم3 .

$$\therefore \text{الكثافة النسبية} = \frac{\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من المادة}}{\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من الماء}} = \frac{\text{كثافة المادة}}{\text{كثافة الماء}}$$

∴ كثافة المادة = كثافتها النسبية × كثافة الماء

ونلاحظ هنا أن الكثافة النسبية لا وحدة لها حيث أنها كتلة مقسومة علـــى كتلـــة وأن قيمتها دائماً رقم (عددي) ويمكن تحويلها إلى كثافة بضربها × كثافة الماء .

وتعتمد وحدات الكثافة على وحدات قياس الكتلة والحجم وسنرى ذلك مـــن خـــلال الأمثلة التي سنذكرها وفي النظام الدولي تقاس الكثافة بواحدة (kg/m^3) .

يجدر بنا أن نعرّف أيضـــاً، الكثافـــة النوعيـــة (Specific gravity) وهـــي بالتعريف كثافة المادة نسبة إلى كثافة الماء وكلاهما عند نفس الدرجة من الحـــرارة أي:

$$sp.gr. = \frac{d_{substance}}{d_{water}} \quad \text{..... (2)} \quad \text{(لا وحدة لها)}$$

أي أن الكثافة النوعية تقول لنا كم مرة تكون كثافة المادة أكبر (أو أصغر) مـــن كثافة الماء، ويجب أن لا ننسى أن الكثافة تتعلق بدرجة الحرارة، ولذلك فقد شـــاع قياس كثافة معظم المواد عند الدرجة ^{o}C 25 أو ^{o}C 20 أو عند الدرجـــة (4+)

حيث **تكون كثافة الماء مساوية الواحد** وتوضع درجة الحرارة كدليل أعلى رمز الكثافة مثل: d^{25} أو d^{20} الخ ...

ومن الواضح أن الكثافة تنخفض عموماً بارتفاع درجة الحرارة (باستثناء الماء حيث تقل كثافته بتجمده ولذلك نرى الثلج يطفو على سطح الماء وليس العكس وحتى في البحار والمحيطات يتجمد السطح ويبقى الماء تحت سطح الثلج سائلاً وهذا من فضل الله وإلا انتهت حياة الأحياء المائية في البحار والمحيطات عند درجة الحرارة المنخفضة) وذلك لأن معظم المواد يزداد حجمها بارتفاع درجة الحرارة مما يجعل المقام في العلاقة (1) أكبر بارتفاع درجة الحرارة ولذلك تنخفض الكثافة .

3- درجة الحرارة (Temperature): هي مقياس لتحديد اتجاه الانتقال التلقائي للحرارة، ولقد شاعت مفاهيم تعودنا عليها مثل: ساخن، بارد، دافئ، وكلها تعابير تدل على الفرق في درجة الحرارة، وتقاس درجة الحرارة بواسطة مقياس درجة الحرارة (الترموميتر Thermometer) ونعرفه جميعاً بقدر ما شاع استخدامه، وشاع كذلك استخدام ثلاثة تدريجات لقياس الحرارة هي: التدريج المئوي ويشمل مقياس سيلزيوس Celsius scale ومقياس كلفن Kelven scale وتدريج مقياس فهرنهايت (Fahrenheit scale)، ويوضح الشكل (1) مقارنة بين التدريجات الثلاثة، أما علاقات التحويل من مقياس لآخر فهي:

$$t_k = t_C + 273.15 \quad \text{..... (3)}$$

$$t_C = \frac{t_F - 32}{1.8} \quad \text{..... (4)}$$

$$t_F = 1.8t_C + 32 \quad \text{..... (5)}$$

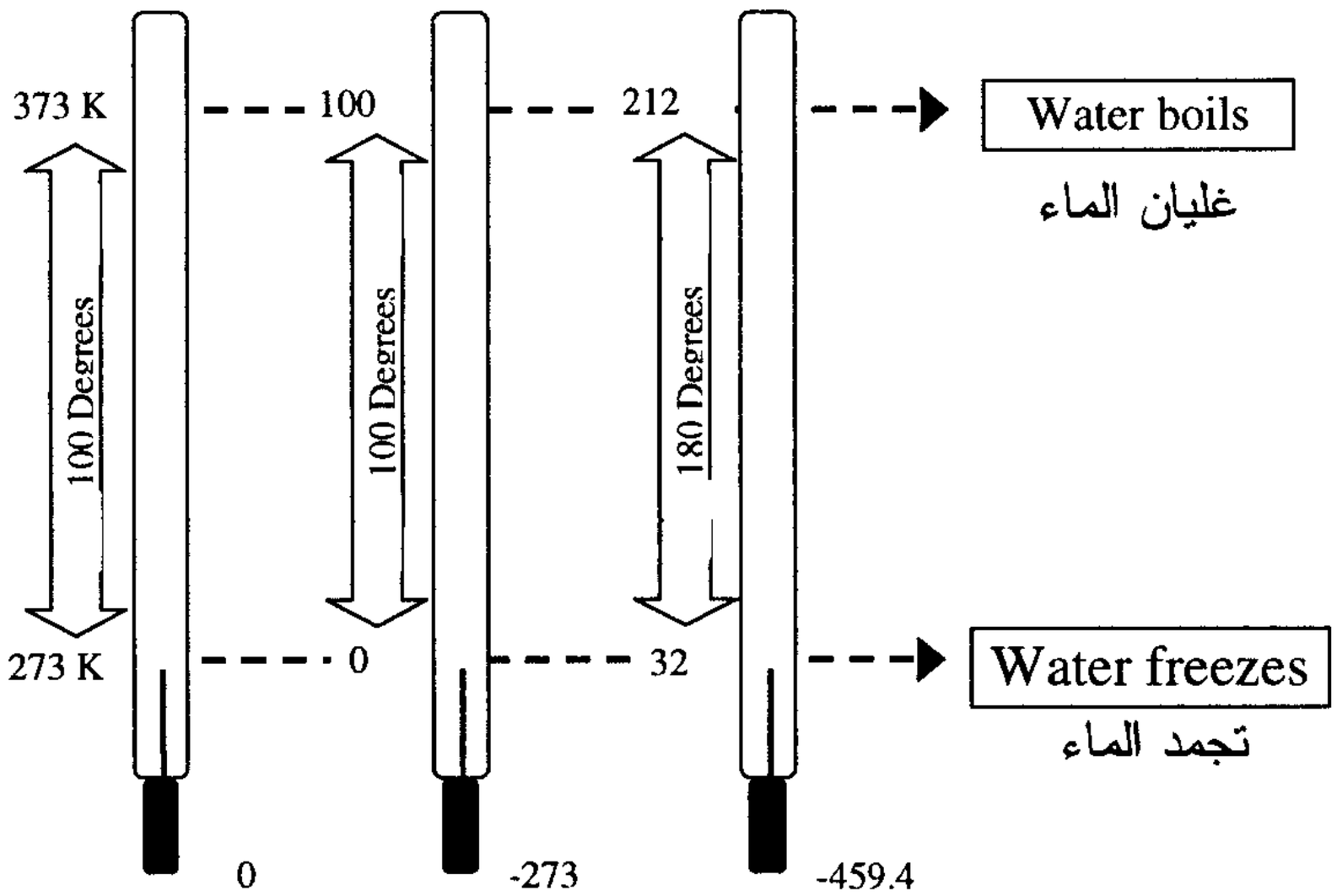
T_k = درجة الحرارة وفق مقياس كلفن (k) .

t_C = درجة الحرارة وفق مقياس سيلزيوس (^oC) .

t_F = درجة الحرارة وفق مقياس فهرنهايت (^oF) .

إن وحدات النظام الدولي SI تستخدم تدريج كلفن (K)، ويجب أن نتذكـــر أن درجة الصفر المطلق في تدريج كلفن تعادل (273.15 °C -) أي أن:

$$0\ K = -273.15\ ^{o}C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$



شكل :(1-1) مقارنة بين مقاييس درجة الحرارة، سيلزيوس، كلفن، فهرنهايت

4- الحرارة (Heat): إن التغير في درجة حرارة كمية ما من الماء مثلاً لهو دليل على تغـــير كمية حرارتها، ويمكن قياس كمية الحرارة التي ســببت مثــل هــذا التغير في درجة الحرارة، باستخدام العلاقة التالية:

$$Q = m \,.\, C \,.\, \Delta t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Q = كمية الحرارة التي امتصتها (أو فقدتها) كمية من المادة مقدارها (m) .

Δt = التغير في درجة الحرارة .

C = الحرارة النوعية (هي للماء $4.18 \frac{J}{gm.\ ^{o}C}$) .

- **الحرارة النوعية (Specific heat)** وتدعى أيضاً السعة الحرارية النوعيـــــــة، وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة .

$$sp.heat = \frac{cal}{gm.\ ^{o}C}$$

$$sp.heat = \frac{J}{gm.\ ^{o}C}$$

في وحدات النظام SI يستخدم الجول (Joule) كوحدة لقياس الطاقة الحراريـــة (أو الحرارة) وتستخدم كذلك وحدة السعر (Calorie) ورمزهـــا Cal و (K.Cal) وعلاقة التحويل هي:

$$1cal = 4.184\ J$$

$$1\ KJ = 1000\ J \quad ; \quad 1\ K.cal = 1000\ cal$$

تعرف الحرارة النوعية للماء بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حـــرارة جرام واحد من الماء من الدرجة $14.5\ ^{\circ}C$ إلي $15.50\ ^{\circ}C$ ، وهـــي تســاوي سعرا واحدا (1 cal) أو (4.184 J) .

توجد وحدة أخرى (غير دولية) لكمية الحرارة وهي وحدة الحرارة البريطانيـــة (Btu) و تستخدم لقياس القيمة الحرارية للغاز المباع وهي تعـــرف بأنـــها كميـــة الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة رطل (lb) واحد مـــن المـــاء درجـــة واحـــدة فهرنهايتية ($1\ ^{\circ}F$) .

$$Btu = 1054.3\ Joule = 251.98\ Calorie$$

يستخـــدم المسعر لقياس كمية الحرارة الناجمة عن التفاعل الكيميائي أي القيمـــة الحرارية لوقود ما كالاحتراق، أو عن التبادل الحراري بين جسمين وأيضاً لتعيـــن الحرارة النوعية لمادة . إن الحـــرارة هي شكـــل من أشكال الطـــاقة: الكهربائيـــة، الكيميائية، الميكانيكية، ...الخ، وكلها قابلة للتحويل من شكل إلى آخر باستخدام آلـــه مناسبة . ولسوف نعرف فيما يلي بعض المفاهيم الحرارية الأساسية:

A- السعه الحرارية (Heat capacity) ورمزها C: هي كمية الحـــرارة التـــي يتلقاها الجسم (أو يطلقها) عندمـــا تتغير درجة حرارته بمقدار درجـــة مئويـــة واحدة أو هي التغير في درجـــة حـــرارة الجسم عند تلقيـــه لكميـــة مـــن الطاقـــة مقدارها Q وهكذا نجد:

$$C = \frac{Q}{\Delta t} \quad (\frac{cal}{^{\circ}C} \text{ أو } \frac{J}{^{\circ}C}) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

إن الجسم ذو السعة الحرارية الكبيرة يمكنه أن يمتص أو يحرر كميـــة كبـــيرة نسبيا من الطاقة الحرارية دون أن يرافق ذلك تغير كبير في درجة حرارته، ويعـــد الماء من المواد ذات السعة الحرارية الكبيرة ولذلك فهو يستخدم في نقل الحـــرارة في أجهزة التدفئة المركزية وهو الذي يسمح بعدم تغير درجة حرارة جسم الإنســـان كثيراً بسبب التغيرات الخارجية (يحوي جسم الإنسان % 70 -60 من وزنـــه مـــاء تقريباً) . أما الحرارة النوعية فهي السعة الحرارية منسوبة إلى جـــرام واحـــد من المادة أي أن:

$$\text{Sp . heat (الحرارة النوعية)} = \frac{C}{gm} \text{ أو } \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

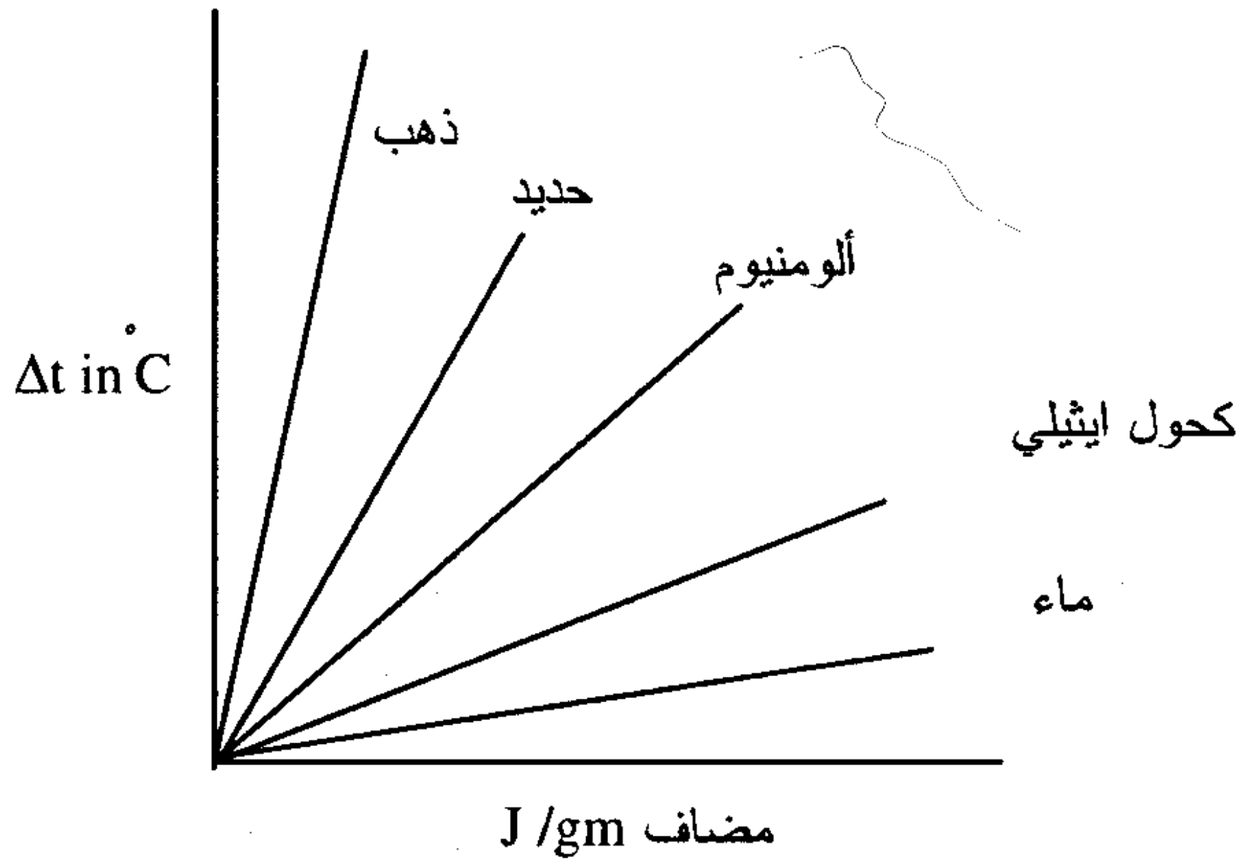
$$\text{الحرارة النوعية} = (\frac{J}{^{\circ}C}) \div (gm) = \frac{J}{gm \ . \ ^{\circ}C}$$

والجدول (4-1) يبين قيم الحرارة النوعية لبعض المواد

جدول (4-1) الحرارة النوعية لبعض المواد

المادة	الحرارة النوعية J/g.K	الحرارة النوعية Cal / g.K
الماء سائل H_2O	4.184	1.000
الثلج Ice	2.000	0.478
الكحول الإيثيلي C_2H_5OH	2.430	0.581
كلوريد الصوديومNaCl	0.774	0.185
الكربون C	0.531	0.127
الألومنيومAl	0.887	0.212
الحديد Fe	0.452	0.108
الذهب Au	0.131	0.0312
اليورانيوم U	0.117	0.0280

ويوضح الشكل (2-1) التغير في درجة الحرارة عند إضافة جرام واحد من المـواد المبينة



الشكل (2-1)

B –السعه الحرارية المولية (Molar heat Capacity) ورمزهـا C_m: هـي السعة الحرارية لمول واحد من المادة أو هي كمية الحرارة (الطاقـة) اللازمـة لرفع درجة حرارة 1.0 مول من المادة درجة مئوية واحدة .

$$C_m = \frac{Q}{\Delta t} \qquad \frac{J}{mol\,.\,^oC} \qquad \text{..... (10)}$$

السعة الحرارية المولية = (الحرارة النوعية) × (الكتلة المولية)

$$\frac{J}{mol.^oC} = \left(\frac{J}{gm\,.^oC}\right) \times \left(\frac{gm}{mol}\right)$$

فمثلاً السعة الحرارية المولية للماء (بالسعر)

$$= \frac{18 \cancel{gm}}{mole} \times \frac{1cal}{\cancel{gm}\,\cancel{^\circ C}} \times 1.0 \cancel{^\circ C}$$

$$= 18\,Calori / mole$$

$$= \frac{18\,gm}{mole} \times 4.184 \frac{J}{gm^\circ C} \times 1.0^\circ C$$

$$= 75.312\,J/mole$$

C – **حرارة الانصهار المولية (Heat of Fusion)**: هي كمية الحرارة اللازمة لانصهار 1.0 مول من المادة الصلبة وتحولها إلى الطور السائل بدون تغير درجة حرارتها (لاحظ أن الانصهار يتم عند درجة حرارة ثابتة) .

فمثلاً إذا سخنا 1.0 مول من الثلج (18-gm) عند درجة (10 C-) إلى درجة الصفر المئوي (0 C) نجد أن كمية الحرارة اللازمة لذلك هي

$$Q = m\, c\, \Delta T$$

وإذا كانت الحرارة النوعية للثلج = 2.0 J / gm C

$$Q = \cancel{18}\,\cancel{gm} \times 2\,\frac{J}{\cancel{gm}\,\cancel{C}} \times \cancel{10}\,\cancel{C}$$

$$= 360 \text{ Joule}$$

إذا أضفنا كمية من الحرارة فإن الثلج يبدأ في الانصهار عند درجة الحرارة الثانية (0 C) ونحتاج إلى (6010 J) = 6.01 KJ لتحويل 1.0 مول من الثلج عند درجة (0 C) إلى ماء سائل عند نفس الدرجة .

ويوضح جدول (5-1) الحرارة المولية للانصهار والحرارة المولية للتبخير لبعض المواد

جدول (5-1) الحرارة المولية للانصهار والتبخير لبعض المواد

المادة	الحرارة المولية للتبخير KJ /mole	الحرارة المولية للانصهار KJ / mole
الأمونيا NH_3	23.26	5.76
البنزين C_6H_6	30.82	9.82
البرومين Br_2	30.00	10.54
ثاني أكسيد الكربون CO_2	16.23	7.95
الهيدروجين H_2	0.904	0.12
كلوريد الهيدروجين HCl	16.15	2.11
الزئبق Hg	59.15	2.30
الأكسجين O_2	6.82	0.44
الماء H_2O	40.66	6.01

D- حرارة التبخير المولية (Heat of Vaporization): هـــي كميـــة الحـــرارة اللازمة لتبخير 1.0 مول من المـــــادة في الطـــــور السائل إلى الطور الغـــازي دون تغير درجة حرارتها (أي تتم هذه العملية عند درجة ثابتة من الحرارة) .

E- حرارة التكثيف المولية (Heat of Condensation): وهي كميـــة الـــحرارة اللازمة لتكثيف 1.0 مول من المادة من الحالة الغازية إلى الحالة الســـــائلة وهـــي عكس حرارة التبخير . وكمثال تنطلق كمية من الحرارة إلى الوسط المحيط قدرهـــا 40.66KJ عند تكثيف 1.0 مول من البخار عند درجة حرارة 100 C .

F - حرارة التسامي المولية (Heat of Sublimation): هـــي كميـــة الحـــرارة اللازمة لتحويل 1.0 مول من المادة في الطور الصلب إلى الطـــور الغـــازي دون المرور بالحالة السائلة وعند درجة حرارة وضغط ثابتين . ويكون هنا:

(11) ..... حرارة الانصهار + حرارة التبخير = حرارة التسامي

G- حرارة الذوبان (Heat of Solution): وهي مقدار التغـــير فـــي المحتـــوى الحراري الذي يصاحب عملية إذابة مـــذاب فـــي مذيـــب ويعـــبر عنـــها بوحـــدة (KJ/mole) وتعتمد على التركيز النهائي للمحلول .

5- المادة (Matter): تقسم المادة النقية إلى(عناصر ومركبات وخلائط) وعندمـــا تخضع المادة لإجراء كيميائي فإن أبسط مادة نحصل عليـــها تســـمى عنصـــر وإن اتحاد العناصر ينتج عنه المركبات ونعرف:

آ) **العنصر (Element)**: هو أبسط وأصغر صورة من صور المادة التي لا يمكـــن أن تتحلل بواسطة إجراء كيميائي إلى مادتين مختلفتين أو أكثر وأصغر وحدة فيـــه هي الذرة مثال: النحاس - الحديد - الذهب - الكربون - الفضة...الخ

ب) المركب (Compound): هو مادة محددة التركيب والصفات والتي يمكـــن أن تتحلل بواسطة إجراء كيميائي إلى مادة أو أكثر تختلف عن المركب في الصفـــات الطبيعية والكيميائية مثل: CH_4 - $NaCl$ - Na_2CO_3 - $C_{12}H_{22}O_{11}$ - CH_4.

ج) الخليط :(Mixture) يمكن للخليط أن يكون متجانساً أو غير متجانس .

- **الخليط المتجانس :(Homogenous mixture)** عنـــدما نمزج أي مادتين مع بعضهما فإنهما تشكـــلان خليطاً متجانساً يبدو وكأنه مـــــادة واحـــدة (طـــوراً واحداً) مثل (الكحول الأثيلي والماء) ويكـــــون للخليط صفات محددة تختلف عن صفـــــات وخواص كل من مكونيه، كما أن الهواء خليط متجانس لعـــدة غـــازات (هي CO_2 , H_2O , Ar , O_2 , N_2 بالإضافة إلى بخار الماء) ويمكن فصله إلـــى مكوناته لكن ذلك يتطلب طرقاً خاصة نظراً لارتباط المواد مع بعضها .

- **الخليط غير المتجانس :(Heterogenous mixture)** هو الخليط النـــــاجم عن مزج مادتين أو عنصرين مع بعضهما البعض ويشكل الخليط طورين منفصلين ويكون لكـــل مـــادة فيه صفاتها وخواصها ولا توجد قـــوى ارتباط فيمـــا بينـــهما

مثال: عندما نمزج برادة الحديد مع برادة النحاس فإن الناتج خليـــط برادة للمـــادتين وهما منفصلتان عملياً ويمكن بسهولة فصل الخليط إلى مكوناته، نذكر أيضاً عمليـــة خلط الزيت مع الماء، حيث نلاحظ تشكل ما نسميه خليطاً غير متجانس وينفصـــــل الخليط إلى طبقتين منفصلتين.

نُذكّر أيضاً بإمكانية تحول المادة من شكل لآخر (صلب - سائل - غاز) كمـــا يحصل للماء مثلاً في الطبيعة، وإن النبات والحيوان يتحلل كذلك والحديـــد يصـــدأ وهذه كلها تغيرات طبيعية بطيئة ولكن يمكن إجراء تغيير كيميائي (تفاعل) وبنفـس الطريقة ولكنه أسرع .

6- الصيغة الكيميائية (Chemical formula): تعبر الصيغة الكيميائية عن العديد من صفات المركب، فهي تختصر الكثير من المعلومات بصيغة رمزية، وهي تعلمنا قراءة اسم المركب ($NaCl$) يحوي الصوديوم والكلور ونبدأ قراءة الاسم من اليمين إلى اليسار فنقول كلوريد الصوديوم، ونترات الفضة ($AgNO_3$)، كما تخبرنا الصيغة بنسبة اتحاد العناصر التي تكوّن المركب (مثال $CHCl_3$, H_2O , O_2 , H_2SO_4) كما تدلنا على عدد المجموعات (مثلاً NH_2^- و SO_4^{--}) المشاركة في المركب (مثل: $CO(NH_2)_2$ و $Al_2(SO_4)_3$) كما تخبرنا بعدد جزيئات الماء المرتبطة بالمركب (مثل:$Cu\ SO_4\ .\ 5\ H_2O$)، وتعلمنا كذلك فيما إذا كانت المادة حامضية أم قاعدية(المواد الحامضية هي التي تحوي بروتون H^+: H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3 – المواد القاعدية هي تلك التي تحوي مجموعات (OH^- : $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$). كما تبين الصيغة فيما إذا كان المركب حمضاً من حموض لويس أو قاعدة لويس وسنذكر أمثلة مفصلة على ذلك في الفصول اللاحقة .

7- التسمية الكيميائية (Chemical Nomenclature)

لكل مادة أسم يفرقها عن بقية المواد الأخرى، وبالرجوع إلى الكتب العلمية المرجعية مثل دليل الكيمياء – والفيزياء فسوف نجد عدداً هائلاً من المركبات الكيميائية مدّون بها وفي الأيام الأولى للعلوم اختيرت الأسماء لاسباب مختلفة فقد عرف الماء جيداً منذ القدم بهذا الاسم حتى قبل معرفته كمركب كيميائي يتكون من الهيدروجين و الأكسجين وبتطور علم الكيمياء أصبح من الضروري تطوير نظام التسمية لكي تعطي أسماء واضحة للمواد المختلفة التي يزيد ويتضخم عددها يوماً بعد يوم .

أما اليوم فالقسم الغالب للمواد المعروفة لها أسماء منهجية تبين ما بها من عناصر تدخل في تركيبها، وما زالت بعض المواد محتفظة بأسمائها غير المنهجية مثل الماء والنشادر، وسنقدم تسمية منتظمة للمواد غير العضوية

1. المركبات الثنائية Binary Compounds

i . وهي المركبات المكونة من عنصرين فقط ويسمى المركب بداية باســـم الفلــز (الأيون الموجب) ثم اللافلز (الأيون السالب) مذّيلاً بالنهاية (يـــد) بالعربيــة، ide بالإنجليزية مثل ذلك:

كلوريد الصوديوم	Sodium chloride	NaCl
كلوريد الكالسيوم	Calcium chloride	$CaCl_2$
أكسيد الفضة	Silver oxide	Ag_2O
فوسفيد الكالسيوم	Calcium phosphide	Ca_3P_2
كبريتيد البزموث	Bismous sulphide	Bi_2S_3

ii .إذا كان العنصر فلزاً وله أكثر من تكافؤ مثل النحاس (Cu^{+2} & Cu^{+}) والحديد (Fe^{+3} & Fe^{+2}) والقصدير (Sn^{+4} & Sn^{+2}) نبدأ اسم المركب بهذا الفلــز ولتكافئه الأدنى يذيل اسم الفلز بالنهاية (وز) بالعربيـــة، (ous) بالإنجليزيـــة أمـــا لتكافئه الأعلى نذيله بالنهاية (يك) بالعربية، (ic) بالإنجليزية وهذه التسمية نظـــام قديم جـــداً، وقد وضع العالم الألماني Alfred stock نظاماً ســـمى باســـمه نظـــام ستوك Stock system وقد بين حالة التأكسد للفلز وتشمل وضع رقم روماني مساو لعدد التأكسد للفلز في أقواس تلي الاسم الإنجليزي المنتظم للعنصر كما هو موضـــح بالأمثلة التالية:

كلوريد الحديدوز	Iron (II) chloride	$FeCl_2$
كلوريد الحديديك	Iron (III) chloride	$FeCl_3$
أكسيد النحاسوز	Copper (I) oxide	Cu_2O
أكسيد النحاسيك	Copper (II) oxide	CuO
كبريتيد الحديدوز	Ferrous Sulfide	FeS
كبريتيد الحديديك	Ferroic Sulfide	Fe_2S_3
كلوريد القصديروز	Stannous(II) chloride	$SnCl_2$
كلوريد القصديريك	Stannous (IV) chloride	$SnCl_4$

وعلى الرغم من أن نظام ستوك هو المفضل هذه الأيام إلا أنه من الضـــــروري معرفة النظام القديم كذلك.

iii .إذا كان المركب يحتوي على عنصرين لافلزين يفضل نظام ثالث تكـــون فيـــه أعداد كل ذرة في الجزئ محددة ببادئة إغريقية ونستعمل التعبيرات (1) – mono، (2) – di، (3) – tri، (4) – tetra، (5) – penta وهكذا

CO	Carbon monoxide	أول أكسيد الكربون
CO_2	Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون
NO_2	Nitrogen dioxide	ثاني أكسيد النيتروجين
N_2O_5	Dinitrogen pentaoxide	خامس أكسيد النيتروجين
PCl_3	Phosphorous trichloride	ثالث كلوريد الفوسفور
NF_3	Nitrogen tri fluoride	ثالث فلوريد النيتروجين
PCl_5	Phosphorous pentachloride	خامس كلوريد الفوسفور
CCl_4	Carbon tetrachloride	رابع كلوريد الكربون
SiF_4	Silicon tetrafluoride	رابع فلوريد السيليكون

2. مركبات تحتوي على أيونات متعددة الذرات

لتسمية المركبات التي تحتوي عنصراً موجباً أو كاتيون (Cation) مع شق سالباً أنيون (Anion) فإننا نبدأ بتسمية الكاتيون (الأيون الموجب) ثـــم بالشـــق الســـالب ملاحظين تكافؤ الشقين (الموجب، السالب)، ويفضل نظام ستوك عندما يكون للفلـــز أكثر من حالة تأكسد واحدة، ومن الأمثلة التي توضح ذلك:

$NaNO_2$	Sodium nitrite	نيتريت الصوديوم
KNO_3	Potassium nitrate	نترات البوتاسيوم
$BaSO_4$	Barium sulphate	كبريتات الباريوم
$CaSO_3$	Calcium sulphite	كبريتيت الكالسيوم
Na_2S	Sodium sulphide	كبريتيد الصوديوم
$Ca_3(PO_4)_2$	Calcium phosphate	فوسفات الكالسيوم
NH_4Cl	Ammonium chloride	كلوريد الامونيوم
Na_2CO_3	Sodium carbonate	كربونات الصوديوم
$SnSO_4$	Stannous Sulphate	كبريتات القصديروز

3. تسمية الأحماض والقواعد

من المواد المهمة في المركبات الكيميائية ما يسمى بالأحماض والقواعد، فالأحماض هي مواد تطلق أيونات H^+ عندما تذوب في الماء وتتكون من شقين، شق سالب (المجموعات الذرية) والشق الموجب الهيدروجين (ويعرف بالهيدروجين البدول) حيث عند تفاعل قاعدة مع حمض تستبدل الهيدروجين بفلز القاعدة أو مجموعة الأمونيوم لتكوين الملح.

القواعد هي مواد تطلق أيونات OH^- عندما تذوب في الماء وتتكون من شقين، شق موجب (فلز أو مجموعة الأمونيوم) وشق سالب (أكسجين أو مجموعة الهيدروكسيد) حيث أن معظم المركبات هي أملاح ناتجة من تفاعل حمض مع قاعدة

i. الأحماض وأملاحها

لنبدأ أولاً بتسمية الأحماض

أسم الملح		أسم الحمض		صيغة الحمض
كلوريد	Chloride (Cl^-)	حمض الهيدروكلوريك	Hydrochloric acid	HCl
بروميد	Bromide (Br^-)	حمض الهيدروبروميك	Hydrobromic acid	HBr
يوديد	Iodide (I^-)	حمض الهيدرويوديك	Hydroiodic acid	HI
فلوريد	Fluoride (F^-)	حمض الهيدروفلوريك	Hydrofluoric acid	HF
سيانيد	Cyanide (CN^-)	حمض الهيدروسيانيك	Hydrocyanic acid	HCN
كبريتيد	Sulphide (S^{-2})	حمض الهيدروكبريتيك	Hydrosulphuric acid	H_2S
نيتريد	Nitride $(N_3)^-$	حمض الهيدروزيك	Hydrazoic acid	HN_3

وكذلك الأحماض الأكسجينية التي تحتوي على أقل عدد من ذرات الأكسجين بالنهاية العربية (وز) والإنجليزية (ous) بينما الأكثر احتواء على ذرات الأكسجين بالنهاية العربية (يك) والإنجليزية (ic) .

$HClO$	Hypochlorous acid	حمض هيبوكلوروس	Hypochlorid(ClO^-)	هيبوكلوريد
$HClO_2$	Chlorous acid	حمض كلوروس	Chlorite (ClO_2^-)	الكلوريت
$HClO_3$	Hypochloric acid	حمض هيبوكلوريك	Chlorate (ClO_3^-)	كلورات
$HClO_4$	Perchloric acid	حمض بركلوريك	Perchlorate (ClO_4^-)	بيركلورات
HNO_2	Nitrous acid	حمض النيتروز	Nitrite (NO_2^-)	نيتريت
HNO_3	Nitric acid	حمض النيتريك	Nitrate (NO_3^-)	نترات
H_2SO_3	Sulphorous acid	حمض الكبريتوز	Sulphite (SO_3^{-2})	كبريتيت
H_2SO_4	Sulphuric acid	حمض الكبريتيك	Sulphate (SO_4^{-2})	كبريتات
H_2CrO_4	Chromic acid	حمض الكروميك	Chromate($CrO^{-2}{}_4$)	كرومات
H_3BO_3	Boric acid	حمض البوريك	Borate (BO_3^{-3})	بورات
H_3PO_3	Phosphorous acid	حمض الفوسفوروز	Phosphite (PO_3^{-3})	فوسفيت
H_3PO_4	Phosphoric acid	حمض الفوسفوريك	Phosphate(PO_4^{-3})	فوسفات
CH_3COOH	Acetic acid	حمض الخليك	Acetate CH_3COO^-	خلات
H_2CO_3	Carbonic acid	حمض الكربونيك	Carbonate (CO_3^{-2})	كربونات

وعندما يسمح لهذه الأحماض بالتفاعل مع أيون الهيدروكسيد يتكون أنيـــون (فيمـــا يسمى بتفاعلات التعادل) وكمثال

$$HCl + OH^- \longrightarrow H_2O + Cl^-$$

لاحظ أن مثل هذه الأحماض بتفاعلها تعطي الأملاح مثال ذلك كلوريد الصوديوم ينتج من تفاعل حمض HCl مع القاعدة $NaOH$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

ii . القواعد

الملح	اسم القاعدة	الصيغة
Potassium hydroxide	هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
Sodium hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
Calcium hydroxide	هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$
Barium hydroxide	هيدروكسيد الباريوم	$Ba(OH)_2$
Strontium hydroxide	هيدروكسيد السترنشيوم	$Sr(OH)_2$
Magnesium hydroxide	هيدروكسيد المغنيسيوم	$Mg(OH)_2$
Lead hydroxide	هيدروكسيد الرصاص	$Pb(OH)_2$
Aluminum hydroxide	هيدروكسيد الألومنيوم	$Al(OH)_3$
Chromium hydroxide	هيدروكسيد الكروم	$Cr(OH)_3$
Bismuth hydroxide	هيدروكسيد البزموت	$Bi(OH)_3$
Ferrous hydroxide or Iron (II) hydroxide	هيدروكسيد الحديدوز	$Fe(OH)_2$
Ferric hydroxide or Iron (III) hydroxide	هيدروكسيد الحديديك	$Fe(OH)_3$
Stannous hydroxide, Sn(II) hydroxide	هيدروكسيد القصديروز	$Sn(OH)_2$
Stannic hydroxide Sn(IV) hydroxide	هيدروكسيد القصديريك	$Sn(OH)_4$
Ammonium hydroxide	هيدروكسيد الأمونيوم	NH_4OH

مسائل محلولة في المفاهيم الأساسية

1- حول وحدة اللتر L إلى: دسم^3 (dm^3) ومتر مكعب (m^3) وسم^3 (cm^3) .

الحـــــــل:

إن طريقة التحويل تستند إلى القاعدة التالية:

الكمية بالوحدة المطلوب = الكمية بالوحدة المعطاة × معامل التحويل

ومعامل التحويل يكون كسرا بسطه = مقامه بحيث نختار البسط بالوحدة المطلوبة والمقام بالوحدة المعطاة (والمطلوب تغييرها) ويمكن ان يتكرر معامل التحويل اكثر من مرة حتى نحصل على الكمية بالوحدة المطلوبة.

$$1\,L = 1000\,cm^3\,(\frac{1\,dm}{10\,cm})^3 = 1.0 \times 10^3\,\cancel{cm^3}\,(\frac{1\,dm^3}{1 \times 10^3\,\cancel{cm^3}}) = 1.0\,dm^3$$

$$1\,L = 1000\,cm^3\,(\frac{1\,m}{100\,cm})^3 = 1.0 \times 10^3\,\cancel{cm^3}\,(\frac{1\,m^3}{1 \times 10^6\,\cancel{cm^3}}) = 1.0 \times 10^{-3}\,m^3$$

$$1\,L = (10\,cm)(10\,cm)(10\,cm) = 1000\,cm^3$$

$$1000\,C.C = dm^3$$

2- حوّل 3.25 متر إلى مليمتر (mm) .

الحـــــــل:

بالاستفادة من معلومات الجدول (2) فإننا نجد العلاقة بين المتر والمليمتر.

$$3.25\,m = ?\ mm$$

$$1\,m = 1000\,mm = 10^3\ mm$$

$$3.25\,m = 3.25\,\cancel{m}\,(\frac{1000\,mm}{1\,\cancel{m}}) = 3250\,mm$$

3- سجل رقم عالمي لأطول قفزة عام 1975 وبلغ 29.21 قدماً . استخدم طريقة معامل التبديل لتحويل هذه المسافة إلى متر .

طريقة الحـــــل: تعتمد طريقة التبديل على العلاقة بين بعـــض الوحـــدات لبنـــاء معامل التحويل المطلوب آخذين في الحسبان الانتقال من معامل تحويل لآخر بحيث أن الوحدات تختصر فيما بينها ماعدا الواحدة المطلوبة وهي المتر .

لدينا إذن:

$$1\ ft = 12\ in \quad ; \quad 1\ in = 2.54\ cm \quad ; \quad 100\ cm = 1\ m$$

$$(29.21\ ft) \times \left(\frac{12\ in}{1\ ft}\right) \times \left(\frac{2.54\ cm}{1\ in}\right) \times \left(\frac{1\ m}{100\ cm}\right) = 8.903\ m$$

هذا ويمكن استخدام أية معاملات تحويل أخرى، مثلاً:

$$3\ ft = 1\ yd \quad ; \quad 1\ yd = 0.9144\ m$$

$$(29.21\ ft) \times \left(\frac{1\ yd}{3\ ft}\right) \times \left(\frac{0.9144\ m}{1\ yd}\right) = 8.903\ m$$

4- خزان أبعاده (100 . 30 . 20 . cm) أوجد حجمه باللتر، والجالون والمتر المكعب .

الحـــــل:

$$V = (100\ cm)\ (30\ cm)\ (20\ cm) = 6.0 \times 10^4\ cm^3$$

$$1\ L = 1000\ cm^3 = 1.0 \times 10^3\ cm^3$$

$$V = (6.0 \times 10^4\ cm^3) \left(\frac{1\ L}{1.0 \times 10^3\ cm^3}\right) = 60\ L$$

ومن الجدول (3) نجد:

$$1\ gal = 3.786\ L$$

$$V = (60\ L) \left(\frac{1\ gal}{3.786\ L}\right) = 15.85\ gal$$

$$1\ m^3 = 1000\ L$$

$$V = (60\ L) \left(\frac{1\ m^3}{1000\ L}\right) = 0.06\ m^3$$

5- حوّل إلى الوحدات المبينة فيما يلي:

a) 142 cm/sec → km/h and mile/h

b) 105 L → gal and m^3

c) 14 kg → Lbs* and ton

الحـــــل:

a) $1\ km = 1000\ m = 1 \times 10^5\ cm$

$1\ h = 60\ min = 3600\ sec$

$$(142\ cm/sec)\left(\frac{1\ km}{1 \times 10^5\ cm}\right) \div \left(\frac{1\ h}{3600\ sec}\right) =$$

$$\left(\frac{142\ km}{10^5\ sec}\right) \times \left(\frac{3600\ sec}{1\ h}\right) = 5.12\ km/h$$

$1\ mile = 1.609\ km$

$$= (142 cm/sec)\left(\frac{1 km}{10^5 cm}\right)\left(\frac{mile}{1.609 km}\right) \times \left(\frac{3600 sec}{1 hr}\right)$$

$$= 3.17\ \frac{mile}{hr}$$

b) $1\ gal\ (us)^{**} = 3.7854\ L$

$1\ m^3 = 1000\ L$

$$(105\ L)\left(\frac{1\ gal}{3.7854\ L}\right) = 27.74\ \ gal$$

$$(105\ L)\left(\frac{1\ m^3}{1000\ L}\right) = 0.105\ \ m^3$$

c) $1\ ton = 1000\ kg$

$1\ Lbs = 453.59\ gm$; $1\ Kg = 2.2046\ Lb$

---

* الليبرة (رطل بالعربية وتساوي 453.59 جرام).

** جالون أمريكي ويساوي 3.7854 لتر.

$$(14 \not{kg})\left(\frac{2{,}2046\ \text{Lb}}{1\ \not{kg}}\right) = 30.86\ \text{Lb}$$

$$(14\ \not{kg})\left(\frac{1\ \text{ton}}{1000\ \not{kg}}\right) = 0.014\ \text{ton}$$

6- قام طالب بقياس حجم قطعـــــة من الحديد فوجـــــده مساوياً إلى $0.880\ \text{cm}^3$ (أو 0.880 ml)، ثم وزنه فوجد أن كتلته تساوي (6.92 gm)، ما هي كثافة الحديد ؟

$$d = \frac{M}{V} = \frac{6.92\ \text{gm}}{0.880\ \text{cm}^3} = 7.86\ \text{gm/cm}^3 = 7.86\ \text{gm/ml}$$

7- تبلغ كثافة قطعة نموذجية من خشب الماهوغني الإسباني(spanish mahogny) ما مقداره($0.86\ \text{gm/cm}^3$) ؟ما حجم قطعة من خشب الماهوغني كتلتها(75 gm)؟

الحـــــل:

من معلومة الكثافة نجد أن: $1\ \text{cm}^3$ يزن 0.86 gm

$$(75\ \text{gm})\left(\frac{1\ \text{cm}^3}{0{,}86\ \text{gm}}\right) = 87\ \text{cm}^3$$

أو :

$$V = \frac{m}{d} = \frac{75\text{g}}{0{,}86\text{gm/cm}^3} = 87\,\text{cm}^3$$

8- ما حجـــم قطعة مـــن الفضة كتلتها (2.86 gm)إذا كـــانت كثافـــــة الفضـــــة ($10.5\ \text{gm/cm}^3$)؟ وما كتلة ($16.3\ \text{cm}^3$) من الفضة ؟

$$V = \frac{M}{d} = \left(\frac{2.86\ \text{gm}}{10.5\ \text{gm/cm}^3}\right) = 0.27\ \text{cm}^3$$

$$m = d\ .V = (10.5\ \frac{\text{gm}}{\not{cm}^3})\ (16.3\ \not{cm}^3) = 171.15\ \text{gm}$$

9- يعدّ الميتانول (CH_3OH) وقوداً سائلاً وله كثافة نوعيـــة (0.792) . احســب كثافته بوحدات: Lb/ft^3 , Lb/gal , gm/ml .

الحـــــل:

إن كل ما يلزمنا هو كثافة الماء بالوحدات المطلوبة وبالاستفادة مـــن العلاقــة (1) نجد أن:

$d_W = 1.00$ gm/ml $= 8.34$ Lb/gal $= 62.4$ Lb/ft^3 (w = water)

$$Sp.gr = \frac{d_{sub.}}{d_w} \qquad (sub. = substance)$$

$$d_{sub.} = (sp.gr)\,(d_w)$$

$$d_{CH_3OH} = (0.792)\,(1.00\ gm/ml) = 0.792\ gm/ml$$

$$= (0.792)\,(8.34\ Lb/gal) = 6.61\ Lb/gal$$

$$= (0.792)\ \ (62.4\ Lb/ft^3) = 49.4\ Lb/ft^3$$

<u>ملحوظة</u>: عندما نعبر عن الكثافة بواحدة (gm/ml) فإن قيمتها تطابق قيمة الكثافة النوعية .

10- احسب الكثافة النوعية بوحدات (SI) لمادة كتلتها (4.2 kg) وحجمها ($5.2\ m^3$).

$$d = \frac{M}{V} = \frac{4.2\ kg}{5.2\ m^3} = 0.81\ \ kg/m^3$$

$d_w = 1.0$ gm/ml بواحدات (cgs)

$$d_w = (1.0\ \frac{gm}{ml})(\frac{10^{-3}\ kg}{gm})(\frac{1\ ml}{10^{-6}\ m^3}) = 1.0 \times 10^3\ kg/m^3$$

$$sp.gm = \frac{d_{sub.}}{d_w} = \frac{(0.81\,kg/m^3)}{(1.0 \times 10^3\ kg/m^3)} = 0.81 \times 10^{-3}$$

11- تساوي الكثافة النوعية لحمض الكبريتيك (H_2SO_4) المستخدم في النضائـــد الرصاصية (1.285) ويحتوي محلول الحمض على 38% وزناً من حمض الكبريتيك .احســـــــب كتلة الحمض النقي (الصافي) في لتر من محلول النضيدة .

الحـــــل:

$$d_{H_2SO_4} = (sp.gr)\,(d_w) = (1.285)(1.0\,gm/cm^3) = 1.285\,gm/cm^3$$

كتلة لتر من محلول النضيدة $m = d.V = (1.285\frac{gm}{cm^3})(1000cm^3)$

$$m = 1285\ gm$$

كتلة الحمض النقي في لتر من محلول النضيدة

$$m_{H_2SO_4} = (1285gm)(\frac{38}{100}) = 488gm$$

12- يستخدم الأكسجيـــــن السائـــــل كوقـــــود في الصواريـــــخ، وتبلغ درجـــة غليانه ($-183\ ^oC$). ماهي درجة غليانه بدرجات كلفن وفهرنهايت ؟

الحـــــل:

نستخدم علاقات التحويل التالية:

$$T(k) = t_C + 273.15$$

$$t_F = 1.8\ t_C + 32$$

$$T(k) = -183 + 273.15 = 90.15\ k$$

$$t_F = 1.8 \times (-183) + 32 = -297.4\ ^oF$$

13- عند أية درجة حرارة تتساوى قراءة درجة الحرارة على كلٍ من التدريج المئوي والفاهرنهايتي .

الحـــــل:

تتساوى القراءة عندما يكون: $x = t_F = t_C$

ومنه نجد: $t_F = 1.8\ t_C + 32$

$$X = 1.8\,x + 32$$
$$= 1.8\,x - x = -32$$
$$0.8x = -32$$
$$x = \frac{-32}{0,8} = -40\ ^{\circ}C \quad \text{أو} \quad -40\ ^{\circ}F$$

14- حول (160 ^{o}F) إلى درجات سيلزيوس وكلفن

$$t_C = \frac{t_f - 32}{1.8}\ ;\ T(k) = t_C + 273.15$$
$$t_C = \frac{160-32}{1.8} = \frac{128}{1.8} = 71.11\ ^{\circ}C$$
$$T(k) = 71.11 + 273.15 = 344.26\ k$$

15- غاز الهيليوم له درجة غليان تساوي (4 k) وهي أقل درجة غليان للغازات . احسب الدرجة وفق تدريج سيلزيوس وفهرنهايت .

$$T(k) = t_C + 273.15 \Rightarrow t_C = T(k) - 273.15$$
$$t_C = 4 - 273.15 = -269.15\ ^{\circ}C$$
$$t_F = 1.8\,t_C + 32 = 1.8 \times (-269.15) + 32 = -516.47\ ^{\circ}F$$

16- احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 125 gm من الماء من الدرجة 23 ^{o}C إلى 100 ^{o}C .

الحـــــل:

$$Q = m\ .\ C.\ \Delta t$$
$$= (125 gm)(4.184 \frac{J}{gm.^{\circ}C})(100 - 23\ ^{\circ}C) = 40271\ J$$

17- احسب كمية الحرارة (بواحدة Btu) اللازمة لتسخين جالون من المـــاء مـــن $70^\circ F$ إلى $212\ ^oF$.

الحـــــــل:

$$Q\ (Btu) = (m\ .\ Lb)\ (\Delta t\ .\ ^oF)$$

$$= (1\ gal)\left(\frac{3.7854\ L}{1\ gal}\right)\left(\frac{1000\ cm^3}{1\ L}\right)\left(1.00\ \frac{gm}{cm^3}\right)\left(\frac{1\ Lb}{453.59\ gm}\right)\times(212 - 70\ ^oF)$$

$$= (8.35\ Lb)\ (142\ ^oF)$$

$$Q = 1185.7\ \ Lb\ .\ ^oF \approx\ 1185.7\ Btu$$

طريقة ثانية: يمكن حساب هذه الكمية وذلك بتحويل الجالون إلى لـــــتر ودرجـــات الحرارة فهرنهايت إلى سيلزيوس كما يلي مع العلم أن(1 Btu = 1054.3 J): .

$$70\ ^oF \Rightarrow\ t_C = \frac{(t_F - 32)}{1.8} = \frac{(70 - 32)}{1.8} = \frac{38}{1.8}^\circ C = 21.11\ \ ^oC$$

$$t_C = \frac{(212 - 32)}{1.8} = 100\ \ ^oC$$

$$1\ gal = 3.7854\ L$$

$$Q = m.C.\Delta t$$

$$= (1gal)\left(\frac{3.7854\ L}{1gal}\right)\left(\frac{1000\ cm^3}{1L}\right)\left(\frac{1.00\ gm}{cm^3}\right)\times\left(4.184\ \frac{J}{gm.^\circ C}\right)(100 - 21.11^\circ C)$$

$$Q = 1249468.78\ J$$

$$Q\ =\ (1249468.78\ \ J)\ \left(\frac{1\ \ Btu}{1054.3\ \ J}\right) = 1185.12\ Btu$$

18- أحسب كمية الحرارة بالكيلو جول اللازمة لتحويل (100gm) من الثلج عند الدرجة صفر سيلزيوس إلى بخار عند الدرجة ($100\ ^oC$) .

الحـــــل: يجب الانتباه هنا إلى أن الثلج ينصهر أولاً من ثلــج صلــب عنـــــد الدرجة صفر مئوية(سيلزيوس) إلى ماء سائل عند الدرجة صفر مئوية وهذه الكميـة من الحرارة تساوي حرارة الانصهــار (79.9cal/gm)، كمـــا أن الماء الســائل عند الدرجة $100\ ^oC$ سوف يتحول أيضاً إلى غاز (بخــار) عند الدرجة $100\ ^oC$ وسيمتص حرارة التبخر التي تساوي (540 cal/gm).

$$Q_{total} = Q_1 \text{ (انصهار)} + Q_2 \text{ (تسخين الماء)} + Q_3 \text{ (تبخير)}$$

$$Q_1 = (100\,gm)(79.9\frac{cal}{gm}) = 7990\ cal$$

$$Q_2 = (100\,gm)(\frac{1\,cal}{gm})(100-0) = 10\,000\ cal$$

$$Q_3 = (100\,gm)(540\frac{cal}{gm}) = 54000\ cal$$

$$Q_{total} = 7990 + 10\,000 + 54000 = 71990\ Cal$$

$$= (71990\ Cal)(\frac{4.184\ J}{Cal}) = 301206\ J = 301.2\ KJ$$

19- قطعة من الحديد كتلتها (12.4 gm) سخنت إلى الدرجة ($97\ ^oC$) ثم ألقيـــت في وعاء معزول (مسعر) يحوي (52 gm) من الماء عند الدرجـــة($21\ ^oC$)، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري ارتفعت درجة حرارة الماء إلــى ($22.9\ ^oC$) . احسب الحرارة النوعية لقطعة الحديد .

الحـــــــل:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta t \qquad (\text{الحرارة النوعية} = C)$$

الحرارة التي فقدها الحديد = الحرارة التي امتصها ماء المسعر

$$(52\text{gm})(4.184\frac{J}{\text{gm.}^{\circ}\text{C}})(22.9-21.0^{\circ}\text{C}) = (12.4\text{gm})(C)(97-22.9\ ^{\circ}\text{C})413.$$

$$38\ J = (918.84\ \text{gm} \cdot {}^{\circ}\text{C})\ \text{x}\ C$$

$$C = \frac{413.38J}{918.84\text{gm.}\ ^{\circ}\text{C}} = 0.4498\ \ J/\text{gm.}\ ^{\circ}\text{C}$$

20- تبلـــــغ السعة الحرارية لمسعر ($10\ J/^{\circ}C$) . وضعت فيـــه قطعـــــة حديـــد كتلتها($20\ gm$)عند الدرجـــــة($80\ ^{\circ}C$) وكان يحوي كميـــة مـــن المـــاء درجـــة حرارتها($25\ ^{\circ}C$). بلغت درجة الحرارة النهائية (للماء والمسعر والحديد$30\ ^{\circ}C$). ما كتلة الماء الموجود في المسعر مع العلم أن الحرارة النوعية للحديد هي ($0.4498\ \frac{J}{\text{gm} \cdot {}^{\circ}\text{C}}$) وللماء هي ($4.184\frac{J}{\text{gm.}\ ^{\circ}\text{C}}$)

الحـــــــل:

يتوجب الملاحظة هنا أن مادة المسعر (دون مـــا يحويـــه مـــن مـــاء) سوف تمتص مقداراً من الحرارة يتناسب مع سعته الحرارية، لذلك يتوجـــب أخـــذ ذلك في الحسبان .

$$Q_{Fe} = Q_{H_2O} + C_{\text{مسعر}} \cdot \Delta t$$

$$m_{Fe} \cdot C_{Fe} \Delta t = m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \Delta t + C_{\text{مسعر}} \Delta t$$

$$(20\,gm)(0.4498 \frac{J}{gm.^oC})(80 - 30\,^oC) = m_{H_2O}(\frac{4.184 J}{gm.^oC})(30-25\,^oC) + 10 \frac{J}{^oC}(30-25\,^oC)$$

$$449.8\ J = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{J}{gm}) + 50\ J$$

$$449.8\ J - 50\ J = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{J}{gm})$$

$$399.8\ J = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{J}{gm})$$

$$m_{H_2O} = \frac{399.8\ J}{20.92\ J/gm} = 19.11\ \ gm$$

21- احسب درجة الحرارة النهائية بعد خلط 100 جم من الماء عند $100\ ^oC$ مع 50 جم من الماء عند $10\ ^oC$ في وعاء معزول .

الحـــــل: : Q_1 كمية الحرارة المفقودة من الكمية الأولى من الماء .

: Q_2 كمية الحرارة المكتسبة من الكمية الثانية من الماء .

T_f: درجة الحرارة النهائية للمزيج .

بعد التوازن الحراري في النظام فإن $Q_1 = Q_2$

$$m_1 . C_1 . \Delta t_1 = m_2 . C_2 . \Delta t_2 \quad (C_1 = C_2 \text{ نفسه للماء})$$

$$(100)(100 - T_f) = 50\,(T_f - 10)$$

$$10\,000 - 100\,T_f = 50\,T_f - 500$$

$$10500 = 150\,T_f$$

$$T_f = \frac{10500}{150} = 70\ ^oC$$

طريقة ثانية: بما أن الوعاء معزول فيعني ذلك عدم فقدان الحرارة ويمكننا القول إن:

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$(100\ gm)\ .\ C_1\ .\ (100\ -\ T_f)\ -(50\ gm)\ .\ C_1\ .\ (T_f - 10)\ =\ 0$$

$$(100\ gm)\ .\ C\!\!\!/_1\ .\ (100\ -\ T_f)\ =\ (50\ gm)\ .C\!\!\!/_1\ .\ (T_f - 10)$$

$$10\,000 - 100\ T_f = 50\ T_f - 500$$

$$10\,500\ =\ 150\ T_f$$

$$T_f\ =\ 70$$

22- احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين قطعة من الحديد كتلتها (10gm) من $77\ ^oF$ إلى $100\ ^oC$. إذا استخدمت نفس كمية الحرارة السابقة لتسخين قطعة من الذهب كتلتها (10gm) عند 25^oC أي المعدنين يسخن أكثر؟ ولماذا ؟ مع العلم أن الحرارة النوعية للحديد تساوي $(0.452\ \frac{J}{gm\ .\ ^oC})$ وللذهب تساوي $(0.117\ \frac{J}{gm\ .\ ^oC})$.

الحل:

لنحسب أولاً كمية الحرارة اللازمة لتسخين قطعة الحديد .

$$t_C = \frac{(t_F - 32)}{1.8} = \frac{(77 - 32)}{1.8} = 25\ ^oC$$

$$Q_{Fe} = m.\ C\ .\Delta t = (10\ gm)(0.452\ \frac{J}{gm\ .\ ^oC})\ (100 - 25\ ^oC)$$

$$Q_{Fe} = 339\ \ J$$

$$Q_{Au} = m.\ C\ .\ \Delta t = (10\ gm)\ (0.117\ \frac{J}{gm\ .\ ^oC})(t_{Fe} - 25)$$

$$339 = 1.17\ (t_{Fe} - 25) = 1.17\ t_{Fe} - 29.25$$

$$1.17\ \ t_{Fe} = (339 + 29.25) = 368.25$$

$$t_{Fe} = 314.74\ ^oC$$

∴ بالحساب تبين أن (10 gm) من الذهب تسخن أكثر من (10 gm) من الحديد عندما يعطى المعدنان نفس الكمية من الحرارة .

ملاحظة: كان بالإمكان الإجابة على سؤال أي المعدنين يسخن أكثر وذلك إذا ما قارنا قيم الحرارة النوعية للمعدنين .

بما أن الحرارة النوعية للذهب أصغر من الحرارة النوعية للحديد، فإن الذهب يسخن أكثر عند تلقيه لنفس كمية الحرارة من أجل نفس الكتلة، ولنتذكر أن الحرارة النوعية إنما هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة .

23 - اكتب صيغة المركبات التالية: كلوريد الألمنيوم – نترات البوتاسيوم – خلات (أسيتات) الرصاص – الأسيتالدهيد – كربونات الزنك، كربونات الصوديوم – ثاني كربونات الصوديوم(أو كربونات الصوديوم الحامضية) – حمض الفسفور .

الحل:

كلوريد الألمنيوم = $Al\,Cl_3$ ؛ نترات البوتاسيوم = KNO_3

خلات الرصاص = $(CH_3COO)_2Pb$ ؛ الأسيتالدهيد = $CH_3\,CHO$

كربونات الزنك = $ZnCO_3$ ؛ كربونات الصوديوم = Na_2CO_3

بيكربونات الصوديوم = $NaHCO_3$ ؛ حمض الفوسفور = H_3PO_4

24- اكتب اسم المركبات التالية:

KOH - CO_2 - $Fe(NO_3)_3$ - $NaNO_3$ - $Fe_2(CO_3)_3$

Na_3PO_4 - $(NH_4)_2SO_4$ - $Cr\,Cl_3$

الحل:

$Fe_2(CO_3)_3$ = كربونات الحديديك ؛ $NaNO_3$ = نترات الصوديوم

$Fe(NO_3)_3$ = نترات الحديديك ؛ CO_2 = ثنائي أكسيد الكربون

KOH =هيدروكسيد البوتاسيوم ؛ $Cr\,Cl_3$ = كلوريد الكروم

$(NH_4)_2SO_4$ = كبريتات الأمونيوم ؛ Na_3PO_4 = فوسفات الصوديوم

مسائل غير محلولة مع أجوبتها

1- حوّل إلى الوحدات المبينة:

a) 10.0 cm → km
b) 5.3 gm → mg
c) 5.3 mg → kg
d) 37.5 ml → L
e) 0.125 L → ml
f) 342 nm → mm

ج: a) 1×10^{-4} km b) 5.3×10^{3} mg c) 5.3×10^{-6} kg
d) 3.75×10^{-2} L e) 125 ml f) 3.42×10^{-4} mm

2- حوّل إلى الوحدات المبينة:

a) 36 in → cm
b) 5.0 Lb → kg
c) 3.0 qt → ml
d) 1 cup (8 oz) → ml
e) 55 mi/h → km/h
f) 50.0 mile → km

ج: a) 91 cm b) 2.3 kg c) 2.8×10^{3} m
d) 237 ml e) 88 km/h f) 80.50 km

3- حوّل إلى درجات الحرارة المبينة:

a) 24 °C → °F
b) 10 °C → °F
c) 41 °F → °C
d) 50 °F → °C
e) 30 °C → K
f) -10 °C → K

ج: a) 75 °F b) 50 °F c) 5 °C
d) 10 °C e) 303 K f) 263 K

4- تبلغ كثافة البنزين (الجازولين) حوالي (0.65 gm/ml) . كم يزن 25 جالون ؟
a) بالكيلوجرام ؟ b) بالباوند (Lb) .

ج: a) 62 kg b) 1.4×10^{2} Lb

5- يعد الأسيتون مزيلا لطلاء الأظافر، وله كثافة تساوي (0.791 gm/ml) .
ما حجم (10 gm) من الأسيتون ؟

ج: 12.6 ml .

6- استخدم ثنائي ايثيل الايتر كمخدر، وتساوي كثافته (0.715 gm/ml) . مـــاهي كثافته النوعية ؟

ج: 0.715 .

7- المكثاف جهاز زجاجي بسيط (يشبه القارورة ذات الغطاء) ويستخـــدم لقياس كثافة السوائل . يزن مكثاف جاف وفارغ 27.314 gm ويزن بعـد أن يملأ بالماء المقطر عند (25 °C) 36.842 gm . وعندما يملأ بالكلوروفورم يزن 41.428 gm عند 25 °C، وتساوي كثافة الماء 0.99704 gm/ml عند 25 °C a) ماحجم المكثاف ؟ b) ماكثافة الكلوروفورم ؟

ج: a) 9.5563 ml ؛ b) 1.4769 gm/ml

8- تبلغ كثافة الألمنيوم (2.70 gm/ml) .
a) ما قيمة كثافته النوعية (Sp .gr) ؟
b) ما كثافة الألمنيوم بواحدة Lb/ft^3 ؟

ج: a) Sp . gr = 2.70 b) 169 Lb/ft^3

9- ايثيل الاستات (خلات الايثيل) مذيب عديم اللون له رائحة الفواكه ويستخدم في صناعة اللدائن، تبلغ كثافته النوعية (0.902) ماهي كثافته ؟
a) بواحدة (gm/ml) ؛ b) بواحدة (Lb/gal) .

10-لديك الصيغ التالية $Ba(OH)_2$ - HNO_3 - $KBrO_3$ - KBr:

a) ما صيغة بروميد البوتاسيوم ؟ b) ما صيغة حمض النتريك ؟

c) ما صيغة هيدروكسيد الباريوم؟ d) أي مادة هي القاعدة ؟

ج: a) KBr ; b) HNO_3 ; c) $Ba(OH)_2$; d) $Ba(OH)_2$

11- زن المعادلات التالية:

$$Fe\,Cl_3 + NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3 + NH_4Cl$$

$$C_8\,H_{18} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

الباب الثاني

المعادلة الكيميائية و الحساب الكيميائي

Chemical Equations & Stoichiometry

1- المعادلة الكيميائية: هي صورة توضح المواد الداخلة في التفـــاعل الكيميـــائي والمواد الناتجة من هذا التفاعل والتغير الذي يصاحب هذا التفاعل من حيث عـــدد المولات ويفصل بينهما سهم كما هو موضح في المثال التالي وعادة ما تكتب المواد المتفاعلة من الجهة اليسرى والناتجة في الجهة اليمنى وتقرأ المعادلة من اليســـار إلى اليمين.

المواد الناتجة ⟵ المواد المتفاعلة

Reactant(s) ⟵ Products

ومن أهم خواص المعادلة الكيميائية أنها تمكننا من إيجاد العلاقات الكمية بيـــن المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، ولإجراء الحساب الكيميائي المطلـــوب يشترط أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة إي تخضع لقانون حفظ الكتلة. ولكتابـــة معادلة كيميائية موزونة يجب أن نتبع الخطوات التالية:

تكتب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة لفظاً ويفصل بينهما سهم. مثـــلاً لتفـــاعل الألومنيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد الألومنيوم.

أكسيد الألومنيوم ⟵ أكسجين + الألومنيوم

تكتب المعادلة بالرموز و الصيغ للمواد المتفاعلة والناتجة

$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$ (معادلة غير موزونة)

توزن المعادلة وذلك بوضع معاملات بجوار المواد الداخلة والناتجة بحيث كمـــا ذكرنا يكون عدد الذرات لعنصر ما متساوية عددياً في كلا الطرفين

$$4\,Al + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3 \qquad \text{(معادلة موزونة)}$$

ولكي يتم كتابة معادلة كيميائية صحيحة يجب أن يكون الطالب ملمـــاً بأســماء ورموز الصيغ للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة وهذا لا يتأتى إلا بمحاولة الطـــالب وزن عدد كبير من المعادلات مع معرفة الطالب بأحادية أو ثنائية المجموعات وهو ما سنجده في المسائل في نهاية هذا الباب .

ويمكن كتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعلات الكيميائية المختلفة والتي يمكـــن تصنيفها حسب الأنواع التالية:

A. تفاعلات الاتحاد المباشر Direct Combination Reaction

وهو عبارة عن تفاعل عنصرين لتكوين مركب وكمثال على ذلك معادلة اتحـــاد الألومنيوم مع البروم لتكوين بروميد الألومنيوم

خطوة 1: بروميد الألومنيوم ⟵ بروم + الألومنيوم

خطوة 2: $Al + Br_2 \longrightarrow AlBr_3$ (غير موزونة)

خطوة 3: $2\,Al + 3\,Br_2 \longrightarrow 2\,AlBr_3$ (موزونة)

B. تفاعلات الإحلال Single Displacement Reaction

وهو عبارة عن تفاعل عنصر مع مركب لتكوين عنصر ومركـــــب جديديـــن، كمثال على ذلك تفاعل المغنيسيوم مع كلوريد الحديديك لإنتاج كلوريد المغنيســـيوم والحديد.

خطوة 1: حديد + كلوريد المغنيسيوم ⟵ كلوريد الحديديك + مغنيسيوم

خطوة 2: $Mg + FeCl_3 \longrightarrow MgCl_2 + Fe$ (غير موزونة)

خطوة 3: $3\,Mg + 2\,FeCl_3 \longrightarrow 3\,MgCl_2 + 2\,Fe$ (موزونة)

C. تفاعلات التبادل المزدوج(الترسيب) Double Displacement Reaction

في هذا النوع من التفاعلات يتفاعل مركبان مع بعضهما لإنتاج مركبين جديدين بواسطة تبادل العناصر مع بعضها البعض أو مجموعة أيونية،كمثـــال علـــى هـــذا النوع من التفاعل تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الكالسيوم لإنتاج كلوريد الفضـــة ونترات الكالسيوم.

خطوة 1:نترات الكالسيوم + كلوريد الفضة ⟵ كلوريد الكالسيوم+ نترات الفضة

خطوة 2: $2AgNO_3 + CaCl_2 \longrightarrow 2AgCl + Ca(NO_3)_2$ (غير موزونة)

خطوة 3: $2\ AgNO_3 + CaCl_2 \longrightarrow 2\ AgCl + Ca(NO_3)_2$ (موزونة)

نلاحظ من خلال المعادلات التي تمت كتابتها بأنه توضع معاملات فقط بجـــوار الرموز والصيغ الكيميائية للعناصر والمركبات حسب الأحوال ولا يمكن تغيـــير أي رقم مكتوب أسفل الرموز لأن ذلك يغيّر من طبيعة المواد.

2- وزن المعادلة الكيميائية:

عند موازنة المعادلة الكيميائية غيِّر في أمثال الجزيئات دون أن تُغيِّر في نســـب الذرات المكونة للصيغة الكيميائية في الجزيء الواحد، بحيث يكون عدد الذرات في الجـــزء الأيســـر مساوياً لعدد الذرات في الجزء الأيمن، وهذا يحقق العلاقة :

كتلة المواد الداخلة في التفاعل = كتلة المواد الناتجة عنه

وكقاعدة عامة وازن كل الذرات وأترك الأكسجين للأخير فهو يضبـــط عمليـــة الموازنة، أي عند وزن معادلات احتراق الهيدروكربونات مـــع الأكســـجين نـــزن الكربون (C) أولا ثم الهيدروجين (H) وترك الأكسجين للآخـــر لكـــي تتـــم وزن المعادلة نهائيا.

مثال: لديـــك المعادلات التاليـــة التي تصـــف التفاعل الجاري بيـــن المـــواد المتفاعلة (على يسار السهم) والمواد الناتجة (على يمين السهم) .

$$Mg + Fe\,Cl_3 \longrightarrow Mg\,Cl_2 + Fe$$

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$Fe(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe(CO_3)_3 + NaNO_3$$

لاحـــظ: أنه عند كتابة معادلة التفاعل فإننا نضـــع صيـــغ ورمـــوز الـــذرات أو الجزيئات الداخلة في التفاعل والناتجة عنه، ثم ننتقل بعد ذلك إلى موازنة المعادلـــة الكيميائية بحيث يكون عدد الذرات متساوياً في الطرفين، ثم نبحث عن الأعـــداد أو الأمثال التي يتوجب وضعها بجانب الصيغة دون أن نمس أمثال الصيغة الكيميائيـــة ذاتها .

$$3Mg + 2FeCl_3 \longrightarrow 3MgCl_2 + 2Fe$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

$$2Fe(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$$

3 – قانون بقاء المادة (Law of conservation of mass)

ويعني أن: كتلة المادة الداخلة في التفاعل تساوي كتلة المـــادة الناتجـــة عنـــه، تخيل أن المواد الداخلة تمثل إحدى كفتي الميزان وأن المواد الناتجة تمثـــل الكفـــة الثانية وفي المعادلة الموزونة فإن الكفتين متعادلتان بالكتلة . لاحظ أيضاً أن عـــدد مولات المواد الداخلة قد يساوي أو لا يساوي عدد المولات الناتجة عن التفـــاعل أي أن:

$$\text{moles in } (= \text{ or } \neq) \quad \text{moles out}$$

وأيضاً إذا كان ناتج التفاعل مادة واحدة فتكون كتلته تساوي مجموع كتل المـــواد المتفاعلة .

4- قانون النسب الثابتة (Law of Definite proportions)

ويعني أنه في أي مركب كيميائي نقي يجب أن يتكـــون مـــن نفـــس عنـــاصره (وبنسبة محددة مهما كان مصدره أو طريقة تحضيره) و بنسبة ثابتـــــة ومحـــددة، وتكون هذه النسبة بسيطة.

مثال: الماء وفوق أكسيد الهيدروجين يتكون كل منهما من نفس العنـــاصر (O&H) ولكـــن بنسبة محـــددة لكل منها فهي بالنسبة للمـــاء (H_2O) (1: 8) بينما (H_2O_2) (16:1) .

5- قانون النسب المتضاعفة (Law of multiple proportion)

إذا اتحد عنصران وكونا أكثر من مركب فإن الأوزان المختلفة مـــــن أحدهمـــا والتي تتحد مع وزن ثابت من الآخر، لابد وأن تكون نسباً بسيطة أو مساوية لرقـــم صحيح 1:2 أو 1:2:3:4:5 .

مثال (1): يتحد الكربون مع الأكسجين وفقاً لكميـــة الأكســـجين المتاحـــة ويكـــون الاحـــتراق تامـــاً أو جزئيـــاً فيـــؤدي ذلـــك إلـــى تشـــكل CO_2 أو CO، ومثلـــه (FeS_2 , FeS)

	CO	CO_2		FeS	FeS_2
نسبة ذرية	1 :1	2 :1		1 :1	1:2
أوزان ذرية	12 :16	12 :32		56 :32	56:64
نسبة وزنية	1 :1.33	1:2.67		1 :0.572	1:1.148
نسبة الأكسجين في المركبين	$\frac{2.67}{1.33} = 2.008$		نسبة الكبريت في المركبين	$\frac{1.148}{0.572} = 2.007$	

وفقاً لمنطوق القانون نجد أن نسبة كتلة الأكسجين المختلفة التي تتحد بكتلة ثابتـــة من الكربون في المركبين هي: $\frac{16}{32} = \frac{1}{2}$ أو 1 : 2

ونلاحظ كذلك نسبة الكبريت المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من الحديد في المركبين $\frac{32}{64}$ أو 2:1

مثال (2): يتحد النيتروجين مع الأكسجين مكونا خمسة مركبات مختلفة وفقا لكمية كل من الأكسجين والنيتروجين وشروط التفاعل.

النسبة	كتلة O	كتلة N	اسم المركب	الصيغة الجزيئية
1	16	28	أكسيد النيتروز	N_2O
2	32	28	أكسيد النيتريك	NO
3	48	28	ثالث أكسيد النيتروجين	N_2O_3
4	64	28	ثاني أكسيد النيتروجين	NO_2
5	80	28	خامس أكسيد النيتروجين	N_2O_5

وبتوحيد كمية أحد العنصرين ولتكن النيتروجين 28 جم فإننا نجد إن الكميات المختلفة من الأكسجين والتي تتحد مع كمية ثابتة من النيتروجين (28 جم) تكون نسبة عددية بسيطة هي 1:2:3:4:5

6- الوزن الذري (Atomic weight) : إن كتل الذرات صغيرة جداً ولقد ذكر القرآن الكريم "فمن يعمل مثقال ذرة خيراً يره ومن يعمل مثقال ذرة شراً يره" فنجد ان كتلة ذرة الهيدروجين الحقيقي هو 1.67×10^{-24}جرام وهذه الكتلة صغيرة جداً لا نستطيع وزنها ولا نستطيع حتى أن نزن مليون ذرة منها مجتمعة حيث إن كتلة مليون ذرة من الهيدروجين $1.67\times10^{-18}\ gm = 1.6\times10^{-24}\ gm \times 10^{6}$، ولذلك استعيض بهذه الكتلة الحقيقية لذرة الهيدروجين حيث إنها أخف العناصر جميعا بكتلة نسبية هي $1.0amu$ "وحدة وزنية ذرية" وتعتبر كتلة ذرة الهيدروجين هذه كوحدة أو معيار لقياس بقية الذرات وتصبح كتل الذرات الأخرى هي مضاعفات لهذه الكتلة النسبية لذرة الهيدروجين فالكربون (C) هو 12 مرة أثقل من ذرة الهيدروجين والأكسجين (O) 16 مرة أثقل من الهيدروجين والكبريت (S) 32 مرة أثقل تقريباً من ذرة الهيدروجين وهكذا بقية العناصر. لذلك نجد أن الكتل النسبية

لذرات الكربون (C) والأكسجين (O) والكبريت (S) هي على التوالـــي 12 amu، 16 amu، 32 amu. أما الكسور المصاحبـــة لكتـــل هـــذه الـــذرات مثـــلا (C) 12.011amu، (O) 15.999 amu، (S) 32.06 amu فهي نتيجة لوجود نظـــائر لهذه العناصر وستعالج في الباب الثالث من هذا الكتاب، وعليه فـــالأوزان الذريـــة التي نتعامل معها والمدونة بالجدول الدوري هي أوزان نسبية نسبة إلى كتلـــــة ذرة الهيدروجين (التي اتخذت كوحدة أو معيار لقياس كتل الذرات الأخرى) وليست كتل حقيقيـــة، ولمعرفـــة كتلـــة الـــذرة الحقيقيـــة بـــالجرام نضـــرب كتلتـــها الذريـــة amu × 1.67×10^{-24}جرام أو بقسمة كتلة المول من العنصر بالجرام على عـــدد أفوجادرو (6.023×10^{23})

7- المركب الكيميائي (Chemicals compound): إن المركب الكيميـــائي يتكـــون مـــن ارتبـــاط عـــدد من الـــذرات (محققاً قانون النســـب الثابتـــة والنســـب المتضاعفة) بروابط تساهمية، مثال: مركب الماء H_2O والبنزين(C_6H_6) أو بروابـــط أيونية (في حالـــة الارتبـــاط الأيونـــي) فـــي المركبـــات ذات الطبيعـــة الأيونيـــة مثـــال NaCl , $PbCl_2$ ويكون للمركب خواص فيزيائية وكيميائية ثابتة ومحدده كما يكون لـــه وزن جزيئي محدد . ونشير إلـــى وجـــود مجموعـــات أيونيـــة متعـــددة الـــذرات مثـــل NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{-2} وكلـــها تملك صفات المركب الكيميائي الأيوني وهي غالبـــا ما تشارك في التفاعلات كمجموعة متكاملة وليس كذرات منفردة .

8- كتلة الصيغة (Formula weight) :وهو يساوي مجمـــوع أوزان الـــذرات المشاركة في تكوين الصيغة الكيميائية للمركب، ويستخدم هذا التعبير بنفس معنـــى (الوزن الجزيئي Molecular weight) إلا أنه أكـــثر شـــمولا لأنـــه ليســـت كـــل المركبات جزيئية مثل المواد الأيونية وأيضا هنـــاك بعض المركبـــات التي تحتوي على عـــدد معين من مـــاء التبلر مثل ($CuSO_4\ 5H_2O$) فهنا نستعمل كتلة الصيغة وهي

One mole of $CuSO_4$ = 160 amu

كتلة 5 جزئيات ماء = 18×5 = gm 90

∴ كتلة الصيغة =250 amu.

مثال :1 احسب كتلة الصيغة (الوزن الجزيئي) للأسبرين $C_9\ H_8\ O_4$:

$$C_9\ H_8\ O_4 = 9\ C + 8\ H + 4\ O$$
$$= (9 \times 12.0) + (8 \times 1.0) + (4 \times 16.0)$$
$$= 108 + 8 + 64.0 = 180\ gm/mol$$

مثـال :2 احسـب كتلـة الصيغـة لمركـب خـلات (أسـيتات) الكالسـيوم $Ca(C_2\ H_3\ O_2)_2$:

$$Ca(C_2\ H_3\ O_2)_2 = 1\ Ca + 4\ C + 6\ H + 4\ O$$
$$= (1 \times 40.1) + (4 \times 12.0) + (6 \times 1.0) + (4 \times 16.0)$$
$$= 158.1\ gm/mol$$

9- المول (Mole): ويسمى بالعربية الجزيء الجرامـي وهـو وحـدة المـادة الكيميائية سواء كانت عنصراً أو مركباً أما اسم المول فقد شاع اسـتخدامه بيـن المتعاملين بالحسابات الكيميائية وهو بالتعريف الوحدة التي يمكن أن تكون عليـها أي مادة (عنصر أو مركبأ أو أيون) غازية أم سائله أم صلبه وهي إذن: كمية من أي عنصر أو أي مركب تحوي عدد أفوجادرو من ذرات العنصـر أو جزيئـات المركب أو أيوناته ويرمز له mol، إذن:

$$1\ mol = 6.023 \times 10^{23}\ \text{molecule}\quad (\text{جزيء حقيقي})$$
$$= 6.023 \times 10^{23}\ \text{atom}\quad (\text{ذرة حقيقيـة})$$

إن 1 مول من الكربون يحوي عدد أفوجادرو من الذرات الحقيقية، وإن1 مـول من الكلور يحوي نفس العدد من الذرات ولايعني هذا أن يكون وزن1 مـول مـن الكلور مساوياً لوزن 1 مول من الكربون . إن المول وحدة كبـيرة نسـبياً للمـادة الكيميائية وقابلة للتـداول، فإذا سألتني إعطاءك1 مول من الماء فيتوجب علـي أن أقدم لك (18 gm) من الماء، ولو سألتني إعطاءك1 مول مـن النحاس فسـوف اقدم لك (63 gm) منه، ولو سألتني إعطاءك1 مول من السكروز (سـكر الطعـام $C_{12}H_{22}O_{11}$) فإنني أقدم لك (342 gm) منه، هذا ونحسب عدد مولات أي مادة n

بمعرفة كتلتها (W) ووزن المول الواحد منها (M) أي (وزن الصيغة) وهكذا نجـــد إذن:

$$n = \frac{W}{M} = \frac{\text{كتلة المادة}}{\text{كتلة 1 مول}} \quad (\text{عدد المولات}) \qquad (1)$$

مثـــــال: كم مولا من الكبريت تلزم للاتحاد مع (2 مول) من الحديد لتشكيل بيريت الحديد $Fe\,S_2$ ؟

الحـــــــل :

$$Fe + 2\,S \longrightarrow Fe\,S_2$$

$1\,mol \qquad 2\,mol$

$2\,mol \qquad x\,mol$

$$x = \frac{(2\,mol)\times(2\,mol)}{(1\,mol)} = 4\,mol$$

وإذا أردنا حساب هذه الكمية بالجرام نجد:

وزن الكبريت اللازم للاتحاد مع 2 مول $\qquad (4\,mol)\left(\frac{32\,gm}{mol}\right) = 128\ gm$

من الحديد أي مع ($2\times56 = 112$ جرام)

بقي أن نذكر أن: كتلة 1 مول من الماء الصلب (الجليد) = كتلة 1 مول مـــن الماء السائل = كتلة 1 مول من الماء الغازي (بخار)، وأن كلا منهما يحوي العـــدد نفسه من الجزيئات الحقيقية . إن 1.0 مول من أي غاز يحوي عدد أفوجادرو مـــن الجزيئات الحقيقية (molecule) ويشغل هذا المول عند الشروط القياســـية* حجمـــا ثابتا مقداره $22.414\ L = 22414\ cm^3$.

---

* الشروط القياسية هي : الضغط = 1 atm ودرجة الحرارة = $0\ ^oC$. ويرمـــز لها STP وهي الأحرف الأولى من (Standard Temperature and Pressure)

10- التركيب المئوي (Percentage Composition)

النسبة المئوية لعنصر ما في مركب هي عدد جرامات العنصر الموجـــود فـــي 100 جم من المركب . إنها من أهم التجارب المعملية في البحث الكيميائي بغـرض تحديد صيغة المادة كيميائياً، ويتم ذلك بإحدى الخطوات التالية:

طريقة تحديد أبسط صيغة:

1- تحديد هوية العناصر الداخلة في تركيب جزئي المـــادة الكيميائيـــة (بـــالتحليل الكيفي) .

2- إيجاد كتلة العنصر ومن ثم نسبته المئوية (بالتحليل الكمي) .

3- تحويل وزن العنصر إلى عدد مولات أو تحويل نسبته المئوية إلى نسبة مولية باستخدام الأوزان الذرية.

4- تعديل نسبة الذرات المحسوبة إلى عدد ذرات نسبي بحيث تمثل أعـــــداداً صحيحة، لتحصل على أبسط صيغة (الصيغة الأولية) وهي تمثل أبسط نســـبة لعدد ذرات المركب إلى بعضها .

5- تقسيم الأعداد إلى أصغر عدد للحصول علـــى نســبة ارتبـــاط للـــذرات مـــع التنويه إلى ضرورة قسمة هذه الأعداد بأصغر عدد ممكن حتى نحصل على أعـــداد صحيحة .

6- استخدام هذه الأرقام الصحيحة كدليل لكتابة الصيغة الأولية .

مثال: عينة من مركب كيمـــيائي موجـــود في غـــاز البـــترول المســـال كتلتـــها (2.4477 gm)، حللت عنصرياً فوجد أنها تحوي (2.000 gm) من الكربـــــون و (0.4477 gm) من الهيدروجين، ماهي أبسط صيغة لهذا المركب ؟

حساب عدد مولات كل عنصر:

$$2.000\ \text{gm C} \times \left(\frac{1\,\text{mol C}}{12.01\ \text{gm C}} \right) = 0.1665\ \text{mol C}$$

$$0{,}4477\ \text{gm H} \times \left(\frac{1\,\text{mol H}}{1\ \text{gm H}} \right) = 0.4441\,\text{mol H}$$

- كتابة رمز العنصر وتحته عدد مولاته: $C_{0.1666}\ \ H_{0.4477}$
- إيجاد نسبة الذرات إلى بعضها بالتقسيم على أصغر عدد (أي على 0.1665) نجد: $C_{1.000}\ \ H_{2.687}$.
- إن العدد 2.687 غير صحيح ولذلك نحاول ضرب نسبة الذرتين إلى بعضهما بالعدد نفسه وليكن مثلاً الرقم 2.0 نجد:

$$C_{1.000 \times 2}\ \ H_{2.687 \times 2} = C_2H_{5.374}$$

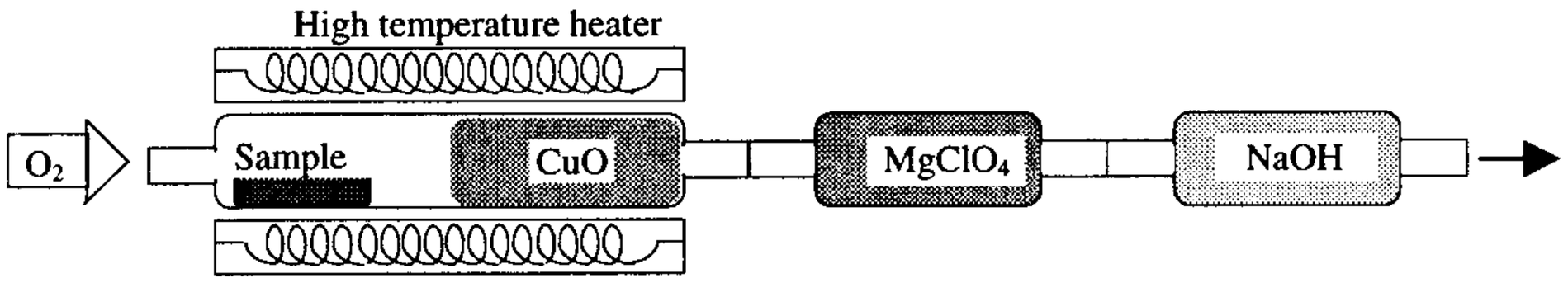
- بما أن ذرات H بقيت نسبتها 5.374 وهو عدد غير صحيح لذلك نحاول ثانية بالضرب بالعدد 3 بدلاً من (2) نجد:

$$C_{1.000 \times 3}\ \ H_{2.687 \times 3} = C_3H_{8.061}$$

- يمكننا بسهوله تدوير العـــــدد الموجود على ذرة الهيدروجين لنحصـــــل أخـــيراً على أبسط صيغة وهي C_3H_8 وهو مركب معروف اسمه غاز البروبان ويستخدم كوقود .

11- حساب أبسط صيغة من تحليل نواتج الاحتراق:

يتـــم حرق كمية من العينة المراد تحديد صيغتها الجزيئية (أو أبسط صيغة لـــــها) في جهاز مشابه للشكل (1-2).



Combustion "train" for the analysis of carbon and hydrogen in organic compounds.

الشكل :(1-2) طريقة حرق العينة لتحليل الكربون والهيدروجين في المركبات العضوية .

حيث تحترق العينة كلياً وتتحول إلى CO_2 وبخار ماء وهكذا تتحول كـل ذرات الكربون في العينة إلى CO_2 وكـل ذرات الهيدروجين إلى H_2O، حيـث يتـم امتصاصهما ومـن ثم وزنهما . إن كل 0.1 مول من الكربون ستتحول بالتـأكيد إلـى 0.1 مول من CO_2 . تتبع تقريباً نفس المراحل المذكورة في الفقرة (10).

مثـــال: عينة من مادة سائلة تبين أنها تحوي الكربون والهيدروجين والأكسـجين كتلتها (0.5438 gm) أحرقت بالأكسجين النقي حتى آخرها فنتج: 1.039 gm مـن CO_2 و 0.6369 gm من الماء ماهي أبسط صيغة تجريبية للمركب .

الحـــل:

نقوم أولا بتحويل الوزن بالجرام إلى عدد مـولات بمعرفـة وزن H_2O, CO_2 كما يلي:

$$1{,}039\ \text{gm}\ CO_2 \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ \ CO_2}{44\ \ \text{gm}\ CO_2}\right) \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ C}{1\ \text{mol}\ CO_2}\right) = 0.02361\ \ \text{mol}\ C$$

$$0{,}6369\ \text{gm}\ H_2O \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ \ H_2O}{18\ \text{gm}\ H_2O}\right) \times \left(\frac{2\ \text{mol}\ H}{1\ \text{mol}\ H_2O}\right) = 0.07077\ \text{mol}\ H$$

نوجد الآن عدد جرامات الكربون والهيدروجين:

$$0.02361\ \ mol\ C \times \left(\frac{12\ \ gm\ C}{1\ \ mol\ C}\right) = 0.28336\ \ gm\ C$$

$$0.07077\ \ mol\ H \times \left(\frac{1\ \ gm\ H}{1\ \ mol\ H}\right) = 0.07077\ \ gm\ H$$

المجموع $(C+H)$ $= 0.35413$ gm

إن كتلة الأكسجين يحسب بالفرق:

كتلة العينة $= 0.54380$ gm

مجموع كتلتي $(C + H)$ $= 0.35413$ gm

كتلة الأكسجين في العينة $= 0.18967$ gm

نحسب الآن عدد مولات الأكسجين:

$$0.18967 \ \ \text{gm O} \times \left(\frac{1 \ \text{mol O}}{16 \ \ \text{gm O}} \right) = 0.01185 \ \ \ \text{mol O}$$

الصيغة هي : $C_{0.02361} \ \ H_{0.07077} \ \ O_{0.01185}$.

نقسم على أصغر عدد نجد: $C_{1.992} \ \ H_{5.972} \ \ O_{1.000}$.

إن النتيجة مقبولة ويمكن تدويرها إلى أعداد صحيحيه، فالمركب هو: C_2H_6O وهي مادة الكحول الأثيلي .

12- حساب الصيغة الجزيئية (Molecular formulas)

الصيغة الجزيئية تعبر عن الصيغة الحقيقية أو الفعليـــــة للمركـــب أي العـــدد الحقيقي وليس النسبي لعدد ذرات المركب في الجزئي وتساوي مضاعفـــات أبســـط صيغه للمركب ولذلك يتوجب البحث عن عدد مرات التضاعف (n) والـــــذي يتـــم حسابه من معرفة الوزن الجزيئي للمركب (يحدد هذا الوزن بطرق عديدة معروفـــة وناجحة) .

$$n = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{وزن أبسط صيغة}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

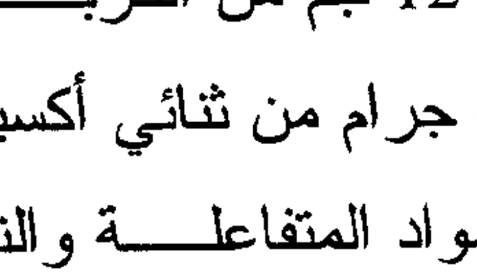
مثـــــال: يعد الستايرين مادة أولية لصنع بولمـــــير البولـــي ســـتايرين وأبســـط صيغـــــة له هي CH . حدد وزنه الجزيئي فوجد أنه (104 gm) . ماهي صيغتـــه الجزيئية ؟

الحـــــل

- نحسب أولا وزن أبسط صيغة: $12 \times 1 + 1 \times 1 = 13 \ \ \text{gm}$
- بما أن هذه النتيجة بعيده عن الوزن الجزيئي (104) لذلك نحسب عدد مرات التضاعف:

$$n = \frac{104 \ \ \text{gm}}{13 \ \ \text{gm}} = 8.00 \ .$$

∴ الصيـــغة الحقيقـــية أو الجزيئية للمـــركب هي $(C\ H)_n$ أو $(CH)_8$ ويمكن أن تكتب هكذا C_8H_8 والتي يمكن تصوره كمركب أروماتي لقلة عدد ذرات الهيدروجين نسبة إلى الكربون .



Styrene

13- الناتج النظري والفعلي للتفاعل الكيميائي:(Theoritical and Actual yeild)

لندقق النظر في المعادلة التالية: $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

نستطيع القول من وصف هذه المعادلـــة الموزونـــة أن: 1 مـــول مـــن الكربـــون يحترق مع1 مول من الأكسجين، ليعطي 1 مول من ثاني أكسيد الكربون .

أو نعـــبر عـــن ذلك بالكتلة فنقـــول إن: 12 جم من الكربـــــون تحـــترق مـــــع (16 × 2gm) من الأكسجين ويتكون 44 جرام من ثنائي أكسيد الكربون .

تمثل المعادلة السابقة نوعية وكمية المواد المتفاعلـــة والناتجـــة مـــن الناحيـــة النظرية، ووفقا لقانون بقاء المادة فإن النـــاتج النظري يجب أن لا يتعدى 44 جـــم بالضبط وعلى هذا ومن الناحية النظرية فإن تفاعل 12 جم من الكربون مع 32 جم من الأكسجين سينتج عنه 44 جم من CO_2 وتكون الإنتاجية 100% . ولكن واقـــع الحال يختلف، فالكربون مثلا يمكـــن أن يحتـــوي علـــى شـــوائب مـــن الكـــبريت والأكسجين يمكن أن يحتوي بعضا من النيتروجين وربما شوائب أخـــــرى وهـــذه الشوائب لن تنتج ثاني أكسيد الكربون ومن ثم فإن CO_2 الناتج غالبا ما يكون أقـــل من 44 جم وخاصة إذا أخذنا بعين الاعتبار إمكانية تسرب بعضا منه لكونه غـــاز، وعليه فالناتج الفعلي (الحقيقي) سيكون أقل من 44 جم، فلو كـــان مثـــلا 40 جـــم فنحسب النسبة المئوية للإنتاجية (y) كما يلي:

$$y = \left(\frac{\text{الناتج الفعلي}}{\text{الناتج النظري}} \right) \times 100 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$y = \frac{40}{44} \times 100 = 90.91\ \%$$

14- المادة المحددة والمادة الزائدة (Limiting and excess reagent)

ننبه أولا إلى أن مثل هذه الحسابات لا تكون صحيحة إلا إذا كانت معادلة التفاعل موزونة بشكل صحيح لذلك من الضروري جدا قبل الشروع بالحساب تدقيق موازنة المعادلة: عند تفاعل مادة ما (A) مثلا مع أخرى (B) فإن التفاعل يمكن أن ينجز وفق الاحتمالات الثلاثة التالية للتفاعل على صورة

$$A + B \longrightarrow C + D$$

1- أن نخلط في وعاء التفاعل كمية من A تكفي تماما أو بالضبط للتفاعل مع كمية أخرى B وبحيث أنه عند نهاية التفاعل فإنه لا يوجد سوى نواتج التفاعل D و C فقط، أي تتفاعل كل المادة A مع كل المادة B .

2- أن ينجز التفاعل بخلط كمية ما من A وكمية زائدة من B، وفي هذه الحالة يتفاعل كل A مع ما يلزمه من B ويبقى بنهاية التفاعل ما زاد من B عن حاجة A بالإضافة إلى نواتج التفاعل D و C . وهنا تسمى المادة B بالمادة الزائدة، أما A فتسمى بالمادة المحددة لأنه بانتهائها يتوقف التفاعل فكمية A إذن هي التي تحدد التفاعل في هذه الحالة .

3- أن ينجز التفاعل بخلط كمية ما من B مع كمية زائدة من A وفي هذه الحالة تتفاعل كل المادة B مع الكمية اللازمة لها من A ويتبقى بنهاية التفاعل ما زاد من A عن حاجة B بالإضافة إلى نواتج التفاعل D و C . وتسمى في هذه الحالة B بالمادة المحددة و A بالمادة الزائدة .

يمكن تحديد المادة الزائدة والمحددة في أي تفاعل بطريقتين هما:

آ – طريقة مقارنة عدد المولات: وفيها نحسب عدد مولات المادةA اللازمة للتفاعل مع B من معادلة التفاعل ثم نقارن هذه القيم مع عدد المولات التي خلطت للتفاعل فعلا ومنه نستنتج أي المادتين هي بزيادة فتكون الأخرى هي المحددة .

ب – طريقة مقارنة الكتلة الجرامية: نحسب كتلة المادة A بالجرام اللازمة للتفاعل نظرياً مع كتلة المادة B من معادلة التفاعل ثم نقارن هذه القيم مع الأوزان الداخلة (المخلوطة) في التفاعل فعلاً .

مثـــال: أحرقنا 12 جم كربون مع 50 جم أكسجين، بيِّن أيهما المـــادة المحـددة والزائدة ؟ وما مقدار الزيادة ؟.

الحـــل: وفق الطريقه آ:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

1) عدد مولات التفاعل وفقاً لمعادلة التفاعل الموزونة 1 mol + 1 mol ⟶ mol

2) عدد المولات للمواد المخلوطة $\frac{12}{12} = 1.0 \text{ mol}$ $\frac{50}{32} = 1.56 \text{ mol}$

3) عدد المولات المواد المتفاعلة 1 mol 1.0 mol

(إن 1 مول من C يلزمه 1 مول من O_2)

4) بطرح (3) من (2) نجد لاشيء + 0.56

∴ واضح أن الكربون يستهلك بالكامل وأن الأكسجين هو الزائد .

مقدار الزيادة = 0.56mol

$$= 0.56 \times 32 = 18.00 \text{ gm}$$

فنقول إن الكربون هو المادة المحددة وأن الأكسجين هو المادة الزائدة .

ومقدراها 0.56 مول أو 18.00 جرام .

الحـــل: وفق الطريقة ب:

1) وزن الجزيئات الداخلة في التفاعل $\frac{C}{12 \text{ gm}} + \frac{O_2}{32 \text{ gm}} \longrightarrow CO_2$

نظريا وفق المعادلة الموزونة

2) من وزن الأكسجين نحسب وزن الكربون اللازم للتفاعل معه $X_1(18.75)$ 50 gm ⟶ غير ممكن

3) من وزن الكربون يمكن أن نحسب وزن الأكسجين اللازم للتفاعل معه 12 $X_2(32)$ ⟶ ممكن

وزن الكربون اللازم للتفاعل مع50 gm أكسجين 18,75gm = $\frac{12 \times 50}{32}$ = X_1

نلاحظ هنا أنه يلزم 18.75gm من الكربون للتفاعل مـــع 50gm أكســـجين ولكننا خلطنا في التفاعل 12gm كربون فقط، إذن سوف يتوقف التفاعل بانتـــــهاء كمية الكربون المساوية 12gm ويبقى الأكسجين زائدا عن حاجة التفاعل ونحســب هذه الكمية من X_2 بافتراض تفاعل كل كمية الكربون (12gm) .

وزن الأكسجين اللازم للتفاعل مع 12gm كربون

$$\text{gm } X_2 = \frac{12 \times 32}{12} = 32$$

وهكذا نرى أن الأكسجين هو الزائد ومقدار الزيادة

مقدار الزيادة = 50.0 – 32.0 = 18.00 gm

مسائل محلولة في
المعادلة الكيميائية و الحساب الكيميائي

1-أوزن المعادلات التالية (معادلات الاتحاد)

(i) $C + O_2 \longrightarrow CO$

(ii) $S + O_2 \longrightarrow SO_3$

(iii) $Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$

(iv) $Au + Cl_2 \longrightarrow AuCl_3$

الحـــل:

(i) $C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$

(ii) $2\,S + 3\,O_2 \longrightarrow 2SO_3$

(iii) $4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$

(iv) $2\,Au + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$

2-أوزن المعادلات التالية (تفاعل الإحلال)

(i) $Cr + HCl \longrightarrow CrCl_3 + H_2$

(ii) $Al + HgCl_2 \longrightarrow AlCl_3 + Hg$

(iii) $Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$

(iv) $Zn + AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + Ag$

(v) $Ga + H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + H_2$

الحـــل:

(i) $2\,Cr + 6\,HCl \longrightarrow 2\,CrCl_3 + 3\,H_2$

(ii) $2\,Al + 3\,HgCl_2 \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,Hg$

(iii) $2\,Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe$

(iv) $Zn + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + 2\,Ag$

(v) $2\,Ga + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3\,H_2$

3-أوزن المعادلات التالية (تفاعلات التبادل المزدوج)

(i) $Fe(NO_3)_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + NaNO_3$

(ii) $Na_3PO_4 + CaCl_2 \longrightarrow NaCl + Ca_3(PO_4)_2$

(iii) $Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + NH_4NO_3$

(iv) $Al_2(SO_4)_3 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 + Al(OH)_3$

(v) $FeCl_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + NaCl$

(vi) $Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$

(vii) $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$

(viii) $Na_2CrO_4 + AgNO_3 \longrightarrow Ag_2CrO_4 + NaNO_3$

(ix) $CuCO_3 + HClO_4 \longrightarrow Cu(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

(x) $Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$

الحـــل:

(i) $2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6\,NaNO_3$

(ii) $2\,Na_3PO_4 + 3\,CaCl_2 \longrightarrow 6\,NaCl + Ca_3(PO_4)_2$

(iii) $Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,NH_4NO_3$

(iv) $Al_2(SO_4)_3 + 3\,Ba(OH)_2 \longrightarrow 3\,BaSO_4 + 2\,Al(OH)_3$

(v) $2\,FeCl_3 + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6\,NaCl$

(vi) $3\,Ca(OH)_2 + 2\,H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O$

(vii) $P_4O_{10} + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4$

(viii) $Na_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_2CrO_4 + 2\,NaNO_3$

(ix) $CuCO_3 + 2\,HClO_4 \longrightarrow Cu(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

(x) $Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$

4- تنتج الأمونيا (NH_3) (وتسمى أيضاً غاز النشادر) من اتحاد عنصري الهيدروجين والنتروجين، هل تعتبر المعادلة التالية مقبولة لتمثيل التفاعل المذكور ؟ . وضح إجابتك .

$$3\,H_2 + N \longrightarrow 2\,NH_3$$

الحل:

النيتروجين يتواجد في الهواء بشكل جزيء (N_2) وهكذا يدخل في التفاعل لذلك يجب أن تكون المعادلة بالشكل:

$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

5- اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات التالية، آخذاً في الحسبان أن صيغة العناصر تكتب كما يلي: N_2 , O_2 , H_2 , Cl_2 , Na

a) تفاعل الصوديوم مع الكلور لتشكيل كلوريد الصوديوم NaCl .

b) تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين لتشكيل الماء H_2O .

c) تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لتشكل 1.0 مول من الأمونيا .

d) تفاعل الهيدروجين مع الكلور لتشكيل كلوريد الهيدروجين HCl .

الحل:

$$a)\ Na + \frac{1}{2}\,Cl_2 \rightarrow NaCl \ \ or \ \ 2Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl$$

$$b)\ H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \ \ or \ \ 2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

$$c)\ \frac{1}{2}\,N_2 + \frac{3}{2}\,H_2 \rightarrow NH_3 \ \ or \ \ N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

$$d)\ \frac{1}{2}\,H_2 + \frac{1}{2}\,Cl_2 \rightarrow HCl \ \ or \ \ H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

6 -a) في تجربة ما تفاعل (2.50 gm) من القصدير (Sn) مع الكلور لتكوين (3.99 gm) من كلوريد القصدير.كم جراماً من الكلور استخدم في التفاعل ؟

b) في تجربة أخرى وعند شروط مختلفة تفاعل (4.64 gm) من القصدير (Sn) مع الكلور فتكون (10.18 gm) من كلوريد القصدير وكان هذا المركب يختلف عن الأول فقرة (a) . كم جراماً من الكلور لزم للتفاعل ؟

c) بين أن هذه الكتل المتفاعلة من القصدير والكلور تتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

الحل: حيث إن الناتج هو مادة واحدة فكتلته هو مجموع كتل المادتين المتفاعلتين

Sn	Cl
2.5	(3.99-2.5) = 1.49

∴ الإجابة على الفقرة (a) من السؤال وهو كم جراماً من الكلـــور يســـتخدم فـــي التفاعل والإجابة هو أن هذه الكمية من الكلور هي 1.49 gm ؟

(b

Sn	Cl
4.64	10.18-4.64) = 5.54

∴ الإجابة على الفقرة (b) من السؤال أن كمية الكلور المستخدمة في التفـــاعل = 5.54gm من المعلومات المتوفرة لدينا في الفقرتين (a,b) نســـتطيع أن نحســب الصيغة الجزيئية للمركب الناتج في كلتا الحالتين من كتلة المادتين الداخلتيـــن فـــي تركيب هذا الناتج .

(a)

Sn	Cl
2.5	1.49
118 .7	35.5
0.0211	0.042
0.0211	0.0021
1	2

∴ صيغة المركب هي $SnCl_2$

Sn	Cl
4.64	5.54
118 .7	35.5
0.0391	0.01561
0.0391	0.0391
1	3.99

∴ صيغة المركب هي $SnCl_4$

	Sn	Cl	(c
(a	2.5	1.49	
(b	4.64	5.54	

بتوحيد كتلة Sn عند 2.5 في المركبين

4.64	5.54
2.5	X

$$\text{كتلة الكلور } X = \frac{2.5 \times 5.54}{4.64} = 2.98\,\text{gm}$$

كمية الكلور المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من القصدير وقـدرها 2.5gm هي 1.49: 2.98 أي 2:1 وهو مايتفق مع قانون النسب المتضاعفة

7- a) في تجربة ما تفاعل (5.00 gm) من النيتروجين مـع الأكسـجين لتكويـن (10.71 gm) من أكسيد النيتروجين (مادة ملوثه للهواء الجوي)، كم جراماً من الأكسجين لزم للتفاعل ؟

b) في تجربه أخرى وتحت شروط مختلفة تفاعل (3.00 gm) من النيـتروجين مع الأكسجين لتكوين (9.85 gm) من أكسيد نيتروجين آخر(مركـب آخـر ملوث للهواء)، فكم جراماً من الأكسجين لزم للتفاعل؟.

c) باستخدام المعلومات في (a . b) احسب كم جراماً من الأكسجين تتحد مـع (1.00 gm) من النيتروجين لتكوين المركـب الأول(a) ولتكـوين المركـب الثاني(b) .

d) هـل تعطي نسبـة كميتا الأكسجين المرتبطتين مع كمية ثابتـة مـن النيتروجين (في a , b) أعداد بسيطة صحيحة وهل تتفق مع قانون النسـب المتضاعفة ؟

الحـل:

N_2	+	O_2	⟶	أكسيد النيتروجين
5.00 gm				10.71gm

∴ كتلة الأكسجين التي تفاعلت $10.71 - 5.00 = 5.71\text{gm}$

وهو المطلوب في الفقرة (a)

من كتلة النيتروجين والأكسجين المتفاعلة فعلاً نستطيع أن نصل إلى نـــوع أكســـيد النيتروجين الناتج

N	O
5.00	5.71
14	16
0.357	0.357
1	1

∴ أكسيد النيتروجين الناتج هو أكسيد النيتريك (NO) .

(b N_2 + O_2 ⟶ أكسيد النيتروجين

3.00 gm	9.85-3=6.85	9.85gm

من هذه الكتل نستطيع أن نصل إلى نوع أكسيد النيتروجين الناتج

N	O
3.00	6.85
14	16
0.2143	0.4281
0.2143	0.2143
1	1.998

أكسيد النيتروجين الناتج هو ثاني أكسيد النيتروجين NO_2

c) من (a) و(b) نجد أن مركبي النيتروجين الناتجين هما NO_2 & NO

∴ نحسب كميـــة الأكســـجين المختلفـــة التـــي تتحـــد مـــع كتلـــة ثابتـــة مـــن النيتروجين (14gm) هي

32:16 أي 1: 2

∴ هي نسبة عددية بسيطة وتتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

8 – ماوزن الصيغة (M) أو كتلة المول للمركبات التالية ؟

a) كربونـــــات الصوديـــــوم Na_2CO_3 ؛ b) ربـــــاعي بـــــورات الامونيوم $(NH_4)_2\ B_4\ O_7$

c) سيكلمات الكالسيوم $Ca(C_6H_{12}\ NSO_3)_2$

الحـــــل:

a) $M = 2\ Na + 1\ C + 3\ O$

$= 2\times 23 + 1\times 12 + 3\times 16 = 106$ gm/mol

b) $M = 2\ N + 8\ H + 4\ B + 7\ O$

$= 2\times 14 + 8\times 1 + 4\times 10.81 + 7\times 16$

$= 28 + 8 + 43.24 + 112 = 191.24$ gm/mol

c) $M = 1Ca + 12\ C + 24\ H + 2N + 2\ S + 6O$

$= 40 + 12\times 12 + 24 \times 1 + 2 \times 14 + 2\times 32 + 6\times 16$

$= 40 + 144 + 2428 + 64 + 96 = 396$ gm/mol

9 – ما كتلة (0.10 مول) من كل مادة ذكرت في المسألة (8) ؟

الحـــــل:

a) $W = (0.10\ \cancel{mol})\left(106\ \frac{gm}{\cancel{mol}}\right) = 10.6$ gm

b) $W = (0.10\ \cancel{mol})\left(191.24\ \frac{gm}{\cancel{mol}}\right) = 19.12$ gm

c) $W = (0.10\ \cancel{mol})\ (396\ \cancel{gm}/mol) = 39.6$ gm

10- ثنائي فوسفات الأمونيوم $(NH_4)_2HPO_4$ سماد يصنع من الفوسفات الخـــام والأمونيا ويستخدم كمصدر للنيتروجين والفسفور. كم جراماً يوجـــد فـــي6.26 مول من هذه المادة ؟

الحـــل:

كتلة المول $M = 2\ N + 9\ H + 1\ P + 4\ O$

$= 2 \times 14 + 9 \times 1 + 1 \times 31 + 4 \times 16$

$= 28 + 9 + 31 + 64 = 132\ gm / mol$

$$W = (6.26\ mol) \times 132\ \frac{gm}{mol} = 82632\ gm$$

11 - بيربورات الصوديوم $Na\ BO_3$ تستخدم كمبيض في غسيل الثياب البيضاء اللون وتعمل عن طريق انطلاق الأكسجين الذي له قدره على التبييض .

كم جراماً من بيربورات الصوديوم يوجد في 4.65 مول ؟

الحـــــــل:

$M = 1\ Na + 1\ B + 3\ O$

$= 1 \times 23 + 1 \times 10.81 + 3 \times 16 = 81.81\ gm/mol$

$W = (4.65\ mol) \times (81.81\ gm/mol) = 380.42\ gm$

12- كم مولاً يوجد في 90 جراماً من الماء ؟

الحـــــــل: عدد المولات = كتلة المادة (W) ÷ كتلة المول الواحد (M)

$$n = \frac{W}{M} = \frac{90}{18} = 5\ mol$$

13- كم مولاً يوجد في 171 جرام من السكروز (سكر الطعام) $(C_{12}H_{22}O_{11})$؟

$M = 342\quad gm/mol$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{171}{342} = 0.5\quad mol$$

14 – كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ هي أحد أنواع الأسمدة الواسعة الاستعمال . احسب عدد الجرامات التي يحتويها 35.8 مول من هذه المادة، وعدد الجزيئات وعدد ذرات كل عنصر ثم احسب النسبة المئوية لكل عنصر في هذا المركب .

الحل: نحسب الكتلة المولية (الوزن الجزيئي الجرامي M) لهذا المركب كمايلي:

$$M = 18\times2 + 32 + 16\times4 = 132 \quad gm/mol$$

$$W = n.M = 35.8 \times 132 = 4725.6 \quad gm$$

المادة $(NH_4)_2SO_4$	N	H	S	O
132	28	8	32	64
100	X	Y	Z	D
النسبة المئوية (%)	21.2	6.06	24.24	48.48

$$\text{عدد الجزيئات} = 35.8\text{mol}\times\frac{6.23\times10^{23}\,\text{molecule}}{\text{mol}} = 2.156\times10^{25}\,\text{molecule}$$

عدد ذرات النيتروجين (N) $= 2.156\times10^{25}\times2$

عدد ذرات الهيدروجين (H) $= 2.156\times10^{25}\times8$

عدد ذرات الكبريت (S) $= 2.156\times10^{25}\times1$

عدد ذرات الأكسجين (O) $= 2.156\times10^{25}\times4$

حسبت النسبة المئوية لكل عنصر في هذا المركب على أساس أن 132 جرام منه يحوي مثلاً 28 جرام نيتروجين فتكون النسبة المئوية للنيتروجين هي:

$$\left.\begin{matrix}132 & 28\\ 100 & X\end{matrix}\right\} \quad X = 100\times\frac{28}{132} = 21.2\%$$

15 – احسب كتلة الزنك (الخارصين) اللازم إضافة إلى 1.95 كجم من النحـــــاس لتكوين سبيكة من البرونز (Brass) تتكون من 35% زنك و 65% نحاس .

الحـــــــل:

نفرض أن كتلة السبيكة المطلوبة من البرونز هو x كجم، فيكون:

كتلة النحاس في السبيكة $= x.\left(\frac{65}{100}\right) = 0.65\ x$

وبما أن كتلة النحاس = 1.95 كجم فيكون :

كتلة السبيكة بالكجم $0.65\ x = 1.95$

$x = 3.00$

كتلة الزنك المطلوب كجم $3.00 - 1.95 = 1 .05$

وندقق حساباتنا بحساب كتلة النحاس والزنك على أساس كتلة السبيكة، نجد

كتلة النحاس في السبيكة : $(3\,\text{kg})\left(\frac{65}{100}\right) = 1.95\,\text{kg}$

كتلة الزنك في السبيكة : $(3\,\text{kg})\left(\frac{35}{100}\right) = 1.05\,\text{kg}$

المجموع	3.00 kg

16– لدى تفاعل كربونات الصوديوم مع حمض الفسفوريك،وجـــد أنـــه تكـــون (0.656 gm) من فوسفات الصوديوم و (0.264 gm) من ثاني أكسيد الكربون بفرض أنه لاتوجد كميات زائدة من المواد المتفاعلـــة وأن إنتاجيـــة التفـــاعل (100 %).احسب كتلة المواد المتفاعلة الداخلة في هذا التفاعل وكتلـــة المـــاء.

الحـــــــل:

نكتب معادلة التفاعل ثم نوازنها، وبعد ذلك نحسب المطلوب بإحدى الطريقتيـن التاليتين:

آ) باستخدام كتل المواد المتفاعلة والناتجة:

نضع تحت كل صيغة وزنها بالجرامات منتبهين لعدد المولات مستفيدين من كتلـــة CO_2 أو فوسفات الصوديوم:

$$\underset{3\times106\ gm}{\frac{3\,Na_2CO_3}{}} + \underset{2\times98\ gm}{\frac{2\,H_3PO_4}{}} \rightarrow \underset{2\times164\ gm}{\frac{2Na_3PO_4}{}} + \underset{3\times18\ gm}{\frac{3\,H_2O}{}} + \underset{3\times44\ gm}{\frac{3\,CO_2}{}}$$

$$\underset{x}{} \qquad \underset{y}{} \qquad \underset{0.656\ gm}{} \qquad \underset{z}{} \qquad \underset{0.264gm}{}$$

جرام كتلة كربونات الصوديوم $x = \frac{3\times106\times0.656}{2\times164} = 0.636\ gm$

جرام كتلة حمض الفوسفوريك $y = \frac{2\times98\times0.656}{2\times164} = 0.392\ gm$

جرام كتلة الماء الناتج $z = \frac{0.656 \times 3 \times 18}{2 \times 164} = 0.108gm$

* لاحظ أنك تحصل على نفس النتائج فيما لو استخدمت كتلـــة $(0.264gm)CO_2$ بدلاً من فوسفات الصوديوم باتباع هذه الطريقة .

ب) باستخدام حساب عدد مولات المواد المتفاعلة أو الناتجـــة بالاســـتفادة مـــن العلاقات المولية التي توضحها المعادلة الموزونة، وأن:

(n) عدد مولات المادة = كتلة المادة بالجرام ÷ الوزن الجزيئي الجرامي لمول واحد

$$n_{Na_3PO_4} = \frac{0.656\ gm}{164\ gm/mol} = 4\times10^{-3}\ mol$$

$$n_{CO_2} = \frac{0.264\ gm}{44\ gm/mol} = 6.0\times10^{-3}\ mol$$

من المعادلة الموزونة نلاحظ أن عدد مـــولات CO_2 , H_2O , Na_2CO_3 متساوٍ ويساوي 6.0×10^{-3} مول . وأن عدد مولات فوسفات الصوديـــوم يســـاوي عدد مولات حمض الفسفوريك ويساوي 6.0×10^{-3} مول .

∴كتلة كربونات الصوديوم = (6×10^{-3} مول) × (106) = 0.636 جرام.

∴ كتلة الماء = (6×10^{-3} مول) × (18) = 0.108 جرام .

∴ كتلة حمض الفسفوريك = (4×10^{-3} مول) × (98) = 0.392 جرام

17- خليط من كبريتيت وكبريتات الصوديوم كتلته 7.0 جرام، أذيب في الماء وسخن مع 1.50 جرام من الكبريت الذي تفاعل بكامله مع كبريتيت الصوديوم حيث تكونت ثيوكبريتات الصوديوم وفقاً التفاعل:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

احسب كتلة كل من كبريتات وكبريتيت الصوديوم في الخليط الأصلي .

الحل: باعتبار أن الكبريت تفاعل بكامله، نستفيد من كتلته المعروفة لحساب كتلة كبريتيت الصوديوم .

$$\underset{126\,gm}{Na_2SO_3} + \underset{32\,gm}{S} \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

$$x \qquad 1.5\,gm$$

كتلة كبريتيت الصوديوم في الخليط $x = \frac{126 \times 1.50}{32} = 5.91\ gm$

كتلة كبريتات الصوديوم في الخليط $= 7.0 - 5.91 = 1.09gm$

18- عينة من خام الحديد غير النقي (تحوي Fe_2O_3 بالإضافة إلى الشوائب) كتلتها طن واحد (1000 kg).لدى حرقها بزيادة من الكربون نتج (515 kg) من الحديد النقي . أوجد نسبة Fe_2O_3 بالوزن في عينة الحديد الخام .

الحل:

$$\underset{160\ gm}{Fe_2O_3} + 3C \rightarrow \underset{2\times56\,gm}{2Fe} + 3CO$$

$$x \qquad 515\times10^3\ gm$$

$$x = \frac{160\times515\times10^3}{2\times56} = 735714.30\ gm = 735.70\ kg$$

نسبة Fe_2O_3 (وزناً %) $100 \times \frac{735.70}{1000} = 73.57\%$

19- خليط من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وكبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) كتلته (10 gm) . أضيف إليه زيادة من حمض الهيدروكلوريك، فنتج 2.62 جرام من CO_2، أوجد كتلة كل من كربونات وكبريتات الصوديوم في الخليط .

الحـــــل:

لا يتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كبريتات الصوديوم بينما يتفاعل مع كربونات الصوديوم فقط ووفقاً لمعادلة التفاعل لو فرضنا كتلة Na_2CO_3 في الخليط (X –gm) وبمعلومية كتلة CO_2 الناتجة نحصل على قيمة (X) وتكون كتلة كبريتات الصوديوم تساوي (10 –X)gm

$$\underset{106\ g}{\underset{x}{Na_2CO_3}} + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + \underset{44\ gm}{\underset{2.62gm}{CO_2}}$$

كتلة كربونات الصوديوم بالجرام $6.31gm = \frac{106x2.62}{44} = x$

∴ وزن كبريتات الصوديوم $10.00 - 6.31 = 3.69\ gm$

20- عينة من كربونات الكالسيوم غير النقية كتلتها (100 gm) وتحتوي على98 % وزناً من ($CaCO_3$) تفاعلت مع حمض الكبريتيك المخفف (كثافته النسبية = 1.29 وتركيزه 27.3 % وزناً) . احسب:

1) حجم حمض الكبريتيك المخفف اللازم لإتمام التفاعل .
2) كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة .
3) حجم CO_2 الناتج عند الدرجة 20 °C والضغط 755 مم زئبق .

الحـــــل:

1) حجم حمض الكبريتيك المخفف اللازم لإتمام التفاعل .

كتلة كربونات الكالسيوم النقية = 100 جرام × $\frac{98}{100}$ = 98 جرام ($CaCO_3$) .

عدد مولات $CaCO_3$ $98\ gm \times \frac{1\ mol}{100\ gm} = 0.98\ mol$

التفاعل مع حمض الكبريتيك يتم وفق المعادلة:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

1.0 mol 1.0 mol 1.0mol

∴عدد مولات H_2SO_4 اللازمة للتفاعل مع 0.98 مـــول مـــن $CaCO_3 = 0.98$ مول.

كتلة حمض الكبريتيك = 0.98 مول $\times \frac{98gm}{1mol} = 96,04$ جم .

كثافة حمض الكبريتيك = كثافته النسبية × كثافة الماء .

$$1.29x\ 1gm/cc = 1.29gm/cc \quad =$$

كتلة 1 سم^3 من حمض الكبريتيك = $1cm^3 \times \frac{1.29\,gm}{1cm^3} = 1.29$ جم .

كتلة H_2SO_4 في1 سم^3 من الحمض المخفف $= 1.29gm \times \frac{27.3}{100} = 0.352$ جم/سم^3.

1) حجم حمض الكبريتيك المخفف $= \frac{96.04}{0.352} = 272.84$ سم^3 .

2) كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة:

1 mol $CaCO_3 \longrightarrow$ 1 mol $CaSO_4$

0.98 mol 0.98 mol

∴ كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة = 0.98 مول $\times \frac{136}{1} = 133.28$ جم .

3) حجم ثاني أكسيد الكربون الناتج

من المعادلة الموزونة وجدنا أن: عدد مولات $CO_2 = 0.98$ مول . حيث=عـــــدد مولات ($CaCO_3$) .

حجم CO_2 عند (STP) = 0.98 مول × (22.4 لتر/مول) = 21.95 لتر .

ولحساب حجم الغاز عند الشروط المطلوبة في السؤال، ننقل الغـــاز مـــن الحالـــة الابتدائية إلى الحالة النهائية (المطلوبة) .

$$\frac{P_1\,V_1}{T_1}=\frac{P_2\,V_2}{T_2}\;\Rightarrow\;\frac{(1\,\text{atm})(21.95\ \text{L})}{273}=\frac{\left(\frac{755}{760}\,\text{atm}\right)(V_2)}{293\,\text{K}}$$

$$V_2=\frac{(1\text{atm})(21.95\text{L})\times 293\text{K}}{(0.993\text{atm})(273\text{K})}$$

$$V_2=\frac{1\times 21.95\text{L}\times 293}{273\times 0.993}=23.72\,\text{L}$$

أو يمكن حساب حجم الغاز عند الشروط المطلوبة مباشـــــرة مـــن قـــانون الغازات العام ($PV = nRT$) باعتبار عدد مولات الغاز (0.98) ونجد:

$$V=\frac{n\,R\,T}{P}=\frac{(0.98\text{mol})(0.0821\text{Latm})(293\text{K})}{0.993\text{atm}\quad\text{mol.K}}=23.74\ \text{L}$$

21- خليط يحتوي على 26 % من كربونات المغنيسيوم($MgCO_3$) وعلى74 % من هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$. احسب كتلة حمض الـــهيدروكلوريك اللازم لإذابة 140 جم من هذا الخليط .

الحـــــل:

كتلة $MgCO_3$ في العينـــــة = $\frac{26}{100}\times 140\text{gm}=36.4$ جم .

كتلة $Mg(OH)_2$ في العينة = $\frac{74}{100}\times 140\text{gm}=103.6$ جم .

تتفاعل كل من كربونات وهيدروكسيد المغنيسيوم مع HCl كما يلي:

آ) الكربونات:

$$\underset{84\ \text{gm}}{\underline{MgCO_3}}+\underset{2\times 36.5\,\text{gm}}{\underline{2\,HCl}}\longrightarrow MgCl_2+CO_2+H_2O$$

36.4 gm x

$$x = \frac{36.4 \times 2 \times 36.5}{84} = 31.63\text{gm}$$ كتلة HCl اللازم

ب) الهيدروكسيد:

$$\underset{58\ \text{gm}}{Mg(OH)_2} + \underset{2\times 36.5\,\text{gm}}{2\,HCl} \longrightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

$$\underset{103.6\,\text{gm}}{} \qquad \underset{x}{}$$

$$x = \frac{103.6 \times 36.5 \times 2}{58} = 130.39\text{gm}$$ كتلة HCl اللازم

∴ كتلة HCl اللازم لإذابة الخليط = 31.63 + 130.39 = 162.02 جم .

22- خليط من كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) وكلوريد البوتاسيوم (KCl) كتلته0.75 جرام تفاعل مع زيادة من نترات الفضة ($AgNO_3$) حتى تم ترسيب كل الكلور في العينة على صورة كلوريد فضة ($AgCl$) كتلته 1.75 جرام. احسب النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم في الخليط.

الحل:

نفرض إن كتلة $CaCl_2 = x$ ، ∴ $KCl = 0.75 - x$ كتلة معادلة التفاعل

$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + KNO_3 \quad \cdots\cdots (2)$$

من المعادلة (1) نجد كمية كلوريد الفضة الناتج من تفاعل كلوريد الكالسيوم ومن المعادلة (2) نجد كمية كلوريد الفضة الناتج من كلوريد البوتاسيوم

$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2$$

$$110.986 \qquad 2(143.32)$$

$$x\ \text{gm} \qquad x'\ \text{gm}$$

$$x' = \left(\frac{286.64}{110.986}\right)x$$

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + KNO_3$$

$$74.553 \qquad 143.32$$

$$0.75 - x \qquad x''$$

$$x'' = \left(\frac{0.75 - x}{74.553}\right) 143.32$$

كتلة كلوريد الفضة الكلي = كتلة كلوريد الفضة الناتج من التفاعل (1) + كتلة كلوريد الفضة الناتج من التفاعل (2)

$$1.75\,gm = \left(\frac{286.64}{110.986}\right)x + \frac{(0.75 - x)143.32}{74.553}$$

$$= 74.553(286.64)x + 110.986[(0.75 - x)143.32] = 1.75(110.986)(74.553)$$

$$21369.87\ x + 11929.88 - 15906.15\ x = 14480.09$$

$$2550.21 = 5463.72\,x$$

$$x = \frac{2550.21}{5463.72} = 0.4667\ gm$$

كتلة كلوريد البوتاسيوم = كتلة الخليط − كتلة كلوريد الكالسيوم

$$0.4667 - 0.75 =$$

$$= 0.2833 \text{ جم}$$

النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم في الخليط

$$= \frac{0.2833\ \ gm}{0.75\ \ gm} \times 100$$

$$= 37.77\ \%$$

23- خليط من أكسيد الصوديوم (Na_2O) وأكسيد الباريوم (BaO) كتلته 2.0 جرام أذيب في الماء وأضيف إلى المحلول الناتج محلول حمض الكبريتيك (H_2SO_4) فترسب 1.372 جرام من كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) بينما بقيت كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ذائبة في المحلول. احسب كتلة كلا من مكونات الخليط.

الحـــــل:

نفرض أن كتلة أكسيد الباريوم = x جرام

كتلة أكسيد الصوديوم = (2.0 – x) جرام

معادلة التفاعل

$$BaO + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O$$

153 .34 gm 233 .40 gm

x gm 1.372 gm

$$\text{كتلة أكسيد الباريوم} = \frac{1.372 \text{ gm} \times 153.34 \text{ gm / mole}}{233.40 \text{ gm / mole}}$$

$$= 0.9017 \text{ gm}$$

$$\text{كتلة أكسيد الصوديوم} = 2.000 - 0.9017$$

$$= 1.0982 \text{ gm}$$

24- سخن 6.45 جـــرام من كبريتات النحـــاس المائية ($CuSO_4 \cdot xH_2O$) تحت ضغط منخفض حتى تم طرد كل ماء التبلر. فإذا كـــان كتلـــة كبريتـــات النحـــاس اللامائية ($CuSO_4$) 4.82 جرام. احسب قيمةx في هذا المركب (عـــدد جزيئـــات الماء).

الحـــــل:

كتلة ماء التبلر = 6.45 – 4.82 = 1.63 جرام

$$\text{عدد مولات ماء التبلر} = \frac{1.63}{18} = 0.09 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات كبريتات النحاس اللامائية} = \frac{4.82}{159.6} = 0.03 \text{ مول}$$

0.09 مول من الماء تتواجد مع 0.03 مول من كبريتات النحاس اللامائية

9.0 مول من الماء تتواجد مع 3.0 مول من كبريتات الناس اللامائية

$$\text{قيمة x} = \frac{9.0}{3.0} = 3$$

صيغة كبريتات النحاس المائية هو $CuSO_4 \cdot 3H_2O$

25- خليـــط من كربونـــــات الكالســـــيوم ($CaCO_3$) وبيكربونـــات الصوديـــوم ($NaHCO_3$) كتلته 1.10 جرام سخن في الهواء حتـــى تحلـــل وفقـــا للمعـــادلتين التاليتين وأنتج 0.318 جرام من ثاني أكسيد الكربون، 0.1 جرام من الماء.

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad \text{(i)}$$

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(ii)}$$

احسب كتلة كلا من مكونات الخليط واحسب النسبة المئوية $CaCO_3$ في الخليط.

الحـــــل:

من الواضح أن المركبين عند تفككهما ينتج مركب ثاني أكسيد الكربون

∴ لحل المسألة نتجه إلى التفاعل (ii) الذي ينتج الماء نتيجة لتحلل بيكربونات الصوديوم. وبفرض أن كتلة $NaHCO_3$ في الخليط = xgm

تكون كتلة $CaCO_3$ - 1.10جرام.

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$2(84)gm$ 18gm

xgm 0.1gm

$$x = \frac{0.1gm \times 2(84)\,gm/mole}{18.0gm/mole} = 0.933\ gm$$ كتلة بيكربونات الصوديوم

كتلة البيكربونات – كتلة الخليط = كتلة كربونات الكالسيوم

$$= 1.10 - 0.933$$

$$= 0.167\,gm$$

$$\text{النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم} = \frac{0.167}{1.10} \times 100 = 15.18\,\%$$

26- إذا تفاعل 1.0 كجم من الألومنيوم (Al) مع 701.0 لتر من الأكسجين عنـــد الشروط القياسية (STP) فما هو كتلة أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) الناتج نظريا ؟وما هي المادة المحددة والزائدة وكمية الزيادة بالجرام؟

الحـــــل:

أولا نكتب ونزن معادلة التفاعل

$$4\,Al + 3O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3$$

نحسب كتلة الأكسجين المتفاعل عند الظروف القياسية 1.0 مول من غاز الأكسجين

يشغل حيزا من الفراغ قدره	2 لترا	414
22.414L (STP)	واحد مول O_2 (32 gm)	
701L (STP)	x	

$$\text{كتلة الأكسجين } x = \frac{701L \times 32gm}{22.414L}$$

$$= 1000.8\ gm$$

$4\,Al$	$+\ 3O_2$	$\longrightarrow$	$2\,Al_2O_3$
$4(27)$	$3(32)$	$\longrightarrow$	$2(2\times 27 + 3\times 16)$
$108\,gm$	$96\,gm$	$\longrightarrow$	$204\,gm$
$1000\,gm$	$1000.8\,gm$	$\longrightarrow$	x

من الواضح أن كمية الأكسجين هي المادة الزائدة ولحساب الكميات المتفاعلة فعلا

96 gm O_2	نحتاج	108 gm Al
x gm O_2	نحتاج	1000 gm Al

$$\text{كمية الأكسجين المتفاعلة } x = \frac{1000gm \times 96gm}{108gm} = 888.8\ gm$$

$$\text{كمية الأكسجين الزائدة} = 1000.8 - 888.8 = 112\ gm$$

الناتج النظري

حيث إن المادة الناتجة في معادلة التفاعل هي مادة واحدة

∴ نستطيع إن نحسب كمية أكسيد الألومنيوم الناتج بجمع المادتين المتفاعلتين.

$$\text{كمية أكسيد الألومنيوم الناتجة نظريا} = 1000 + 888.8 = 18888gm$$

أو بطريقة أخرى وهي الطريقة العامة في حالة وجود أكثر من مادة ناتجة

$204\ gm\ Al_2O_3$ تنتج $108\ gm\ Al$

$x'\ gm\ Al_2O_3 \longrightarrow 1000\ gm$

(الناتج النظري)

$$x' = \frac{1000\,gm \times 204\,gm}{108gm} = 188\&88\,gm$$

27-أ) ما عدد مولات ثاني أكسيد الكربون (CO_2) التي تتكون عند احتراق 0.274 مول من الكحول الايثيلي C_2H_5OH

الحـــل:

معادلة الاحتراق

$$C_2H_5OH + \tfrac{7}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

من المعادلة يتضح انه إذا احترق 1.0 مول من الكحول الايثيلي سينتج 2.0 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون

$2.0\ mole\ CO_2$ تنتج $1.0\ mole\ C_2H_5OH$

$x\ mole\ CO_2$ تنتج $0.274\ mole\ C_2H_5OH$

عدد مولات ثاني أكسيد الكربون $x = \dfrac{0.274\,mole \times 2.0\,mole}{1.0\,mole}$

$= 0.542\,mole$

ب- ما عدد جرامات الكحول الايثيلي اللازمة لإنتاج 3.66 مول من CO_2؟

الحـــل:

حيث إن عدد مولات الكحول الايثيلي تساوي نصف عدد مولات غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج.

∴ عدد مولات الكحول الايثيلي اللازمة لإنتاج 3.66 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون

$$= \frac{3.66}{2} = 1.83 \text{ mole}$$

الوزن الجزيئي × عدد المولات = الكتلة

$$= 1.83 \text{ mole} \times 46.0 \text{ gm/mole}$$

$$= 84.18 \text{ gm}$$

28- احسب كتلة أكسيد الحديديك (Fe_2O_3) الناتج من تفاعل 14.0 جرام من الأكسجين (O_2) مع الحديد (Fe)

الحـــل:

معادلة التفاعل

$$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$$

من المعادلة يتضح إن عند تفاعل 3.0 مول من الأكسجين يتم إنتاج 2.0 مول من أكسيد الحديديك (Fe_2O_3) .

$$\text{عدد مولات الأكسجين المتفاعلة} = \frac{14.0 \text{ gm}}{32 \text{ gm/mole}} = 0.438 \text{mole}$$

3.0 mole O_2 ينتج 2.0 mole Fe_2O_3

0.438 mole O_2 ينتج x mole Fe_2O_3

$$x = \frac{0.438 \text{ mole} \times 2.0 \text{ mole}}{3.0 \text{ mole}}$$

عدد مولات أكسيد الحديديك الناتجة

$$= 0.292 \text{ mole}$$

الوزن الجزيئي × عدد المولات = كتلة أكسيد الحديديك

$$= 0.292 \text{ mole} \times 158.69 \text{ gm/mole}$$

$$= 46.33 \text{gm} \quad Fe_2O_3$$

29–أ) احسب كتلة الحديد الناتج من اختزال 16.0 جرام من أكسيد الحديد بواسطة غاز أول أكسيد الكربون (CO).

ب– أيضا كتلة (CO) المستخدم للاختزال.

ج– كتلة (CO_2) الناتج من الاختزال (Fe_2O_3) .

الحـــــل:

معادلة التفاعل

$$Fe_2O_3 \; + \; 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe \; + \; 3\,CO_2$$

$$16 \text{ gm of } Fe_2O_3 = 16 \text{ gm} \times \frac{1 \text{ mole}}{158.7 \text{ gm}} = 0.1 \text{ mole}$$

$$1.0 \text{ mole } Fe_2O_3 \longrightarrow 2.0 \text{ mole of Fe}$$

$$0.1 \text{ mole } Fe_2O_3 \longrightarrow 0.2 \text{ mole of Fe}$$

$$0.2 \text{ mole Fe} = 0.2 \text{ mole} \times \frac{56 \text{ gm}}{\text{mole}} = 11.20 \text{ gm} \qquad (أ)$$

1.0 mole Fe_2O_3 نحتاج 3.0 mole CO

0.1 mole Fe_2O_3 نحتاج 0.3 mole CO

$$\text{كتلة أول أكسيد الكربون } (CO) = 0.3 \text{ mole} \times \frac{28.0 \text{ gm}}{\text{mole}} = 8.4 \text{ gm} \qquad (ب)$$

كذلك ينتج 0.3 مول من (CO_2)

$$0.3\text{mole} \times \frac{44.0\text{gm}}{\text{mole}} = 13.2\text{gm}$$

30– احسب حجم الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) عند الظروف القياسية اللذان يتكونان بواسطة التحليل الكهربائي لمقدار 100 جرام من الماء

الحـــل:

$$100gm(H_2O) = 100\cancel{gm} \times \frac{1mol}{18\cancel{gm}} = 5.56mol$$

معادلة التفاعل

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$1\ mole \longrightarrow 1\,mole + \tfrac{1}{2}\ mole$$

$$5.56\ mole \longrightarrow 5.56\ mole + 2.78\ mole$$

$$\text{حجم غاز الهيدروجين} = 5.56\,mole \times \frac{22.4\,L}{mole} = 124.55L \quad at\ STP$$

$$\text{حجم غاز الأكسجين} = 2.78mole \times \frac{22.4L}{mole} = 62.3L \quad at\ STP$$

31- اسطوانة غاز وقود تحتوي على كمية من الغاز كتلته 450 gm وله الـتركيب الوزني التالي: 68.2 % غاز البروبـان (C_3H_8) و 31.8 % غـاز البيوتـان (C_4H_{10}) . بعد حرق العينة نتج غاز $CO_{2\,(g)}$ والماء السائل $H_2O_{(1)}$.احسـب عدد مولات $CO_{2\,(g)}$ التي نتجت .

الحـــل: نحســـب كتلة كل من غاز البروبان وغاز البيوتان في العينة ثم نحسب منه عدد مولات كل غاز وبعد ذلك نكتب المعادلة الموزونة لاحـتراق كـل غـاز ونحسب منها كتلة $CO_{2\,(g)}$ الناتج ثم نجمع الكتلتين فنجد كتلة $CO_{2\,(g)}$ الناتج عـن حرق الغاز كله .

كتلة غاز البروبان في العينة = $\frac{68.2}{100} \times 450 = 306.9$ جرام .

كتلة غاز البيوتان في العينة = 450 - 306.9 = 143.1 جرام .

عدد مولات غاز البروبان = $306.9\ gm \times \frac{1\,mol}{44\,gm} = 6.975$ مول .

عدد مولات غاز البيوتان = $\frac{1\,mol}{58\,gm} \times 143.1\ gm = 2.467$ مول .

عند حرق عينة الغاز تحدث التفاعلات التالية:

a) $C_3H_{8(g)} + 5\ O_{2(g)} \rightarrow 3\ CO_{2(g)} + 4\ H_2O_{(\ell)}$

1 mol — 3 mol

6.975 mol — x_1

$$x_1 = \frac{6.975 \times 3}{1} = 20.925\ \text{mol}\ CO_2$$

b) $C_4\ H_{10(g)} + \frac{13}{2}\ O_{2(g)} \longrightarrow 4\ CO_{2(g)} + 5\ H_2O_{(\ell)}$

1 mol — 4 mol

2.467 mol — x_2

$$x_2 = \frac{2.467 \times 4}{1} = 9.868\ \text{mol}CO_2$$

عدد مولات $CO_{2\,(g)}$ الكلية التي نتجت:

$x_1 + x_2 = 20.925 + 9.868 = 30.793$ مول .

32– سائل عضوي يعتقد أنه إمـــا الميثـــانول النقـــي (CH_3OH) أو الايثـــانول النقي($C_2H_5\,OH$) أو خليط منهما .أحرقت عينه من هذا السائل كتلتـــها(0.22 gm) بزيادة من الأكسجين، فنتج 0.352 جرام من $CO_{2\,(g)}$. والسؤال هو:

هل السائل العضوي كحول نقي من الميثانول أو الايثانول أو خليط منهما ؟

الحـــــــل:

a) نحسب عدد مولات غاز CO_2 الناتج بعد حرق العينة .

b) ثم نحسب عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ميثانول نقـــي ومنـــها نحسب عدد مولات CO_2 الناتجة .

c) نحسب ثانيـــــة عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ايثـــانول نقـــي ومنها نحســـــب كذلك عدد مولات CO_2 الناتجة . وبعدها نقارن الأجوبـــة لكـــي نحدد فيما إذا كان السائل مادة نقية أم خليطا منهما .

a) عدد مولات CO_2 الناتجة عن حرق العينة بأكملها هو:

عدد مولات CO_2 $0.008 = \frac{1\,mol}{44\,gm} \times 0.352\ gm$ مول

b) عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ميثانول نقي هو:

$6.875 \times 10^{-3} = \frac{1\,mol\ CH_3OH}{32\ gm} \times 0.22\ gm$ مول

$$CH_3OH + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

1 mol 1mol

6.875×10^{3} x

$x = 6.875 \times 10^{3}$ mol

∴ السائل ليس ميثانول نقي .

c) عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ايثانول نقي هو:

$4.783 \times 10^{-3} = \frac{1\,mol\ C_2H_5OH}{46\ gm} \times 0.22\ gm$ مول

$$C_2H_5OH + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$$

1 mol 2 mol

4.783×10^{-3} x

$$x = \frac{4.783 \times 10^{-3}\ mol \times 2\ mol}{1\ mol}$$

$x = 9.566 \times 10^{-3}$ mol

∴ السائل ليس ايثانول نقي .

من مقارنة عدد مولات CO_2 الناتجة في (a) مع (c) ومع (b) نستنتج أن السائل العضوي ليس نقيا بل هو خليط من المادتين النقيتين .

33- خليط من كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ وكلـــــوريد البوتاسيوم KCl كتلته 7.0 جرام، سخن في إناء مفتوح حتى تحللت كل كلورات البوتاسيوم إلى كلوريـد البوتاسيوم وأكسجين . بعد تبريد الإناء وجد أن كتلته كلوريد البوتاسيوم المتبقي فـي الإناء هو 5.0 جم . أوجد كتلة كل من كلورات وكلوريد البوتاسيوم فـــي الخليـط الأصلي.

الحـــــــل: ملاحظة: هناك طريقتان لحل مثل هذه المسألة

1)الطريقة الأولى هي الاستفادة من كتلة الأكسجين التي تنتج فقط من تحلل $KClO_3$
2)الطريقة الثانية بفرض كتلة أحد مكونات الخليط (Xgm) والأخر (7.0-Xgm).

1) الطريقة الأولى للحل:

إن الفرق بين كتلة الخليط الأصلي وكتلة المادة المتبقية بعد التحلل الحراري يساوي كتلة الأكسجين: $7.0- 5.0 = 2.0$ gm

تتحلل كلورات البوتاسيوم وفقا للتفاعل .

$$\underset{2\times 122.50\,gm}{\underset{x}{2\,KClO_3}} \longrightarrow 2\,KCl + \underset{3\times 32\,gm}{\underset{2.0\ gm}{3\ O_2}}$$

كتلة كلورات البوتاسيوم في الخليط الأصلي $x=\frac{245\times 2.0}{96} = 5.104$ gm

∴كتلة كلوريد البوتاسيوم في الخليط الأصلي $7.0 - 5.104 = 1.896$gm

2) الطريقة الثانية:

نفترض أن كتلة $KClO_3$ = x جم فتكون كتلة KCl = (7.0 - x) جم .

$$\underset{245}{\underset{x}{2\,KClO_3}} \longrightarrow \underset{149}{\underset{x}{2\,KCl}} + 3\,O_2$$

كتلة KCl الناتجة من تحلل $KClO_3$ $\quad x' = \frac{149\ x}{245}$

وحيث إن كتلة كلوريد البوتاسيوم المتبقي في الإناء = 5.0 جم، يكون:

$$5.0 = (7.0 - x) + \frac{149\ x}{245}$$

$$96\ x = 490 \rightarrow x = \frac{490}{96} = 5.10\ gm$$

∴ كتلة كلوريد البوتاسيوم (KCl) $\quad 7.0 - 5.10 = 1.9\ gm$.

34- سبيكة من المغنيسيوم والألمنيوم كتلتها (0.155 gm)، أذيبت في زيادة من حمض الهيدروكلوريك (HCl) فنتج (0.0163 gm) من الهيدروجين .

احسب نسبة المغنيسيوم والألمنيوم في هذه السبيكة .

الحـــــل:

سيتفاعل المغنيسيوم والألمنيوم في السبيكة مع HCl وفق التفاعلين:

$$Mg + 2\ HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2 \qquad (1)$$

$$2\ Al + 6\ HCl \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2 \qquad (2)$$

فإذا فرضنا أن كتلة المغنيسيوم (x جرام)، فيكون كتلـــة الألمنيـــوم (0.155-x) جرام . ومن المعادلة (1) نجد أن:

$$1\ mol\ Mg \longrightarrow 1\ mol\ H_2$$

$$24.31\ gm\ Mg \longrightarrow 2\ gm\ H_2$$

أو

$$x\ gm \qquad\qquad x_1$$

$$x_1 = \frac{2\ .\ x}{24\ .\ 31}$$

من المعادلة (2) نجد:

$$2\ mol\ Al \longrightarrow 3\ mol\ H_2$$

$$2\times27\ gm\ Al \longrightarrow 3\times2\ gm\ H_2$$

أو

$$(0.155\text{-}x) \qquad\qquad x_2$$

$$x_2 = \frac{(0.155 - x) \times 3 \times 2}{27 \times 2} = \frac{6\,(0.155 - x)}{54}$$

لكن:

$$X_1 + X_2 = 0.0163 \text{ gm}$$

$$\frac{2\times X}{24.31}+\frac{6(0.155-x)}{54}=0.0163$$

$$108X + 22.608 - 145.86X = 21.397$$

كتلة المغنيسيوم في السبيكة $X = \frac{1.211}{37.86} = 0.0319\text{gm}$

∴ كتلة الألمنيوم في السبيكة $0.1550 - 0.0319 = 0.1231\text{gm}$

النسبة المئوية لكل عنصر في السبيكة:

$$\%\,\text{Mg} = \frac{0.0319}{0.155}\times 100 = 20.58$$

$$\%\,\text{Al} = \frac{0.1231}{0.155}\times 100 = 79.44$$

35 – تحولت كميـــــة من الأكسجين إلى الأوزون (عند STP) فنقص حجمها بمقدار 500 سم^3 . احسب حجم الأوزون المتكون وحجم الأكســـــجين الــذي بدأنا به التفاعل .

الحـــــل: نفرض أن حجم الأكسجين الابتدائي هو V فيكون

	$3\,O_2$	$\longrightarrow$	$2\,O_3$
at STP	$3 \times 22.4\ \text{L}$		$2 \times 22.4\ \text{L}$
	V		$\frac{2}{3}$V

حجم الأكسجين $(V - \frac{2}{3}V) = 500 \Rightarrow \frac{1}{3}V = 500 \Rightarrow V = 1500\,\text{cm}^3$

حجم الأوزان O_3 فيكون $\frac{2}{3}$ V أي 1000 سم^3 .

36- يتفاعل الكالسيوم Ca مع الهيدروجين (H_2) وفق التفاعل التالي:

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

فإذا خلطنا 1.5 جم من كل من الكالسيوم والهيدروجين ونتـــج عـــن التفـــاعل 1.1 جم من هيدريد الكالسيوم (CaH_2)، بين المادة المحددة والمادة الزائدة ومقـــدار الزيادة والنسبة المئوية للإنتاجية .

الحـــــل:

Ca	+	H_2	$\longrightarrow$	CaH_2
1 mol		1 mol		1 mol
$\frac{1.5}{40} = 0.0375$		x_1		x_2

عدد مولات H_2 اللازم للتفاعل مع 1.5 جم من Ca

$$x_1 = \frac{0.0375 \times 1}{1} = 0.0375 \quad \text{mol}$$

بمقارنة هذا الرقم مع عدد مولات H_2 (مول $\frac{1.5}{2} = 0.75$) نجـــد أن هـــذه الكمية أكثر من حاجة الكالسيوم لها .

∴ الكالسيوم هو المادة المحددة والهيدروجين هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة في H_2 هو $0.75 - 0.0375 = 0.7125$ مول

$$(0.7125\text{مول})(\frac{2\ \text{جم}}{\text{مول}}) = 1.425\ \text{جم}$$

<u>تنبيه مهم</u>: إن كمية المادة النظرية الناتجة تحسب من معادلة التفـــاعل الموزونـــة بمعرفة كتلة المادة المحددة حتما لأنها هي التي تحدد كمية المادة الناتجة .

$$x_2 = \frac{(0.0375\ \text{mol})\,(1\ \text{mol})}{1\ \text{mol}} = 0.0375\ \text{mol}$$

$$x_2 = (0.0375\ \text{mol})\left(42\ \frac{\text{gm}}{\text{mol}}\right) = 1.575\ \text{gm}$$

النسبة المئوية للإنتاجية $y = \frac{1.1}{1.575} \times 100 = 69.84\ \%$

كما ويمكن حساب كتلة المادة الناتجة عن التفاعل نظريا وذلك من معرفة كتـــل المواد التي دخلت في التفاعل فعلا، وفي هذا المثال نجد:

$$1.5\ \text{gm Ca} + 0.075\ \text{gm } H_2 \longrightarrow 1.575\ \text{gm } CaH_2$$

حاول حل هذا المثال بالطريقة الوزنية (ب) .

37- لدى خلط 150 جم من النيتروجين (N_2) مع 50 جم من الهيدروجين H_2 وفق التفاعل التالي ينتج 25 جم من غاز الأمونيا (النشادر NH_3) .

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة ثم احسب النسبة المئوية للإنتاجية .

الحـــل:

لاحظ من معادلة التفاعل أن كمية H_2 اللازمة للتفاعل أقل بكثير مـــن كميـــة (N_2) (أقل من الربع) ولذلك فإن 150 جم من N_2 ستحتاج لأقل من ربعها H_2 لذلك فهي المحددة .

N_2	+	$3\,H_2$	$\longrightarrow$	$2\,NH_3$
28 gm		3×2 gm		2×17 gm
150 gm		x_1		x_2

كتلة الهيدروجين اللازم للتفاعل مع 150 جم من النيتروجين .

$$x_1 = \frac{150 \times 3 \times 2}{28} = 32.14\ \text{gm}$$

من الواضح أن النيتروجين هو المادة المحددة وأن H_2 هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة في H_2 هو : $50 - 32.14 = 17.86\text{gm}$

كتلة الناتج النظري من غاز الأمونيا $x_2 = \frac{150 \times 2 \times 17}{28} = 182.14$ gm

النسبة المئوية للإنتاجية $y = \frac{25}{182.14} \times 100 = 13.73$ %

ونلاحظ أن هذه النسبة ليست قليلة لأنها نسبة مئويـــة لكـــل دورة بينمـــا الغـــازات (N_2+H_2) غير المتفاعلة تعود للتفاعل في دورات أخرى بحيث تصل نسبة النـــاتج أكثر من 90% .

38- لدى تفاعل 15 جم من الايثان (C_2H_6) مع 40 جم من غاز الكلور(Cl_2) وفقا للتفاعل التالي ينتج 25 جم من كلوريد الايتيل .

$$C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

عين المادة المحددة والمادة الزائدة ومقدارها ثم احسب النسبة المئوية للإنتاجية .

الحـــــل:

C_2H_6	+	Cl_2	⟶	C_2H_5Cl	+	HCl
30 gm		71 gm		64 .5 gm		
15 gm		x_1		x_2		

كتلة غاز الكلور اللازم للتفاعل مع 15gm من الايتان هو:

$$x_1 = \frac{15 \times 71}{30} = 35.5 \text{ gm}$$

∴ واضح أن غاز الكلور هو الزائد وأن الإيثان هو المادة المحددة .

مقدار الزيادة $40 - 35.5 = 4.5$ gm

كتلة كلوريد الايتيل النظري الناتج $x_2 = \frac{15 \times 64.50}{30} = 32.25$ gm

النسبة المئوية للانتاجية $y = \frac{25}{32.25} \times 100 = 77.52$ %

39- تتفاعل نترات الفضة ($AgNO_3$) مع كلـــوريد الحديديك ($FeCl_3$) وينتج كلوريد الفضة ($AgCl$) ونترات الحديديك $Fe(NO_3)_3$.

a) اكتب معادلة التفاعل ثم وازنها .

b) إذا مزج (25 gm) من $AgNO_3$ مع (45 gm) من $FeCl_3$ بيـــن المـــادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

c) احسب النسبة المئويـــة للإنتاجيـــة لمـــادة $AgCl$، إذا علمـــت أن الكميـــة الناتجة عن التفاعل هي (18.50 gm).

الحـــــــل:

a) $$\underset{162.5\ gm}{\underset{x_1}{FeCl_3}} + \underset{3\times170gm}{\underset{25gm}{3AgNO_3}} \longrightarrow \underset{3\times143.5gm}{\underset{x_2}{3AgCl}} + \underset{242\ gm}{Fe(NO_3)_3}$$

b) $x_1 = \dfrac{25 \times 162.5}{3 \times 170} = 7.965\ gm$ كتلة كلور الحديديك اللازم لتفاعل

- مع 25 جم نترات فضة:

كتلة كلوريد الفضة الناتج عن التفاعل(نظريا):

$$x_2 = \frac{3 \times 1435 \times 25}{3 \times 170} = 211gm$$

∴من الواضح أن المادة المحددة هي نترات الفضة وأن الزائدة هي كلوريد الحديد.

الزيادة من كلوريد الحديديك هي $45 \quad 7.965 = 37.04gm$

c) $y = \dfrac{18.5}{21.10} \times 100 = 87.68\ \%$ النسبة المئوية للإنتاجية

40 – يتفاعل خامس كلوريد الفسفور (PCl_5) مع الماء (H_2O) فينتج حمض الفسفوريك (H_3PO_4) وكلوريد الهيدروجين (HCl) . فإذا خلط (125 gm) من خامـــس كلوريد الفسفور مع (86.5 gm) من الماء ليعطي حمض الفسفوريك وكلوريد الهيدروجين . a) اكتب ووازن معادلة التفاعل .

b) أوجد المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة بالجرام .

c) إذا كان الناتج الحقيقي من حمض الفسفوريك (50 gm) . أوجد النسبـــة المئوية للناتج من هذا المركب (الإنتاجية) .

الحـــــــل:

هناك طريقتان للحل

أولاً: طريقة الوزنية والكتلية

$$\underset{208.5gm}{\underline{PCl_5}} + \underset{4\times18gm}{\underline{4H_2O}} \longrightarrow \underset{98gm}{\underline{H_3PO_4}} + 5HCl$$

$$125gm \qquad x_1 \qquad x_2$$

كتلة الماء اللازم للتفاعل مع 125gm من خامس كلوريد الفسفور

$$x_1 = \frac{125\times\ 4\times18}{208.5} = 43.17\ gm$$

كتلة حامض الفسفوريك (نظرياً) الناتج عن التفاعل:

$$x_2 = \frac{125 \times 98}{208.5} = 58.75\ \ gm$$

∴ من الواضح أن خامس كلوريد الفسفور هو المادة المحددة وأن الماء هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة هو $86.5 - 43.17 = 43.33\ gm$

c) النسبة المئوية للإنتاجية: $y = \frac{50}{58.75} \times 100 = 85.11\ \%$

ثانيا: طريقة المولية

$$PCl_5 + 4\,H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5\,HCl$$

1 mol 4 mol 1 mol

$\left(\frac{125}{208.5}\right) = 0.6$ mol $\left(\frac{86.5}{18}\right) = 4.8$ mol عدد المولات الداخلة

0.6 mol 2.4 mol عدد المولات المتفاعلة

لاشيء 2.4 mol عدد مولات الماء الزائدة

واضح جدا أن الماء هو الزائد وأن خامس كلوريد الفسفور هو المادة المحددة .

مقدار الزيادة هو $4.8 - 2.4 = 2.4\,mol = (\frac{18\,gm}{mol})(2.4\,mol) = 43.2$ جم

عدد مولات حامض الفسفوريك الناتج نظريا $x = \frac{0.6 \times 1}{1} = 0.6$ mol

كتلة حمض الفسفوريك $(0.6\,mol)\left(98\frac{gm}{mol}\right) = 58.8\,gm$

النسبة المئوية للناتج النظري (y) $y = \frac{50}{58.8} \times 100 = 85.03$

41 – خليط يحتوي على (1.0 kg) من ثاني كبريتيد الكربون (CS_2) و (2 Kg) من الكلور، عند مرور هذا الخليط عبر أنبوب ساخن ينتج رابع كلوريد الكربون CCl_4 وفقا للمعادلة: $CS_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$

a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

b) حـــــدد كتلة CCl_4 الناتج فعليا عن التفاعل إذا كانت الإنتاجية لهذا التفاعل % 70 .

$$CS_2 \quad + \quad 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

1mol 3mol 1mol

عددمولات المعادلة الموزونة $\frac{1000}{76}=13.16$ $\frac{2000}{71}=28.17$

المتفاعلة عددمولات المواد 9.39 28.17 x_1

من CS_2 زائدة +3.77 صفر

∴ المادة المحددة هي الكلور والزائدة هي ثاني كبريتيد الكربون

مقدار الزيادة 3.77 مول = 76 × 3.77 = 286.52 جم

$$x_1 = \frac{28.17 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = 9.39 \text{ mol}$$

النسبة المئوية للإنتاجية $y\% = \frac{x_2}{9.39 \text{ mol}} \times 100 = 70$

كتلة الناتج الفعلي من رابع كلور الكربون:

$x_2 = 6.573 \text{ mol} = (6.573 \text{ mol}) \times (154 \text{ gm/mol}) = 1012.4 \text{ gm}$

42- مثال نموذجي (حساب الصيغة البسيطة والصيغة الجزيئية):

كربونات الباريوم، مسحوق أبيض يستخدم في صناعة الدهانـــــات، والخــزف (ceramics)، وله التركيب التاليBa: 69.58 % , 6.09 % C , 24.32 % O

ما هي أبسط صيغة له ؟

الحل: 1) نفترض أن كتلة العينة (100 gm) ونحسب عدد مولات كل عنصر في هذا المركب بالاستفادة من النسبة المئوية الوزنية وذلك بقسمة النسبة الوزنية على الوزن الذري للعنصر:

$$(69.58\ \text{gm Ba})\left(\frac{1\,\text{mol Ba}}{137.3\ \text{gm Ba}}\right)=0.5068\ \text{mol Ba}$$

$$(6.090\ \text{gm C})\left(\frac{1\,\text{mol C}}{12\,\text{gm C}}\right)=0.5075\ \text{mol C}$$

$$(24.32\,\text{gm O})\left(\frac{1\,\text{mol O}}{16\,\text{gm O}}\right)=1.52\ \text{mol O}$$

2) نكتب الصيغة وندل على عدد مولات كل عنصر برقم يقع إلى أسفل ويمين رمز العنصر (كدليل): $Ba_{0.5068}\ C_{0.5075}\ O_{1.520}$

3) نقسم على أصغر رقم نجد: $Ba_1\ C_{1.001}\ O_{2.999}$

4) إن أبسط صيغه هي إذن: $Ba_1\ C_1\ O_3$

43- الكالوميل (Calomel) مسحوق أبيض يستخدم لعلاج مرض السفلس، له التركيب التالي:84.98% زئبق Hg و 15.02% كلور.ماهي أبسط صيغه ؟ .

$$(84.98\ \text{gm Hg})\left(\frac{1\ \text{mol Hg}}{200.6\ \text{gm Hg}}\right)=0.4836\ \text{mol Hg}$$

$$(15.02\ \text{gm Cl})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}}{35.50\ \text{g Cl}}\right)=0.4231\ \text{gm Cl}$$

$$Hg_{0.4236}\ Cl_{0.4231}\ \Rightarrow\ Hg_{1.001}\ Cl_{1.00}$$

∴أبسط صيغة هي HgCl

44- مثال نموذجي: مركب كيميائي تبين أنه يحتوي على الباريوم والكبـــــريت والأكسجين فقط . تم تحليله بحرق عينة منه كتلتـــها (0.8778 gm) فـــي درجـــة مرتفعة من الحرارة وفي زيادة من الهواء، وتحولت كل ذرات الباريـــــــوم إلـــى أكسيد البـــــاريوم BaO كتلته (0.5771) جم، وكـــل ذرات الكبريت إلـــى غـــاز ثالث أكسيد الكبريت SO_3، كتلته (0.3012) جم . أوجد أبسط صيغه لهذا المركب [رتب رموز المركب من اليسار إلى اليمين وفق Ba . S . O] .

الحـــل:

1) نحول كتلتي BaO و SO_3 من جرام إلى مول كما يلي:

$$(0.5771\ \text{gm Ba})\left(\frac{1\,\text{mol BaO}}{153.33\ \text{gm BaO}}\right)\left(\frac{1\,\text{mol Ba}}{1\,\text{mol BaO}}\right)=0.00376\ \text{mol Ba}$$

$$(0.3012\ \text{gm}\ SO_3)\left(\frac{1\,\text{mol}\ SO_3}{80\ \text{gm}\ SO_3}\right)\left(\frac{1\,\text{mol S}}{1\,\text{mol}\ SO_3}\right)\quad=0.00376\ \text{mol S}$$

2) نحول من مول (S , Ba) إلى جرام (S , Ba) كما يلي:

$$(0.00376\ \text{mol Ba})\left(\frac{137.33\,\text{gm Ba}}{1\,\text{mol Ba}}\right)=0.5169\ \text{gm Ba}$$

$$(0.00376\,\text{mol S})\quad\left(\frac{32\,\text{gm S}}{1\,\text{mol S}}\right)\qquad=0.12048\ \text{gm S}$$

3) نحسب كتلة الأكسجين من الفرق بين كتلة العينة ومجموع كتلتي (S , Ba) نجد: كتلة العينة = 0.8778 gm

كتلة (Ba + S) = 0.6368 gm

كتلة الأكسجين = 0.2410 gm

4) نحول كتلة الأكسجين إلى مول، نجد:

$$(0.2410\ \text{gm O})\left(\frac{1\,\text{mol O}}{16\,\text{gm O}}\right)=0.01506\ \text{mol O}$$

5) نكتب الصيغة ونضع عدد مولات كل عنصر كدليل:

$$Ba_{0.00376}\ S_{0.00376}\ O_{0.01506}$$

6) نقسم على أصغر رقم، نجد: $Ba_1\ S_1\ O_{4.005}$

∴ أبسط صيغة هي: $BaSO_4$

45- مركب كيميائي تبين أنه يحوي 30 % نيتروجين و 70 % أكسجين .
ماهي صيغته الجزيئية إذا علمت أن كتلته الجزيئية $(90 \pm 2\ amu)$ ؟

الحـــــــل:

$$(30\ gm\ N)\left(\frac{1\ mol\ N}{14\ gm\ N}\right) = 2.1429\ \ mol\ \ N$$

$$(70\ gm\ O)\left(\frac{1\ mol\ O}{16\ gm\ O}\right) = 4.375\ \ \ mol\ \ O$$

∴ الصيغة هي: $N_{2.1429}\ O_{4.375}$

نقسم على أصغر رقم: $N_{1.00}\ O_{2.042}$

∴أبسط صيغة: NO_2

وزن أبسط صيغه: 46 gm

الصيغة الجزيئية: $(NO_2)_n$

$$n = \frac{(90 \mp 2)}{46} = \frac{92}{46} = 2.00$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: $N_2O_4 = (NO_2)_2$

46- مركب يحتوي على السترنسيوم (Sr) والكبريت (S) والأكسجين (O) فقـط . كانت نسبة (Sr) 47.7 % و (S) 17.46 %، فـإذا كـــان الـوزن الجزيئـي لهذا المركب $(184\ gm/mol)$. أوجد الصيغة الأولية (أبسط صيغة) والصيغـــة الجزيئية لهذا المركب .

الحـــــل:

النسبة المئوية للأكسجين $100 - (47.7 + 17.46) = 34.34$

$$(47.7\ \text{gm Sr})\left(\frac{1\ \text{mol Sr}}{87.5\ \text{gm Sr}}\right) = 0.5451\ \text{mol Sr}$$

$$(17.46\ \text{gm S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32\ \text{gm S}}\right) = 0.5456\ \text{mol S}$$

$$(34.84\ \text{gm O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{gm O}}\right) = 2.1775\ \text{mol O}$$

الصيغة الأولية هي : $Sr_{0.5451}\ S_{0.5456}\ O_{2.1775}$

تقسيم على أصغر رقم: $Sr_{1.00}\ S_{1.0009}\ O_{3.9947}$

أبسط صيغة هي : $SrSO_4$

وزن أبسط صيغة: 183.678

الصيغه الجزيئية: $(SrSO_4)_n$

$$n = \frac{184}{183.67} = 1.002 \approx 1.00$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: $SrSO_4 = (SrSO_4)$

47- مركبان كيميائيان يحتويان على عنصري الكلـــور والفســـفور فقـــط، نســـبة الكلور فيهما كما يلي:

المركب	Cl %	الوزن الجزيئي
(1)	77.5	137
(2)	85.0	208

a) أوجد أبسط صيغه . b) أوجد الصيغة الجزيئية لكل مركب .

c) بين أن كتلة عنصري الكلور والفسفور في كل من المركبين تتفق مع قانون النسب المتضاعفة

الحـــل:

المركب :(1)

a) $$P\ \% = 100 - 77.5 = 22.5$$

$$(77.5\ \text{gm Cl})\left(\frac{1\,\text{mol Cl}}{35.5\ \text{gm Cl}}\right) = 2.1831\ \text{mol Cl}$$

$$(22.5\ \text{gm P})\left(\frac{1\,\text{mol P}}{30.97\ \text{gm P}}\right) = 0.7265\ \text{mol P}$$

a) ∴ الصيغة الأولية هي: $P_{0.7265}\ Cl_{2.1831}$ أو PCl_3

∴ أبسط صيغة هي PCl_3 ، وزن أبسط صيغة = 137.47 جرام

b) ∴ الصيغة الجزيئية هي $(PCl_3)_n$

$$n = \frac{137.47}{137} = 1.003 \approx 1.00$$

b) الصيغة الجزيئية هي: PCl_3 وهو مركب ثالث كلور الفسفور .
وبنفس الطريقة نجد أن للمركب الثاني الصيغة الجزيئيه التالية: PCl_5

c) نجد أن كتلة الكلور المختلفة والتي تتحد مع كتلة ثابتة من الفســـفور هـــي 1:3 و 1:5 وهي نسبة عددية بسيطة .

48- تزن عينة من مادة عضوية(1.2610 gm) وتحتوي على (0.624 gm) مـــن الكربون، و (0.065 gm) مـــن الـــهيدروجين و(0.364 gm)مـــن النتـــيروجين و (0.208 gm) من الأكسجين فقط، فاذا كان وزنها الجزيئي(194 gm/mol) فأوجد صيغتها الجزيئية .

الحـــــــل:

	C	H	N	O	الصيغة
1) وزن العنصر	0.624 gm	0.065 gm	0.364 gm	0.208 gm	
2) نحول إلى مول	$\frac{0.624}{12}$	$\frac{0.065}{1}$	$\frac{0.364}{14}$	$\frac{0.208}{16}$	
مول	0.052	0.065	0.026	0.013	
3) نقسم على أصغر رقم	4.00	5.00	2.00	1.00	
4) أبسط صيغة					$C_4H_5N_2O_1$
5) وزن أبسط صيغة					97
6) الصيغة الجزيئية					$(C_4H_5N_2O_1)_n$
7) عدد التضاعف					$n = \frac{194}{97} = 2$
8) الصيغة الجزيئية					$C_8H_{10}N_4O_2 = (C_4H_5N_2O)_2$

49- أحرقت عينة من مادة عضوية كتلتها (0.9214 gm) جم تحوي الـــهيدروجين والكربون فقط وجمعت نواتج الاحتراق (3.0806 gm من CO_2) و (0.7206 gm من H_2O) . a) احسب النسبة المئوية لمكونات هذه العينة .

b) أوجد أبسط صيغه . c) أوجد صيغتـــها الجزيئيـــة إذا علمـــت أن وزنـــها الجزيئي هو: (92 gm/mol) . d) حاول كتابة صيغتها البنائية .

الحـــــــل:

a) $(3.0806\text{gm } CO_2)\left(\frac{1\text{mol}CO_2}{44\text{ gm}CO_2}\right)\left(\frac{1\text{mol}C}{1\text{mol}CO_2}\right)\left(\frac{12\text{gm}C}{1\text{mol}C}\right)=0.8402\text{gm C}$

كتلة الهيدروجين $0.9214 - 0.8402 = 0.0812 \text{ gm H}$

كما ويمكن حساب كتلة الهيدروجين بنفس طريقة حساب كتلة الكربون السابقة .

$$C\ \% = \frac{0.8402}{0.9214} \times 100 = 91.19$$

$$H\ \% = \frac{0.0812}{0.9214} \times 100 = 8.813$$

b) إيجاد أبسط صيغة:

C	H
91.19 gm	8.813 gm
$\frac{91.19}{12} = 7.5992$	$\frac{8.813}{1} = 8.813$
$\frac{7.5992}{7.5992} = 1.00$	$\frac{8.813}{7.5992} = 1.159$

أبسط صيغة $C_{1.00}\ H_{1.159}$ ، وزن أبسط صيغة = 13.159

c) الصيغة الجزيئية هي: $(C_{1.00}\ H_{1.159})_n$

$$n = \frac{92}{13.159} = 6.9914 \approx 7$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: $C_7H_8 \approx C_7H_{8.11}$

وهو مركب التولوين $C_6H_5 - CH_3$

مسائل غير محلولة مع أجوبتها
(في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي)

1-أوزن المعادلات التالية:

(i) $Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$

(ii) $NH_4Cl + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCl_2 + NH_3 + H_2O$

(iii) $Na_2O + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + NH_3$

(iv) $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$

(v) $Ca(OH)_2 + SO_2 + O_2 \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2O$

(vi) $MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

(vii) $V_2O_5 + H_2 \longrightarrow V_2O_3 + H_2O$

(viii) $Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + HNO_3$

(ix) $(NH_4)_4Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cr_2O_7$

(x) $Ca_3N_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + NH_3$

(xi) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

(xii) $Al_2S_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + H_2S$

(xiii) $NH_3 + F_2 \longrightarrow N_2F_4 + HF$

(xiv) $PI_3 + H_2O \longrightarrow HI + H_3PO_4$

(xv) $FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

(xvi) $C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

(xvii) $As_4O_6 + I_2 + H_2O \longrightarrow As_2O_5 + HI$

(xviii) $B_2O_3 + C \longrightarrow B_4C + CO$

(xix) $Bi + O_2 \longrightarrow Bi_2O_3$

2- لديك التفاعل التالي:

$$2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6\,NaNO_3$$

a) كم ذرة Na يوجد في كل طرف من هذه المعادلة ؟

b) كم ذرة كربون يوجد في طرفي المعادلة ؟

c) كم ذره O يوجد في كل طرف من المعادلة ؟

ج: a) 6 . b) 3 . c) 27

3- وازن المعادلات التالية:

a) $Na_3PO_4 + CaCl_2 \longrightarrow NaCl + Ca_3(PO_4)_2$

b) $Sn + AgNO_3 \longrightarrow Sn(NO_3)_2 + Ag$

c) $Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + NH_4NO_3$

d) $C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

4- عينة من الأمونيا كتلتها (34.0 gm)،تبين أنها تتركب من(6.0 gm) هيدروجين و(28.0 gm) من النيتروجين . وعينه من الهيدرازين كتلتها (32.0 gm) تبين أنها تتركب من (4.0 gm) هيدروجين و (28.0 gm) نيتروجين .

a) من أجل 1.0 جرام من الهيدروجين احسب من المعطيات أعلاه النسبة الوزنية للهيدروجين إلى النيتروجين في كل مركب .

b) بأخذ وزن ثابت من الهيدروجين(1.00 gm) في كل حالة بين أن نسبة وزن النيتروجين في كل من المركبين المذكورين أعلاه تتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

ج: 0.21 g H / g N (b 0.14 g H / g N

5- إذا أعطينا الكربون -12 كتلة نسبية مقدارها 24.0000 amu، فما هي الكتلة الذرية للهيدروجين نسبة إلى الكربون ؟

ج: 2.0158 amu

6- اكتب صيغة المركب الأيوني الذي يتركب من الأزواج الأيونية التالية:
(تذكر بأن الأيون الموجب يوضع على اليسار أولا) .

a) Cl^- , K^+ d) NH_4^+ , Cl^-

b) Ca^{+2} , S^{-2} e) Mg^{+2} , SO_4^{-2}

c) Na^+ , Br^- f) Ca^{+2} , OH^-

ج:

a) KCl d) NH_4Cl

b) CaS e) $Mg\ SO_4$

c) NaBr f) $Ca(OH)_2$

7- ينتج اليود (I_2) تجاريا وفق الطريقة التالية من محلول ملحي يحوي NaI .

$$2\ NaI + 2\ AgNO_3 \rightarrow 2\ \cancel{AgI} + 2\ NaNO_3$$
$$2\ \cancel{AgI} + Fe \rightarrow \cancel{FeI_2} + 2\ Ag$$
$$\cancel{FeI_2} + \tfrac{3}{2}\ Cl_2 \rightarrow FeCl_3 + I_2$$

$$2\ NaI + 2\ AgNO_3 + Fe + \tfrac{3}{2}\ Cl_3 \rightarrow FeCl_3 + 2\ Ag + I_2 + NaNO_3$$

كم جراما من نترات الفضة يلزم للحصول على جرام واحد من اليود ؟ .

ج: 1.34 جرام .

8- احسب كتلة الصيغة للمركبات التالية واكتب اسم المركب:

a) $Ca(NO_3)_2$ b) $Mg_3(PO_4)_2$ c) $(NH_4)_2SO_4$

d) $NaOH$ e) $CO(NH_2)_2$ f) $C_{12}H_{22}O_{11}$

ج:

هيدروكسيد الصوديوم	40	d)	نترات الكالسيوم	164	a)
اليوريا	60	e)	فوسفات الماغنسيوم	262.9	b)
السكروز	342	f)	كبريتات الأمونيوم	132	c)

9- a) كم جزئيا وكم ذرة يوجد في (0.750 مول) من كربونات الأمونيوم ؟

b) كم مولا يوجد في (250 gm) من كبريتات الكالسيوم (الجبس) ؟

c) كم جراما من KNO_3 يتوجب إذابته في لتر من الماء لنحصل على محلول تركيزه (2 مول/ لتر) ؟

ج: a) 4.52×10^{23} b) 1.84 mol c) 202 gm

10 - a) احسب النسبة المئوية للعناصر الداخلة في تركيب المركب التالي $(NH_4)_2SO_4$.

b) احسب النسبة المئوية للعناصر المكونة لحمض الفسفوريك H_3PO_4

ج: a) 21.2 % N , 6.06 % H , 24.24 % S , 48.48 % O

b) 3.06 % H , 31.63 % P , 65.31 O

11- ايزوبيوتلين (Isobutylene) مادة أولية في صناعة المطاط الصناعي . عينة من هذه المادة كتلتها (0.6481 gm) تبين أنها تحوي (0.555 gm) من الكربون والباقي هيدروجين . حدد وزنها الجزيئي فتبين أنه يساوي (57 جم/مول) .

a) ما هي أبسط صيغه ؟ b) ما هي صيغتها الجزيئية .

c) أقترح صيغة بنائية لهذا المركب .

ج: a) CH_2 , b)C_4H_8 , c) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$

12- يتفاعل الصوديوم مع الأكسجين لتكوين بيروكسيد الصوديوم (Sodium peroxide) .

a) ماهي أبسط صيغة للمركب إذا تكون من اتحاد (0.4681 gm) صوديوم مع (0.3258 gm) من الأكسجين ؟

b) بناء على ماسبق،كم جراما من الصوديوم يتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين ؟

c) يوجد أكسيد آخر للصوديوم يدعى أكسيد الصوديوم (Sodium oxide) استخدم جواب (b) فقط في حساب عدد الجرامات الممكنة من الصوديوم التي ترتبط مع (1.000 gm) من الأكسجين في أكسيد الصوديوم .

d) عينة من أكسيد الصوديوم، تبين أن (1.145 gm) من الصوديوم تتحد مع (0.3983 gm) من الأكسجين فكم جراما من الصوديوم يمكن أن يتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين لينتج أكسيد الصوديوم .

e) بمقارنة الأجوبة في (c) و (d) فهل ينطبق قانون النسب المتضاعفة في هذين المركبين ؟ وما نسبة كتلة الصوديوم في الأكسيدين التي تتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين ؟

f) أوجد أبسط صيغه للأكسيد الثاني .

ج: a) NaO b) 1.437 g Na

إليك بعض الأجوبة الممكنة: c) some possible answers are

2.874 gm Na(from 2×1.437 gm Na)

4.311 gm Na (from 3×1.437 gm Na)

5.748 gm Na (from 4×1.437 gm Na)

0.7185 gm Na (from $\frac{1}{2} \times 1.437$ gm Na)

d) 2.875 gm Na

e) $$\frac{1.437 \text{ gm Na} / 1.000 \text{ gm O in sodium peroxide}}{2.875 \text{ gm Na} / 1.000 \text{ gm O in sodium oxide}} = \frac{1}{2}$$

نعم، إن المركبين يوضحان قانون النسب المتضاعفة .

f) Na_2O

13- أنجزت أبحاث لتحديد هرمون جنسي، وجمع لهذه الغاية آلاف اللترات من بول نساء حوامل ومن ثم استخدمت لعزل أقل من جرام واحد من الهرمون . تبين بالتحليل الكيفي أن الهرمون يتركب من الكربون والهيدروجين والأكسجين، وعند حرق عينة منه كتلتها (6.853 mg) نتج (20.08 mg) من CO_2 و (5.023 mg) من H_2O . حدد الوزن الجزيئي للهرمون فوجد أنه يساوي (270) . ما هي صيغته الجزيئية ؟

ج: $C_{18}H_{22}O_2$.

14- مركب للزئبق كتلة صيغته (519 جرام/مول)، ويحوي % 77.26 من الزئبق (Hg) و (% 9.25) من الكربون و (% 1.17) من الهيدروجين والباقي أكسجين . a) أوجد أبسط صيغة للمركب . b) أوجد صيغته الجزيئية (رتب الذرات من اليسار وفق Hg , C , H , O) .

ج: a) $HgC_2H_3O_2$ b) $Hg_2C_4H_6O_4$

15- يتفاعل الزنك (Zn) والكبريت (S) لتكوين كبريتيد الزنك (ZnS) وفقا للتفاعل الأتي : $Zn + S \longrightarrow Zn S$

فإذا خلط (25.0 gm) من الزنك مع (30.0 gm) من الكبريت ونتج (35.0 gm) من كبريتيد الزنك .

a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

b) احسب كتلة كبريتيد الزنك ZnS المتكون (نظريا) .

c) احسب النسبة المئوية للإنتاجية كبريتيد الزنك .

ج: a) الزنك هو المادة المحددة والكبريت زائدة ويبقى 17.7 gm كبريت .

b) 34.3 gm من ZnS . c) 93.83 % .

16- كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) قادرة على إزالة غاز ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 من الغازات المنصرفة من مداخن الأفران وفق التفاعل:

$$CaCO_3 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2$$

وفي تجربة ما تم تعريض(2 55 gm) من $CaCO_3$ إلى (135 gm) من SO_2 بوجود زيادة من الكيماويات (المركبات) الأخرى اللازمة للتفاعل .

a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

b) ماهي كمية $CaSO_3$ الناتجة (نظريا) ؟

c) إذا نتج عن التفاعل (198 gm) فقط من $CaSO_3$ فما هي النسبة المئوية للإنتاجية لمركب $CaSO_3$ ؟

ج: a) SO_2 هي المادة المحددة، و $CaCO_3$ الزائدة، مقدار الزيادة يساوي 44.06 gm . b) 253.13 جرام c) 78.22 % .

17- طلب أستاذ باحث من مساعده تحضير (100 gm) من كلـــور البـــنزين مـــن تفاعل البنزين (C_6H_6) مع الكلور وأن يتوقع نسبة مئويـــــة للإنتاجيـــة مقدراهـــا (65%) ماهي أقل كمية من البنزين التي تعطي (100 gm) من كلور البنزين علما أن معادلة التفاعل هي:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow (\text{شروط خاصة}) \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

ج: 106.67 جرام

18- أذيبت عينة كتلتها 1.85 gm لخليط من $CuBr_2$، $CuCl_2$ في المـــاء، وبعـــد التفاعل رشحت المادة الصلبة المتكونة والتي هي عبارة عن خليط من AgBr و AgCl وغســـلت ثـــم جففـــت فوجـــد أن كتلتـــها تســـــاوي 3.420gm. ما هي النسبة المئوية لمادة $CuBr_2$ في الخليط الأصلي ؟ .

ج: $\%CuBr_2 = 62.43\%$

19-عينة من مادة عضوية كتلتها 1.512 جرام أحرقت مع الأكســـــجين وأنتجـــت 4.62 جرام من ثاني أكسيد الكربون (CO_2)،2.268 جرام من الماء (H_2O) فـــإذا كان وزنها الجزيئى (72amu) .

(i) أوجد الصيغة الجزئية لهذه المادة .

(ii) احسب النسبة المئوية لعناصر هذه المادة .

ج: (i) C_5H_{12}

(ii) H=16.67

C=83.33%

20- خليط من كلوريد الفضة (AgCl) وبرميد الفضة (AgBr) كتلتـــــه 4.0 جـــم وعدد مولاته 0.023مول . احسب كتلة كل من مكونات الخليط .

ج: AgBr = 2.955 gm ،AgCl = 1.045 gm

21- عينة من مركب تزن 2.0 جرام تحتوي على كربون وهيدروجين وكـــــبريت S,H,C فقط تفاعلت مع الكلور (Cl_2) ونتج 9.958 جم من CCl_4 (النـــــاتج مـــن اتحاد كل الكربون في العينة مع Cl_2) . عينة أخرى من نفس المركب كتلتـــها 4.0 جم تفاعلت أيضا مع الكلور (Cl_2) نتج عنها 6.62 جم من SCl_2 (الناتج من اتحاد الكبريت في العينة مع Cl_2) . أوجد الصيغة الأولية لهذا المركب .

ج: SC_2H_6

22- تم احراق 2.86 جم من خليط يحتوي بيوتين C_4H_8 وبيوتان C_4H_{10} مع زيادة من الأكسجين وينتج من هذا الاحتراق 8.8 جم من CO_2 , 4.14 جم من H_2O احسب كتلة كل من البيوتين والبيوتان في الخليط الأصلي .

ج: كتلة البيوتين = 1.12 جم وكتلة البيوتان = 1.74 جم

الباب الثالث

بنية الذرة – الوزن الذري

Structure of the atoms
Atomic weights

تعريف الذرة : هي عبارة عن جسيم متناهي في الصغر يحتوي على نواة وتكوّن معظم كتلة الذرة (massive nucleus) ، هذه النواة تحتوي على بروتونات موجبة الشحنة (P^+) ونيترونات متعادلة الشحنة (n°) ومن ثم فإن النواة موجبة الشحنة تتعادل مع إلكترونات (e^-) سالبة الشحنة التي تدور حول النواة بحيث إن الذرة متعادلة كهربائياً وشحنتها الإجمالية صفر .

وهذا التعريف يجمع تصور كل من رذرفورد (Rutherford) وبوهر (Bohr) وعلى أساسه وضع كل منهما نموذجاً للذرة . ونسمي مكونات الذرة أي كل من البروتونات والنيترونات والإلكترونات بالجسيمات دون الذرية Subatomic particles .

الإلكترون Electron (e^-)

تأكَّد وجود الإلكترون في الذرة بناء على شواهد معملية (experimental evidences) من خلال تجارب أجراها (Plucker) بلوكر عام 1885 على أشعة المهبط (Cathode rays) وتحقق أن لها الخصائص التالية :

1- تتحرك في خط مستقيم بعيداً عن (المهبط Cathode) .

2- يمكن لهذه الأشعة أن تنحرف أو تنثني عن مسارها بتأثير مجال كهربائي أو مغناطيسي باتجاه يدل على أن الجسيمات تحمل شحنة كهربائية سالبة .قاس العالم (Mellikan) ما بين (1909 - 1913) شحنة الإلكترون e^- بتجربته الخاصة بارتفاع وهبوط قطرات من الزيت مشحونة في وجود وغياب مجال كهربائي فوجد القيمة (كولوم $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C) وحدد لها قيمة نسبية (-1) .

ويحـــدد كتلة الإلكترون من العـــــلاقة بيـــن شـــحنته ووزنـــه التـــي حددهـــا (Thomson) عام (1897)

$$e / m = 1.7588 \times 10^{8} \quad C / gm$$

$$\frac{1.6022\times10^{-19}\ C}{m} = 1.7588\times10^{8}\quad C/gm$$

$$m = 9.1096\times10^{-28}\ gm$$

وهو يساوي تقريباً $\frac{1}{1837}$ من كتلة ذرة الهيدروجين .

البروتون P^{+} (Proton) :

لاحظ جولدستين عام (1886) ظهور آثار ضوئية على السطح الداخلي لأنبوبـــة الكاثود خلف كاثود مثقوب . وهذا يدل على وجود أشعة موجبة تتحرك في الأنبوبة وجزء منها اخترق ثقوب الكاثود وظهر على نهايتـــــها . واعتمـــاداً علـــى الغـــاز المستخدم لتوهج الأنبوبة قبل تفريغها تمكن من الحصول على أصغر هذه الشـــحنات الموجبة عندما استخدم الهيدروجين في عملية التوهج .

هذا الجسيم له نسبة e/m تساوي 9.579×10^{4} C/gm ، واتضح أن الشحنة المطلقة على هذا الجسيم هي نفس شحنة الإلكترون 1.6022×10^{-19} وحيـــــث إنها موجبة فحدد لها القيمة النسبية (+1) .

النيترون (n°) (Neutron) :

لاحظ رذرفورد أن قرابة نصف الكتلة النووية فقط يمكن تعديلها بالبروتونـــات وجّه هذا التناقض أنظار الباحثين للبحث عن حل لهذه المشكلة لا يخـــل بـــالتوازن الحاصل في الذرة من ناحية الشحنة حتى اكتشـــف شـــادويك (Chadwick) عـــام 1932 وجود جسيم ليس له شحنة وكتلته تساوي كتلة البروتون ويوجد داخل النـــواة وأطلق عليه اسم النيترون (n°) .

- **أهم دوال الذرة :** (آ) العدد الذري z (the atomic number) :

$$Z = P^+ = e^- \quad \text{..... (1)}$$

(ب) الوزن الذري A (the atomic mass) :

$$A = n^\circ + P^+ \quad \text{.....(2)}$$

وتعتبر الدالة (آ) هي الأهم في تحديد هوية الذرة ومن ثم تحـــدد فاعليتـــها وصفاتها الكيميائية وعليه يكون :

$$n = A - Z \quad \text{.....(3)}$$

- **النظائر Isotopes :**

حصل العالمان (Thomson & Aston) عام (1912 - 1913) عنـــد دراســة تحديد النسبة (e/m) للأيونات الموجبة لغاز النيون (Ne) على نتائج غير متوقعـــة ولم يمكن تفسيرها إلا إذا اعتبرنا أن 91 % من الذرات لها وزن طبيعـــي و 9 % من الذرات أثقل من الوزن الطبيعي ، وقد أدى هذا الاكتشاف إلى الحقيقة التالية:

إن ذرات العنصر الواحد يمكن أن تختلف كتلتها قليلاً عن بعضها البعض وقـــد سميت هذه الذرات المختلفة في الوزن " النظائرIsotopes " علماً أن لهذه الـــذرات الصـــفات الكيمـــيائية نفســـها ، إلا أن لهـــا صفات إشـــعاعية مختلفـــة وأوزانـــاً ذريـــة مختلفة. وهـــذه الحقيقة أدت إلى تعديلين في نظريـــة دالتـــون (Dalton Atomic Theory) .

أدى اكتشاف النشاط الإشعاعي Radio activity إلى تعديـــل الافـــتراض الأول لدالتون وهو أن ذرات العنصر لا تتغير ، كما أدى إلى تعديل الافـــتراض الثـــاني وهو أن ذرات العنصر متساوية في الكتلة ، واتضح مـــن ذلـــك أن ذرات بعـــض العناصر يكون لها نفـــس العدد الذري ولكن تختلف في أوزانها الذرية نظراً لوجود نظائر لهذه العناصر ، هذه النظائر تكون موجودة في كل عنصـــر بنســـبة معينـــة تسمى الوفرة المئوية .

- **حساب متوسط الوزن الذري للعنصر :**

يمكن تعريف متوسط الوزن الـــذري لعنصـــر بأنـــه متوســـط أوزان نظـــائره الطبيعية .ويعتبر مطياف الكتلة (mass spectrometer) أدق وسيلة لتعيين الأوزان الذرية للعناصر ولقد اتفق المكتب الدولي للقياسات عام (1961) على اعتبـــار ذرة الكربون ^{12}C هي " العيار Standard " لقياس الأوزان الذرية للعناصر واختـــيرت ذرة الكربون ووزنها (12 amu) وحدة وزنية ذرية (atomic mass unit)) وتوزن ذرات العناصر بالنسبة لها وعليه فإن كتلة ذرة الـــهيدروجين أو وزن وحـــدة وزن ذرية (1 amu) يساوي $\frac{1}{12}$ من وزن ذرة الكربون ^{12}C .

فمثلاً نجد أن الوزن الذري للكربون في الجـــداول الدوليـــة لـــلأوزان الذريـــة 12.011 بينما وزن ذرة الكربون القياسية ^{12}C = 12 amu ، وهنا يجب أن نفـرق بين الوزنين الأول 12 amu وهو وزن ذرة الكربون $^{12}_{6}C$ بينما الثاني هو الكربون الطبيعي الذي يحتوي على كمية قليلة من $^{13}_{6}C$ وكمية أقل بكثير من $^{14}_{6}C$ بالإضافـة إلى $^{12}_{6}C$ بنسبة 98.892 % وعليه يكون متوسط الوزن الذري للكربـون 12.011 amu وتسمى النسبة المئوية لتـواجد النظـير فـي العنصـر بـالوفرة الطبيعيـة (Natural Abundance) NA وبتقسيمها على 100 نحصل على الوفرة الجزئيـة x (fractional abundance) ، إذاً يكون :

$$x = \frac{NA}{100} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

ومن ثم فإن مجموع الوفرة الجزئية لنظائر أي عنصر تساوي الواحد :

$$\sum x_i = 1.00 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

وعليه يكون متوسط الوزن الذري لأي عنصر $\overline{m}$ مساوياً .

$$\overline{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3 + \cdots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

حيث :

$m_1 \times x_1$ = مساهمة كتلة النظير الأول في متوسط الوزن الذري .

و $m_2 \times x_2$ = مساهمة كتلة النظير الثاني في متوسط الوزن الذري .

وهكذا ....

نذكر على سبيل المثال عنصر البوتاسيوم الذي له نظـــيران رئيســيان ، الأول يمثل 93.10 % من الذرات وكتلــة (38.9637 amu) ، والثـــاني يمثـــل 6.88 % وكتلة (40.974 amu) وقد تم تحديد نظير ثالث نادر جداً (39.974 amu) ووفرتــه الطبيعية تساوي 0.001 % .

وعليه يكون الوزن الذري الوسطي للبوتاسيوم هو :

$$\overline{m} = 38.9637 \times 0.9310 + 40.974 \times 0.0688 + 39.974 \times 0.00001$$

$$= 36.2752 + 2.8190 + 3.997 \times 10^{-4}$$

$$= 39.0946 \quad \text{amu}$$

مسائل محلولة حول بنية الذرة

1 – ماهي أعـــداد البروتونـــات والنيترونات والإلكترونـــات فـــي كـــل مـــن العناصر التالية ؟

$^{108}_{47}Ag^{+}$ ، $^{204}_{81}Tl$ ، $^{133}_{55}Cs$ ، $^{112}_{48}Cd^{2+}$

$^{59}_{28}Ni$ ، $^{36}_{17}Cl^{-}$ ، $^{79}_{34}Se^{2-}$ ، $^{137}_{56}Ba$

$^{56}_{26}Fe^{3+}$ ، $^{119}_{50}Sn^{2+}$ ، $^{14}_{7}N$ ، $^{169}_{69}Tm$

الحل :

$$A = P^{+} + n^{\circ}$$

Cd^{2+} $Z = 48 \longrightarrow P^{+} = 48$

$e^{-} = 46$

$n^{\circ} = A\text{-}P^{+} = 112 - 48 = 64$

Cs $Z = 55 \longrightarrow P^{+} = 55$

$e^{-} = 55$

$n^{\circ} = 133 - 55 = 78$

Tl $Z = 81 \longrightarrow P^{+} = 81$

$e^{-} = 81$

$n^{\circ} = 204 - 81 = 123$

Ag^{+} $Z = 47 \longrightarrow P^{+} = 47$

$e^{-} = 46$

$n^{\circ} = 108 - 47 = 61$

$^{137}_{56}Ba$ $Z = 56 \longrightarrow P^{+} = 56$

$e^{-} = 56$

$n^{\circ} = 137 - 56 = 81$

$^{79}_{34}Se^{2-}$ $Z = 34 \longrightarrow P^{+} = 34$

$e^{-} = 36$

$n° = 79 - 34 = 45$

$^{36}_{17}Cl^{-}$ $Z = 17 \longrightarrow P^{+} = 17$

$e^{-} = 18$

$n° = 36 - 17 = 19$

$^{59}_{28}Ni$ $Z = 28 \longrightarrow P^{+} = 28$

$e^{-} = 28$

$n° = 59 - 28 = 31$

$^{169}_{69}Tm$ $Z = 69 \longrightarrow P^{+} = 69$

$e^{-} = 69$

$n° = 169 - 69 = 100$

$^{14}_{7}N$ $Z = 7 \longrightarrow P^{+} = 7$

$e^{-} = 7$

$n° = 14 - 7 = 7$

$^{119}_{50}Sn^{2+}$ $Z = 50 \longrightarrow P^{+} = 50$

$e^{-} = 48$

$n° = 119 - 50 = 69$

$^{56}_{26}Fe^{3+}$ $Z = 26 \longrightarrow P^{+} = 26$

$e^{-} = 23$

$n° = 56 - 26 = 30$

2 – يحتوي عنصر النيون (Ne) على ثلاثة نظائر كتلتها هي :

(19.99 amu . 20.99 . 21.99) ووفرتهـــا الطبيعية هـــي علـــى التوالـــي

(90.92 % , 0.25% , 8.83%). احسب متوسط الوزن الذري للنيون .

الحـــــــل :

$$\overline{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3$$

$$= 19.99 \times 0.9092 + 20.99 \times 0.0025 + 21.99 \times 0.0883$$

$$= 18.1749 + 0.0525 + 1.9217 = 20.169 \text{ amu}$$

3 تســـاوي كتلة النظـــائر الطبيعية لعنصـــر البورون(B) (10.0129 & 11.0093 amu) وتبلغ النسبة المئوية للوفرة (19.7% & 80.3%) على التوالي . احسب الوزن الذري الوسطي للبورون .

الحـــــل :

$$\overline{m} = 10.0129 \quad (0.197) + 11.0093 \quad (0.803)$$

$$= 1.9725413 + 8.8404679 = 10.813 \quad \text{amu/atom}$$

4 – يوجـــد نظيـــران طبيعيان للنحاس همـــــــا ^{63}Cu & ^{65}Cu وتســـــــاوي كتلتهـــــما (62.9296 amu & 64.9278 amu) على التوالي . ويساوي الـــــوزن الذري للنحاس (63.546 amu) . احسب النسبة المئوية لكل نظير في قطعـــة مـــن النحاس .

الحـــــــــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير ^{63}Cu x فتكون الوفرة الجزئية للنظير الآخـــــر ^{65}Cu مساوية (1 - x) ومنه نجد :

$$62.9296 \quad (x) + 64.9278 \quad (1-x) = \quad 63.546$$

$$62.9296 \times x + 64.9278 - 64.9278 \times x = 63.546$$

$$- 1.9982 \times x = - 1.3818$$

$$x = 0.69152$$

وهي نسبة تواجد النظير ^{63}Cu (69.152 %)

ونسبة تواجد النظير ^{65}Cu تساوي (30.848 %) .

5- يوجد الحديد في صورة أربعة نظائر ، كتلة كل من النظـــائر الثلاثـــة الأولـــى هي amu (55.93 ، 56.93 ، 57.93) والنسبة المئوية لوفرتها هي على التوالي: 91.68% ، 2.17% ، 0.31% . فإذا كان متوســـط الـــوزن الـــذري للحديـــد هو 55.85 amu . فما هي النسبة المئوية لوفرة النظير الرابع؟ وماهي كتلته ؟

الحـــــــل :

النسبة المئوية لوفرة النظير الرابع x هي :

$$x = 100 - (91.68 + 2.17 + 0.31) = 5.84\ \%$$

ومتوسط الوزن الذري للحديد يساوي :

$$\overline{m}_{Fe} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3 + m_4 \times x_4$$

$$55.85 = 55.93 \times (0.9168) + 56.93 \times (0.0217) + 57.93 \times (0.0031) + m_4 \times (0.0584)$$

$$= 51.2766 + 1.2354 + 0.1796 + m_4 \times (0.0584)$$

$$m_4 = \frac{55.85 - (51.2766 + 1.2354 + 0{,}1796}{0.0585}$$

$$= \frac{3.1584}{0.0585} = 53.9897$$

6 - يـــــوجد عنصـــــر المغنيسيوم الطبيعي في صورة ثلاثة نظائر ، أوزانـــــها (23.99 , 24.99 , 25.99 amu) ، فإذا كانت الوفرة الطبيعية لأخف هذه النظـــائر (78.6 %) ومتوسط الوزن الذري للمغنيســـيوم (24.30 amu) ، احســـب النســـبة المئوية للوفرة الطبيعية للنظيرين الآخرين.

الحـــــــل : الكثرة الجزئية للنظيرين الآخرين 0.214 = 0.786 - 1.0

نفرض أن الوفرة الطبيعية للنظير الثاني ذي الوزن (24.99) هي x فيكون :

الوفرة الجزئية للنظير الأول ذي الوزن (23.99) هي 0.786

الوفرة الجزئية للنظير الثاني ذي الوزن (24.99) هي x

∴ الوفرة الجزئية للنظير الثالث ذي الوزن (25.99) هي 0.214- x

ويكون :

$$24.30 = 23.99 \times (0.786) + 24.99(x) + 25.99 \times (0.214 - x)$$

$$24.30 = 18.85614 + 24.99 \times (x) - 25.99 \times (x) + 5.56186$$

$$\therefore x = 0.118 \quad \& \quad (0.214 - x) = 0.214 - 0.118 = 0.096$$

الوفرة الجزئية والنسبة المئوية لوفرة النظير الأول	0.786	و	78.60 %
الوفرة الجزئية والنسبة المئوية لوفرة النظير الثاني	0.096	و	9.6 %
الوفرة الجزئية والنسبة المئوية لوفرة النظير الثالث	0.11.8	و	11.8 %
المجموع	1.00		100

7 – يحتوي عنصر الليثيوم على نظيرين رئيسيين كتلتاهما هي :
(6.01513 amu & 7.01601amu) ، فإذا كان متوسط الوزن الذري لليثيـــوم هو(6.941 amu) . احسب الوفرة الجزئية ، والنسبة المئوية للنظيرين .

الحـــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول = x

فإن الوفرة الجزئية للنظير الثاني = 1.0 - x

$$6.941 = 7.01601 \times (1-x) + 6.01513 \times x$$

$$x = 0.0749$$

إذن النظير $^{6}_{3}Li$ وفرته الجزئية 0.0749 والطبيعية 7.49 %

النظير $^{7}_{3}Li$ وفرته الجزئية 0.9251 والطبيعية 92.51 % .

8 – يتكون الكلور المتوفر في الطبيعة من ^{35}Cl وله كتلة ذرية تعادل34.96885 amu و ^{37}Cl وله كتلة ذرية تعادل 36.9659 amu ومتوسط الوزن الذري للكلور هو 35.453 amu . ماهي النسبة المئوية لكل نظير في الكلور؟

الحـــــــــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول هي x فتكون للثاني (1-x) ومنه نجد :

$$\overline{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2$$

$$35.453 = 34.96885 \quad x + 36.96590\ (1-x)$$

$$= 34.96885\ x + 36.96590 - 36.96590\ x$$

$$1.5129 = 1.99705\ x$$

$$x = 0.7576$$

الوفرة الجزئية للنظير ^{35}Cl هي 0.7576 والطبيعية هي 75.76 % .

الوفرة الجزئية للنظير ^{37}Cl هي 0.2424 والطبيعية هي 24.24 %.

9 – الفضة الطبيعية مزيج من النظير ^{107}Ag ذي الكتلة الذريـــة 106.9041 amu والنظير ^{109}Ag ذي الكتلة الذرية 108.9047 amu ومتوسط الوزن الذري للفضـــة هو (107.868 amu) . ماهي الوفرة الطبيعية لكل من النظيرين ؟ .

الحـــــــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول هي x فتكون للثاني (1-x) ونجد :

$$\overline{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2$$

$$107.868 = 106.9041 \times x + 108.9047\ (1-x)$$

$$\therefore 2.000\times = 1.0367$$

$$x = 0.51819 = 0.5182$$

الوفرة الجزئية للنظير ^{107}Ag تساوي 0.51819 والطبيعية هي 51.82 % .

الوفرة الجزئية للنظير ^{109}Ag تساوي 0.4818 والطبيعية هي 48.18 % .

مسائل غير محلولة حول بنية الذرة

1- هل بإمكانك أن تعلل سبب كون الأوزان الذرية لبعض العناصر (مثلCu، Cl) بعيدة عن كونها أعداداً صحيحة ؟ .

2- لماذا تركت فراغات في جدول مندلييف الدوري ؟

3- أي من العناصر التالية عناصر انتقالية ؟ .

Al . Ag . w . As . Ru . Sr

4- أي العناصر تؤلف العناصر الانتقالية الداخلية ؟ .

5- أي من هذه العناصر هالوجيني Na . Ca Fe . F . As ؟ .

6- أي من هذه العناصر يعتبر من فلزات الأتربة النادرة ؟ .

Se . Ne . Ba . B . Cu

7- اختر الذرة الأكبر حجماً : As Sn . Sd . Ge .

8- اختر الجسيم الأكبر حجماً من كل زوج .

آ) S أو Se ب) C أو N ج) Fe^{+2} أو Fe^{+3}

د) S أو S^{-2} هـ) O^{+} أو O^{-} .

9- اختر الجسيم ذا طاقة التأين الأعلى :

آ) Li أو Be ب) C أو N ج) S أو S^{+}

د) Be أو B هـ) N أو O و) Na^{+} أو Mg

ح) Ne أو Na .

10- الأكسجين والكبريت يقعان في المجموعة السادسة ، إلا أن تكافؤ الكبريت يصل إلى 6 في حين أن تكافؤ الأكسجين لا يتعدى 2.0 علل ذلك .

11- اختر الذرة الأكبر من بين الذرات التالية : S6 . Sn . As . Ge .

12- رتب ما يلي حسب تزايد الحجم . Ne , O^{-2} , F^{-} , Na^{+} , Mg^{+2} , N^{-3} .

13- اختر الذرة ذات طاقة التأين الأكبر من كل زوج .

آ) B أو C ب) O أو S ج) Cl أو As

14- لماذا تكون طاقة تأين الإلكترون الثاني دائماً أكبر من طاقة تأين الإلكترون الأول ؟

15- مـــاهي أعـــداد البروتونـــات والنيترونـــات والإلكترونـــات فـــي كـــل مـــن العناصر(الفلزات) التالية ؟

$^{27}_{13}Al^{+3}$, $^{56}_{26}Fe^{+2}$, $^{64}_{29}Cu$, $^{59}_{28}Ni$, $^{36}_{17}Cl^{-}$, $^{127}_{53}I^{-}$

$^{209}_{83}Bi$, $^{108}_{47}Ag$, $^{55}_{25}Mn^{+2}$, $^{137}_{56}Ba^{+2}$, $^{39}_{19}K^{+}$, $^{23}_{11}Na$

$^{9}_{4}Be$, $^{84}_{36}Kr$, $^{207}_{82}Pb^{+2}$, $^{70}_{31}Ga$, $^{31}_{15}P^{+5}$, $^{32}_{16}S$

16- يوجد الكبريت في صورة أربعة نظائر كتلتها على الترتيب هي :

(31.972 amu , 32.971 , 33.968 , 35.967) ووفرتها الطبيعية هي

(95.0 % , 0.76 % , 4.22 % , 0.01 %) بالترتيب نفسه احسب الوزن الذري الوسطي للكبريت .

ج : 32.06 amu .

17- يحتوي الجاليوم على نظـــيرين ^{69}Ga & ^{71}Ga كتلـــهم 68.9256 amu و 70.9247 بالترتيب نفسه ، فإذا علمت أن متوسط الـــوزن الـــذري للجـــاليوم 69.72amu ، احسب الوفرة الطبيعية لكل منهم .

ج: ^{71}Ga 40 % ; ^{60}Ga 60 % .

18 - ماهو الترتيب الإلكتروني للعناصر التالية ؟

^{8}O , ^{19}K , ^{21}Sc , ^{30}Zn , ^{37}Rb

^{55}Cs , ^{36}Ag , ^{92}U , ^{24}Cr , ^{29}Cu

19- يوجد للنيتروجين نظيران طبيعيان ، كتلة الأول $^{14}_{7}N$ (14.0031 amu) والثاني $^{15}_{7}N$ (15.0001 amu) ، فإذا كان متوسط الوزن الذري للنيتروجين 14.007 فاحسب الوفره الطبيعية (أو النسبة المئوية لانتشار) النيتروجين $^{15}_{7}N$ في الطبيعة .

ج : $^{15}_{7}N = 0.36$ %

20- يوجد الكبريت الطبيعي في صورة أربعة نظائر ، كتلة كل منها
(31.972 , 32.971 , 33.468 , 35.967 amu) ، فإذا كانت الوفرة الطبيعية لأخف هذه النظائر S^{31} (95.01%) ولأثقلها S^{35} (0.01%) .
احسب الوفرة الطبيعية للنظيرين الآخرين S^{32} , S^{35}

ج : $S^{32} = 0.76\ \%$, $S^{33} = 4.22\ \%$.

21- أكمل الفراغات الآتية

العنصر	Z	A	P^+	n	e^-
P	15	31	-----	-----	-----
Ti	-----	48	22	-----	-----
-----	37	85	-----	-----	-----
Hg	-----	-----	-----	122	80
Ce	-----	140	-----	82	-----
F^{+3}	-----	-----	-----	30	-----
-----	35	-----	-----	45	36
K	19	41	-----	-----	-----
Mm	25	55	-----	-----	-----
-----	40	90	-----	-----	-----
Pb	-----	-----	-----	126	82
Xe	-----	132	-----	78	-----
$Se^{=}$	-----	-----	-----	46	-----
Cd^{+2}	48	-----	-----	66	46

الباب الرابع

النظرية الإلكترونية الحديثة

MODERN ELECTRONIC THEORY

مقدمة

كانت الفكرة السائدة التي تقول بأن الفرق بين المادة والطاقة الإشعاعية هـــي أن الطاقة الإشعاعية ليس لها كتلـــــة وأنها تنتقل في توزيع موجي حتى جاء العـــالم بلانك Plank الذي أعلن أن الطاقة الإشعاعية مكماة Quantization of Radiant Energy . واتضح بعد ذلك نتيجة لتجارب عديدة أن الإشـــعاع يمكـــن أن يحمـــل الظاهرتين معاً وهما الظاهرة الجسيمية والظاهرة الموجية،وبعد ذلك في عام 1924 اقترح العالم دي بروجلي De Broglie أن المادة مثل الضوء لها ظاهرتان كجســـيم Photon وكحركة موجية Wave، وأضاف أن الجسيم المتحـــرك لـــه خصـــائص موجية . وجسَّم الصفات الموجية لجسم في حالة حركة في الصيغة التالية:

$$\lambda = h / p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

حيث λ – طول موجة الحركة الموجية .

h – ثابت بلانك . p – كمية الحركة .

وعلى ذلك فإن كمية الحركة momeutum لجسم يتحرك هي:

$$p = m \cdot v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

حيث m = كتلة الجسم، v = سرعته .

من معادلة De Brogli نرى أن طول الموجة يتناسب عكساً مع كمية الحركـــة فمن أجل جسيم كبير مثل كرة السلة تكون p كبيرة جدا وقيمة λ ومن ثم صغـــيرة حوالي (10^{-25} nm) ويعتبر طول الموجة قيمة ضئيلة لا اعتبار لها .

ولكـــن في حـــالة إلكترون يتحرك بسرعة فإن قيمة p صغيرة جـــداً لدرجـــة تكون فيه قيمة λ عالية وكمية لها اعتبارها تتراوح قيمتها ما بين (1-100 nm)

وهذه القيـــمة يمكـــن تمثيلها وتحديدها عملـــياً . وتـــلا ذلك مبدأ هايزنبرج لعـــدم الدقة The Heisnberg Uncertainty Principle حيث توصل العالم هايزنبرج إلـــى معادلة رياضية توضح مبدأه وهو أنه لا يمكن عملياً قياس طاقة ومكان جسم بدقـــة في حالة حركة ولجسيم صغير مثل الإلكترون وإن عدم الدقة مهم جداً وعليه وضع هايزنبرج المعادلة:

$$(\Delta p)\ (\Delta x)\ \geq h$$

أي أن حاصل ضرب عدم الدقة في تغير كمية الحركة Δp وفي تغير المكـــان Δx يجب أن يكون مساوياً أو أكثر قليلاً لثابت بلانك .

أي أنه لو حددنا بدقة Δp فسيكون حتماً تحديد المكان (Δx) أقل دقة .

الوصف الكوانتمي الميكانيكي لإلكترونات الذرة:

The Quautum Mechanical Description Of Electrons in Atoms :

إن الطبيعة الموجية للإلكترون تصف الفراغ أو المكان الذي يكون فيه تواجـــد الإلكترون أكثر احتمالاً، هـــذا المكان أو الـــــدالة الموجيـــة ذاتـــها أوالكثافـــة الإلكترونيـــة الأكـــثر احتـــمالاً The Most Probable Electron Density تسمـــى المدار (الفلك)، وعليه فلتحديد مكان تواجد الإلكترون حول النواة نحتاج إلى أربعة أرقام رئيسية كوانتميـــة Four principle quautum numbers هـــي $\mathrm{ms}, \mathrm{m}\ell, \ell, \mathrm{n}$.

حيث n – تمثل المستوى الرئيسي للطاقة .

ℓ – تمثل المستوى الفرعي للطاقة .

$\mathrm{m}\ell$ – تمثل المدار .

ms – تمثل اتجاه حركة الإلكترون المغزلية في المدار .

1- الرقم الرئيسي الكوانتمي الأول: (n)

يبين هذا الرقـــم المستوى الرئيسي للطـــاقة الـــذي يتواجـــد فيه الإلكترون ويأخذ القيـــم $n = 1, 2, 3, 4, ..$، وكلما كبرت قيمة n كبر حجم المدار الذي يحتله الإلكترون.

2- الرقم الرئيسي الكوانتمي الثاني: (ℓ)

يبين هذا الرقم المستوى الفرعي للطاقة الذي يتواجد فيه الإلكترون ويحدد أيضاً شكل المدار في المستوى الفرعي للطاقة . وتعتمد قيم ℓ على قيم n ودائماً تأخذ القيم من (صفر ← n - 1)، فمثلاً إذا كانت قيمة n = 1 تكون قيمة ℓ هي الصفر (0) وهذا يدل على أن هناك مستوى فرعياً واحداً (1 S) في المستوى الرئيسي للطاقة (n = 1) أما إذا كانت قيمة n = 2، يكون عندها للرقم الرئيسي الثاني ℓ قيمتان هما (1 , 0)، وهذا يدل على أن هناك مستويين فرعيين للطاقة هما 2 S و 2 P وأيضاً المدارات المرافقة لهما S ,Px ,Py , Pz .

أما إذا كانت قيمة n = 3 عندها يكون للرقم الرئيسي الثاني ℓ ثلاث قيم هي: (2 , 1 , 0) وهذا يدل على وجود ثلاثة مستويات فرعية هي (S , P , d) ولكل منهما مداراته المرافقة S(S) ، P(Px ,Py ,Pz) وللمدار d خمسة مدارات مرافقة، أما إذا كانت قيمة n = 4 عندها يكون الرقم الرئيسي أربع قيم هي (S , P , d , f) : ولكل منهم مداراته المرافقة .

3- الرقم الرئيسي الكوانتمي الثالث: $m\ell$

يبين هذا الرقم المدار الذي يحتله الإلكترون في المستوى الفرعي للطاقة وتعتمد قيم $m\ell$ على قيم ℓ وهي تتراوح ما بين $(-\ell \rightarrow +\ell)$ أي أن مجموع قيم $m\ell$ هي (1 + ℓ 2)، ونسوق بعض الأمثلة:

آ) المستوى الفرعي S فيه $\ell = 0$ وعليه تكون قيمة $m\ell = 0$ ويكون المدار من النوع S .

ب) المستوى الفرعي P حيث $\ell = 1$ وتكون قيم $m\ell$ $(-\ell \rightarrow +\ell)$ أي أن قيمه هي (1- , 0 , 1 +) وتمثل بالمدارات Px Py Pz .

جـ) المستوى الفرعي d تكون قيمة $\ell = 2$ وعليه تكون قيم العدد الرئيسي الثالث $m\ell$ هي (2- , 1- , 0 , 1+, 2+) وهي تمثل خمسة مدارات في المستوى الفرعي d .

د) المستوى الفرعي f تكون فيه قيمة $\ell = 3$ عليه نرى أن قيم $m\ell$ تنحصر بين (3- → 3+) ومجموع القيم هو 7 = (1+ ℓ 2) وهي

(3- , 2- , 1- , 0 , 1+ , 2+ , 3+) وتمثل سبعة مدارات في المستوى الفرعيf

4- الرقم الرئيسي الكوانتمي الرابع: ms

ويبين هذا الرقم الحركة المغزلية للإلكـــترون أو الاتجـــاهين الذيـــن يســـلكهما الإلكترون في المجال المغناطيسي (مواز له أو عكس جهة المجال المغناطيســـي)، ولذلك يسمى هذا الرقم بالرقم الكوانتمـــــي المغزلـــي Spin Quantum Number ويمكن أن يكون له قيمتان فقط $(+\frac{1}{2} \& -\frac{1}{2})$.

وحيث إنه في دراستنا للتوزيع الإلكتروني لاحظنا أن هذا التوزيع اقتصر علـــى المستويات الرئيسية والفرعية للطاقة ولم يظهر فيه أماكن تواجد الإلكـــترون فـــي المدارات وإذا أخذنا في اعتبارنا القواعد التي وضعها بولي Pouli وهونـــد Hund يمكن أن نضع تصوراً كاملاً للتوزيع الإلكتروني يظـــهر فيـــه مكـــان تواجـد الإلكترون في المســتوى الرئيسي (n) والفــرعي (ℓ) والمـــدار($m\ell$) وحركـــة الإلكترون المغــزلية (ms)، أي مـــا يسمـــــى بالمخـــــطط المداري (The Orbital Diagram) .

ترتيب الإلكترونات حول النواة:

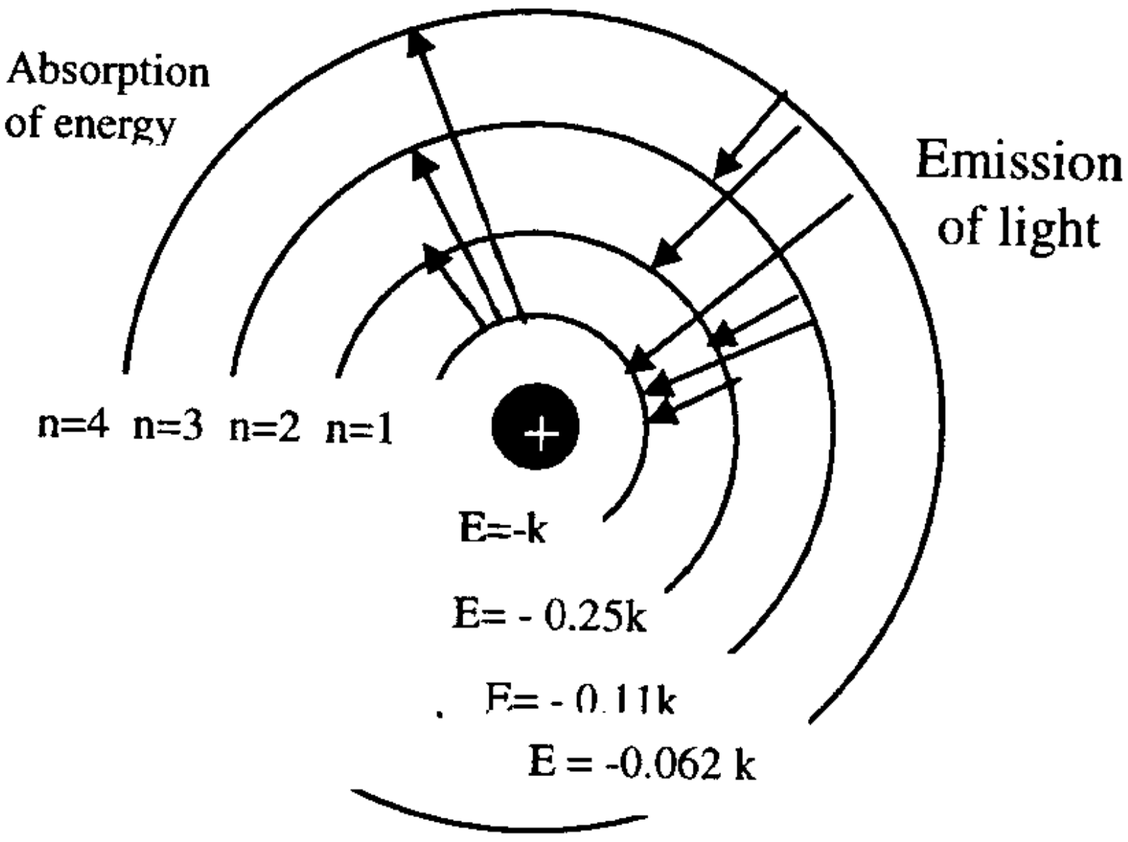
Arrangement of electrons around the nucleus :

نتيجة الجهود التي قـــام بها العديـــد من العلماء في دراســـــة طيـــف الـــذرات Atomic Spectra وللجسيمـــــــات المشحونـــــــة والتجـــاذب بينـــها وتحديـــد طاقة التأين (ev) للذرات وجهود أخرى كبيرة، أمكن التوصل إلى التصور الآتـــي لترتيب الإلكترونات حول النواة .

تتوزع الإلكترونات حول النواة في مستويات رئيسية Main Energy level (n) حيث n = 1 , n = 2 , n = 3 ... ويرمز لها أيضاً K , L , M , N... ولكل مستوى رئيسي للطاقة (n) كمية من الطاقة ثابتة تزداد كلما بَعُدَ المستوى الرئيسي للطاقة (n) عن النواة، يوضح الشكل (1-4) هذا التصور .

تتفرع هذه المستويات الرئيسية للطاقة (n) إلى مستويات فرعية (Sub levels) بنفس عدد (n) وتنقسم المستويات الفرعية إلى مدارات (S P d f...) حيث توجد الإلكترونات ويوضح الشكل (ب –2–4) هذا التصور .

وكل مستوى فرعيS يحتوي على مدار واحد S، وكل مستوى فرعي P يحتوي على ثلاثة مدارات (Pz , Py , Px)، وكل مستوى فرعي d يحتوي على خمسة مدارات، وكل مستوى فرعي f يحتوي على سبعة مدارات .



Absorption of
Energy and emission of light by the Hydrogen atom .when the atom absorbs energy, the electron is Raised to a higher energy level. When the electron falls to a lower Energy level, light of a particular Energy and frequency is emitted.

شكل (1-4)

يحدد العدد الاعظمي لعدد الإلكترونات في كل مستوى رئيسي بالعلاقة: $(2n^2)$

عدد المستويات الرئيسية للطاقة n.. , n = 3 , n = 2 , n = 1 .

عدد المستويات الفرعية لكل مستوى رئيسي للطاقة يتبع رقم المستوى الرئيسي للطاقة $n_1=1 , n_2 =2 , n_3 =3 , n_4 = 4$.

عدد المدارات لكل مستوى رئيسي للطاقة $= n^2$.

عدد الإلكترونات في كل مدار $= 2e^-$.

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 1) يحتوي على مستوى فرعي واحد (1S) وهذا المستوى الفرعي يحتوي على مدار واحد وعدد إلكتروناته $2e^-$ ويمثل كالآتي($1S^2$). حيث يقال إن هناك عدد 2 إلكترون في المستوى الفرعي S في المستوى الرئيسي للطاقة (n = 1) .

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 2) يحتوي على 2 مستوى فرعي (هما S,P) ويحتوي على أربعة مدارات (n^2) وكل مدار يحتوي على $2e^-$ ويمثل كالآتي ($2S^2\ 2P^6$) .

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 3) يحتوي على ثلاثة مستويات فرعية للطاقة هي S, P , d، ويحتوي S على مدار واحد S، بينما P يحتوي على ثلاثة مدارات تسمى (Pz ,Py ,Px)، في حين نرى أن d يحتوي على خمسة مدارات، كل مدار يحتوي على $2e^-$، وتمثل إلكترونات هذا المستوى الرئيسي كالآتي ($3S^2\ 3P^6 3d^{10}$)

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 4) يحتوي على أربعة مستويات فرعية هي: S P d f، حيث توزع الإلكترونات كما بينا سابقاً في حين نرى أن f يحتوي على سبعة مدارات، وكل مدار يحتوي على $2e^-$ وتمثل الإلكترونات في هذا المستوى الرئيسي كالآتي: $4S^2 4P^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}$

أما مستويات الطاقة n = 5 , n = 6 , n = 7 فيمكن أن تستوعب عدداً من الإلكترونات يساوي n^2 أي: 5^2 ، 6^2 ، 7^2 إلكتروناً، إلا أن هذه الذرة تصبح غير مستقرة إذا زاد عدد الإلكترونات في مستوياتها الرئيسة للطاقة عن $32\ e^-$.

- التوزيع الإلكتروني Electronic configuration

هو عبارة عن وصف مختصر لتوزيع الإلكترونات حول النواة لأي ذرة، نرى فيه عدد الإلكترونات في كل مستوى رئيسي وفرعي للطاقة ويجب مراعاة أن الإلكترونات تملأ مستويات رئيسية وفرعية للطاقة بحيث **تقلل** ما أمكن **من طاقة الذرة**، وعليه تملأ المستويات الرئيسية الأقل طاقة أولاً n = 1 ثم n = 2 ، وبعدها n = 3 ثم تملأ المستويات الفرعية الأقل طاقة أولاً ويوضح الجدول (1–4) كيفية ملء الإلكترونات في المستويات الرئيسية الأربعة .

جدول (1–4):طريقة ملء الإلكترونات في المستويات الرئيسية الأربعة .

المستوى الرئيسي n	المستوى الفرعي ℓ	المدار $m\ell$	الرقم الرئيسي الكوانتمي ms	عدد المدارات
1	0 (1S)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	1
2	0 (2S) 1 (2P)	0 +1 , 0 , -1	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	1 3
3	0 (3S) 1 (3P) 2 (3d)	0 +1 , 0 , -1 +2 , +1 , 0 , -1 , -2	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	1 3 5
4	0 (3S) 1 (3P) 2 (3d) 3 (4f)	0 +1 , 0 , -1 +2 , +1 , 0 , -1 , -2 +3 , +2 , +1 , 0 , -1 , -2 , -3	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	1 3 5 7

ترتيب ملأ المستويات الفرعية للطاقة لأي ذرة:

اتضح من الدراسة التجريبية أن المستوى الفرعي 4S أقل طاقة من المستوى الفرعي 3d وذلك كنتيجة لتفرع مستويات الطاقة للذرات التي تحوي عدداً كبيراً نسبياً من الإلكترونات، بحيث يحدث تقاطع، ونتيجة لذلك فإن ترتيب طاقة المستويات الفرعية تحدد بالتجربة، ووجد أن هذا الترتيب كالآتي:

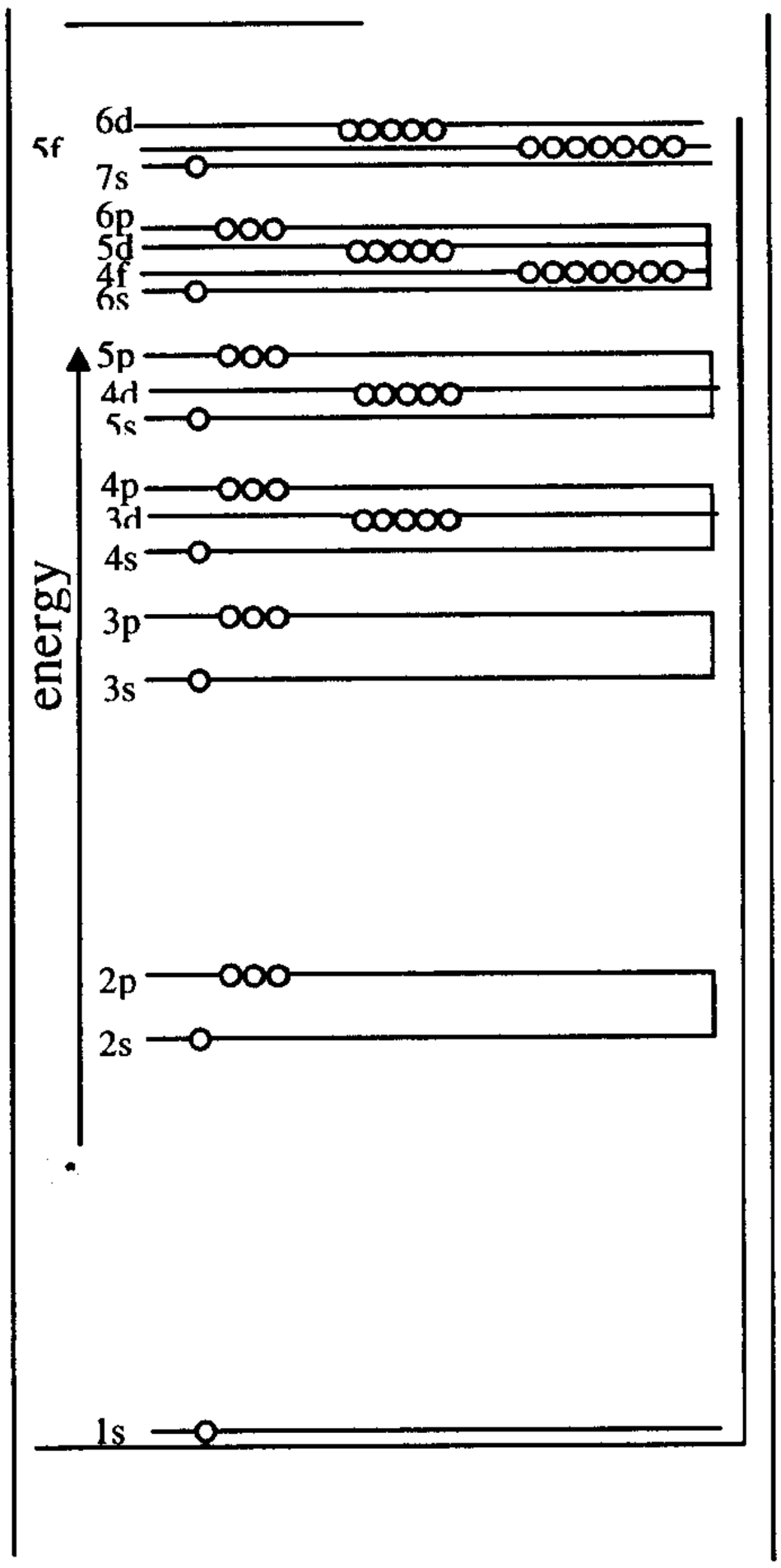
1S , 2S , 2P , 3S , 3P , 4S , 3d , 4P , 5S , 4d ,
5P , 6S , 4f , 5d , 6P , 7S , 5f , 6d , 7P

ويسمى هذا الترتيب (ملء المستويات الفرعية وفقاً لزيادة طاقتها) بمبدأ (Aufbau Principle) وهي تعني (Building up) وعليه يمكن توزيع إلكترونات للذرات والأيونات وفقاً لما ورد، ويوضح الشكل (2–4 – آ) طريقة ملء المدارات بدءاً من الأسفل وفق الأسهم أما الشكل (2 –4 – ب) فيوضح مستويات الطاقة للمدارات الفرعية .

يوضح الجدول (2-4) المستويات الرئيسية والفرعية وعدد المدارات في كل منها ونوع المدار وعدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي والعدد الكلي للإلكترونات في المستويات الرئيسية

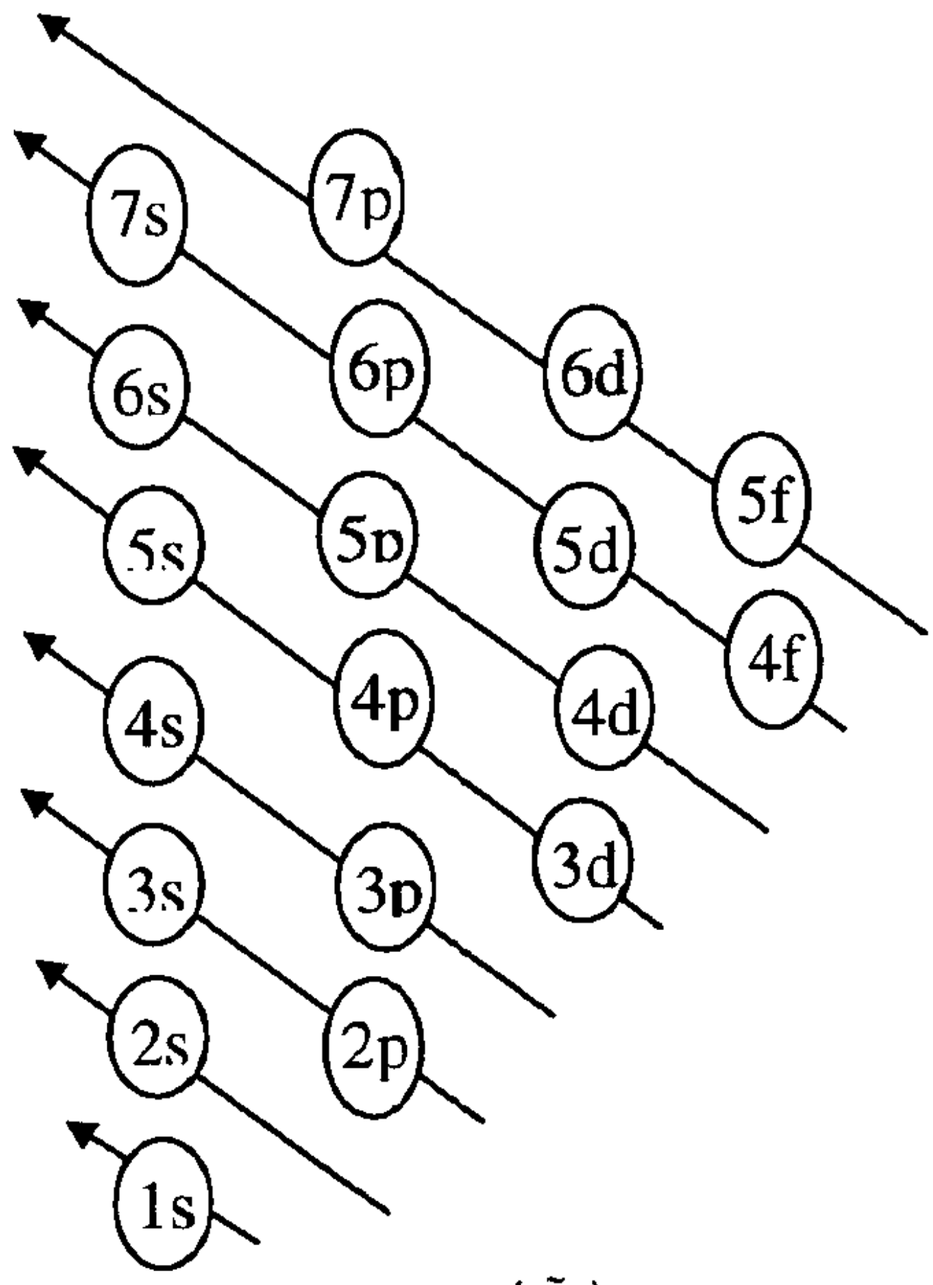
جدول (2-4)

المستوى الرئيسي للطاقة (n)	1	2	3	4
عدد المستويات الفرعية (n)	1	2	3	4
عدد المدارات (n^2)	1	4	9	16
نوع المدار	S	S P	S P d	S P d f
عدد المدارات لكل مستوى فرعي	1	1 3	1 3 5	1 3 5 7
أقصى عدد للإلكترونات لكل مستوى فرعي	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
أقصى عدد للإلكترونات لكل مستوي رئيسي ($2n^2$)	2	8	18	32



(ب)

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$



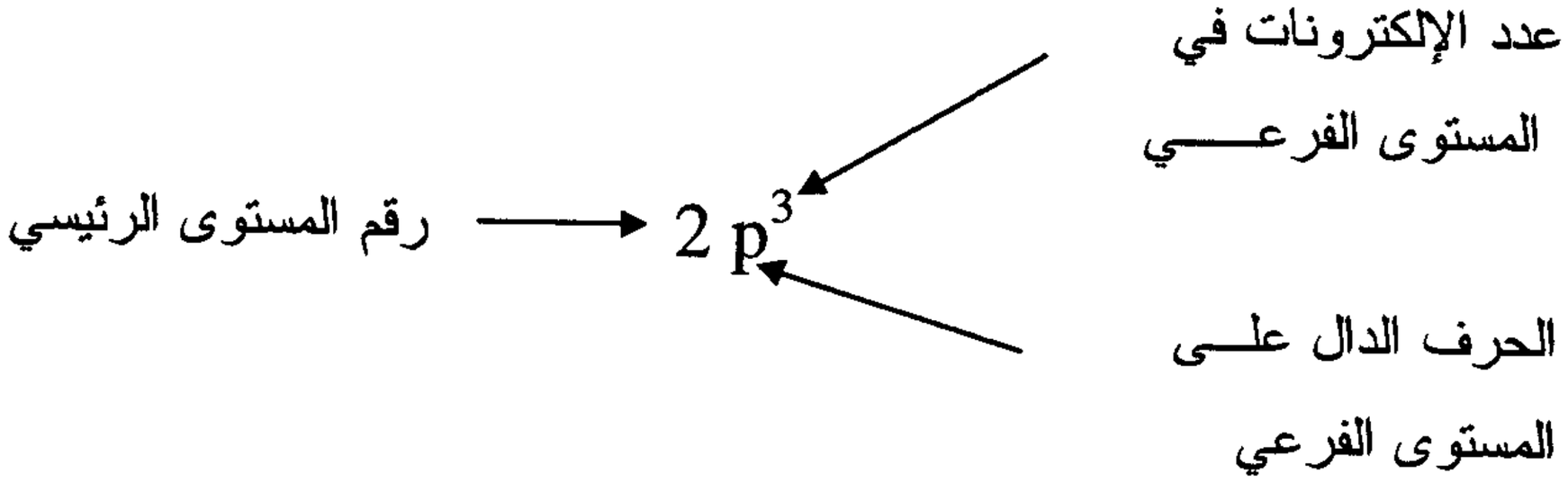
(آ)

شكل (2-4)

آ) ترتيب ملء المدارات الرئيسية والفرعية بالإلكترونات وفق تزايد مستوى الطاقة

ب) مستويات الطاقة الرئيسية والفرعية وترمز كل دائرة إلى مدار (فلك) ويتسع لإلكترون واحد أو أثنين معا .

ونبين فيما يلي ما تمثله الأرقام والأحرف عند رسم المخطط الإلكتروني للعنصر (الفلز) .



كما يوضح الجدول (3-4) الترتيب الإلكتروني لبعض الذرات .

جدول رقم (3-4)

H	$1s^1$		
He	$1s^2$		
Li	$1S^2\ 2S^1$	Na	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$
Be	$1S^2\ 2S^2$	Mg	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2$
B	$1S^2\ 2S^2\ 2P^1$	Al	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^1$
C	$1S^2\ 2S^2\ 2P^2$	Si	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^2$
N	$1S^2\ 2S^2\ 2P^3$	P	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^3$
O	$1S^2\ 2S^2\ 2P^4$	S	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4$
F	$1S^2\ 2S^2\ 2P^5$	Cl	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^5$
Ne	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6$	Ar	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6$

ونظرا لأن الارغون Ar والكريبتون Kr والزينون Xe هي غازات خاملة ومداراتها الأخيرة ممتلئة نعبر اختصارا عن الترتيب الإلكتروني للبوتاسيوم والكالسيوم مثلا كما يلي (بإدخال رمز Ar فيها):

K $\underline{1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6}\ 4S^1$ أو $(Ar)\ 4S^1$

Ca $\underline{1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6}\ 4S^2$ أو $(Ar)\ 4S^2$

السالبية الكهربائية Electronegativity

للمركبات: H_2, O_2, Cl_2, N_2 بنية لويس لها

$$H — H \qquad \overline{Cl} - \overline{Cl}$$

$$\overline{O} = \overline{O} \qquad \overline{N} \equiv \overline{N}$$

وترتبط ذرات الجزئي برباط تساهمي وحيث إن الذرتين المكونتين للجزيئي متشابهتان فإن الرباط بين الذرتين المتشابهتين تكون الكثافة الإلكترونية بين الذرتين متشابهة أو متساوية أي إلكتروني الرباط لن ينحازا لآي من الذرتين ونقول في هذه الحالة أن الرباط غير قطبي Non polar بعكس جزئيات مثل

$$H - Cl \rightarrow H \overset{\partial+ \quad \partial-}{} Cl \rightarrow H^+ \quad Cl^-$$

ولكن عندما تكون الذرتان المرتبطتان برباط تساهمي غير متشابهتين فعندها تكون أحد الذرات لها شراهة أو قابلية للإلكترونات أكثر من الأخرى هذه الشراهة أو هذه القابلية لجذب الإلكترونات تسمى السالبية الكهربائية أو **Electronegativity** وكلما كان الفرق في السالبية كبيرا بين الذرتين غير المتشابهتين تكون الكثافة الإلكترونية أكبر ناحية الذرة الأكثر سالبية أو الأكثر شراهة للإلكترونات ولذلك تكتسب هذه الذرة زيادة في السالبية (partial negative charge) والذرة المرتبطة معها نقصا في السالبية (partial positive charge)

$$H - Cl \longrightarrow H \overset{\partial+ \quad \partial-}{} Cl \longrightarrow H^+ \quad Cl^-$$

$$H \overset{\partial- \quad \partial-}{} O \overset{\partial- \quad \partial+}{} H \longrightarrow H^+ \quad (I\overline{O}-H)^-$$

والسالبية الكهربائية تكون مرتبطة بالقابلية الإلكترونية high electron affinity وأيضا بطاقة تأين عالية High Ionization Energy ولذلك يمكن تعريف السالبية الكهربائية Electronegativty بأنها مقياس لقوة الجذب الإلكتروني لذرة، فللفلزات لها سالبية كهربائية ضعيفة بينما اللافلزات لها سالبية كهربائية عالية أو بتعريف أخر هي مقدرة الذرة على التنافس على الإلكترونات مع ذرة أخرى مرتبطة بها .

ولقـد تمكن بولنج (pauling) من وضـــع درجـات علـى تدريـج اختيـاري Assigned numbers on an arbitrary scale من 0 ←4 وهي مقياس لســالبية الذرات وهذه القيم اشتقت من قيم معملية للطاقة اللازمة لتكسير الرابطة بين الذرات

جدول (4-4) سالبية بعض العناصر

H 2.2						
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81		As 2.18		Br 2.96
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.78		Sb 2.05		I 2.66
Cs 0.79	Ba 0.89					

ويمكن تقدير أن معظم الفلزات (metals) لها سالبية كهربائية بعدد 1.7 أو أقـل وأشباه الفلزات (metalloids) بعدد 2.0 بينما اللافلزات (nonmetals) أكثر مـــن 2.0 و كما هو متوقع فهناك علاقة بين موقع العنصر في الجدول الدوري وســللبيته الكهربائية فعبر الدورة (period) (الأفقي) فـــإن قطـــر الـــذرات تقـــل حيـــث إن الإلكترونات تكون أكثر ارتباطاً نظراً لتزايد شحنة النواة وعليـــه تكـــون الســـالبية الكهربائية أو القابلية الإلكترونية (Electro affinity) وطاقة التأين تزداد .
بينما عبر المجموعة (group) (العمودي) فـــإن طاقـــة التـــأين (I-E) والقابليـــة الإلكترونية (E.A) والسالبية الكهربائية تقل حيث إلكترونات التكافؤ تكـــون بعيـــدة نسبياً عن النواة .

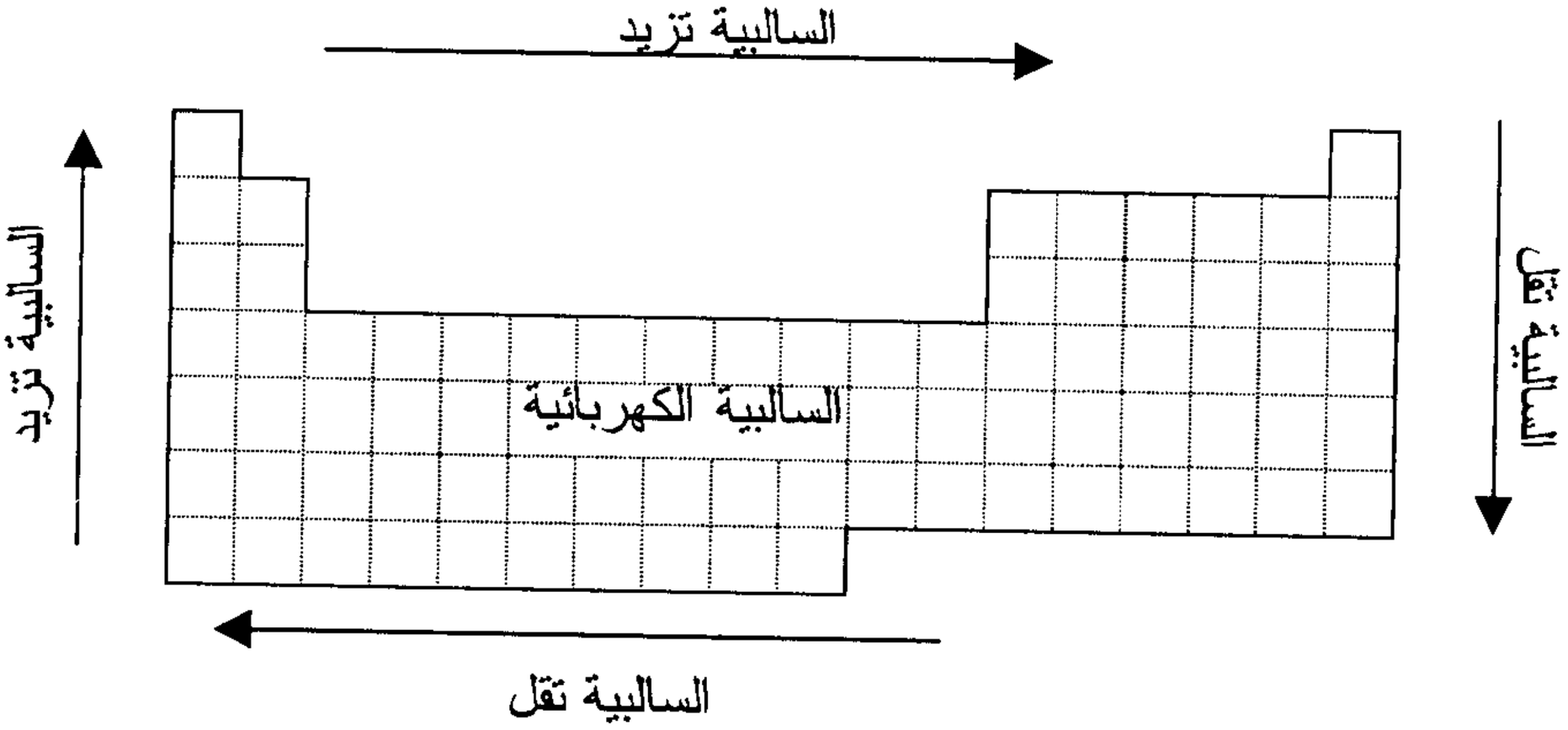


TABLE (5-4) THE ELECTRON CONFIGURATIONS OF THE ATOMS OF THE ELEMENTS

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر

العنصر ELEMENT	العدد الذري ATOMIC NUMBER	POPULATIONS OF SUBSHELLS 1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
H	1	1										
He	2	2										
Li	3	2	1									
Be	4	2	2									
B	5	2	2	1								
C	6	2	2	2								
N	7	2	2	3								
O	8	2	2	4								
F	9	2	2	5								
Ne	10	2	2	6								
Na	11	Neon Core			1							
Mg	12				2							
Al	13				2	1						
Si	14				2	2						
P	15				2	3						
S	16				2	4						
Cl	17				2	5						
Ar	18	2	2	6	2	6						
K	19	Argon Core						1				
Ca	20							2				
Sc	21						1	2				
Ti	22						2	2				
V	23						3	2				
Cr	24						5	1				
Mn	25						5	2				
Fe	26						6	2				
Co	27						7	2				
Ni	28						8	2				
Cu	29						10	2				
Zn	30						10	2				
Ga	31						10	2	1			
Ge	32						10	2	2			
As	33						10	2	3			
Se	34						10	2	4			
Br	35						10	2	5			
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			
Rb	37	Krypton Core										1
Sr	38											2
Y	39									1		2
Zr	40									2		2
Nb	41									4		1
Mo	42									5		1
Te	43									6		1
Ru	44									7		1
Rh	45									8		1
Pd	46									10		
Ag	47									10		1
Cd	48									10		2

TABAL (5-4) THE ELECTRON CONFIGURATIONS OF THE ATOMS OF THE ELEMENTS (Continued)

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر

العنصر ELEMENT	العدد الذري ATOMIC NUMBER		POPULATIONS OF SUBSHELLS 4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
In	49		10		2	1						
Sn	50		10		2	2						
Sb	51		10		2	3						
Te	52		10		2	4						
I	53		10		2	5						
Xe	54		10		2	6						
Cs	55		10		2	6					1	
Ba	56		10		2	6					2	
La	57		10		2	6	1				2	
Ce	58		10	2	2	6					2	
Pr	59		10	3	2	6					2	
Nd	60		10	4	2	6					2	
Pm	61		10	5	2	6					2	
Sm	62		10	6	2	6					2	
Eu	63		10	7	2	6					2	
Gd	64		10	7	2	6	1				2	
Tb	65		10	9	2	6					2	
Dy	66		10	10	2	6					2	
Ho	67		10	11	2	6					2	
Er	68		10	12	2	6					2	
Tm	69		10	13	2	6					2	
Yb	70		10	14	2	6					2	
Lu	71		10	14	2	6	1				2	
Hf	72		10	14	2	6	2				2	
Ta	73		10	14	2	6	3				2	
W	74		10	14	2	6	4				2	
Re	75	Krypton	10	14	2	6	5				2	
Os	76	Core	10	14	2	6	6				2	
Ir	77		10	14	2	6	9					
Pt	78		10	14	2	6	9		1			
Au	79		10	14	2	6	10		1			
Hg	80		10	14	2	6	10		2			
Tl	81		10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82		10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83		10	14	2	6	10		2	3		
Po	84		10	14	2	6	10		2	4		
At	85		10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86		10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87		10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88		10	14	2	6	10		2	6		2
Ae	89		10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90		10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91		10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92		10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93		10	14	2	6	10	5	2	6		2
Pu	94		10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95		10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96		10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97		10	14	2	6	10	9	2	6		2
Cf	98		10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99		10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100		10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101		10	14	2	6	10	13	2	6		2

جدول (6–4) الأوزان الذرية

TABLE OF ATOMIC MASSES (Based on Carbon-12)				جدول الأوزان الذرية			
	Symbol	Atomic No.	Atomic Mass		Symbol	Atomic No.	Atomic Mass
Actinium	Ac	89	[227]	Lanthanum	La	57	138.9055
Aluminum	Al	13	26.98154	Lawrencium	Lr	103	[256]
Americium	Am	95	[243]	Lead	Pb	82	207.2
Antimony	Sb	51	121.75	Lithium	Li	3	6.941
Argon	Ar	18	39.948	Lutetium	Lu	71	174.97
Arsenic	As	33	74.9216	Magnesium	Mg	12	24.305
Astatine	At	85	[210]	Manganese	Mn	25	54.9380
Barium	Ba	56	137.34	Mendelevium	Md	101	[258]
Berkelium	Bk	97	[247]	Mercury	Hg	80	200.59
Beryllium	Be	4	9.01218	Molybdenum	Mo	42	95.94
Bismuth	Bi	83	208.9804	Neodymium	Nd	60	144.24
Boron	B	5	10.81	Neon	Ne	10	20.179
Bromine	Br	35	79.904	Neplunium	Np	93	237.0482
Cadmium	Cd	48	112.40	Nickel	Ni	28	58.70
Calcium	Ca	20	40.08	Niobium	Nb	41	92.9064
Californium	Cf	98	[251]	Nitrogen	N	7	14.0067
Carbon	C	6	12.011	Nobelium	No	102	[255]
Cerium	Ce	58	140.12	Osmium	Os	76	190.2
Cesium	Cs	55	132.9054	Oxygen	O	8	15.9994
Chlorine	Cl	17	35.453	Palladim	Pd	46	106.4
Chromium	Cr	24	51.996	Phosphorus	P	15	30.97376
Cobalt	Co	27	58.9332	Platinum	Pt	78	195.09
Copper	Cu	29	63.546	Plutonium	Pu	94	[244]
Curium	Cm	96	[247]	Polonium	Po	84	[210]
Dysprosium	Dy	66	162.50	Potassium	K	19	39.098
Einsteinium	Es	99	[254]	Praseodymium	Pr	59	140.9077
Erbium	Er	68	167.26	Promethium	Pm	61	[147]
Europium	Eu	63	151.96	Protactinium	Pa	91	231.0359
Fermium	Fm	100	[257]	Radium	Ra	88	226.0254
Fluorine	F	9	18.99840	Radon	Rn	86	[222]
Francium	Fr	87	[223]	Rhenium	Re	75	186.207
Gadolinium	Gd	64	157.25	Rhodium	Rh	45	102.9055
Gallium	Ga	31	69.72	Rubidium	Rb	37	85.4678
Germanium	Ge	32	72.59	Ruthenium	Ru	44	101.07
Gold	Au	79	196.9665	Samarium	Sm	62	150.4
Hafnum	Hf	72	178.49	Scandium	Sc	21	44.9559
Helium	He	2	4.00260	Selenium	Se	34	78.96
Holimum	Ho	67	164.9304	Silicon	Si	14	28.086
Hydrogen	H	1	1.0079	Silver	Ag	47	107.868
Indium	In	49	114.82	Sodium	Na	11	22.98977
Iodine	I	53	126.9045	Strontium	Sr	38	87.62
Iridium	Ir	77	192.22	Sulfur	S	16	32.06
Iron	Fe	26	55.847	Tantalum	Ta	73	180.9479
Krypton	Kr	36	83.80	Technetium	Tc	43	98.9062

تابع جدول (6-4)

TABLE OF ATOMIC MASSES (Based on Carbon-12) جدول الأوزان الذرية							
	Symbol	Atomic No.	Atomic Mass		Symbol	Atomic No.	Atomic Mass
Tellurium	Te	52	127.6015	Uranium	U	92	238.029
Terbium	Tb	65	158.9251	Vanadium	V	23	50.4914
Thallium	Tl	81	204.37	Xenon	Xe	54	131.30
Thorium	Th	90	232.0381	Ytterbium	Yb	70	173.04
Thulium	Tm	69	168.9342	Yttrium	Y	39	88.9059
Tin	Su	50	118.58	Zinc	Zn	30	65.38
Titanium	Ti	22	47.90	Zircon	Zr	40	91.22
Tungsten	W	74	183.85				

مسائل محلولة على النظرية الإلكترونية الحديثة

1- ماهو الترتيب الإلكتروني للانتيمون (Sb) ؟

الحـــــــل: العدد الذري لعنصر الانتيمون 51، وحتـــى نصـــل إلـــى الـــترتيب الإلكتروني لهذا العنصر علينا أن نمر عبر المســـتويات الرئيســـية 1,2,3 بكاملـــها وجزء من المستويين 4 , 5 وعند قيامنا بهذا نحصل على ما يلي:

المستوى الرئيسي الأول: ملء الغلاف الفرعي 1S فينتج $1S^2$.

المستوى الرئيسي الثاني: ملء الأغلفة الفرعية 2P,2S فينتج $2P^6$,$2S^2$.

المستوى الرئيسي الثالث: ملء الأغلفة الفرعية 3P,3S فينتج $3P^6$,$3S^2$.

المستوى الرئيسي الرابع: ملء الأغلفة الفرعية 4P,3d,4S فينتج $4P^6$,$3d^{10}$,$4S^2$

المستوى الرئيسي الخامس: ملء الأغلفة الفرعية 4d,5S وملء جزئي للمدار 5P

أي على الشكل التالي $5P^3$,$4d^{10}$,$5S^2$

وعندئذ يصبح ترتيب ملء الإلكترونات وفق ما يلي:

$1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^6$, $4S^2$, $3d^{10}$,$4P^6$,$5S^2$,$4d^{10}$,$5P^3$.

2- ما هو الترتيب الإلكتروني للرصاص Pb ؟

الحـــــــل: بما أن العدد الذري للرصاص 82، هذا يعني أنه عنـــد بنـــاء ذرة الرصاص نمر عبر المستويات الرئيسية 1,2,3,4 بكاملها وجـــزء مـــن المســـتوى الخامس والسادس وأنه عند تقدمنا من اليسار إلى اليمين عبر المستويات الرئيســـية الواحد تلو الآخر فإننا نملأ بالترتيب الأغلفة الفرعية (انظر الشكل2 –4 – ب):

1S , 2S , 2P , 3S , 3P , 4S , 3d ,
4P , 5S , 4d , 5P , 6S , 4f , 5d

وأخيرا ننهي ذلك بوضع إلكترونين في الغلاف الفرعي 6P، فإذا أخذنا بعيـــن الاعتبار الحد الأقصى لعدد الإلكترونات في كل غلاف فرعي فإننا نحصل عندئـــذ على الترتيب الإلكتروني التالي للرصاص:

$1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^6$, $4S^2$, $3d^{10}$,$4P^6$,$5S^2$,$4d^{10}$,$5P^6$, $6S^2$, $4f^{14}$, $5d^{10}$, $6P^2$.

3- ما هو الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي لذرة السيليكون ؟

الحـــــــل: العدد الذري للسيليكون 14

$1S^2 , 2S^2 , 2P^6 \Rightarrow 3S^2 , 3P^2.$

4- استعمل الجدول الدوري كدليل في كتابة الترتيب الإلكتروني الكامل لكل من العناصر التالية: Mo , Sn , Ni

الحـــــــل: بالرجوع إلى الجدول الدوري نجد أن العـــدد الـــذري لكـــل مـــن العناصر السابقة هي كما يلي: Mo $Z = 67$; Sn $Z = 50$; Ni $Z = 28$

- الترتيب الإلكتروني لعنصر Mo:

$1S^2 , 2S^2 , 2P^6 \cdot 3S^2 , 3P^6 , 4S^2, 3d^{10} ,4P^6 ,5S^2 ,4d^{10} ,5P^6 . 6S^2, 4f^{11}.$

- الترتيب الإلكتروني لعنصر Sn:

$1S^2 , 2S^2 , 2P^6 \cdot 3S^2 , 3P^6 , 4S^2, 3d^{10} ,4P^6 ,5S^2 ,4d^{10} ,5P^2 .$

- الترتيب الإلكتروني لعنصر Ni:

$1S^2 , 2S^{2,} 2P^6 3S^2 , 3P^6 , 4S^2, 3d^8.$

5- استعمل الجدول الدوري للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للأغلفة الخارجية لكل من الذرات: Ga , Se , Cl , Sr

الحـــــــل: بالرجوع إلى الجدول الدوري نجد أن العدد الذري للذرات السابقة هي كما يلي:

العنصر	Sr	Cl	Se	Ga
Z	38	17	34	31

العنصر	الترتيب الإلكتروني
Ga	$4S^2 ,3d^{10} ,4P^1$
Se	$4S^2 ,3d^{10} ,4P^4$
Cl	$3S^2 ,3P^5$
Sr	$5S^2$

6- اكتب عدد الجسيمات الأساسية لعنصـــــر الصوديـــوم Na، وكذلـــك التوزيـــع الإلكتروني والمخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية وأعداد الكـــم الرئيســـية الأربعة:

الحـــــــل: $Na \quad ,e^- \ , P^+, \ n^\circ$

$11 \quad 11 \quad 12$

التوزيع الإلكتروني : . $1S^2 \ , 2S^{2,} 2P^6 \ , 3S^1$

المخطط المداري :

Na ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕

1s 2s 2p 3s

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة :

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0(3s)	0	$+\frac{1}{2}$

7- اكتب عدد الجسيمات الأساسية لعنصر الفلور F، وبين التوزيـــع الإلكـــتروني والمخطط المداري وعدد الإلكترونات الفردية،و أعـــداد الكـــم الأربعـــة الرئيســـية

الحـــــــل: $F \quad ,e^- \ , P^+, \ n^\circ$

$9 \quad 9 \quad 10$

التوزيع الإلكتروني : $1S^2 \ , 2S^2 \ ,2P^5$

المخطط المـــــــداري :

⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕

1s 2s 2p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة:

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$

8- اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الكلور، وبين عدد الجسيمات الأساسيـــــة وارسم المخطط المداري، وعـــــدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة و أعداد الكم الأربعة الرئيسية ؟

الحـــــــــل: $Cl \quad ,e^- \ , P^+, \ n^\circ$

17 17 18

التوزيع الإلكتروني في الحالة المستقرة $1S^2 \ , 2S^2 \ ,2P^6 \ , 3S^2 \ \ ,3P^5$

المخطط المداري:



1s 2s 2p 3s 3p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة في (الحالة المستقرة):

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0(3s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(3P)	+1 , 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

أما عندما تثار ذرة الكلور العادية، تنتقل ثلاثة إلكترونـــات إلـــى مســـتويات فرعية أعلى طاقة تكون فارغة مثل 3d في هذه الحالة ويصبح التوزيع الإلكـتروني كما يلي:

التوزيع الإلكتروني في الحالة المثارة:

$, 1S^2 \ , 2S^2 \ ,2P^6 \ , 3S^1 \ \ ,3P^3, 3d^3$

وبذلك يكون عدد الإلكترونات الفردية لذرة الكلور المثارة هي $7e^-$ ويكون تكـلفؤ الكلور في هذه الحالة سباعياً .

مثل سابع أكسيد الكلور : $Cl_2 O_7$

حامض البيركلورريك : $HCl O_4$

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المثارة) :

n	ℓ	mℓ	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$+\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$
	2	+2, + 1 , 0 , -1 , -2	$+\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

9 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الكبريت مبيناً عدد الجسيمات الأساسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة وفي الحالة المثارة وأعداد الكم الأربعة الرئيسية ؟

الحـــــــل S Z = 16

الجسيمات الأساسية : e^- , P^+, n°

16 16 16

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):

$1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^2$,$3P^4$

المخطط المداري :

S



1s 2s 2p 3s 3p

عدد الإلكترونات الفردية في الحالة العادية : اثنان

ويمكن للكبريت أن يأخذ تكافؤ

ثنائـــــــي : H_2S $1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^2$,$3P^4$

رباعـــــي : SO_2 $1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^2$,$3P^3$,$3d^1$

سداسي : SO_3 $1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^1$,$3P^3$, $3d^2$

وذلك عند إثارة ذرة الكبريت وانتقال الإلكترونات إلى مستويات أعلـــى مـــن الطاقة مثل المستوى الفرعي 3d .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة في (الحالة المستقرة):

n	ℓ	mℓ	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

10- اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الفوسفور (Z = 15) P، مبيناً عدد الجسيمات الأساسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة واكتب أعداد الكم الرئيسية الأربعة ؟

الحل: P Z =15

الجسيمات الأساسية : e^- , P^+, n°

15 15 16

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):

$1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^2$,$3P^3$

المخطط المداري:



عدد الإلكترونات الفردية: ثلاث

ويكون تكافؤ الفسفور ثلاثياً وذلك في مركباته ثالث أكسيد الفسفور .

التوزيع الإلكتروني في الحالة المثارة:

$1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^1$,$3P^3$,$3d^1$

في الحالة المثارة ينتقل إلكترون من $3S^2$ إلى المدار الفرعي الفارغ $3d^1$ وبذلك يكون عدد إلكتروناته الفردية خمسة إلكترونات ويكون تكافؤ الفسفور في هذه الحالة خماسياً وذلك في مركباته P_2O_5 خامس أكسيد الفسفور .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المستقرة):

n	ℓ	mℓ	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$+\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

11 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الجاليوم (Z = 31) Ga، مبيناً عدد الجسيمات الرئيسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة واكتب أرقام الكم الرئيسية الأربعة .

mosnad.yoo.am

الحـــــــل: Ga Z = 31

الجسيمات الأساسية : e^- , P^+, n°

31 31 39

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):

$1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^2$,$3P^6$, $4S^2$,$3d^{10}$, $4P^1$

المخطط المداري:

[Ar] 

3d 4s 4p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

وفي الحالة المثارة ينتقل إلكترون من $4S^2$ إلـــى المـــدار الفرعـــي 4P لأن المستوى 3d ممتلئ وبذلك يكون عدد إلكتروناته الفردية ثلاثة إلكترونات ويكـــون تكافؤه ثلاثياً .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المستقرة):

n	ℓ	mℓ	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
	2	+2, +1, 0 , -1,-2	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
4	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$+\frac{1}{2}$

12- احسب طول موجة ضوء تردده 8.0×10^{15} واحسب تردد ضوء طول موجته 20.0 nm .

الحل: $\lambda.V = C$

حيث C سرعة الضوء وتساوي m/sec: 3.0×10^{8}

$$\lambda = \frac{C}{V} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{8.0\times10^{15}\,sec^{-1}} = 375.10^{-10}\,m = 37.5 \quad nm$$

$$V = \frac{C}{\lambda} = \frac{3\times10^{8}\,m/sec}{20.0\times10^{-9}\,m} = 15\times10^{15}\,Hz$$

13 - تبث محطة إذاعة WCBS في نيويورك برنامجها FM بتردد مقداره $\nu = 101.1mHz$ ، أما برنامجها AM (المتوسطة) فيبث على تردد $\nu = 880KHz$ ، ما هو طول موجة هذين البرنامجين بالأمتار ؟

الحل:

$$\lambda_1 = \frac{C}{\nu_1} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{101.1\times10^{6}\,sec^{-1}} = 2.967 \quad m$$

$$\lambda_2 = \frac{C}{\nu_2} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{880\times10^{3}\,sec^{-1}} = 340.91 \quad m$$

14- تصدر مصابيح بخار الزئبق المستعملة في إنارة الطرق السريعة والشوارع ضوءاً يناظر الطيف الذري للزئبق، وأحد هذه الخطوط أخضر وله طـــــول موجة يساوي 546 nm، ماهو تردد هذا الخط ؟

الحـــــــــل: $\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{546\times10^{-9}\,m} = 549.45 \;\; 10^{6}\,mHz$

15- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب أطوال الموجات لأول خطين في متسلسلة بفند من طيف الهيدروجين ؟

الحـــــــــل: $\frac{1}{\lambda} = 109\;678 \quad cm^{-1}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$

في متسلسلة بفند $n_1=5$

$n_2 =6,7$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{6^2}\right] = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{25} - \frac{1}{36}\right] = 1340.51 \;\; cm^{-1}$$

$$\lambda = 74598.5\times10^{-8} \;\; cm = 7459.85 \;\; nm$$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{7^2}\right] = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{25} - \frac{1}{49}\right] = 2148.79 \;\; cm^{-1}$$

$$\lambda = 4653\times10^{-7}\,cm = 4653 \;\; nm$$

16- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب طول الموجة للخط الطيفي في الـــــهيدروجين الذي ينتج عندما يسقط إلكترون ما من فلك بور الرابع إلى الثاني ومن فلـــك بـــور السادس إلى الثالث .

الحـــــــــل:

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 20565.625 \;\; cm^{-1} = 486.27 \;\; nm$$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2}\right] = 109678 \;\; cm^{-1}\left[\frac{1}{9} - \frac{1}{36}\right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 9139.83 \;\; cm^{-1}$$

$$\lambda = 1094.11 \;\; 10^{-7}\,cm = 1094.11 \;\; nm$$

17- كم هي الطاقة التي يجب تزويدها لرفع إلكترون من فلـــك بـــور الأول إلـــى الثالث ؟

الحـــــــــل:

$$\Delta E = A\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

حيث قيمة الثابت A $A=2.18\times 10^{-18}$ joul

$$\Delta E = 2.18\times10^{-18}\,\text{Joul}\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right]$$

$$= 2.18\times10^{-18}\,\text{Joul}\left[\frac{1}{1} - \frac{1}{9}\right] = 1.9378\ 10^{-18}\ \text{Joul}$$

18- احسب طاقة فوتون له تردد يساوي 3×10^{15} Hz، إذا كان لفوتون ما طاقة تساوي 3×10^{-20} Joul . ماهو طول موجته ؟

الحـــــــــل:

$$\Delta E = h\nu$$

$$\Delta E = 6.63\times10^{-34}\,Joul\times\sec\times3\times10^{15}\,\sec^{-1}$$

$$\Delta E = 1.98\times10^{-18}\,Joul$$

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow 3\times10^{-20} = (6.63\times10^{-34}\,Joul.\sec).\nu$$

$$\nu = \frac{3\times10^{-20}\,Joul}{6.63\times10^{-34}\,Joul.\sec} = 4524.88\times10^{10}\,\sec^{-1}$$

$$\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3.0\times10^{8}\ \ m/\sec}{4524.88\times10^{10}\,\sec^{-1}} = 0.663\times10^{-5}\,m$$

19- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب طاقة التأين للهيدروجين ؟

الحـــــــــل:

$$\Delta E = A\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] = 2.18\times10^{-18}\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right] = 2.18\times10^{-18}\,\text{Joul}$$

20- كتلة البروتون في نواة ذرة الهيدروجين تساوي 1.67×10^{-24} cm، لنفترض أن قطر هـــذه النواة يساوي 1.0×10^{-13} cm، احسب كثافة النواة مفترضاً إن لها شكلاً كروياً ؟

الحـــــــل: يعطى حجم الكرة بالعلاقة $V=\frac{4}{3}\pi r^3$:

$$V=\frac{4}{3}\times\frac{22}{7}\times\left[(0.5)\times10^{-13}\right]^3=4.190\times0.125\times10^{-39}=0.52375\times10^{-39}\,cm^3$$

$$d=\frac{m}{v}=\frac{1.67\times10^{-24}\,gm}{0.52375\times10^{-39}\,cm^3}$$

كثافة النواة $d=3.1885\times10^{15}\ \text{gm/cm}^3=3.1885\times10^{18}\,Kg/m^3$

21- كتلـــة الأرض تساوي 5.98×10^{24} Kg وقطرهـــا يســـاوي 13000 Km تقريبـــاً ماذا سيكون قطر الأرض (Km) لو أن لها نفس الكتلة ولكنها مكونة كليـاً من المادة النووية ؟ (استعمل الكثافة النووية الواردة في التمرين السابق).

الحـــــــل:

$$d=\frac{m}{V}=\frac{5.98\times10^{24}\,kg}{V}=3.1885\times10^{18}\,kg/m^3$$

$$V=\frac{5.98\times10^{24}}{3.1885\times10^{18}}=1.87549\times10^6\,m^3$$

$$V=\frac{4}{3}\pi r^3\Rightarrow1.8754\times10^6\,m^3$$

$$r^3=\frac{1.87549\times10^6}{4\times3.143}=0.044735\times10^6\,m^3$$

$$r^3=0.44735\times10^6\Rightarrow r=76.5m$$

$$2r=153\quad m\Rightarrow\quad 2r=0.153\quad Km$$

مسائل غير محلولة

1- إن جسيمات ألفا هي نواة ذرة الهليوم وتحمل شحنة (2+)، تساوي نسبة شحنتها إلى كتلتها (4.82×10^{4} c/g) ما كتلة جسيمات ألفا (c = كولوم) ؟

ج: 6.64×10^{-24} g .

2 – تمتص مادة ما بشدة الضوء تحت الأحمر (IR) ذا طول الموجة 6.50 m. ما تردد هذا الضوء بالهرتز (Hz) ؟

ج: 4.62×10^{13} Hz .

3 – إشارات الرادار هي إشعاع كهرومغناطيسي ذو موجات ميكروية من منطقة الطيف الميكروي، يبلغ طول موجة إشارة الرادار العادي 3.19 cm، ما هو ترددها بالهرتز (Hz) .

ج: 9.40×10^{9} Hz

4 – مصباح بخار الصوديوم يستخدم في إنارة الشوارع السكنية، وهو يصدر ضوءاً أصفر تردده 5.09×10^{10} Hz ، ما طول موجة هذا الضوء بالنانومتر (nm) ؟

ج: 589 nm .

5 – ضوء أخضر يساوي طول موجته (550 nm)، ما تردده بالهرتز ؟

ج: 5.45×10^{14} Hz

6 – تبث محطـــة راديو FM برامجها بتردد يســـاوي 93.5 MHz (ميغاهيرتز) ما طـــول موجـــة البث (بالمتر) ؟

ج: 3.21 m

7 – أحسب طاقة الفوتون بالجول لضوء أخضر له طول موجة 550 nm .

ج: 36.16×10^{-20} J

8 – تستخدم حديثا أفران المايكروويف في تسخين وطهي الطعام، وفيها تمتص الإشعاعات الميكروية من قبل الرطوبة الموجودة في الطعام وبذلك يسخن الماء الذي يصبح حارا ويسخن كذلك الطعام . كم فوتونا ذات طول موجة 3.00 mm يجب أن تمتص من قبل 1 جرام من الماء لترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة ؟

ج: $6.31 \times {}^{22}10$ photons

9 – ما قيمة n لأجل: a) المستوى الرئيسي K، b) المستوى الرئيسي M ؟

ج: a) 1 ؛ b) 3 .

10 – ماهي المستويات الثانوية التي توجد في المستوى الرئيسي$n = 3$ و $n = 4$ ؟

ج: $n = 3$: 3S , 3P , 3d

$n = 4$: 4S , 4P , 4d , 4f

11 – حدد قيمة ℓ , n للمستويات الثانوية التالية ؟

a) 2S b) 3d c) 5f

ج: a) $n = 2 , \ell = 0$, b) $n = 3 , \ell = 2$, c) $n = 5 , \ell = 3$

12 – ما هي القيم الممكنة للعدد $m\ell$ للمستويات الثانوية التالية ؟

b) $\ell = 3$ a) $\ell = 1$

ج: a) $m = -1 , 0 , 1$ b) $m = -3 , -2 , -1 , 0 , +1 , +2 , +3$

13 – كم مدارا (فلكا) يوجد في المستوى الثانوي b ($\ell = 5$) ؟

ج: 11

14 – اكتب التوزيع إلكتروني لما يلي:

a) Mg b) Ge c) Cd d) Gd

ج:

a) Mg $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2$

b) Ge $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4p^2$

c)Cd $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10}$

d)Gd $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^6\ 6S^2\ 4F^8$

15 - اكتب المخطط المداري لكل من c) V , b) Zn , a) Na .

ج:

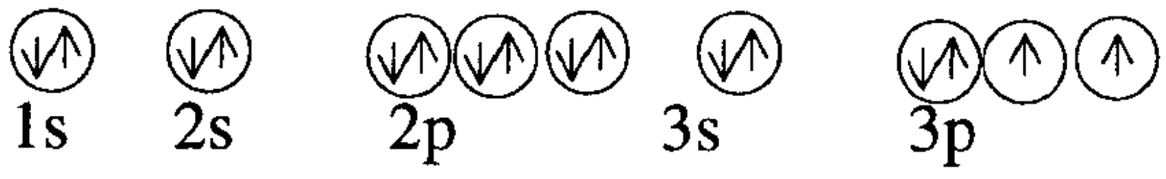
(a) Na



(b) Zn



(c) V



16 - اكتب التوزيع الإلكتروني المختصر لكل من: b)Sn , a)P .

ج:

a)P:$[Ne]3S^2\ 3P^6$

b)Sn:$[Kr]\ 4d^{10}\ 5S^2\ 5P^2$

17 - حدد التوزيع الإلكتروني للمدار الذي يكون الروابط ولكل من:

a) N b) Si c) Sr

ج:

a) N:$2S^2\ 2P^3$ b) Si:$3S^2\ 3P^2$ c) Sr:$5S^2$

18 - اكتب التوزيع الإلكتروني المختصر لكل من: b) Ru a) Ni

ج:

a) Ni:$[Ar]\ 3d^8\ 4S^2$ b) Ru:$[Kr]\ 4d^6\ 5S^2$

19 - اكتب التوزيع الإلكتروني لمدارات الروابط لكل من:

a) Se b) Sn c) I

ج:

a) Se: $4S^2\ 4P^4$ b) Sn: $5S^2\ 5P^2$ c) I: $5S^2\ 5P^5$

20 - استخـــــدم الجدول الدوري لاختيـــــار أكبر الذرات أو الأيونات في كل مجموعة .

ج: a) Sn : a) Ge , Te , Se , Sn

b) Ga : b) C , F , Br , Ga

c) Fe : c) Fe , Fe^{+2} , Fe^{+3}

:d) S^{-2} d)O , O^{-2} , S , S^{-2}

21 - استخدم الجدول الدوري لاختيار الذرة ذات طاقة التأين الأكبر مما يلي:

a) Na , Sr , Be , Rb b) B , Al , C , Si

ج: a) Be b) C

22 - كيف يتغير التوزيع الإلكتروني لمدارات الروابط للكبريت عندما يشكل أيون S^{-2} ؟ وكيف يتغير كذلك التوزيع الإلكتروني للمغنيسيوم عندما يشكل أيون Mg^{+2} ؟

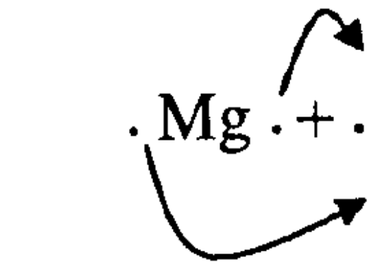
ج:

$$S(3S^2\ 3P^4) + 2e^- \longrightarrow S\text{-}2\ (3S^2\ 3P^6)$$

$$Mg([Ne]3S^2) \longrightarrow Mg^{+2}([Ne]) + 2e^-$$

23- ارسم التفاعل بين ذرات المغنيسيوم والأكسجين لاعطاء أيونات Mg^{+2}, O^{-2} .

ج:



24- أكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الزرنيخ (As , Z = 33) .

آ) – اكتب المخطط الذري . ب)– اكتب عدد الإلكترونات الفردية .

ج)– اكتب أرقام الكم الرئيسية الأربعة للمستوى الفرعي الأخير .

25- حدد عدد الجسيمات الأساسية للذرات التالية N، Si واكتب التوزيع الإلكتروني، ثم ارسم المخطط المداري لها، واكتب عدد الإلكترونات الفردية . اكتب كذلك أرقام الكم الرئيسية الأربعة لهذه الذرات .

26- اكتب التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري لذرة الكوبالت(Co , Z = 22)، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية n°, P^{+}, e^{-} وبين عدد الإلكترونات الفردية و كيف يكون للكوبالت تكافؤين 2 و 3 ؟ ثم اكتب الأرقام الكوانتمية الأربعة الرئيسية لذرة الكوبالت .

27- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة اليود (I , Z = 53)، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية n°, P^{+}, e^{-}، وبين عدد الإلكترونات الفردية واكتب المخطط المداري . واكتب أيضاً الأرقام الكوانتمية الأربعة الرئيسية لهذه الذرة .

28- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الحديد (Fe , Z = 26)، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية n°, P^{+}, e^{-} . وبين عدد الإلكترونات الفردية وأكتب المخطط المداري، ثم وضح لماذا يأخذ الحديد تكافؤين 2 و 3 . وأكتب الأرقام الكوانتمية الأربعة الرئيسية لذرة الحديد ؟

29- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الزئبق (Hg , Z = 80)، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية n°, P^{+}, e^{-} ، وبين عدد الإلكترونات الفردية واكتب المخطط المداري، ثم وضح لماذا يأخذ الزئبق تكافؤين 1 و 2 . واكتب الأرقام الكوانتية الأربعة الرئيسية لذرة الزئبق .

30- اكتب المخطط المداري المختصر لكل من: Sb . Ba . Se . Al

31- اكتب المخطط المداري لكل من As و Ni .

32- اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من الذرات التالية: Ni . Cs . Ge . Br

33- ماهو التوزيع الإلكتروني للعنصر الذي له أعـــداد الكـــم الأربعـــة الرئيســـية لإلكترونات المستوى الفرعي الأخير الأتية .

	n	ℓ	m_ℓ	m_s
(a)	3	1	+1,0,-1	$\pm\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$
(b)	4	0	0	$+\frac{1}{2}$

34- عرف الذرة التي لها التوزيع الإلكتروني في المستويات الرئيســـية الأخـــيرة للطاقة .

ج:

(a) $3S^2\ 3P^5$	(Cl)
(b) $3S^2\ 3P^6\ 3d^5\ 4S^2$	(Mn)
(c) $3S^2\ 3P^6\ 4S^2$	(Ca)
(d) $3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}\ 4S^2$	(Zn)
(e) $3S^2\ 4P^6$	(Kr)
(f) $5S^2\ 5P^6$	(Ze)
(g) $4S^2\ 4P^6\ 4d^{10}\ 5S^2$	(Cd)

الباب الخامس

بنية المركب الكيميائي

(نظرية الروابط)

STRUCTURE OF THE CHEMICAL COMPOUNDS

مقدمة

تعرضنا في الفصل السابق لدراسة التوزيع الإلكتروني للذرات وعلاقة هذا التوزيع بتكافؤ الذرة ، ثم وضعنا تصوراً لتحديد مكان الإلكترون حول النواة لأي ذرة من ناحية موقع الإلكترون في المستويات الرئيسية والفرعية للطاقة والمدار والحركة المغزلية ، وحيث إن العناصر (Elements) تتكون من ذرات ، نكون قد درسنا بنية أصغر وحدة للعنصر أو بنية الذرة ، بالإضافة لدراستنا لمكونات النواة ، وبما أن المادة الكيميائية يمكن أن تكون على شكل عنصر وأصغر وحدة فيه هي الذرة (Atom) مثل : C , Fe , Al , Cu , S

أو على شكل مركب مثل : H_2S , Na_2CO_3 , HCl, H_2O وأصغر وحدة فيه هي الجزيء (Molecule) .

سندرس بنية الجزئ من ناحية ترابط ذراته مع بعضها أي أنواع الروابط (Chemical Bonds) ، والشحنة التي يحملها الجزئ (متعادلاً كان أم أيوناً موجباً أو سالباً) وشكل الجزيء الهندسي والرنين (Resonance) إن وجد .

ترتبط ذرات أي جزئ أو أيون بتلامس أو تلاقي الأطراف الخارجية لهذه الذرات ولذلك نستطيع أن نقول بأن الإلكترونات الخارجية للذرات أو إلكترونات التكافؤ(Valence Electrons) هي التي تتلامس أو تتداخل مع بعضها أما الإلكترونات الداخلية أو ما يسمى بإلكترونات اللب (Core Electrons) فإنها لا تدخل في هذه العملية الاتحادية ، وتكوّن ما يسمى ببنية الجزئ

(Structure of the Molecules) أو بنية لويس Lewis Structure ويمكن تقسيم أنواع الروابط الكيميائية (Chemical Bonds) إلى ثلاثة أنواع

أنواع الروابط Chemical Bonds

تقسم الروابط الكيميائية إلى ثلاثة أنواع

1) **الرابطة الأيونية (Ionic Bond) .**

2) **الرابطة التساهمية (Covalent Bond)**

3) **الرابطة التناسقية أو التساندية (Coordinate Bond)**

1-الرابطة الأيونية : Ionic Bond

تختلف الرابطة الأيونية عن التساهمية ،وذلك بانتقال إلكترون أو أكثر من ذرة فلز (عنصر) إلى ذرة لافلز وتصبح بذلك الذرة التي تفقد إلكتروناً أيوناً موجباً (Cation) وتصبح الذرة التي تكسب إلكتروناً أيوناً سالباً (Anion) .

مثال : ذرة الليثيوم تفقد إلكتروناً وتتحول إلى أيون موجب (Cation) :

(يماثل الهليوم $1S^2$) $Li - e^- \longrightarrow Li^+$ $(1S^2\ 2S^1)$

بينما نرى أن ذرة الفلور تكتسب هذا الإلكترون وتتحول إلى أيون سالب (Anion) ، (يماثل النيون $1S^2\ 2S^2\ 2P^6$) .

$F + e^- \longrightarrow F^-$ $(1S^2\ 2S^2\ 2P^5)$

فلوريد الليثيوم $Li + F \longrightarrow Li^+ + F^- \longrightarrow LiF$

{ $Li^+\ F^-$ } القوة الدافعة لتكوين الرابطة الأيونية هنا هو اتحاد فلز له طاقة تأين منخفضة مع لافلز له ألفة إلكترونية عالية .

مثال آخر : كلوريد الصوديوم :

$Na - e^- \longrightarrow Na^+$ $(1S^2\ 2S^2\ 2P^6)$ $(1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1)$

التوزيع الإلكتروني يماثل النيون [Ne] .

$$(1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^5)\ :\ddot{Cl}.\ +\ e^- \longrightarrow :\ddot{Cl}^-:\quad (1S^2\ 2S^2\ 2P^6 3S^2 3P^6)$$

وتوزيعه الإلكتروني يماثل الآرغون [Ar] .

$$Na\ .\ +\ :\dot{Cl}:\ \longrightarrow Na^+\ Cl^-\ \longrightarrow Na\ Cl$$

مثـــال آخـــر : كلوريد الكالسيوم : $CaCl_2$

$$(1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2)\ Ca\quad 2e^- \longrightarrow Ca^{++}\ (1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6)$$

وتوزيعه الإلكتروني يماثل ذرة الآرغون [Ar] .

$$Ca:\ +2\ :\dot{Cl}:\ \longrightarrow Cl^-\ Ca^{++}\ Cl^-\ \Leftrightarrow\ CaCl_2$$

2- الرابطة التساهمية : (Covalent Bond)

واضح من اسم الرابطة أن ذرتين تشتركان معاً في تكوين ربـــاط بالمســاهمة المتساوية (Equal Contributions) لإلكـــترونين نتيجـــة للتجـــاذب بيـــن هـــذه الإلكترونات المكوّنة للرابطة ونواة كل من الذرتين المترابطتين . والقـــوة الدافعة لهذا الترابط هي أن يصل التوزيع الإلكتروني للذرات المرتبطـــة فـــي المـــدارات الأخيرة إلى عدد يماثل العدد الموجود في بنية الغاز النبيـــل (**قـــاعدة الثمانيـــة)** (The Octet Rule) الذي يلي هذه الذرات في الجدول الدوري **وتنخفـــض بذلـــك طاقة الجزيء إلى حد أدنى** ويغدو الجزيء **أكثر استقراراً** وتصـــل كل ذرة إلـــى حالة من **الاستقرار** بمساهمتها في بنية الجزيء أكثر من الحالة المنفردة لكليـــهما. نوضح حالة الاستقرار للذرات في بنية الجزيء من خلال ارتباط ذرتي الهيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين .

$$H\ +\ H \longrightarrow\ H:H\quad (H\ --\ H)$$

عندما تقترب الذرتان من بعضهما ، فإن إلكترون كل ذرة (الوحيد الخـــارجي) يقع تحـــت تأثير جذب نواتي الذرتين المرتبطين وبذلك يصبح حول كل ذرة عـــدد من الإلكترونات مقـــداره ($2e^-$) ، وهكـــذا تتشابـــه مع ذرة الهليوم (الغـــاز

النبيل الذي يليه في الجدول الدوري) ويحسب الزوج الإلكتروني تابعاً للذرة الأولى وفي نفس الوقت تابعاً للذرة الثانية أي أنه يصبح لكل ذرة إلكترونان خارجيان وهكذا يتم إشباع الذرة بملء مداراتها ، ونرمز للرابطة التساهمية بخط صغير (–) بين الذرتين دلالة على وجود ($2e^-$) .

($2e^-$ تحتسب حول كل ذرة H)

مثال آخر : تكوّن جزيء الكلور: إن التوزيع الإلكتروني لكل ذرة كلور هو (K.L.M = 2.8.7) أي يوجد 7 إلكترونات في المدار الأخير ، فإذا ارتبطت ذرتان مع بعضهما (وهذا وضع مفضل من ناحية خفض مستوى الطاقة ومن ثم يؤمن أفضل استقرار لذرتي الكلور أي جزيء الكلور) تقدم كل ذرة إلكترون للمساهمة فيه مع ذرة الذرة الأخرى ، وهكذا يصبح حول كل ذرة ثمانية إلكترونات (قاعدة الثمانية) ويصبح الترتيب الإلكتروني (2.8.8) مثلها مثل ذرة غاز الارغون Ar الغاز النبيل الذي يليها في الجدول الدوري

$$(Cl - Cl \implies Cl_2)$$

من المثالين السابقين للرابطة التساهمية نجد أن الرابطة المكوّنة من إلكترونين بمساهمة كل ذرة بإلكترون وبما أن الذرتين متشابهتان تكون فيها الكثافة الإلكترونية بين الذرتين متساوية وتدعى هذه الرابطة بالرابطة التساهمية غير المستقطبة (Non Polar Covalent Bond) ، أما إذا كانت الكثافة الإلكترونية غير متساوية بين الذرتين ويحدث هذا عندما تكون الذرتان مختلفتين وإحداهما أكثر كهروسالبية من الأخرى مثل جزيء (H -- Cl) فندعو الرابطة في مثل هذه الحالة بالرابطة التساهمية المستقطبة (Polar Covalent Bond) .

(H-Cl)

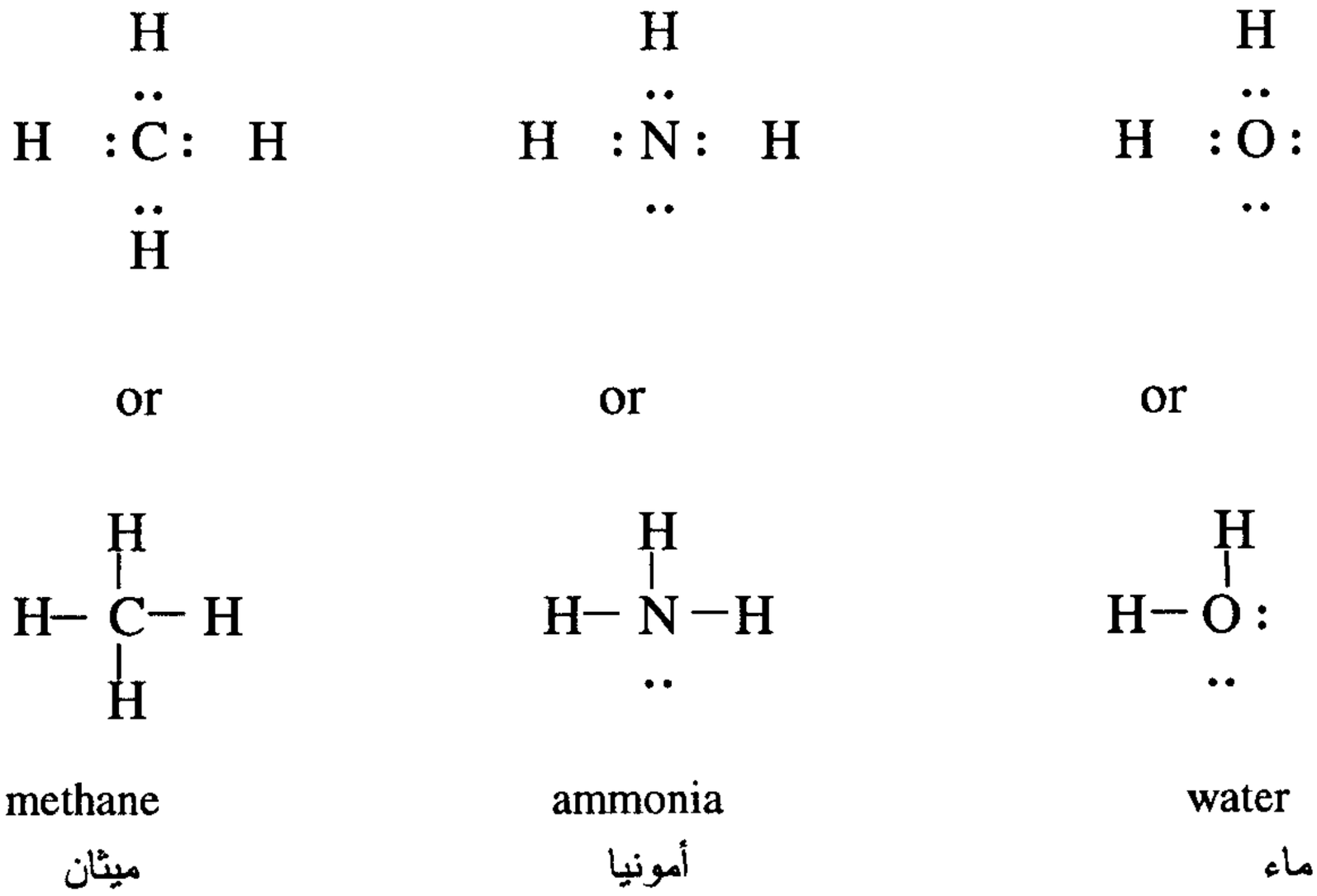
وفي مثل هذا الجزيء تنزاح الغمامة الإلكترونية المحيطة بالذرتين أكثر نحو الذرة الأكثر كهروسالبية (ذرة الكلور) وبذلك تكتسب ذرة الكلور شحنة جزئية سالبة ($\delta -$) وذرة الهيدروجين شحنة جزئية موجبة ($\delta +$) بسبب نقص

الكثافة الإلكترونية حولها $(H^{+\delta} - Cl^{-\delta})$، وفي حالة انحلال غاز كلـــور الـــهيدروجين في المـــاء (وهو قطبي أيضاً) يكون الانزياح في حده الأقصى ونجد أن :

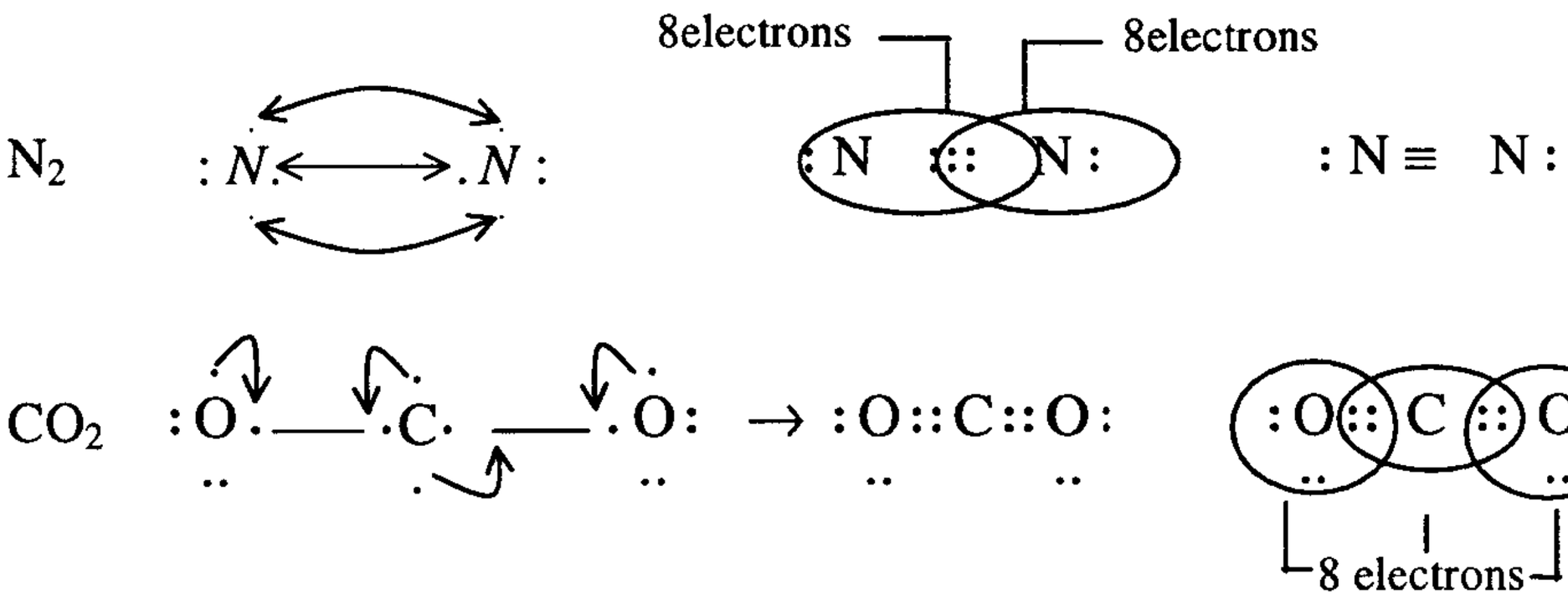
$$H^{+\delta} - Cl^{-\delta} \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$$

ويتأين محلول حمض الهيدروكلوريك في الماء تأينـــاً تامـــاً إلـــى H^+ Cl^- .

وبدراستنا لطريقة تكوّن جزيء H_2 وCl_2 وHCl نكون قد وصلنا إلى ما يســـمى ببنية الجزيء أو بنية لويس لهذه المركبات . بقي أن نذكر أن الرابطة التساهمية في المركب يمكن أن تنشـــأ من ترابط ذرة مع عدة ذرات أخرى .



كما ويمكن للرابطة التساهمية أن تكون مزدوجة (=) أو ثلاثية (≡) وذلـــك عندما تساهم كل ذرة بإلكترونين أو ثلاثة إلكترونات ، مثل (N_2 , CO_2) .



وتُتبع الخطوات التي يوضحها الجدول (1-5) من أجل رسم بنيـــــة لويـــس لأي مركب كيميائي .

ويجب أن نأخذ بعين الاعتبار ما يلي :

1 – إذا كان الجزيء أيوناً سالباً (Anion) نضيف إلى عدد إلكترونات التكافؤ عدداً يماثل الشحنة التي يحملها الأيون .

2 – إذا كان الجزيء أيوناً موجباً (Cation) نطرح من عدد إلكترونات التكافؤ عدداً يماثل الشحنة التي يحملها الأيون الموجب .

الجدول (1-5) : المخطط الذي يتبع عند رسم بنية لويس لأي مركب كيميائي

قرر أي الذرات سترتبط مع بعضها في المركب

↓

أحسب واجمع كل إلكترونات التكافؤ للذرات الداخلة في بنية الجزيء

↓

ضع $2e^-$ عند كل رابطة (أو قسم عدد e^- على 2 فتحصل على عدد الروابط في المركب)

↓

أكمل إلى ثمانية إلكترونات في الذرات المرتبطة مع الذرة المركزية

↓

ضع الإلكترونات المتبقية في الذرة المركزية على شكل أزواج e^-

↓

إذا لم تحظ الذرة المركزية بثمانية كوّن روابط مزدوجة أو ثلاثية إن لزم الأمر

3 – يبدأ بتوزيع إلكترونات التكافؤ (التي تشكل الروابط) علـــى ذرات الجـــزيء بحيث تأخذ ذرة الـــهيدروجين ($2e^-$ دومـــا) وأي ذرة أخـــرى ســـيكون نصيبـــها (8) إلكترونات .

4 – الذرة المركزية هي التي تكتب أولا .

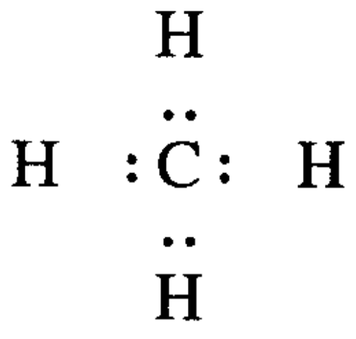
مثـــــــال : في جزيء الميثان المذكور سابقا (وهو جزيء متعادل) نجد :

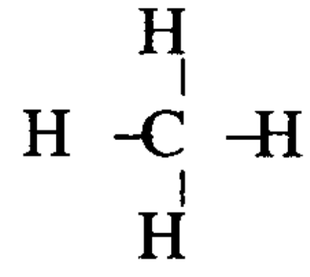
ذرة الكربون تساهم في $4e^-$: $4 \times 1 = 4\ e^-$

ذرة الهيدروجين تساهم في $4e^-$: $1 \times 4 = 4\ e^-$

المجموع $8e^-$

إذن يوضع حول كل ذرة هيدروجين $2e^-$ وحول الذرة المركزية $8e^-$ فنجد :





methane

وبنفس الطريقة يمكن رسم صيغـــة (أو بنيـــة) جـــزيء H_2O وغيرهمـــا وستوضح الأمثلة المحلولة ما ذكرناه سابقا .

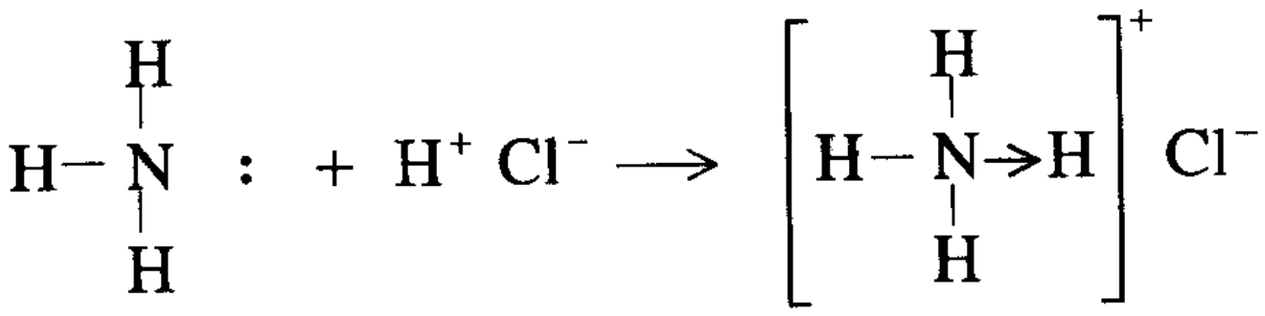
3 – الرابطة التساندية (التناسقية) : Coordinate Covalent Bond

عندما رسمنا بنية لويس لجزيء الأمونيا NH_3 رسمناه بهذا الشكل :



أي أنه في ذرة الأمونيا نجد أن ذرة النتروجين محاطة بثلاثة روابـــط تساهمية وزوج وحيد من الإلكترونات (Lone Pair) وهما سبب قاعدية الأمونيـــا حيث يمكن للنيتروجين أن يدفع الزوج الإلكتروني غير المرتبط ليســـاهم به برابطة تساندية مع ذرة تحتاجها .

مثـــــــــال : إذا عرَّضنا غاز الأمونيا لمحلول حمض الهيدروكلوريك ، فـــإن جزيء الحمض المتأين يكيّف نفسه بحيث يقترن أيون الـــهيدروجين H^+ مـــع ذرة النتروجين في الأمونيا ويرتبط أيون الهيدروجين مع ذرة النيتروجين برابطة تناسقية مكوناً مركب كلوريد الامونيوم .



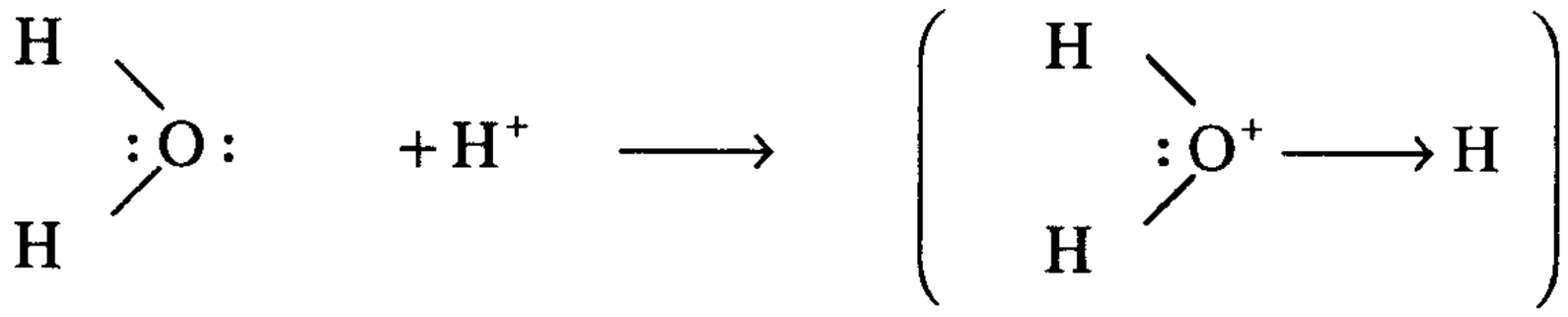
والرابطة التناسقية تُرسم على شكل سهم يمثل اتجاهـــه مصـــدر الإلكترونـــات المكوّنة للرابطة وهي بمجـــرد أن تتكون لا تختلف عن الرابطة التساهمية إلا من حيث بيان مصدرها وتكوينها وتتقاسم الذرتين الهيدروجين والنيتروجين إلكترونـــات هذه الرابطة التناسقية ، وبذلك يصبح عدد الإلكترونات المحيطة بذرة النيـــتروجين في أيون الأمونيا 4 بدلاً من 5 ، ويكون الأيون كله موجب الشحنة ويرتبط بـــأيون الكلور Cl^- بالرابطة الأيونية ،وهكذا نرى أن جزيء كلوريد الأمونيوم يمثل جميـــع أنواع الروابط التي سبق ذكرها وهي :

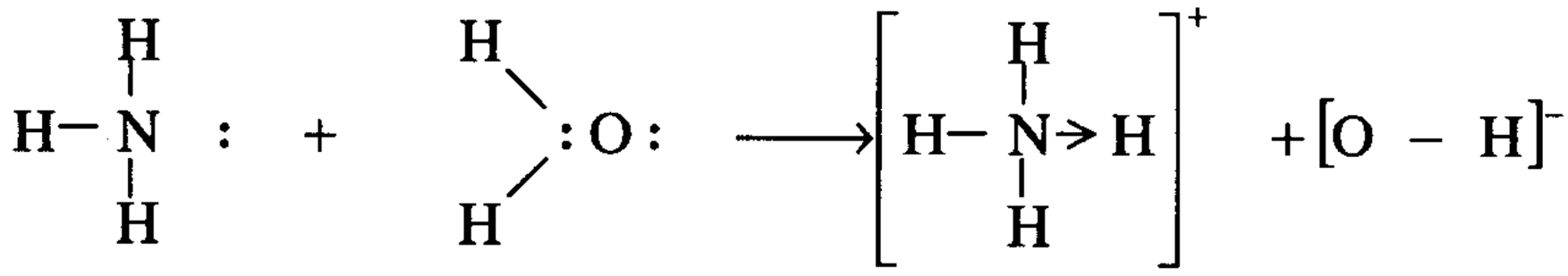
- ثلاثة روابط تساهمية (ارتباط ثلاث ذرات هيدروجين مع ذرة النتروجين)
- رابطة تناسقية (ارتباط ذرة الهيدروجين الرابعة مع ذرة النيتروجين)
- رابطة أيونية (ارتباط أيون الأمونيا NH_4^+ مع أيون Cl^-)

وتنشأ هذه الرابطة في بعض الحالات التي تكون فيها ذرة في جزيء ما مالكـــة لزوج وحيد من الإلكترونات (Lone Pair) بينما تمتلك الذرة الأخرى في الجـــزيء الآخر مداراً فارغاً (Vacuum Unfielled Orbital) أو غير ممتلئ ، وعند اقتراب الذرات أو الجزيئات من بعضها يتم تكوين رباط بين الذرة المانحـــــة مـــع الـــذرة الأخرى المستقبلة ، ويتكوّن ما يسمى بالرباط التساندي (التناسقي) أو التعـــــاوني ويمثل بسهم اتجاهه يدل على مصدر الإلكترونات المكونة للرابطة .

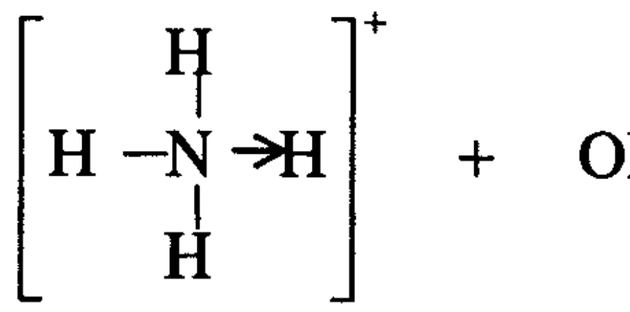
مثـــــال آخر على الارتباط التساهمي (التساندي أو التناسقي) :

أيون الهيدرونيوم

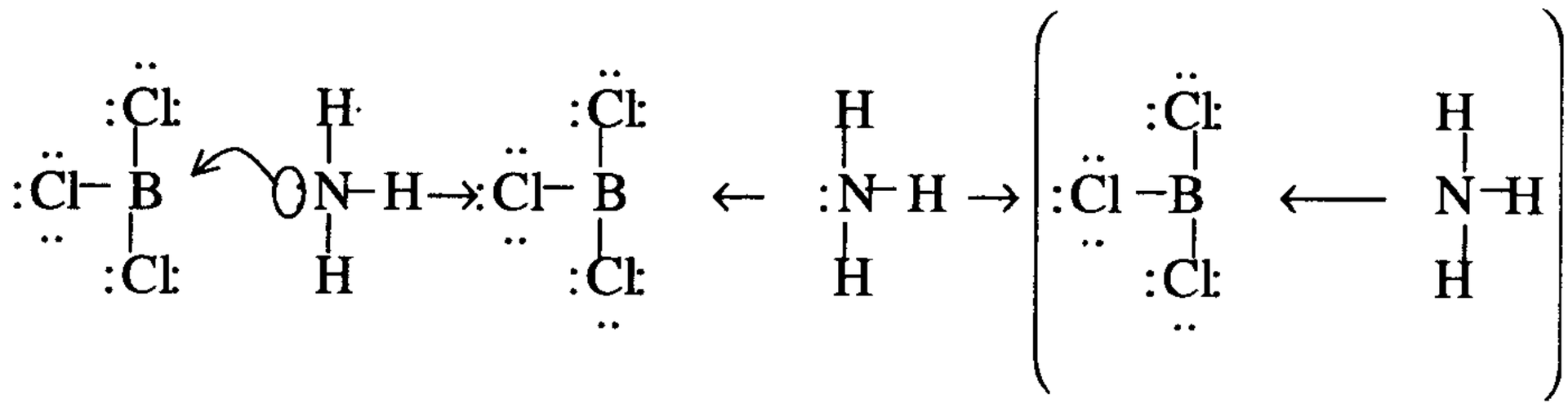




هيدروكسيد الأمونيوم

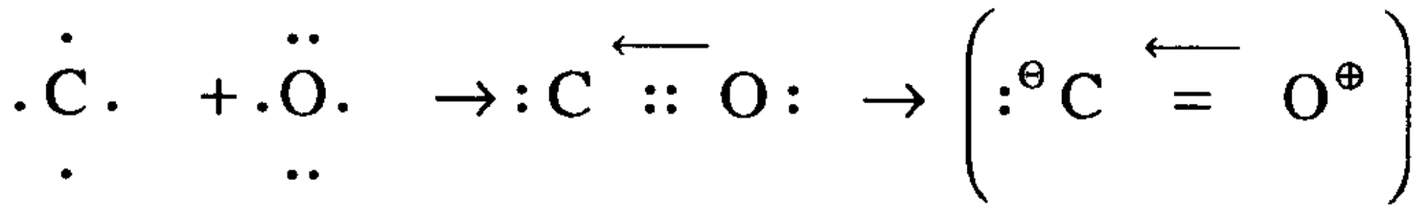


- الأمونيا - ثلاثي كلوريد البورون :



أمونيا ثلاثي كلوريد البورون Ammonia Boron Trichloride

- أول أكسيد الكربون



4- الشكل الهندسي للجزيء والزاوية بين الروابط :

بعد أن تمكنا من معرفة بنية لويس لأي مركب وفقا للقواعد التي ذكرناها نستطيع الآن أن نحدد الزاوية بين الروابط وأيضا نتوقع الشكل الهندسي للجزيء وهو هدف رئيسي لدراستنا للروابط الكيميائية بعد رسم بنية لويس وذلك باستخدام نظرية تنافر زوج الإلكترونات لغلاف التكافؤ Valenee Shall Electron-Pair Repulsion Theory(VSEPR) وهي تتلخص في أن أزواج الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية تتنافر نظرا لكونها إلكترونات تحمل شحنات سالبة ومن ثم تحاول أن تبتعد عن بعضها ما أمكن ذلك . والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بين أزواج هذه الإلكترونات ، هو الذي يحدد الشكل الهندسي للجزيء .

وبتطبيق هذه النظرية على بعض المركبات نستطيع أن نعلم الشكل الهندسي للجزيء ومن ثم الزاوية بين الروابط .

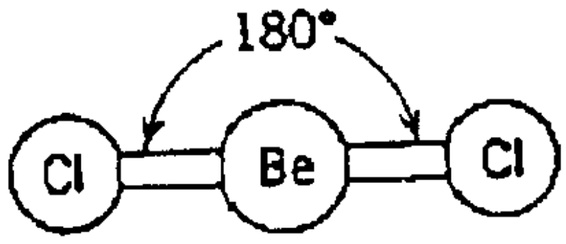
4-1- جزيء كلوريد البريليوم $BeCl_2$: (زوجي الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية المكونة لروابط الجزئي = $16\bar{e}=2+7+7$

تكون الذرة المركزية Be محاطة برابطتين تساهميتين والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بينهما نتيجة التنافر بين إلكتروناتها هو الشكل المستقيم وتكون الزاوية بين الروابط 180° .ولذلك يكون الشكل الهندسي لجزيء $BeCl_2$ خطا مستقيما (Linear) والزاوية بين الروابط 180° $|\bar{Cl}-Be-\bar{Cl}|$ $BeCl_2$



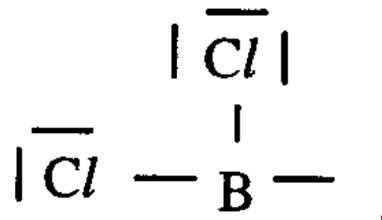
linear



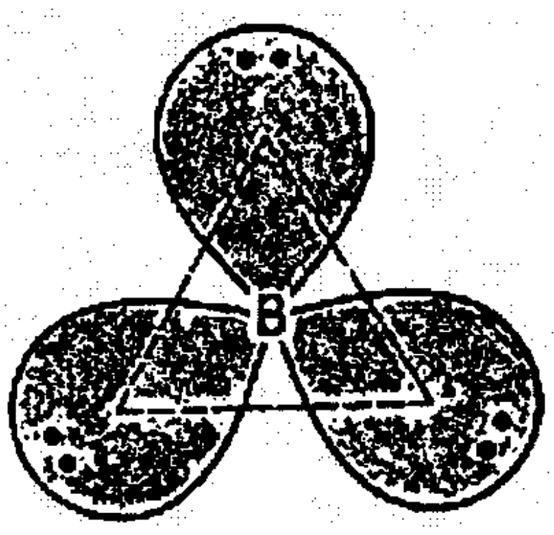
وهذا يشكل أحد شواذ قاعدة لويس حيث الذرة المركزية محاطة بأربعة إلكترونات فقط بدلا من ثمانية .

2-4- ثلاثي كلوريد البورون BCl_3 :(ثلاثة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية) عدد الإلكترونات الخارجية $(7\times3)+5 = 26\ \bar{e}$

بنية لويس لهذا المركب هي :

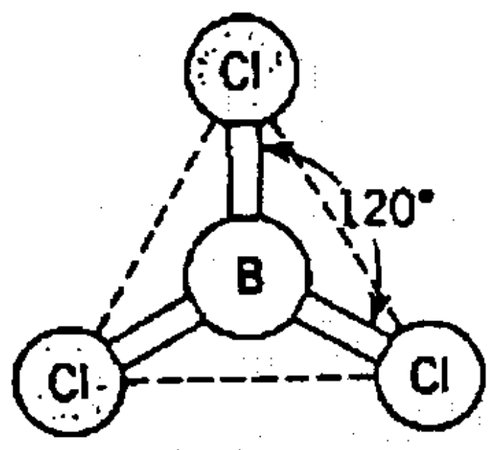


وتكون الذرة المركزية (B) محاطة بثلاثة روابط تساهمية والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بُعد بين هذه الروابط هو مثلث متساوي الأضلاع تكون الذرة المركزية في وسط مستوى المثلث ، والذرات الثلاث الأخرى تقع عند رؤوس هذا المثلث وتكون الزاوية بين هذه الروابط 120° .



Planar triangular

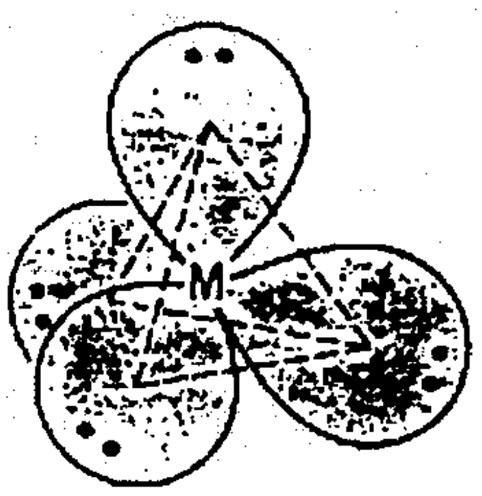
BCl_3

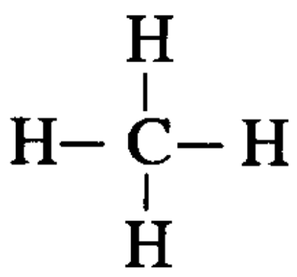


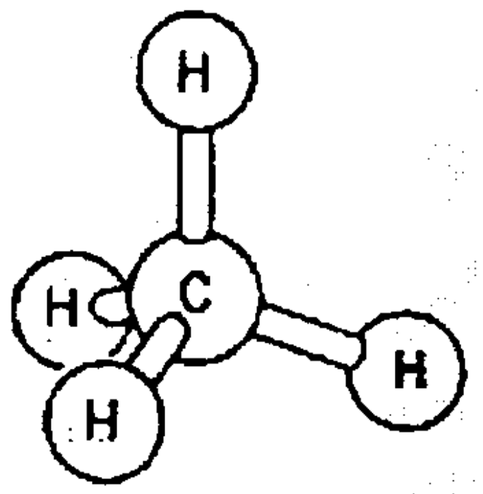
3-4- غاز الميتان CH_4 : (أربعة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية $= (4\times1) + 4 = 8\ \bar{e}$

وتكون الذرة المركزية (C) محاطة بأربعة روابط أو أربعة أزواج من الإلكترونات ، ونظراً لتنافر إلكترونات هذه الروابط ، فإن الشكل الهندسي







الذي يسمح بأكبر بعد بين هذه الروابط هو شكل رباعي السطوح ، تكـــون الـــذرة المركزية في مركز الشكل الرباعي والذرات المحيطة بالذرة المركزية تقـــع عنـــد رؤوس هذا الشكل وهذا المثال ينطبق على المركبات :

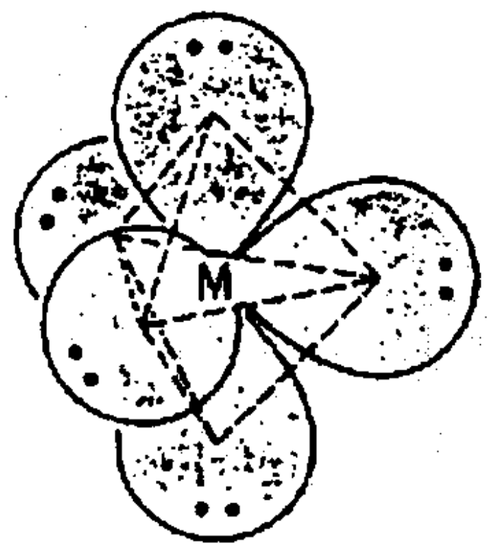
$SeCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4 , PH^+_4

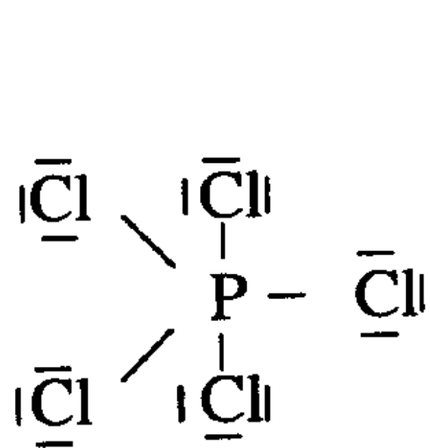
والزاوية بينهما هي زاوية الشكل رباعي السطوح وهي 109.5°

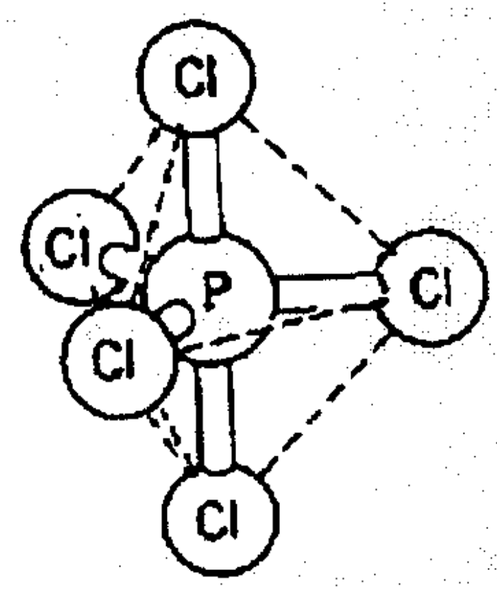
4-4-خامس كلوريد الفوسفور PCl_5:(خمسة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية = $(7\times5) + 5 = 40\ \bar{e}$

تكون الذرة المركزية P محاطة بخمسة أزواج من الإلكترونات والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد أو الـــذي يكـــون فيه التنافر في حـــده الأدنى هو ثنائي هرم (مثلثي) .



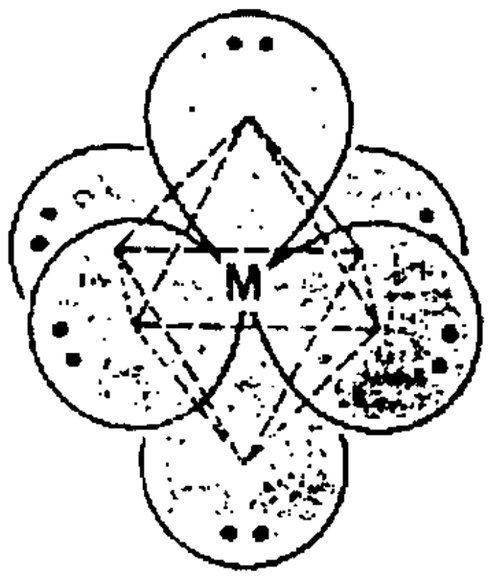


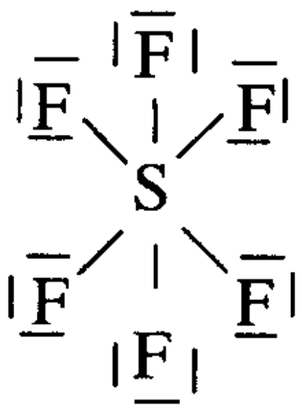


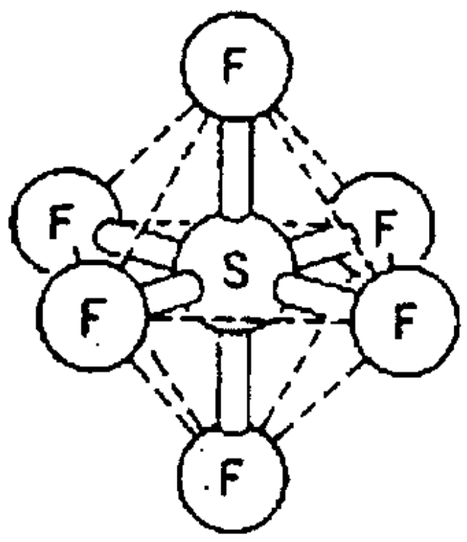
4-5- سداسي فلور الكبريت SF_6 : (ستة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية).

عدد الإلكترونات الخارجية = $(6\times7) + 6 = 48\bar{e}$

يكون لمركب سداسي فلوريد (أوفلـــور) الكبريت شكـــل ثمـــاني السطـــــوح أو ثنائي هرم (رباعي السطوح) وعموماً فإن الزاوية بين الروابط تتحـــدد بعـــدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية سواء كانت تشارك في روابط أم لا ، بينمـــا يتحدد الشكل الهندسي بعدد الذرات المحيطة بالذرة المركزية .

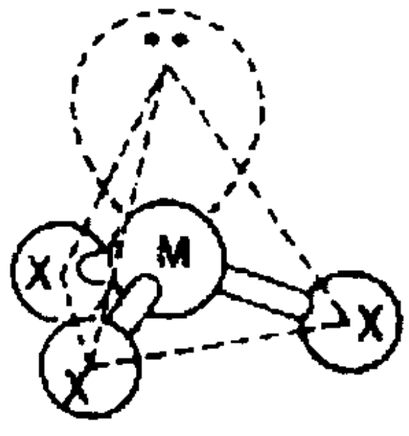




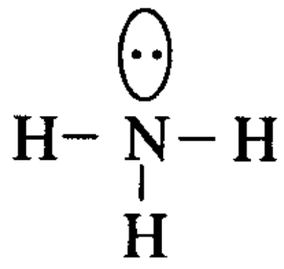


4-6- الشكل الهندسي عندما توجد إلكترونات غير مشاركة في الروابط :

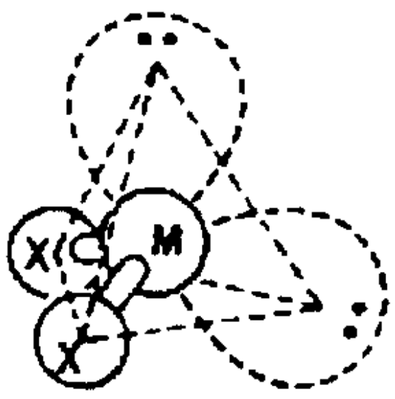
آ) الحالة التي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بأربعة أزواج من الإلكترونات :



زوج واحد منها لايشارك في الرابطة ، ومثال ذلك الأمونيا ، إن الشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بين أزواج الإلكترونات الأربعة هو شكل رباعي السطوح ، وحيث إن أحد هذه الأزواج (Lone Pair) لايشارك في رابطة ولابد له أن يشكل حجما حول الذرة المركزية أكبر من الرابطة فهو لذلك يدفع الروابط إلى الداخل فتقل الزاوية بينهما عن 109.5° وقد وجد أنها تساوي 107° ويسمى الشكل الهندسي هرمي Pyramidal .

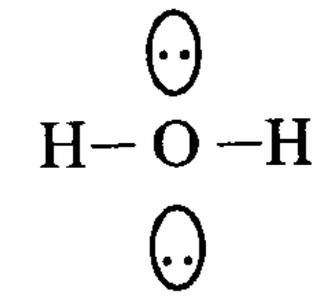


ب) الحالة التي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بأربعة أزواج من الإلكترونات (إثنان منهما لا يشاركان في روابط) .



ومثالها الماء H - $\underline{O}$ - H كان من المفترض أن يكون الشكل الهندسي للماء رباعي سطوح ، وحيث إنه يوجد

زوجان من الإلكترونات لايشاركان في الروابط ، فإنهما يدفعان الروابط إلى الداخل فتقل الزاوية بين الروابط من 109.5 إلى 104 ، ويسمـــى الشكل الهندسي فـــي هذه الحالة غير خطي أو منحنيا (Bent) .



5 – الرنين : (Resonance)

في معظم الحالات التي ذكرناها استطعنا أن نرسم بنية لويس واحدة لكل مركب باتبـــاع قواعد لويس . توجد حالات عدة نستطيع أن نرسم للمركب فيها أكثر من بنية واحدة وذلـــك باتباع نفس القواعد التي استندنا إليها عنـــــد رسم (أو بناء) بنية لويـــس للمركـــب . وتكون البنية الحقيقية للمركب إحدى هذه البنـــى (الثنائيـــة أو الثلاثيـــة أو كلـــها مجتمعـــة) وبالتســـاوي وتكون في حالة رنيـــن (Resonance) ومثال ذلك :

1- غاز ثنائي أكسيد الكبريت : SO_2

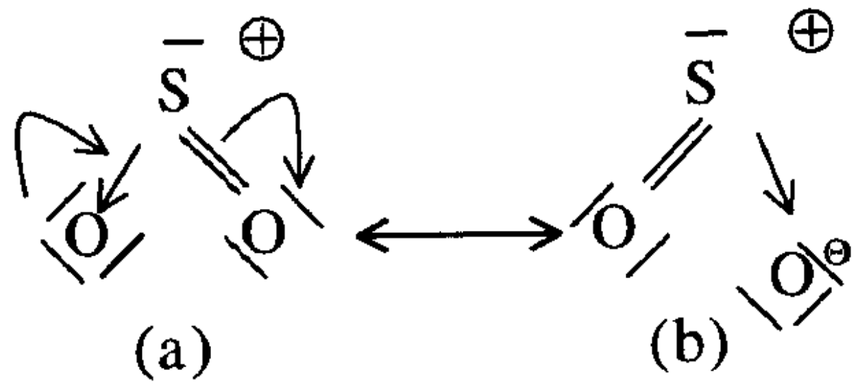
إن مجموع الإلكترونات في الطبقة الخارجية لمركب SO_2 هي كما يلي :

6 إلكترون في المدار الأخير لعنصر الكبريت $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4$

6 إلكترون في المدار الأخير لعنصر الأكسجين $1S^2\ 2S^2\ 2P^4$

عدد إلكترونات التكافؤ (VE) $VE = 6 + 6\times 2 = 18\ \bar{e}$

ومن ثم يكون عدد الروابط $\frac{18}{2} = 9$ روابط .

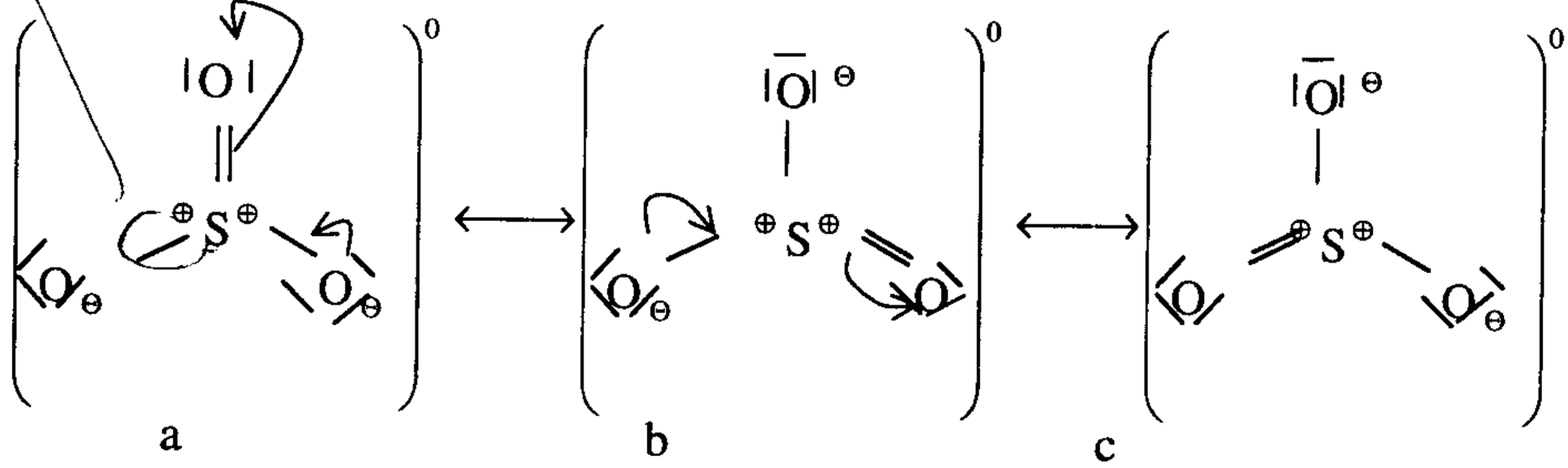


وبوضع الشحنات فوق الجزيء ، آخذين في الحسبان إمكانيـــة إزاحة إلكـــترون من اليسار إلى اليمين . ومن ثم فإن بنية لويس الحقيقية لمركب SO_2هـــــي رنيـــن (Resonance) من البنيتين a و b .

2- ثالث أكسيد الكبريت : SO_3

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 6 + (3\times\ 6) = 24\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .



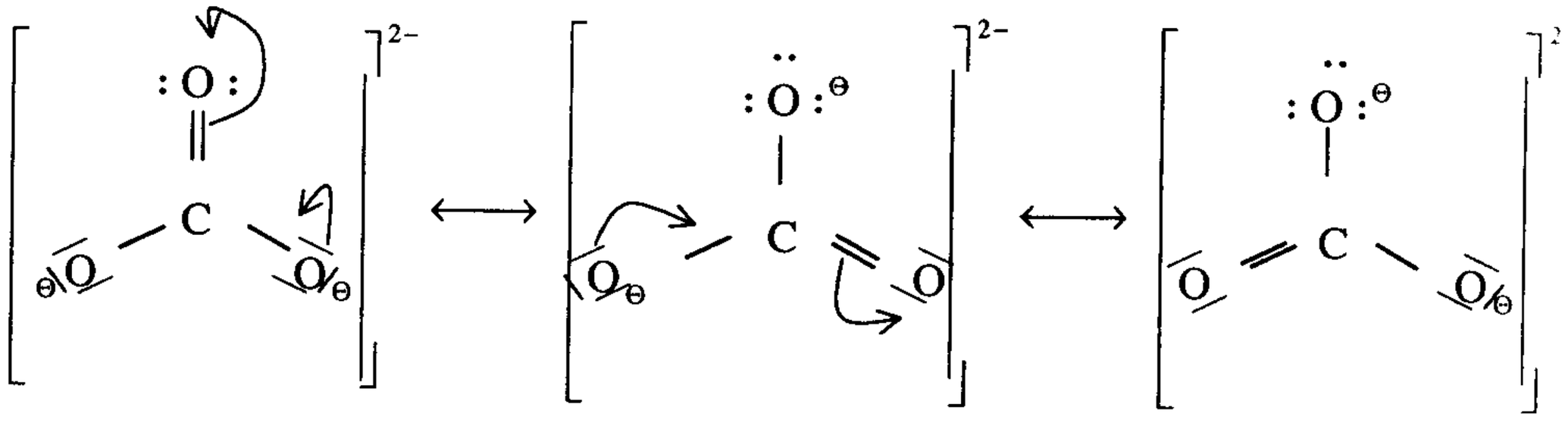
a b c

ومن ثم فإن بنية لويس الحقيقية لـــمركب SO_3 هي رنين بين البنيات a , b , c .

3- أيون الكربونات : CO_3^{--}

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 4 + (6\times\ 3) + 2 = 24\ \bar{e}$

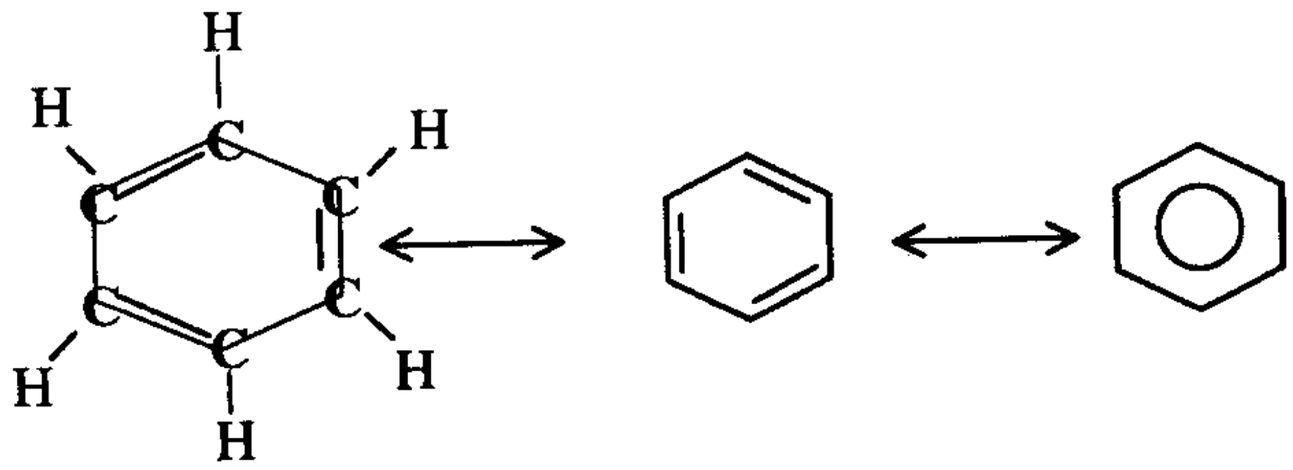
عدد الروابط $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .



4- البنزين : C_6H_6

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 1\times 6 + (4 \times 6) = 30\ \bar{e}$

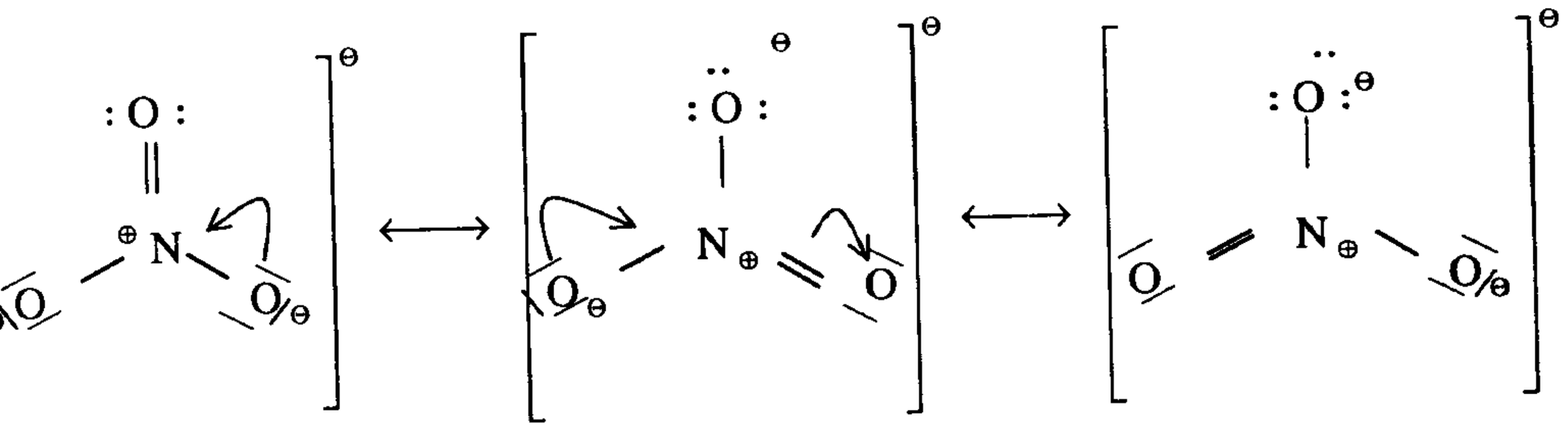
عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{30}{2} = 15$ رابطة .



5-أيون النيترات $(NO_3)^-$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 5 + (6 \times 3) + 1 = 24\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .



وبذلك تكون بنية لويس الحقيقية لأيون النيثراث $(NO_3)^-$ هو رنين أو صدى أو أرجح للبنيات الثلاث c , b , a .

مسائل محلولة في بنية المركب الكيميائي

1 – ارسم بنية لويس للمركبات التالية موضحا :

آ – أنواع الروابط ب – الشكل الهندسي .

جـ– تحديد الشحنة على الأيون . د – تحديد الزاوية بين الروابط .

هـ– الرنين إن وجد .

SO_3^{--} , N^-_3 , H_2SO_4 , AsH_3 , H_2O_2 , O_3 , NO_2 ,
$POCl_3$, $SOCl_2$, CO , HOCl , H_3PO_4 , HNO_3

الحـــــل :

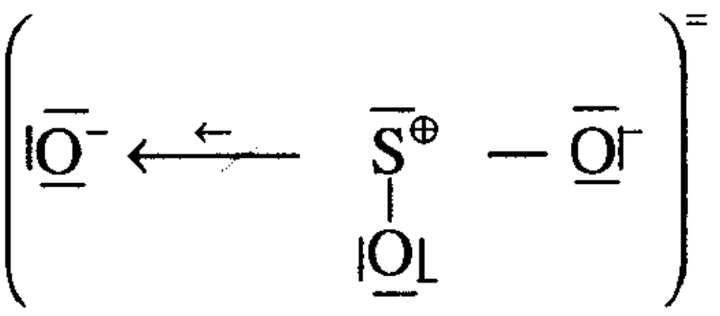
1 – أيون : SO_3^{--}

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (6 \times 1) + (6 \times 3) + 2 = 26\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{26}{2} = 13$ رابطة .

رابطتان تساهميتان

رابطة تناسقية واحدة

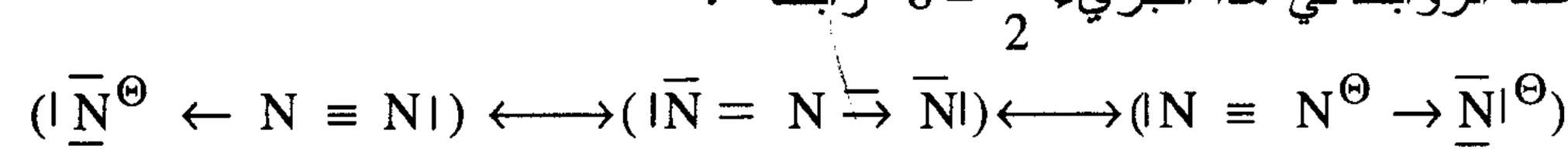


هرمي مثله مثل(NH_3) Pyramidal ، الزاوية $120^\circ >$ ، لايوجد رنين .

2- أيون : N^-_3 (Azoic ion)

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (5 \times 3) + 1 = 16\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{16}{2} = 8$ رابطة .



a b c

ثلاثة روابط تساهمية ورابطة واحدة تناسقية، الشكل الهندسي خطي والزاوية 180°

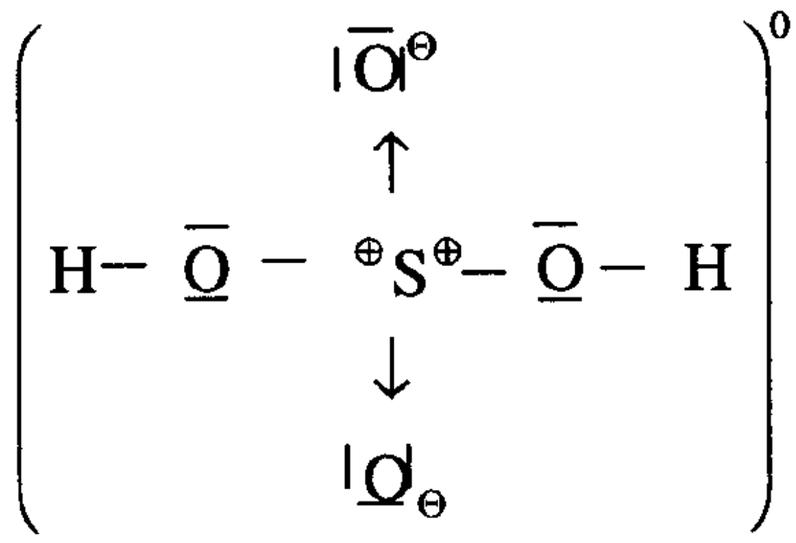
3- حمض الكبريتيك : Sulphuric Acid H_2SO_4

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1\times 2) + (6 \times 1) + (6 \times 4) = 32\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{32}{2} = 16$ رابطة .

رابطتان تساهميتان ورابطتان تناسقيتان .

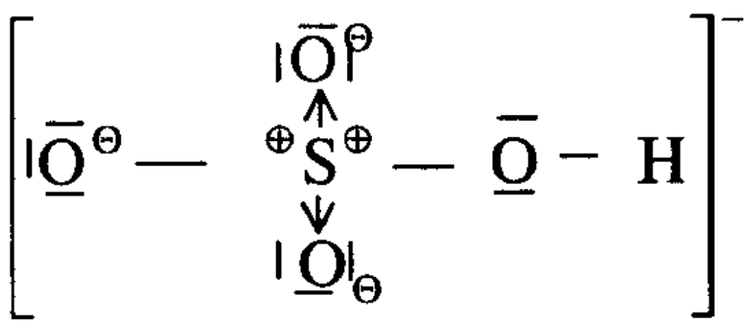
الشكل الهندسي رباعي السطوح والزاوية 109.5°



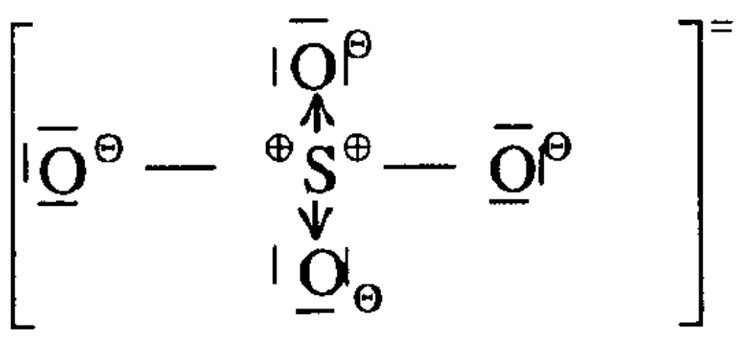
وعندما يتأين حمض الكبريتيك لتكوين

$$H_2SO_4^- \quad = \quad HSO_4^- \quad + \quad H^+$$

تكون بنية لويس لأيون $(HSO_4)^-$ كالآتي :



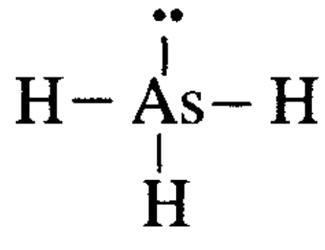
له نفس الشكل الهندسي والزاوية بين الروابط .وعندما يتأين تأينا تاما تكون بنية لويس لأيون الكبريتات $SO_4^=$ كالآتي :



4- الارسين :AsH_3 (Arsin)

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (5 \times 1) + (1 \times 3) = 8$ ē

عدد الروابط $\frac{8}{2} = 4$ رابطة . ثلاثة روابط تساهمية .



مثله مثل الأمونيا والشكل الهندسي هرمي مثلثي الشكل والزاوية 107° . وتماثل هذه البنية بنية كل من :PH_3 , NF_3 , NCl_3 , PCl_3

5- الماء الأكسجيني : H_2O_2 فوق أكسيد الهيدروجين

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 2) + (6 \times 2) = 14$ ē

عدد الروابط $\frac{14}{2} = 7$ رابطة، الروابط كلها تساهمية ، $H-\underline{O}-\underline{O}-H$

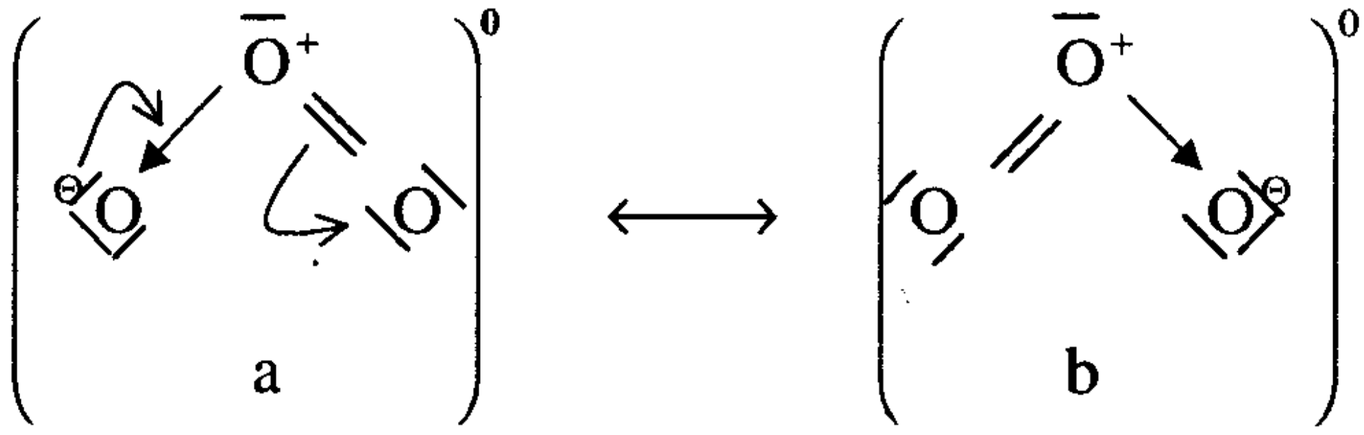
الشكل الهندسي منحني يماثل بنية الماء وله نفس الزوايا .

6- الأوزون : O_3

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 6 \times 3 = 18$ ē

عدد الروابط $\frac{18}{2} = 9$ رابطة .

رابطتان تساهميتان رابطة واحدة تناسقية الشكل الهندسي منحني .

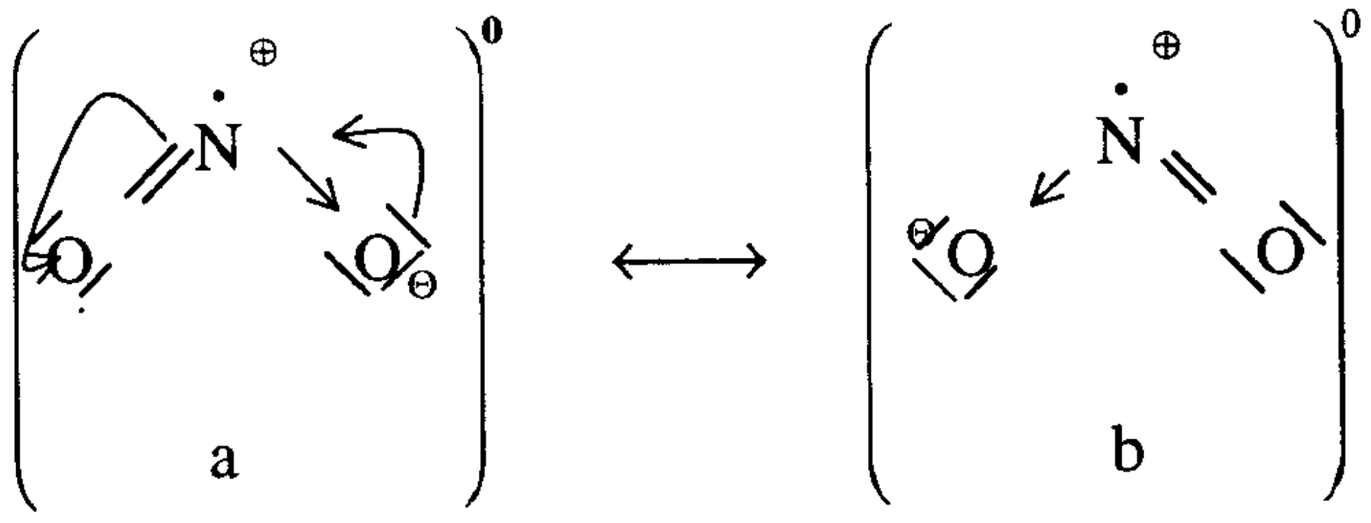


وهو يشبه SO_2 من حيث البنية والرنين والشكل الهندسي وأنواع الروابط الداخلـــة في بنية الجزيء وأيضا الزاوية بينهما .

7- ثنائي أكسيد النيتروجين : NO_2

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 5 + 1 + 6 \times 2 = 17\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{17}{2} = 8$ رابطة وإلكترون منفرد .

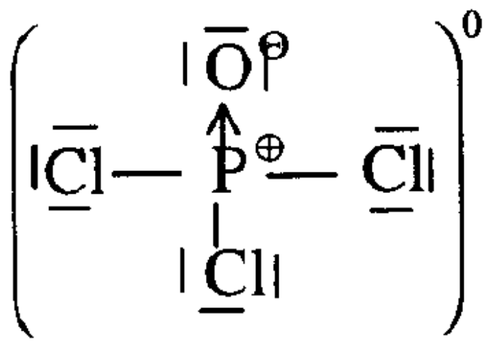


الروابط كلها تساهمية والشكل الهندسي منحني ، وهي إحدى شواذ قاعدة لويـــس ، حيث الذرة المركزية محاطة بسبعة إلكترونات بدلا من ثمانية إلكترونات .

8- ثلاثي كلورايد أوكسي الفسفور: $POCl_3$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE= 5 \times 1 + 6 \times 1 + 7 \times 3 = 32\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{32}{2} = 16$ رابطة



ثلاثة روابط تساهمية ،رابطة واحدة تناسقية ،الشكل الهندسي رباعي السطوح .

9- ثنائي كلورايد أوكسي الكبريت : $SOCl_2$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (6 \times 1) + (6 \times 1) + (7 \times 2) = 26\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{26}{2} = 13$ رابطة .

$$\left(|\underline{\overline{Cl}} - \underline{\overline{S}}^{\oplus} - \underline{\overline{Cl}}| \right)^{0}$$
$$|\underline{\underline{O}}|_{\Theta}$$

رابطتان تساهميتان ، رابطة تناسقية والشكل الهندسي مثلثي هرمي مثله مثل (NH_3).

10- أول أكسيد الكربون : CO

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (4 \times 1) + (6 \times 1) = 10\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{10}{2} = 5$ رابطة ، رابطتان تساهميتان ، رابطة تناسقية ، الشكل الهندسي خطي .

$$(|C^{-} \rightleftharpoons O^{+}|)$$

11- حمض هيبو كلوريت : HOCl

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 1) + (6 \times 1) + (7 \times 1) = 14\ \bar{e}$

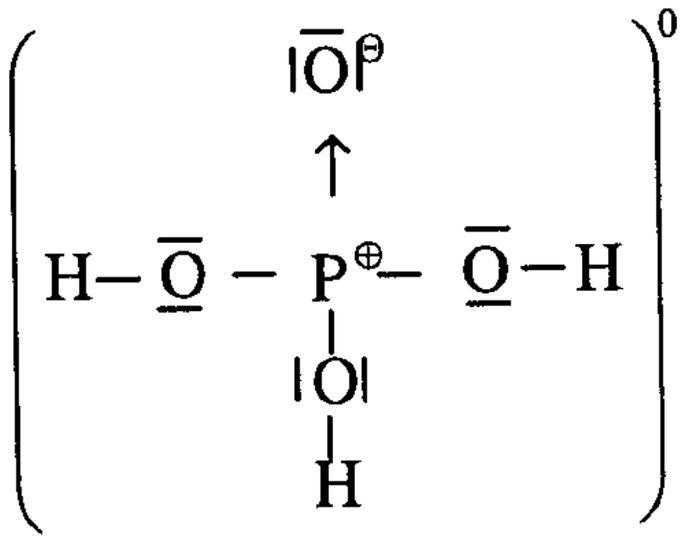
عدد الروابط $\frac{14}{2} = 7$ رابطة ، رابطتان تساهميتان والشكل الهندسي منحني .

$$H - \underline{\overline{O}} - \underline{\overline{Cl}}|$$

12- حامض الفسفوريك : H_3PO_4 Phosphoric Acid

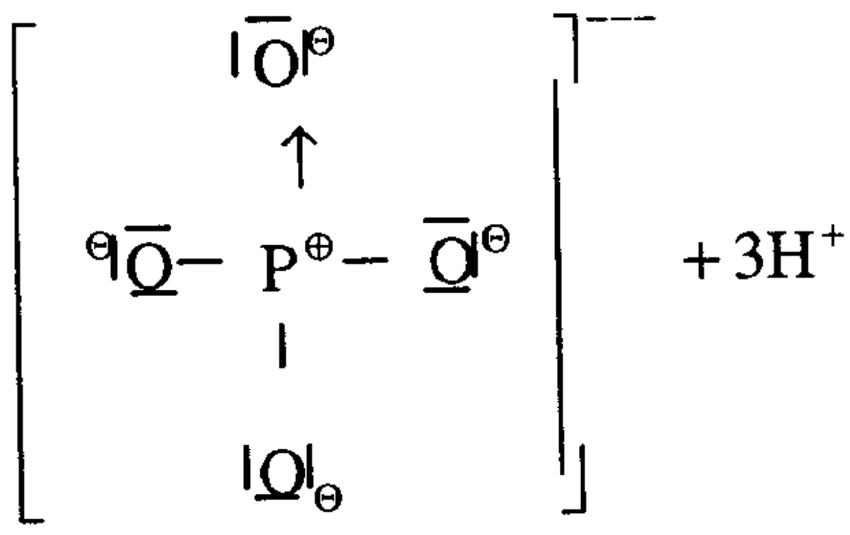
عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 3) + (5 \times 1) + (6 \times 4) = 32\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{32}{2} = 16$ رابطة ، ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية، والشكل الهندسي رباعي السطوح .



ويتأين هذا الحمض وفق ما يلي :

$$H_3PO_4 \quad = \quad 3H^+ \quad + \quad PO_4^{-3}$$

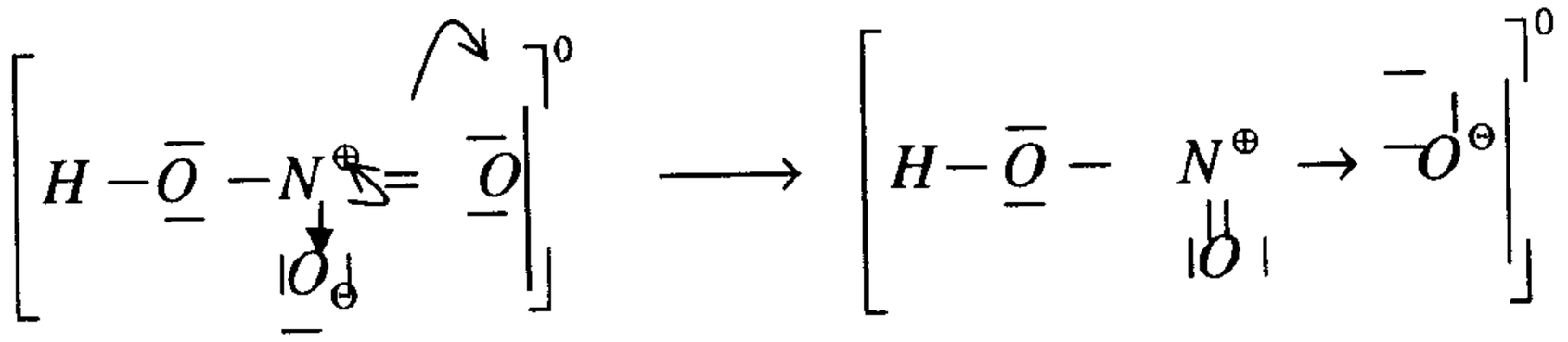


13- حامض النيتريك : HNO_3

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 1) + (5 \times 1) + (6 \times 3) = 24\bar{e}$

عدد الروابط $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .

(a) (b)



ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية ، والشكل الهندسي مثلث متساوي الأضلاع ، والزاوية 120° وله رنين a، b.

مسائل غير محلولة في بنية المركب الكيميائي

- ارسم بنية لويس واكتب الصيغ الرنينية إن وجدت ، ثم حـــدد الشكل الهندسي والزوايا بين الروابط للمركبات والأيونات التالية :

HNO_2	حمض النيتروز	Nitrous acid
$HClO_3$	حمض الكلوريك	Chloric acid
$HClO_2$	حمض الكلوروز	Chlorous acid
$HClO$	حمض الهيبوكلوروز	Hypochlorous acid
$HClO_4$	حمض البيركلوريك	Perchloric scid
H_2S	كبريتيد الهيدروجين	Hydrogen sulphide
N_2O_4	رابع أكسيد ثنائي النيتروجين	Nitrogen (IV) oxide
N_2O_2	خماسي أكسيد ثنائي النيتروجين	Nitrogen (V) oxide
$SnCl_2$	ثنائي كلور القصدير	Stanous chloride
SO_3^{--}	أيون ثالث أكسيد الكبريت	Sulpite ion
NCl_3	ثلاثي كلورايد النيتروجين	Nitrogen trichla ride
$ONCl$	أوكسي كلورايد النيتروجين	Nitrogen axy chloride
PF_3	ثلاثي فلورايد الفسفور	Phosphorus tri fluoride
SF_2	ثنائي فلورايد الكبريت	Sulphur di fluoride
ClO^-	أيون الهيبوكلورايت	Hypochlorite ion

الباب السادس

تفاعـــلات الأكســـدة والاخـــتزال

(Reduction & Oxidation Reaction)
(Redox)

مقدمة

تعرف عملية الأكسدة بأنها التفاعل الكيميائي الذي يزداد فيه رقم التأكسد جبرياً لعنصر (ذرة أو أيون) وذلك نتيجة فقد إلكترونات ، وعملية الاختزال بأنها التفاعل الكيميائي الذي ينقص فيه رقم التأكسد جبرياً لعنصر (ذرة أو أيون) وذلك نتيجة اكتساب إلكترونات وحيث إن الإلكترونات لا يمكن خلقها أو إفناؤها فإن عدد الإلكترونات المفقودة في عملية الأكسدة لابد وأن تكتسب وتتساوى في عملية الاختزال.وعليه فتفاعلا الأكسدة والاختزال متلازمان .

رقم التأكسد (The Oxidation Number)

يمكن تعريفه بأنه تعبير عن القيمة العددية للإلكترونات لذرة (في جزئ أو أيون) في حالة انتقال هذه الإلكترونات إليها أو بعيداً عن هذه الذرة.

فعندما تنتقل إلكترونات التكافؤ أو تنزاح بعيدا عن ذرة في تفاعل كيميائي فإن هذه الذرة تعطى أو تأخذ رقم تأكسد موجباً (عملية أكسدة) والعكس صحيح ، فعندما تكتسب الإلكترونات أو تنزاح ناحية ذرة في تفاعل كيميائي فإن هذه الذرة تعطي أو تأخذ رقم تأكسد سالباً وعليه فإن رقم التأكسد هو الشحنة الظاهرية (موجبة أو سالبة) لذرة (في جزئ متعادل أو أيون) عندما تفقد أو تكتسب إلكترونات وذلك وفقاً للقواعد الآتية:

1-كل ذرات العناصر تعطى قيمة صفر.مثلاً $(H_2, O_2, Cl_2, Fe, Zn, Na, Pb, Ca)$

2-مجموع أرقام التأكسد للذرات في أي مركب متعادل يساوي صفراً.

3–رقم التأكسد لأيون أحادي الذرة هو نفسه الشحنة التي يحملـــها الأيـــون فمثـــلاً عناصر المجموعة(IA) (Li, Na, K, Rb and Cs) في مركباتها رقم تأكســدها (+1) ،. وعناصر المجموعة(IIA) (Be, Mg, Ca, Sr and Ba) في مركباتـــها رقم تأكسدها (+2).

4–مجموع أرقام التأكسد للذرات في أيون عديد الذرات يساوي الشحنة التي يحملـــها هذا الأيون فمثلاً $(NO_3)^-$ رقم تأكسده (–1) & $(CO_3)^{-2}$ رقم تأكسده (–2) .

5– رقم التأكسد لأيون الفلور (F) (وهو العنصر الأكثر سالبيه) يساوي (–1) فـــي كل مركبات الفلور.

6–المركبات أو الأيونات التي تحتوي على الأكسجين (O) فإن رقم التأكسد لـــــذرة الأكسجين يساوي (–2) ما عدا الحالات الآتية:

i. البيروكسيدات فإن الأكسجين يُعْطي رقم تأكسد (–1) مثل (H_2O_2).

ii. لمركب (OF_2) فإن رقم التأكسد للأكسجين (+2)

7–رقم التأكسد للهيدروجين (H) هو (+1) في كل مركباته ما عـــدا الـــهيدريدات مثلاً هيدريد الكالسيوم CaH_2 و هيدريد الصوديوم NaH فإن رقم التأكسد لـــــذرة الهيدروجين في هذه الحالة (–1).

أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال

Types of Oxidation Reduction Reactions

يمكن تقسيم تفاعلات الأكسدة والاختزال كالآتي:

1. تفاعلات الاتحاد المباشر Combination Reactions

تعرف تفاعلات الاتحاد المباشر بأنها التفاعلات التي يتحد بـــها عنصـــران أو مركبان اتحاداً مباشراً ليعطيا مركباً آخر ويمكن تقسيمها إلى الآتي:

(a) اتحاد عنصرين

وهو على الصورة

$$A + B \longrightarrow AB$$

- يتحد الكربون مع الأكسجين لتكوين غاز ثاني أكسيد الكربون أوغـــاز أول أكسيد الكربون واتحاد الأكسجين مع الكبريت لتكوين ثـــاني أكســـيد الكـــبريت واتحاد الماغنسيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد الماغنسيوم

i. $\overset{0}{C}+\overset{0}{O_2}\longrightarrow\overset{+4\ -2}{CO_2}$

ii. $\overset{0}{C}+\frac{1}{2}\overset{0}{O_2}\longrightarrow\overset{+2\ -2}{CO}$

iii. $\overset{0}{S}+\overset{0}{O_2}\longrightarrow\overset{+4\ -2}{SO_2}$

iv. $2\overset{0}{Mg}+\overset{0}{O_2}\longrightarrow2\overset{+2\ -2}{MgO}$

في التـــفاعـــلات (i ، ii ، iii) ازداد رقـــم التـــأكسد لكـــــل مـــن ذرتـــي الكربون (C) وذرة الكبريت (S) مـــن صفر إلى $(+2,+4)$ و $(+4)$ علـــى التوالي (أكسدة) ونقص رقم التأكســـد لذرة الأكسجين (O) في كـــل منـــهما مـــن صفر إلى (-2) (اختزال) بينما فـــي التفـــاعل (iv) زاد رقـــم التأكســـــد لـــذرة المـــاغنسيوم (Mg) من صـــفر إلى $(+2)$ (أكسدة) ونقص أيضـــاً رقم التأكســـد لذرة الأكسجين (O) من صفر إلى (-2) (اختزال).

- اتحاد الكالسيوم مع الكلور لتكوين كلوريد الكالسيوم

v. $\overset{0}{Ca} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow \overset{+2}{Ca}\overset{-1}{Cl_2}$

زاد رقم التأكسد لذرة الكالسيوم (Ca) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من صفر إلى (−1) (اختزال).

- اتحاد الحديد مع الكبريت لتكوين كبريتيد الحديدوز

vi. $\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{+2}{Fe}\overset{-2}{S}$

زاد رقم التأكسد لذرة الحديد (Fe) من صفر إلى (+2) ونقص رقم التأكسد لذرة الكبريت (S) من صفر إلى (−2).

- اتحاد الهيدروجين مع الكلور لتكوين كلوريد الهيدروجين

vii. $\overset{0}{H_2} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}$

زاد رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من صفر إلى (+1) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من صفر إلى (−1) (اختزال).

- اتحاد الهيدروجين مع الأكسجين لتكوين الماء

viii. $2\overset{0}{H_2} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow 2\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$

زاد رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من صفر إلى (+1) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من صفر إلى (−2) (اختزال).

(b) اتحاد مركبين

تفاعل مركبين مع بعضهما لتكوين مركب جديد وهو على الصورة

$$AB + CD \longrightarrow ABCD$$

ومثال على ذلك

- اتحاد أكسيد الصوديوم مع ثاني أكسيد الكربون لتكوين كربونات الصوديوم

$$\overset{+\frac{1}{2}\ -1}{Na_2O} + \overset{+4\ -2}{CO_2} \longrightarrow \overset{+1}{Na_2}\left(\overset{+4\ -2}{CO_3}\right)^{-2}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الصوديوم (Na) من $(+\frac{1}{2})$ إلى $(+1)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-1) إلى (-2) (اختزال)

2. تفاعلات الانحلال Decomposition Reactions

هو عكس تفاعلات الاتحاد حيث يتحلل المركب إلى عناصره أو إلى مركبات أبسط وهو على صورة

$$AB \longrightarrow A + B$$

تحلل أكسيد الزئبقيك إلى زئبق وأكسجين

i. $\overset{+2\ -2}{HgO} \longrightarrow 2\overset{0}{Hg} + \overset{0}{O_2}$

زاد رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-2) إلى صفر (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الزئبق (Hg) من $(+2)$ إلى صفر(اختزال).

تحلل كلورات البوتاسيوم إلى كلوريد بوتاسيوم وأكسجين

ii. $2K\overset{+5\ -2}{Cl}O_3 \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}$

زاد رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-2) إلى صفر (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من $(+5)$ إلى (-1) (اختزال).

3- تفاعلات الإحلال البسيط Simple Displacement Reactions

حيث يستبدل أحد عناصر المركب بعنصر آخر لإنتاج مركب جديد وعنصر وهو على الصورة

$$C + AB \longrightarrow CB + A$$

- تفاعل الزنك مع كبريتات النحاسوز لإنتاج كبريتات الزنك والنحاس

i. $\overset{0}{Zn} + \overset{+2}{Cu}SO_4 \longrightarrow \overset{0}{Cu} + \overset{+2}{Zn}SO_4$

زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة النحاس (Cu) من (+2) إلى صفر (اختزال).

- تفاعل الزنك مع حامض الكبريتيك لإنتاج كبريتات الزنك وغاز الهيدروجين

ii. $\overset{0}{Zn} + \overset{+1}{H_2}SO_4 \longrightarrow \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{0}{H_2}$

زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من (+1) إلى صفر (اختزال).

- تفاعل الحديد مع نترات النحاس لإنتاج نترات الحديدوز ونحاس

iii. $\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 \longrightarrow \overset{+2}{Fe}(NO_3)_2 + \overset{0}{Cu}$

زاد رقم التأكسد لذرة الحديد (Fe) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة النحاس (Cu) من (+2) إلى صفر (اختزال).

- تفاعل الزنك مع حامض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريد الزنك وغاز الهيدروجين

iv. $\overset{0}{Zn} + 2\ \overset{+1}{H}Cl \longrightarrow \overset{+2}{Zn}Cl_2 + \overset{0}{H_2}$

زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (2+) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من (1+) إلى صفر (اختزال).

ويتضح من الأمثلة السابقة أنه عند انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخـــرى أو مجموعة ذرية في نفس التفاعل أي تتغير أرقام التأكسد فهذا ما يعرف بتفـــاعلات الأكسدة والاختزال.

في التفاعلات الآتية لا يوجد انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى أو مجموعة ذرية ولذلك فهي ليست تفاعلات أكسدة واخـــتزال (Non-Redox) بينمـــا تعتـــبر تفاعلات جزيئية يتم وزنها بالتفتيش مثل تفـــاعلات التعـــادل وتفـــاعلات التبـــادل المزدوج(الترسيب) كما هو موضح في التفاعلات الآتية (i-v)

i. $\overset{+3}{Al_2}(\overset{-2}{SO_4})_3 + 6\overset{+1}{K}\overset{-1}{OH} \longrightarrow 2\overset{+3}{Al}(\overset{-1}{OH})_3 + 3\overset{+1}{K_2}\overset{-2}{SO_4}$

ii. $2\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{NO_3} + \overset{+2}{Ba}\overset{-1}{Cl_2} \longrightarrow 2\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{Cl}\downarrow + \overset{+2}{Ba}(\overset{-1}{NO_3})_2$

iii. $\overset{+1}{Na}\overset{-1}{OH} + \overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$

iv. $6\overset{+1}{NH_4}\overset{-1}{Cl} + \overset{+3}{Fe_2}(\overset{-2}{SO_4}) \longrightarrow 3(\overset{+1}{NH_4})_2\overset{-2}{SO_4} + 2\overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl_3}$

v. $3\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{NO_3} + \overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl_3} \longrightarrow 3\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{Cl} + \overset{+3}{Fe}(\overset{-1}{NO_3})_3$

أمثلة على حساب رقم التأكسد

المركب	العنصر	رقم التأكسد	المركب	العنصر	رقم التأكسد
HNO_3	N	+5	H_2S	S	-2
PbO_2	Pb	+4	$KMnO_4$	Mn	+7
H_2SO_4	S	+6	K_2MnO_4	Mn	+6
CCl_4	C	+4	FeS	S	-2
$(SO_4)^{-2}$	S	+6	K_2CrO_4	Cr	+6
$KClO_3$	Cl	+5	$K_2Cr_2O_7$	Cr	+6
$KClO_4$	Cl	+7	PO_4^{-3}	P	+5

أهم كواشف الأكسدة والاختزال

Common Oxidizing & Reducing Agents

a. Common Oxidizing Agents

الكواشف المؤكسدة

i. $Fe^{+3} \longrightarrow Fe^{+2}$

ii. $(Mn^{+7}O_4)^{-1} \longrightarrow Mn^{+2}$ (Acid Solution) وسط حمضي

iii. $(MnO_4)^{-1} \longrightarrow MnO_2$ (Basic Solution) وسط قلوي

iv. $MnO_2 \longrightarrow Mn^{+2}$ (Acid Solution) وسط حمضي

v. $(CrO_7)^{-2} \longrightarrow Cr^{+3}$ (Acid Solution) وسط حمضي

vi. $HNO_3 \longrightarrow NO_2$

vii. $HNO_3 \longrightarrow NO$

vii. $HNO_3 \longrightarrow (NH_4)^{+1}$

} Some time to (N_2) بعض الأحيان ينتج

b. Common Reducing Agents

الكواشف المختزلة

$Zn^{0} \longrightarrow Zn^{+2}$

$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3}$

$H_2S \longrightarrow S^{0}$

$2I^{-1} \longrightarrow I_2$

$SO_3^{-2} \longrightarrow SO_4^{-2}$

البيروكسيدات Peroxides

البيروكسيدات هي مركبات رقم التأكسد للأكسجين فيها (1–) بدلا من (2–) مثل فوق أكسيد الهيدروجين $\left(\overset{+2}{H_2}\overset{-2}{O_2}\right)$ ، فوق أكسيد الصوديوم $\left(\overset{+2}{Na_2}\overset{-2}{O_2}\right)$

وعليه فإن رقم تأكسد الأكسجين في أيون البيروأكسيد يمكن أن يتغير إلى صفر أو (2–) بفقد أو اكتساب إلكترون ولذلك فإن البيروأكسيدات يمكن أن تعمل كعامل مختزل أو مؤكسد كما هو واضح من المعادلتين الآتيين:

$$5H_2O_2 + 2\ KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2 + 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

$$3Na_2O_2 + 2\ NaCrO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + 2Na_2CrO_4$$

وزن معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

هناك طريقتان لوزن معادلات الأكسدة والاختزال هما:

1. طريقة التغير في رقم التأكسد.
2. طريقة الأيون ــ إلكترون.

أولا: طريقة التغير في رقم التأكسد

لوزن معادلات الأكسدة والاختزال بواسطة طريقة التغير في رقم التأكسد نتبع الخطوات الآتية:

1. اكتب المعادلة بدون وزن وعين المادة المؤكسدة والمختزلة.
2. عين نصفي معادلة الأكسدة والاختزال وبين التغير في رقم التأكسد لكل حالة.
3. وازن عدد الإلكترونات المنطلقة في عملية الأكسدة مع عدد الإلكترونات الممتصة في عملية الاختزال.
4. أجر عملية تفتيش أخيرة للمعادلة الكلية.

مســـائل محـــلولة على وزن معادلات الأكسدة والاختزال

1- أوزن معادلات الأكسدة والاختزال الآتية بواسطة التغير في رقم الأكسدة .

(A) تفاعل الماغنسيوم مع نترات الحديديك لإنتاج نترات الماغنسيوم والحديد

$$Mg + Fe(NO_3)_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + Fe$$

$\overset{0}{Mg} \longrightarrow \overset{+2}{Mg} + 2\bar{e}$ معادلة الأكسدة

$\overset{+3}{Fe} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{Fe}$ معادلة الاختزال

نلاحظ أن عدد لإلكترونات المفقودة والمكتسبة في نصفي التفاعل غير متســاوية ولكي يكون عدد لإلكترونات متساويا نضرب نصف معادلة الأكسدة في 3 ونصف معادلة الاختزال في 2 والجمع تصبح المعادلة

$$3\overset{0}{Mg} \longrightarrow 3\overset{+2}{Mg} + 6\not{e}$$

$$2\overset{+3}{Fe} + 6\not{\bar{e}} \longrightarrow 2\overset{0}{Fe}$$

$$\overset{0}{3Mg} + \overset{+3}{2Fe} \longrightarrow \overset{+2}{3Mg} + \overset{0}{2Fe}$$

وتصبح المعادلة النهائية

$$3Mg + 2Fe(NO_3)_3 \longrightarrow 3Mg(NO_3)_2 + 2Fe$$

2-تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع ثاني أكسيد المنجنيز لإنتاج كلوريد المنجنـــيز والكلور والماء

$$HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2\not{e}$ معادلة الأكسدة

$\overset{+4}{Mn} + 2\not{\bar{e}} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$ معادلة الاختزال

بالجمع

$$Mn^{+4} + 2Cl^- \longrightarrow Mn^{+2} + Cl_2^0$$

بالتفتيش نجد أن هناك ذرتي أكسجين (O) جهة اليسار تعادلتا بعـــدد $(2H_2O)$ جهة اليمين وتعادل $(4H)$ جهة اليمين بعدد $(4H^+)$ جهة اليسار وحيث إن (Cl_2) ناتج من حمض الهيدروكلوريك تصبح المعادلة النهائية

$$4\,HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

3-

$$\overset{+2}{Sn} + \overset{+2}{Hg} + \overset{-1}{Cl} \longrightarrow Hg_2Cl_2 + \overset{+4}{Sn}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة $\overset{+2}{Sn} \longrightarrow \overset{+4}{Sn} + 2\,\bar{e}$

المعادلة الجزئية للاختزال $2\,\overset{+2}{Hg} + 2\,\bar{e} + 2\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Hg_2Cl_2$

$$Sn^{+2} + 2\,\overset{+2}{Hg} + 2\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Hg_2Cl_2 + \overset{+4}{Sn}$$

4- تفاعل كرومات البوتاسيوم مع كبريتيد الهيدروجين في وسط حامضي

$$\overset{+1}{H} + \left(Cr_2O_7\right)^{-2} + H_2S \longrightarrow \overset{+3}{Cr} + \overset{0}{S} + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة $3\left(\overset{-2}{S} \longrightarrow \overset{0}{S} + 2\,\bar{e}\right)$

المعادلة الجز ئية للاختزال $2\left(\overset{+6}{Cr} + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}\right)$

$$Cr_2 + 3\,\overset{-2}{S} \longrightarrow 2\,\overset{+3}{Cr} + 3\,\overset{0}{S}$$

$$8\,\overset{+1}{H} + (Cr_2O_7)^{-2} + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,\overset{+3}{Cr} + 3\,\overset{0}{S} + 7\,H_2O$$

وبالتفتيش بضرب الماء H_2O ×7 ولوزن $\overset{+1}{H}$ 14 جهة اليمين بضـــرب $\overset{+1}{H}$ × 8 جهة اليسار وتكون المعادلة النهائية غير الأيونية:

$$4\,H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2S \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3\,S + 7\,H_2O$$

5-تفاعل الفضة مع حمض النيتريك لتكوين نثرات الفضة وأكسيد النيتريك والماء

$$Ag + HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$$

$3\times\left(\overset{0}{Ag} \longrightarrow \overset{+1}{Ag} + \bar{e}\right)$ المعادلة الجز ئية للأكسدة

$\overset{+5}{NO_3} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{NO} + 2H_2O$ المعادلة الجز ئية للاختزال

$$3\overset{0}{Ag} + 4HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

6- تفاعل الفضة مع نثرات الصوديوم في وجود حمض الهيدروكلوريك

$$Ag + NaNO_3 + HCl \longrightarrow AgNO_3 + NO + H_2O + NaCl$$

$3\times\left(\overset{0}{Ag} \longrightarrow \overset{+1}{Ag} + \bar{e}\right)$ المعادلة الجز ئية للأكسدة

$\overset{+5}{NO_3} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{NO} + 2H_2O$ المعادلة الجز ئية للاختزال

$$3\overset{0}{Ag} + 4NaNO_3 + 4HCl \longrightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O + 4NaCl$$

7- تحضير حمض الفورميك $H-C-OOH$ بأكسدة الميثانول بواسطة ثاني كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك

$$CH_3OH + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow H-C-OOH + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$3\times \overset{-2}{C} \longrightarrow \overset{+2}{C} + 4\bar{e}$ المعادلة الجزئية للأكسدة

$4\times \overset{+6}{Cr} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}$ المعادلة الجزئية للاختزال

$$3CH_3OH + 2Na_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 3H-C-OOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2Na_2SO_4 + 11H_2O$$

8- تفاعل كلوريد القصديروز مع كلوريد الحديديك

$$SnCl_2 + FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + FeCl_2$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة $\overset{+2}{Sn} \longrightarrow \overset{+4}{Sn} + 2\,\bar{e}$

المعادلة الجز ئية للاختزال $2 \times \left(\overset{+3}{Fe} + \bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Fe} \right)$

$$2\,\overset{+3}{Fe} + \overset{+2}{Sn} \longrightarrow \overset{+4}{Sn} + 2\,\overset{+2}{Fe}$$

وتكون المعادلة الآتية

$$SnCl_2 + 2\,FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2\,FeCl_2$$

9- تفاعل كبريتات الحديدوز مع برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

المعادلة الجزئية للأكسدة $10 \times \left(\overset{+2}{Fe} \longrightarrow \overset{+3}{Fe} + \bar{e} \right)$

المعادلة الجز ئية للاختزال $2 \times \left(\overset{+7}{Mn} + 5\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \right)$

$$10Fe^{+2} + 2Mn^{+7} \longrightarrow 10Fe^{+3} + 2Mn^{+2}$$

بضرب $KMnO_4$ جهة اليسار × 2 ليتساوى مع K_2SO_4 جهة اليمين وبضرب $MnSO_4$ جهة اليمين × 2 ليتساوى مع $KMnO_4$ جهة اليسار وعليه يكون عدد مجموعات $\overset{-2}{SO_4}$ جهة اليمين 18 إذن بضرب H_2SO_4 جهة اليسار وضرب الماء H_2O جهة اليمين × 8 لوزن المعادلة.

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

10- تفاعل كلوريد الصوديوم مع ثاني أكسيد المنجنيز في وجود حمض الكبريتيك لإنتاج كبريتات المنجنيز وكبريتات الصوديوم والكلور والماء .

$$NaCl + MnO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة $2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$

المعادلة الجز ئية للاختزال $\overset{+4}{Mn} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$

$$2Cl^{-1} + Mn^{+4} \longrightarrow Cl_2 + Mn^{+2}$$

يوجد مجموعتان $\overset{-2}{SO_4}$ جهة اليمين إذن نضرب حمض الكبريتيك H_2SO_4 جهة اليسار × 2 ونضرب الماء H_2O جهة اليمين × 2 لوزن المعادلة ونحصـــل على المعادلة النهائية

$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

11- اختزال حمض الفورميك إلى CO_2 بواسطة ثنائي كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك

$$H-\overset{\overset{O}{11}}{C}-OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+4}{CO_2} + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة $3\left(\overset{+2}{C} \longrightarrow \overset{+4}{CO_2} + 2\bar{e}\right)$

المعادلة الجز ئية للاختزال $2\times\left(\overset{+6}{Cr} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}\right)$

$$3\,H-\overset{\overset{O}{11}}{C}-OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$3\,CO_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O$$

بالتفتيش نجد البوتاسيوم والكروم والكربون متساوية في جهتي المعادلة ولكن يوجد 4 مجموعات (SO_4) جهة اليمين من $4\ H_2SO_4$ جهة اليسار يوجد $14\left(\overset{+1}{H}\right)$ جهة اليسار من $7\ H_2O$ جهة اليمين.

12- أكسدة فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى أكسجين O_2 بواسطة برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك

$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + O_2 + H_2O$$

المعادلة الجزئية للأكسدة $5 \times \left(2\overset{-1}{O} \longrightarrow \overset{0}{O_2} + 2\bar{e}\right)$

المعادلة الجزئية للاختزال $\left(\overset{+7}{Mn} + 5\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}\right)$

بالتفتيش نضرب $KMnO_4$ جهة اليسار × 2 ونوازن 3 مجموعات SO_4 جهة اليسار بضرب $3\times\ H_2SO_4$ وتكون المعادلة النهائية .

$$5\ H_2O_2 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 5\ O_2 + 8\ H_2O$$

ثانيا:وزن معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون - الإلكترون

A . في وسط حمضي

لوزن معادلات الأكسدة والاختزال بواسطة الأيون إلكترون نتبع الخطوات التالية:

1. اكتب هيكل المعادلة مبينا المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل التي تحتوي على العناصر التي تعاني تغيرا في حالة تأكسدها
2. اكتب نصفي معادلة التفاعل (الأكسدة والاختزال) مبينا حالة التأكسد لكل عنصر على جانبي المعادلة ولا تكتب العناصر كذرات حرة أو أيونات إلا إذا

كانت موجودة على هذه الصورة فعـــلا. كذلـــك معادلـــة العوامـــل المختزلـــة والعناصر التي يزيد حالة تأكسدها على كل جانب من جانبي المعادلة.

3. وازن كل معادلة جزيئية بالنسبة لعدد ذرات كل عنصر. فـــي حالـــة المحلـــول المتعادل أو الحمضي نضيف (H_2O) أو (H^+) لكي تتـــوازن ذرات الأكســـجين والهيدروجين ونبدأ أولا بموازنة ذرات الأكسجين بإضافة جزئ واحدا مـــن المـــاء (H_2O) للطرف الآخر من المعادلة ثم نستخدم (H^+) لموازنة ذرات الـــهيدروجين وإذا كان المحلول قاعديا (قلوي) فإننا نستخدم أيون الهيدروكسيد (OH^-) إذا كـــان هناك ذرة أكسجين (O) زائدة على الجانب الآخر من المعادلة.

4.وازن كل معادلة جزيئيه بالنسبة لعدد الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات ســـواء إلى الجانب الأيسر أو الأيمن من المعادلة . اضرب كل معادلة جزيئيه فـــي عـــدد (معامل) تختاره بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التي فقدتها العوامل المختزلـــة مساويا لعدد الإلكترونات التي اكتسبتها العوامل المؤكسدة ثـــم اجمـــع المعـــادلتين الناتجتين بعد عملية الضرب. اختصر الحدود المتشابهة على طرفي المعادلة أثنـــاء عملية الجمع ويجب اختصار كل الإلكترونات.

(1) تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم مع حمض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريـــد البوتاسيوم وكلوريد الكروم وغاز الكلور والماء

$$HCl + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow KCl + CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$$

بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ب .الأيون _ إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

المعادلة الجزئية للأكسدة $\quad 2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2\bar{e}$

المعادلة الجزئية للاختزال $\quad \overset{+6}{Cr} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}$

بضرب نصف المعادلة الجزئية للأكسدة في المعـــامل 3 والمعادلـــة الجزئيـــة للاختزال في المعامل 2 يتساوى عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة وبالجمع

$$6\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 3\overset{0}{Cl_2} + 6\cancel{e}$$

$$2\overset{+6}{Cr} + 6\cancel{e} \longrightarrow 2\overset{+3}{Cr}$$

نحصل على

$$6\,Cl^- + 2Cr^{+6} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 3Cl_2^0$$

وبالتفتيش نجد في الطرف الأيسر 7 ذرات أكسجين إذا نضرب (H_2O) جهـــة اليمين في العدد 7 ونضرب (HCl) جهة اليسار في العدد 14 بدلا من 6 ونضـوب (KCl) في العدد 2 جهة اليمين لوجود $(2K)$ جهة اليسار ونضـــع المعـــاملات 3 بجانب (Cl_2) ، 2 بجانب $(CrCl_3)$ وتكون المعادلة النهائية

$$14\,HCl + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,Cl_3 + 7\,H_2O$$

ب. طريقة الأيون _ إلكترون

توزن المعادلة الجزئية للاختزال

$$Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow Cr^{+3}$$

$$Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$$

$$14\,H^+ + Cr_2O_7^{-2} + 6\,\bar{e} \longrightarrow 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O \qquad (1)$$

أضيفت $(7H_2O)$ جهة اليمين لموازنة الأكســـجين جهـــة اليســـار وأضيفـــت $(14H^+)$ جهة اليسار لموازنة ذرات الهيدروجين جهة اليمين

توزن المعادلة الجزئية للأكسدة

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2^0$$

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2^0 + 2\,\bar{e} \qquad (2)$$

وحيث إن عدد الإلكترونـات المفقودة والمكتسبة غير متساو في نصفي التفـــاعل إذا بضرب المعادلة (1) × 1 والمعادلة (2) × 3 وبالجمع تصبح المعادلة

$$14\,H^+ + Cr_2O_7^{-2} + 6\,\cancel{e} \longrightarrow 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$$

$$6\,Cl^- \longrightarrow 3\,Cl_2 + 6\,\cancel{e}$$

$$14\,H^+ + Cr_2O_7^{-2} + 6\,Cl^- \longrightarrow 3\,Cl_2 + 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$$

بالتفتيش نلاحظ

أضيف $(14\,H^+)$ إلى المعادلة على هيئة $(14\,H^+Cl^-)$ وتأكسد 6 أيونات من 14 أيون من أيونات الكلور. يمكن إضافة 8 أيونات إضافية من أيون (Cl^-) إلى طرفي المعادلة للدلالة على أيونات الكلور التي لم تتأكسد كذلك يمكن إضافة $(2K^+)$ إلى طرفي المعادلة للإشارة إلى أن $(Cr_2O_7^-)$ قد نتج عن $K_2^+Cr_2O_7^{-2}$

$$14H^+ + 6Cl^- + 8Cl^- + 2K^+ + Cr_2O_7^{-2} = 2Cr^{+3} + 2K^+ + 8Cl^- + 3Cl_2 + 7H_2O$$

$$14\,HCl + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,Cl_3 + 7\,H_2O$$

(2) تفاعل كلوريد البوتاسيوم مع برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكـــبريتيك لإنتاج كبريتات المنجنيز وكبريتات البوتاسيوم وغاز الكلور والماء

$$KCl + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$$

بطريقة

أ التغير في رقم التأكسد ب. الأيون _ إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

معادلة الأكسدة $\overset{-1}{2Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2\,\bar{e}$

معادلة الاختزال $\overset{+7}{Mn} + 5\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$

بضرب معادلة الأكسدة في × 5 ومعادلـــــة الاخـــتزال فـــي × 2 يتســـاوى عـــدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة وتكتب نصفي التفاعل على النحو الآتي

$$10\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 5\overset{0}{Cl_2} + 10\not{e}$$

$$2\overset{+7}{Mn} + 10\not{e} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn}$$

$$10Cl^{-1} + 2Mn^{+7} \rightarrow 5Cl_2^0 + 2Mn^{+2}$$

بـــالتفتيش نجـــد 12 K جهـــة اليسار تتعادل مـــع $6K_2SO_4$ جـــــهة اليميـــن ونجـــد 8 مجموعات كبريتات (SO_4) جهة اليمين نتجت من $8H_2SO_4$ جهة اليسار وتكون المعادلة النهائية .

$$10kCl + 2kMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnO_4 + 6K_2SO_4 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

ب. طريقة الأيون_ إلكترون.

$$KCl + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$$

يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلة كما يلي

$$(MnO_4)^{-1} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \quad (1)$$

$$\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 \quad (2)$$

تتطلب المعادلة (1) إضافة $4\ H_2O$ للطرف الأيمن لتتوازن مع ذرات الأكسجين ثم إضافة $8\ \overset{+1}{H}$ للطرف الأيسر لتتوازن ذرات الهيدروجين أما المعادلة (2) تـوزن بالطريقة التقليدية بإضافة عدد 2 للطرف الأيسر بذلك تصبح المعادلتان

$$8\overset{+1}{H} + MnO_4^{-1} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} + 4H_2O \quad (3)$$

$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 \quad (4)$$

بالنظر إلى الشحنات الموجودة على طرفي كلا المعادلتين نلاحظ المعادلـــة (3) الشحنة الموجودة على الطرف الأيسر يساوي 7+ بينما الطرف الأيمن عليه شـــحنة قدرها 2+ إذا يلزم إضافة $5\ \bar{e}$ إلى الطرف الأيسر بينمـــا الشـــحنة النهائيـــة فـــي

المعادلة (4) تساوي 2− وفي الطرف الأيمن صفر لذا يلزم إضافة $2\,\bar{e}$ للطرف الأيمن للمعادلة (4).

$$8\,\overset{+1}{H} + MnO^{-1}_{4} + 5\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} + 4H_2O \quad (5)$$

$$2\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 + 2\,\bar{e} \quad (6)$$

يتضح أن معامل الضرب هو 2 للمعادلة (5) ، 5 للمعادلة (6) بحيث يصبح عدد الإلكترونات المفقودة مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة في نصفي التفاعل.

$$16\,\overset{+1}{H} + 2\,\overset{-1}{MnO_4} + 10\,\bar{e}/ \longrightarrow 2\,\overset{+2}{Mn} + 8\,H_2O \quad (7)$$

$$10\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 5\,Cl_2 + 10\,\not{e} \quad (8)$$

وبالجمع

$$16\,\overset{+1}{H} + 2\,\overset{-1}{MnO_4} + 10\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 2\,\overset{+2}{Mn} + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

وحيث ان وجود $\overset{+1}{H}$ يضاف على هيئة H_2SO_4 فإن $16\,\overset{+1}{H}$ تعني وجود 8 مجموعات SO^{-2}_4 في كل طرف من طرفي المعادلة النهائية كذلك وجود $2\,\overset{-1}{MnO_4}$ ، $10\,\overset{-1}{Cl}$ في الطرف الأيسر فإنه يضاف على صورة $2\,KMnO_4$ ، $10\,KCl$ لكي تتساوى ذرات $\overset{+1}{K}$ ، $\overset{-1}{Cl}$ في الطرفين وتصبح المعادلة النهائية

$$16\,\overset{+1}{H} + 8\,\overset{-2}{SO_4} + 2\,\overset{+1}{K} + 2\,\overset{-1}{MnO_4} + 10\,\overset{+1}{K} + 10\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow$$
$$2\,\overset{+2}{Mn} + 8\,H_2O + 5\,Cl_2 + 12\,\overset{+1}{K} + 8\,\overset{-2}{SO_4}$$

ويتضح أن المركبات الكيميائية المتكونة نتيجة تجمع كل زوج من الأيونات في الطرف الأيسر هي H_2SO_4 ، $KMnO_4$ ، KCl ويمكن لأزواج الأيونات في الطرف الأيمن من المعادلة النهائية أن تتجمع لتدل على أن تبخر المحلول بعد انتهاء التفاعل يؤدي إلى تبلور كل من K_2SO_4 ، $MnSO_4$ وتصبح المعادلة

$$8\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{SO_4} + 2\overset{+1}{K}\overset{-1}{MnO_4} + 10\overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn}\overset{-2}{SO_4} + 6\overset{+1}{K_2}\overset{-2}{SO_4} + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

(3) تفاعل حمض النيتريك مع كبريتيد الهيدروجين لإنتاج الكبريت وأكسيد النيتريك والماء

$$HNO_3 + H_2S \longrightarrow S + NO + H_2O$$

بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ، ب. الأيون إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

المعادلة الجزيئية للأكسدة $\overset{+5}{N}O_3 + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{N}O + 2\,H_2O$

المعادلة الجزيئية للاختزال $\overset{-2}{S} \longrightarrow \overset{0}{S} + 2\,\bar{e}$

لاحظ أن حالة التأكسد للنيتروجين تتغير من (+5) في الأيون (NO_3^-) إلى (+2) في المركب أكسيد النيتريك (NO) وتتغير حالة التأكسد للكبريت (S) من (−2) في كبريتيد الهيدروجين (H_2S) إلى صفر في الكبريت (S) ولكي تتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع عدد الإلكترونات المكتسبة يلزم ضرب المعادلة (1) في 2 والمعادلة (2) في 3.

$$2\overset{+5}{N}O_3 + 6\not{e} \longrightarrow 2\overset{+2}{N}O + 4\,H_2O \qquad (1)$$

$$3\overset{-2}{S} \longrightarrow 3\overset{0}{S} + 6\not{e} \qquad (2)$$

بالجمع $2\,H^+NO_3^- + 3H_2S \longrightarrow 2\,NO + 3\,S$

بالتفتيش هناك 8 ذرات هيدروجين (H) في الطرف الأيسر من المعادلة تلزم لتكوين $(4H_2O)$ على الطرف الأيمن من المعادلة وبدأ تكون الصورة النهائية للمعادلة .

$$2\,H^+NO_3^- + 3H_2S \longrightarrow 2\,NO + 3\,S + 4H_2O$$

ب. طريقة الأيون – إلكترون

$$H^+NO_3^- + H_2S \longrightarrow NO + S + H_2O$$

يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلات كالآتي

$$NO_3^- \longrightarrow NO \qquad (1)$$

$$H_2S \longrightarrow S \qquad (2)$$

في المعادلة (1) يضاف $(2\,H_2O)$ إلى الطرف الأيمن لموازنة ذرات الأكسجين ويضاف $(4\,H^+)$ للطرف الأيسر لموازنة ذرات الهيدروجين والمعادلة (2) إضافة $(2\,H^+)$ للطرف الأيمن.

$$4\,H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2\,H_2O \qquad (3)$$

$$H_2S \longrightarrow S + 2\,H^+ \qquad (4)$$

في المعادلة (3) تكون الشحنة النهائية على الطرف الأيسر $(+3)$ وعلى الطرف الأيمن تساوي صفرا لذلك يلزم إضافة $(3\,\bar{e})$ إلى الطرف الأيسر وفي المعادلة (4) نجد الشحنة النهائية على الطرف الأيسر تساوي صفرا وعلى الطرف الأيمن $(+2)$ لذلك يلزم إضافة $(2\,\bar{e})$ إلى الطرف الأيمن.

$$4\,H^+ + NO_3^- + 3\,\bar{e} \longrightarrow NO + 2\,H_2O \qquad (5)$$

$$H_2S \longrightarrow S + 2\,H^+ + 2\,\bar{e} \qquad (6)$$

بضرب المعادلة (5) في 2 والمعادلة (6) في 3

$$2$$

$$8H^+ + 2NO_3^- + 6\bar{e} \longrightarrow 2NO + 4\,H_2O \qquad (7)$$

$$3\,H_2S \longrightarrow 3\,S + 6H^+ + 6\bar{e} \qquad (8)$$

بالجمع

$$2\,H^+ + 2\,NO_3^- + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

وتبين هذه المعادلة كل الأيونات والمركبات المتفاعلة في الصورة المناسبة لـــها. وتكون المعادلة غير الأيونية النهائية.

$$2\,HNO_3 + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

B . تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي

نستخدم H_2O وأيون الهيدروكسيد $(\overset{-1}{OH})$ لإتمام الموازنة ماديا ونتبع الخطوات الآتية:

i. نوازن التفاعل كما لو كان يحدث في وسط حمضي

ii. نجري تحويل التفاعل إلى الوسط القاعدي بإضافة أيون هيدروكسيد واحد $(\overset{-1}{OH})$ لطرفي المعادلة مقابل كل $(\overset{+1}{H})$ يجب حذفه.

iii. ثم أخيرا نوازن الشحنات بإضافة إلكترونات

مع ملاحظة:

يختزل أيون البرمنجنات $\left(\overset{+7}{Mn}O_4\right)^{-1}$ أما إلى أيـــون منجنـــات $\left(\overset{+6}{Mn}O_4\right)^{-2}$ أو ثاني أكسيد المنجنيز $\overset{+4}{Mn}O_2$ ويختزل أيون ثنائي الكرومات $(Cr_2O_7)^{-2}$ إلى أيـون كرومات وأيون الكرومات إلى كروميت كالأتي

i. $$\left(\overset{+7}{Mn}O_4\right)^{-1} + \bar{e} \longrightarrow \left(\overset{+6}{Mn}O_4\right)^{-2}$$

Permanganate Manganate

ii. $$\left(\overset{+7}{Mn}O_4\right)^{-1} + 3\,\bar{e} + 2\,H_2O \longrightarrow \left(MnO_2\right)\downarrow + 4\,(OH)^{-1}$$

iii. $\left(\overset{+6}{Cr_2}O_7\right)^{-2} + 2(OH)^{-1} \longrightarrow 2\left(\overset{+6}{Cr}O_4\right)^{-2} + H_2O$

Dichromate (Orange) — Chromate (Yellow)

iv. $\left(\overset{+6}{Cr}O_4\right)^{-2} + 2H_2O \longrightarrow \left(CrO_2\right)^{-1} + 4(OH)^{-1}$

Chromate — Chromite

v. $\overset{0}{Zn} + 4(OH)^{-1} \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + 2H_2O + 2\bar{e}$

vi. $\overset{+4}{S}O_2 + 4(OH)^{-1} \longrightarrow (SO_4)^{-2} + 2H_2O + 2\bar{e}$

vii. $(SO_3)^{-2} + 2(OH)^{-1} \longrightarrow (SO_4)^{-2} + H_2O + 2\bar{e}$

مسائل محلوله في تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي

أمثلة:

(1) أوزن نصف معادلة التفاعل الآتي في وسط قاعدي بطريقة الأيون –إلكترون

$$(Pb \longrightarrow PbO)$$

$$OH^- + Pb \longrightarrow PbO + H^+ + 2e^-$$

$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$

$$2OH^- + Pb \longrightarrow PbO + H_2O + + 2\,\bar{e}$$

ولحذف $(H)^{+1}$ من جهة اليمين نضيف $(OH)^{-1}$ لكل طرف من طرفي المعادلة

$$Pb + 2\,(OH)^{-1} \longrightarrow PbO + H_2O + 2\,\bar{e}$$

(2) أوزن المعادلة الآتية لأكسدة أيون البلامبايت (Plumbite ion) $Pb(OH)_3^{-1}$ إلى ثاني أكسيد الرصاص (PbO_2) بواسطة أيون الهيبوكلورايت في محلول قاعدي

$$Pb^{+2}(OH)_3^{-1} + OCl^- \longrightarrow Pb^{+4}O_2 + Cl^-$$

نصف المعادلة الجزئية للأكسدة

$$Pb(OH)_3^- \longrightarrow PbO_2 + OH^- + 2H^+ + 2e^-$$

$$+2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$

$$Pb(OH)_3^- + \cancel{2}OH^- \longrightarrow PbO_2 + \cancel{OH^-} + 2H_2O + 2e^-$$

$$Pb(OH)_3^- + OH^- \longrightarrow PbO_2 + 2H_2O + 2e^- \qquad (2.1)$$

نصف المعادلة الجزئية للاختزال

$$H^+ + OCl^- \longrightarrow Cl^- + OH^-$$

$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$

$$2e^- + OCl^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^- \qquad (2.2)$$

بجمع نصفي المعادلة (2.1) & (2.2) نحصل على المعادلة النهائية الآتية

$$Pb(OH)_3^- + OH^- \longrightarrow PbO_2 + H_2O + 2e^-$$
$$2e^- + OCl^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$
$$Pb(OH)_3^- + OCl^- \longrightarrow PbO_2 + Cl^- + H_2O + OH^-$$

(3) أكسدة الزنك (Zn) بواسطة كرومات البوتاسيوم في وسط قاعدي إلى أيون الزنكات $(ZnO_2)^{-2}$ وأيون الكروميت $(CrO_2)^-$ بطريقة الأيون إلكترون

$$Zn + CrO_4^- + OH^- \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + (CrO_2)^-$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$Zn + 2OH^- \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + 2H^+$$
$$2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$
$$Zn + 4OH^- \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + 2H_2O + 2e^- \qquad (3-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$2H^+ + (CrO_4)^{-2} \longrightarrow (CrO_2)^- + 2OH^-$$
$$2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$
$$2\times 3e^- + 2H_2O + (CrO_4)^{-2} \longrightarrow (CrO_2)^- + 4OH^- \qquad (3-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في معادلة 3.1 بعدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة 3.2 وذلك بضرب الأولى × 3 والثانية × 2 نجد أن

$$3Zn + 4OH^- \longrightarrow 3(ZnO_2)^{-2} + 2H_2O + 6e^- \qquad (3-3)$$
$$6e^- + 4H_2O + 2(CrO_4)^{-2} \longrightarrow 2(CrO_2)^- + 8OH^- \qquad (3-4)$$

بجمع المعادلتين (3-3) ،(3-4) وتصفية التماثل في الجانبين نحصل على

$$3Zn + 4OH^- + 2(CrO_4)^{-2} \longrightarrow 3(ZnO_2)^{-2} + 2(CrO_2)^- + 2H_2O$$

وبتحويلها إلى معادلة جزئية نحصل على المعادلة الجزيئية النهاية

$$3\,Zn + 2\,Na_2CrO_4 + 4\,NaOH \longrightarrow 3\,Na_2ZnO_2 + 2\,NaCrO_2 + 2H_2O$$

(4) أكسدة K_2SO_3 إلى K_2SO_4 بواسطة $KMnO_4$ واختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 في وسط قاعدي

$$K_2SO_3 + KMnO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$SO_3^{-2} + OH^- \longrightarrow SO_4^{-2} + H^+ + 2e^-$$
$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$

$$SO_3^{-2} + 2OH^- \longrightarrow SO_4^{-2} + H_2O + 2e^- \qquad (4-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$3e^- + 2H^+ + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2OH^-$$
$$2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$

$$3e^- + 2H_2O + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \qquad (4-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات المكتسبة في المعادلة (4.1) مع عـــدد الإلكترونـــات المفقودة في المعادلة (4.2) نضرب الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلـــة (4.3) بعد حذف المتشابهات

$$3SO_3^{-2} + 6OH^- \longrightarrow 3SO_4^{-2} + 3H_2O + 6e^-$$
$$6e^- + 4H_2O + 2\,MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$$

$$3SO_3^{-2} + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 3SO_4^{-2} + 2MnO_2 + 2OH^- \qquad (4-3)$$

وتكون المعادلة الجزئية النهائية

$$3\,K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 3K_2SO_4 + 2\,MnO_2 + 2KOH$$

(5) أكسدة مجموعة نيتريت $(NO_2)^-$ إلى نثرات $(NO_3)^-$ بواسطة برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ واختزالها إلى MnO_2 في وسط قاعدي

$$NO_2^- + MnO_4^- \longrightarrow NO_3^- + MnO_2\downarrow$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$3\times(NO_2)^- + OH^- \longrightarrow (NO_3)^- + H^+ + 2e^- \qquad (5-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$2\times 3e^- + (MnO_4)^- + 2H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2OH^- \qquad (5-2)$$

لمساواة عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (5.1) مع عدد الإلكترونات المكتسبة في المعادلة (5.2) وذلك بضرب الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلتين

$$3(NO_2)^- + \cancel{3}OH^- \longrightarrow 3(NO_3)^- + \cancel{3}H^+ + \cancel{6}e^-$$

$$\cancel{6}e^- + 2(MnO_4)^- + \cancel{4}H^+ \longrightarrow 2MnO_2 + 2\cancel{4}OH^-$$

وبجمعهما وحذف المتشابهات من الطرفين نحصل على

$$3(NO_2)^- + 2(MnO_4)^- + H_2O \longrightarrow 3(NO_3)^- + 2MnO_2 + 2OH^-$$

وتكون المعادلة الجزيئية النهائية

$$3KNO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 3KNO_3 + 2MnO_2 + 2KOH$$

(6) أكسدة ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 إلى بيرمنجنات $(MnO_4)^-$ بواسطة الأكسجين (O_2) واختزاله إلى الماء في وسط قاعدي

$$MnO_2 + O_2 \longrightarrow MnO_4^- + H_2O$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$MnO_2 + 2\,OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H^+ + 3\,e^- \qquad (6.1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$4\bar{e} + 4H^+ + O_2 \longrightarrow 2H_2O \qquad (6.2)$$

لموازنة عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة نضرب المعادلة الأولى×4 والمعادلة والثانية ×3

$$4MnO_2 + 8OH^- \longrightarrow 4MnO_4^- + 8H^+ + 12e^-$$

$$12e^- + 12H^+ + 3O_2 \longrightarrow 6H_2O$$

بحذف المتشابهات وجمع المعادلتين نحصل على المعادلة (3–6)

$$4MnO_2 + 4H^+ + 8OH^- + 3O_2 \longrightarrow 4MnO_4^- + 6H_2O$$

$$4MnO_2 + 4H_2O + 4OH^- + 3O_2 \longrightarrow 4MnO_4^- + 2H_2O$$

$$4MnO_2 + 4OH^- + 3O_2 \longrightarrow 4MnO_4^- + 2H_2O \qquad (6–3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$4\,MnO_2 + 4\,KOH + 3\,O_2 \longrightarrow 4\,KMnO + 2\,H_2O$$

(7) أكسدة ثاني أكسيد الكلور (ClO_2) إلى أيون الكلورات $(ClO_3)^-$ واختزاله إلى أيون كلوريت $(ClO_2)^-$ في وسط قاعدي

$$ClO_2 + OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^-$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$ClO_2 + OH^- \longrightarrow ClO_3^- + H^+ + e^- \qquad (7–1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$e^- + ClO_2 \longrightarrow ClO_2^- \qquad (7–2)$$

عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (1–7) يساوي عدد الإلكترونات المكتسبة في (2–7) وبإضافة OH^- لطرفي المعادلة وبجمعهما وحذف المتشابهات نحصل على المعادلة الأيونية (3–7)

$$2ClO_2 + OH^- + \cancel{e^-} \longrightarrow ClO_3^- + ClO_2^- + H^+ + \cancel{e^-}$$
$$OH^- \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH^-$$

$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_3^- + ClO_2^- + H_2O$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$2ClO_2 + 2KOH \longrightarrow KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

(8) أكسدة أيون الأيوديد $(I)^-$ إلى أيودات $(IO_3)^-$ بواسطة أيون البرمنجنات $(MnO_4)^-$ واختزاله إلى أيون المنجنات $(MnO_4)^{-2}$ في وسط قاعدي

$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_4^{-2} + IO_3^-$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$I^- + 3OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6e^- \qquad (8-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$e^- + MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{-2} \qquad (8-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (8-1) & (8-2) بضرب الأولى ×1 والثانية ×6 نحصل على المعادلتين

$$I^- + 3OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6\cancel{e^-}$$
$$6\cancel{e^-} + 6MnO_4^- \longrightarrow 6MnO_4^{-2}$$

بجمعهما وإضافة $3OH^-$ للطرفين وحذف المتشابهات نحصل على المعادلة (8-3)

$$I^- + 3OH^- + 6MnO_4^- \longrightarrow IO_3^- + 6MnO_4^{-2} + 3H^+$$
$$3OH^- \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 3OH^-$$

$$I^- + 6OH^- + 6MnO_4^- \longrightarrow IO_3^- + 6MnO_4^{-2} + 3H_2O \qquad (8-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$KI + 6KMnO_4 + 6KOH \longrightarrow KIO_3 + 6K_2MnO_4 + 3H_2O$$

(9) أكسدة أيون النيتريد $(N)^{-3}$ إلى أيون نترات $(NO_3)^-$ بواسطة أيون البرمنجنات $(MnO_4)^-$ واختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 في وسط قاعدي

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$3OH^- + N^{-3} \longrightarrow NO_3^- + 3H^+ + 8e^- \qquad (9-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$3e^- + MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2OH^- \qquad (9-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (9-1) & (9-2) بضرب الأولى ×3 والثانية ×8 وجمعهما نحصل على المعادلة (9-3) بعد حذف المتشابهات وإضافة $(7OH^-)$ لكلا الطرفين لمعادلة $(7H^+)$ جهة اليسار ونحصل على

$$9\cancel{OH^-} + 3N^{-3} \longrightarrow 3NO_3^- + 9\cancel{H^+} + 24\cancel{e^-}$$

$$24\cancel{e^-} + 8MnO_4^- + 16\cancel{H^+} \longrightarrow 8MnO_2 + 16\cancel{OH^-}$$

$$3N^{-3} + 8MnO_4^- + 7H^+ \longrightarrow 3NO_3^- + 8MnO_2 + 7OH^-$$

$$7OH^- \qquad\qquad 7OH^-$$

$$3N^{-3} + 8MnO_4^- + 7H_2O \longrightarrow 3NO_3^- + 8MnO_2 + 14OH^- \qquad (9-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$3K_3N + 8KMnO_4 + 7H_2O \longrightarrow 3KNO_3 + 8MnO_2 + 14\,KOH$$

(10) أكسدة أيون الأيوديد $(I)^-$ إلى أيودات $(IO_3)^-$ بواسطة الكلور واختزاله إلى أيون الكلوريد $(Cl)^-$ في وسط قاعدي

$$I^{-1} + Cl_2 \longrightarrow IO_3^{-1} + Cl^{-1}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$I^- + 3OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6e^- \qquad (10-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \qquad (10-2)$$

لمساواة عـــدد الإلكترونـــات فـــي المعـــادلتين (10-1) & (10-2) نضـــرب الأولى ×1 و نضرب الثانية ×3 وبجمعهما بعد حذف المتشابهات وبإضافـــة $3OH^-$ نحصل على المعـــادلة (10-3)

$$I^- + 3OH^- + 3Cl_2 + 6\not{e}^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6Cl^- + 6\not{e}^-$$

$$I^- + 3OH^- + 3Cl_2 \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6Cl^-$$

$$3OH^- \qquad\qquad 3OH^-$$

$$I^- + 6OH^- + 3Cl_2 \longrightarrow IO_3^- + 3H_2O + 6Cl^- \qquad (10-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$KI + 6KOH + 3Cl_2 \longrightarrow KIO_3 + 3H_2O + 6KCl$$

(11) عندما يتم أكسدة أيـــون اليوديـــد (I^{-1}) إلـــى يـــود I_2 بواســـطة أيـــون البرمنجنات $(MnO_4)^{-1}$ وتختزل البرمنجنات إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 فـــي وسط قاعدي

$$MnO_4^{-1} + I^{-1} \longrightarrow I_2 + MnO_2$$

المعادلة الجزيئية للأكسدة (11-1)

$$2I^{-1} \longrightarrow I_2^0 + 2\bar{e} \qquad (11-1)$$

المعادلة الجزيئية للأختزال

$$3\bar{e} + MnO_4^{-1} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^{-1} \qquad (11-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (11-1)&(11-2) نضرب المعادلة الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلة (11-3) بعد حذف المتشابهات

$$6\,I^{-} \longrightarrow 3\,I_2 + \not{6}\,\bar{e}$$

$$\not{6}\bar{e} + 2\,MnO_4^{-1} + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,MnO_2 + 8\,OH^{-1}$$

المعادلة الأيونية

$$6\,I^{-1} + 2\,MnO_4^{-1} + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,I_2 + 2\,MnO_2 + 8\,OH^{-1} \quad (11-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$6\,KI + 2\,KMnO_4 + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,I_2 + 2\,MnO_2 + 8\,KOH$$

(12) عندما يتم أكسدة الكبريت (S) إلى ثاني أكسيد الكـــــبريت (SO_2) بواســطة كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وتختزل ثاني كرومات البوتاسيوم إلى أكسيد الكروم (Cr_2O_3) في وسط قاعدي

$$S + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow SO_2 + Cr_2O_3$$

المعادلة الجزيئية الأكسدة

$$4\,OH^{-1} + S \longrightarrow SO_2 + 2\,H_2O + 4\,\bar{e} \quad (12-1)$$

المعادلة الجزيئية الاختزال

$$6\,\bar{e} + 4\,H_2O + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow Cr_2O_3 + 8\,OH^{-1} \quad (12-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (12-1)&(12-2) نضرب المعادلة الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلة (12-3) بعد حذف المتشابهات

$$\not{12}OH^{-1} + 3\,S \longrightarrow 3\,SO_2 + 6\,\not{H_2}O + \not{12}\,\bar{e}$$

$$\not{12}\bar{e} + \not{2}H_2O + 2\,Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2\,Cr_2O_3 + \not{4}OH^{-1}$$

المعادلة الأيونية

$$3\,S + 2\,H_2O + 2\,Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 3\,SO_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,OH^{-1} \quad (12-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية

$$3\,S + 2\,H_2O + 2\,K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 3\,SO_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,KOH$$

(13) أكسدة الأمونيا NH_3 إلى أيون النترات $(NO_3)^-$ بواسطة أيون الكرومات $(CrO_4)^{-2}$ واختزاله إلى أيون الكروميك $(Cr)^{+3}$ في وسط قاعدي

$$CrO_4^{-2} + NH_3 \longrightarrow NO_3^- + Cr^{+3}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة

$$3OH^- + NH_3 \longrightarrow NO_3^- + 6H^+ + 8e^- \qquad (13-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

$$3e^- + CrO_4^{-2} + 4H^+ \longrightarrow Cr^{+3} + 4OH^- \qquad (13-2)$$

لمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (13-1) & (13-2) نضرب الأولى ×3 والثانية ×8 نحصل على المعادلة (13-3) & (13-4)

$$9\cancel{OH^-} + 3NH_3 \longrightarrow 3NO_3^- + 18\cancel{H^+} + 24\cancel{e^-} \qquad (13-3)$$

$$24\cancel{e^-} + 8CrO_4^{-2} + 32\cancel{H^+} \longrightarrow 8Cr^{+3} + 32OH^- \qquad (13-4)$$

وبجمعهما وحذف الإلكترونات نحصل على المعادلة (13-5)

$$3NH_3 + 8CrO_4^{-2} + 14H^+ \longrightarrow 3NO_3^- + 8Cr^{+3} + 23OH^- \qquad (13-5)$$
$$14OH^- \qquad\qquad 14OH^-$$

بإضافة $(14OH^-)$ لطرفي المعادلة نحصل على المعادلة الإيونية (13-6)

المعادلة الأيونية

$$8CrO_4^{-2} + 3NH_3 + 14H_2O \longrightarrow 3NO_3^- + 8Cr^{+3} + 37OH^- \qquad (13-6)$$

مسائل غير محلولة

أوزن المعادلات الآتية:

1- $KMnO_4 + H_2SO_4 + HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$

الحل:

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 + 5\ HNO_2 \longrightarrow 5\ HNO_3 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O$$

2- $FeCl_2 + HCl + SO_2 \longrightarrow FeCl_3 + S + H_2O$

الحل:

$$4\ FeCl_2 + 4\ HCl + SO_2 \longrightarrow 4\ FeCl_3 + S + 2\ H_2O$$

3-

$$Cu + HNO_{3(dil)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

الحل:

$$3\ Cu + 8\ HNO_{3(dil)} \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

4-

$$KBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:

$$10\ KBr + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow 5\ Br_2 + 2\ MnSO_4 + 6\ K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

5-

$$KMnO_4 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$$

الحل:

$$2\ KMnO_4 + 16\ HCl \longrightarrow 2\ MnCl_2 + 5\ Cl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

-6

$$CaBr_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + K_2SO_4 + CaSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

الحـــل

$$3CaBr_2 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Br_2 + K_2SO_4 + 3CaSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

-7

$$KI + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

الحل:

$$10\ KI + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow 5\ I_2 + 6\ K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 8H_2O$$

-8

$$\overset{+2}{Sn} + Cr_2\overset{-2}{O}_7 + \overset{+1}{H} \longrightarrow \overset{+3}{Cr} + \overset{+4}{Sn} + H_2O$$

الحل:

$$3\overset{+2}{Sn} + Cr_2\overset{-2}{O}_7 + 14\overset{+1}{H} \longrightarrow 2\overset{+3}{Cr} + 3\overset{+4}{Sn} + 7\ H_2O$$

-9

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

الحل:

$$2\ KMnO_4 + 5\ Na_2SO_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 5\ Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O$$

-10

$$Fe + NaNO_3 + HCl \longrightarrow FeCl_3 + NO + NaCl + H_2O$$

الحل:

$$Fe + NaNO_3 + 4HCl \longrightarrow FeCl_3 + NO + NaCl + 2H_2O$$

-11

$$BaBr_2 + K_2Cr_2O_7 + H_3PO_4 \longrightarrow Br_2 + CrPO_4 + Ba_3(PO_4)_2 + K_3PO_4 + H_2O$$

الحل:

$$9\,BaBr_2 + 3\,K_2Cr_2O_7 + 14\,H_3PO_4 \longrightarrow 9\,Br_2 + 6\,CrPO_4 + 3\,Ba_3(PO_4)_2 + 2\,K_3PO_4 + 21\,H_2O$$

-12

$$AlBr_3 + CaCr_2O_7 + H_3PO_4 \longrightarrow Br_2 + CrPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + AlPO_4 + H_2O$$

الحل:

$$6\,AlBr_3 + 3\,CaCr_2O_7 + 14\,H_3PO_4 \longrightarrow 9\,Br_2 + 6\,CrPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 6\,AlPO_4 + 21\,H_2O$$

-13

$$K_2Cr_2O_7 + S + H_2O \longrightarrow SO_2 + KOH + Cr_2O_3$$

الحل:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,S + 2\,H_2O \longrightarrow 3\,SO_2 + 4\,KOH + 2\,Cr_2O_3$$

-14

$$Na_2TeO_3 + NaI + HCl \longrightarrow NaCl + I_2 + Te + H_2O$$

الحل:

$$Na_2TeO_3 + 4\,NaI + 6\,HCl \longrightarrow 6\,NaCl + 2\,I_2 + Te + 3\,H_2O$$

$$CuS + HNO_{3(dil)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$$

-15

الحل:

$$3\,CuS + 8\,HNO_{3(dil)} \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

-16

$$Al + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:

$$2\,Al + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\,H_2O$$

-17

$$H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 10\,CO_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

الباب السابع

الأحماض والقواعد

(ACIDS & BASES)

التعريف المبدئي للحمض والقاعدة

تعتبر الأحماض والقواعد من أهم أقسام المركبات الكيميائية لأن أحدهما مضـــاد للآخـــر وبتفاعلهما ينتج الملح والماء وأمكن تقسيم المواد قديماً إلى ثلاثة أقسام .

(1) حمض (Acid) (2) قاعدة (Base) (3) ملح (Salt)

وكانت الأحماض والقواعد تعرف بناء على ملاحظات معملية .

(1) فالحمض له مذاقه اللاذع (قارص) (Sour taste)، ينتج إحساساً حارقاً علـــى الجلد ويحول ورقة عباد الشمس الزرقاء إلى حمراء (بويل 1664) ويتفـــاعل مـــع الكربونات $(CO_3)^{-2}$ مكوناً ثاني أكسيد الكربون وماء ويتعادل مع القـــاعدة مكونـــاً ملحاً وماء وفي عام (1838) بين ليبيج أن الحمض يذيـــب بعـــض الفلـــزات وأن الهيدروجين هو مكوِّن رئيسي للحمض وعرف الحمض بأنه المركب الذي يمكن أن يحل الفلز محل هيدروجينه .

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

ومن أمثلة الأحماض في حياتنا العملية حمض الأسيتيك فـــي الخـــل وحمـــض الستريك في الحمضيات وحمض الكبريتيك المخفف المستخدم في بطارية السيارة .

(2) والقاعدة لها مذاق مر (Bitter taste) وملمسها زلـــق (Slippery Feeling) وتحول ورقة عباد الشمس الحمراء إلى زرقاء وتتعادل مع الحمض مكونـــاً ملحـــاً وماء

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

وتستخدم في حياتنا العملية في معالجة حموضة المعدة (Anti acid) وفي الخبيز ($NaHCO_3$) وفي تنظيف مصارف المنازل ومازالت تحمل أسمها العربي القديم (Alkali) حتى الآن .

(3) الملح (Salt)

هو المادة الناتجة من تعادل حمض مع قاعدة ومحلوله في الماء يعطي محلولاً متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً وفقاً لقوة الحمض والقاعدة المتكون منها الملح . فإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض قوي وكاتيون قاعدة قوية كان محلوله في الماء متعادلاً ($NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3$) وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض ضعيف وكاتيون قاعدة قوية كان محلوله في الماء قاعدياً (CH_3COONa)، $NaCN , KHCO_3 , Na_2CO_3 , NaF$.

وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض قوي وكاتيون قاعدة ضعيفة كان محلوله في الماء حمضياً (NH_4Cl) , NH_4NO_3 .

وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض ضعيف وكاتيون قاعدة ضعيفة كان محلوله في الماء إما متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً معتمداً على قوة الكاتيون الحمضي أو الأنيون القاعدي فمثلاً محلول أسيتات الأمونيوم (CH_3COONH_4) متعادلاً لإن قوة الأمونيوم ($NH_4^{\oplus}$) كحمض تلغي بقوة أيون الأسيتات كقاعدة بينما محلول كربونات الأمونيوم$(NH_4)_2CO_3$ قاعدياً لأن أيون$^{-2}(CO_3)$ كقاعدة أقوى من أيون$(NH^{\oplus}_4)$ كحمض .

التعريفات الكيميائية للحمض والقاعدة

(1)أرهينوس (2) برونستد ولوري(3)لويس

(1) وضح **أرهينوس** (1884)(Arrhenius) افتراضه بتحلل المادة الالكتروليتية (Electrolytes) عند إذابتها في الماء تحللاً تاماً إلى أيونات موجبة وسالبة والمادة اللاالكتروليتية (Nonelectrolytes) تتحلل تحللاً جزئياً . وتم تعريف الحمض وفقاً لأرهينيوس بأنه المادة التي تذوب في الماء وتعطي بروتوناً(H^+) والقاعدة بأنها المادة التي تذوب في الماء وتعطي أيون هيدروكسيد (OH^-) .

$$HCl \xrightarrow{H_2O} (H_3O)^+ + \overset{\ominus}{Cl} \qquad \& \qquad NaOH \longrightarrow \overset{\oplus}{Na} + \overset{\ominus}{OH}$$

وقسمت الأحماض التي تعطي بروتوناً واحداً لكل جزئ منـــها إلـــى أحمـــاض أحادية البروتون (monoprotic) مثل CH_3COOH & HNO_3 & HCl وعديـــدة البروتون (polyprotic) التي تعطي أكثر من بروتون واحد لكـــل جزئـــــي منـــها مثـــــل (H_2SO_4 & H_3PO_4).

$$H_2SO_{4(aq)} + H_2O \longrightarrow (H_3O^+)_{aq} + HSO_{4(aq)}$$

$$HSO^-_{4\ (aq)} + H_2O \longrightarrow (H_3O^+)_{aq} + (SO_4)^{-2}{}_{aq}$$

حمض قاعدة حمض قاعدة

أو يتعادل بروتوناً واحداً إذا تفاعل 1.0 مول من (H_2SO_4) مع 1.0 مول مـــن ($NaOH$) منتجاً ($NaHSO_4$) يسمى الملح الحمضي (Acid salt) لأنه يحتوي على هيدروجين حمضية أو يتعادل جزئي واحد من حمض الكبريتيك مع جزئيـــن مـــن ($NaOH$) حيث يتعادل كل من الحمض والقاعدة منتجا الملح العادي (Na_2SO_4) .

$$H_2SO_{4\ (aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaHSO_{4(aq)} + H_2O$$

$$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4\ (aq)} + H_2O$$

ولذلـــك فنتيجـــة تعـــــادل حمض عديـــد البروتون تعتمـــد على عـــــدد جزئيـــات الحمـــض والقاعدة المستخدمة فـــــي عمـــلية التعـــادل ونجـــد حمـــض الفســـفوريك(H_3PO_4) يحوي 3 ذرات هيدروجيـــن حمضية ويمكـــن أن ينتج ثلاثة أمـــلاح هي NaH_2PO_4 & Na_2HPO_4 & Na_3PO_4 .

وعرف أرهينوس عملية التعادل بأنها اتحاد أيون (H^+) مع أيون(OH^-) مكونة الماء وان حرارة التعادل (Heat of neutralization) للأحماض والقواعد بأنـــها مقـــدار

ثابت يساوي 55.9 kJ لكل مول ينتج من الماء وهذه القيمة الحرارية ثابتـــة ولا علاقة لها بنوعية الحمض والقاعدة

$$(H)^+ + (OH)^- \longrightarrow H_2O \qquad ,?\ Hneut = -55.9\ kJ$$

ونتيجة لذلك يكون الحمض قوياً كلما كان تركيز (H^+) في محلوله كبيراً .

قصور نظرية أرهينوس (Limitaton of Arrhenius Theory)

i – لم يحدد قوة الحمض والقاعدة تحديداً كمياً إلا من خلال حرارة التعادل .

ii – اقتصاره لتعريف الحمض والقاعدة على(H^+) & (OH^-) في المحاليل المائية .

iii – اعتباره $(NaOH)$, (KOH) , $Ca(OH)_2$ ليست قواعد ما لم تذب في المـاء حتى يتسنى لها تكوين (OH^-) .

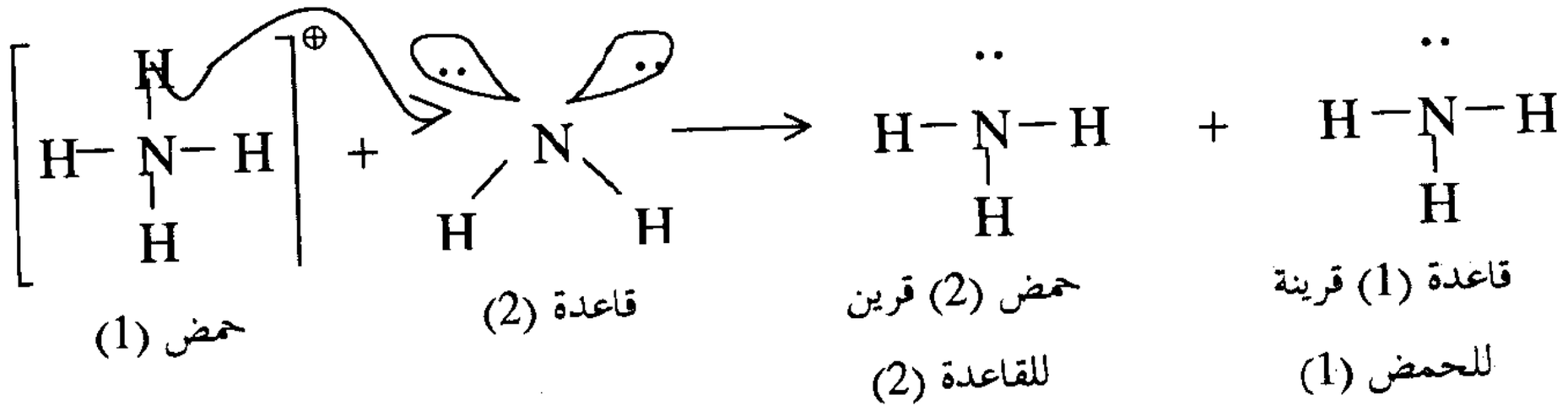
(2) نظرية برونستد ولوري (Bronsted ,Lowry) (1923)

الحمض هي المادة المانحة للبروتون (H^+) (proton donor) والقاعدة هي المـــادة المستقبلة للبروتون (H^+) (proton acceptor) وربما يرى لأول وهلة أن التعريفين متشابهان ولكن أرهينوس يشترط وجود محلول مائي بينما برونســـتد ولـــوري لا يشترطان ذلك .

فمثلاً التفاعل الأتي لايحوي (H^+) ولا(OH^-) ولكنه تفاعل حمض – قاعدة

$$(NH_4^{\oplus}) \quad + \quad (NH_2^{\ominus}) \rightleftharpoons \quad NH_3 \quad + \quad NH_3$$

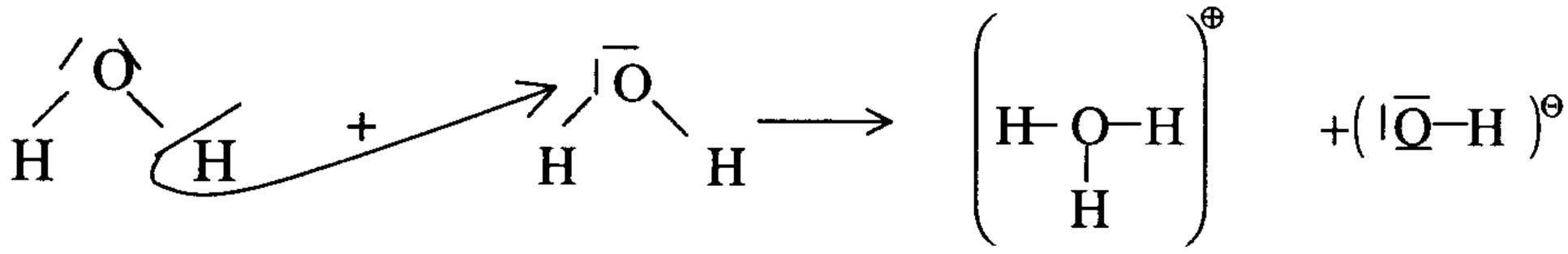
حمض(1) القاعدة(2) حمض (2) قرين للقاعدة (2) قاعدة (1) قرينة للحمض (1)



في هذه المعادلة الحمض(1) يفقـــد بروتونـــاً ويصبـــح القـــاعدة القرينـــة (1) للحمض(1) وبالمثل الحمض (2) هو الحمض القرين للقاعدة (2)

<u>التأين الذاتي للماء</u> – اعتبار الماء حمضاً وقاعدة في نفس الوقت

$$H_2O + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + OH^-$$



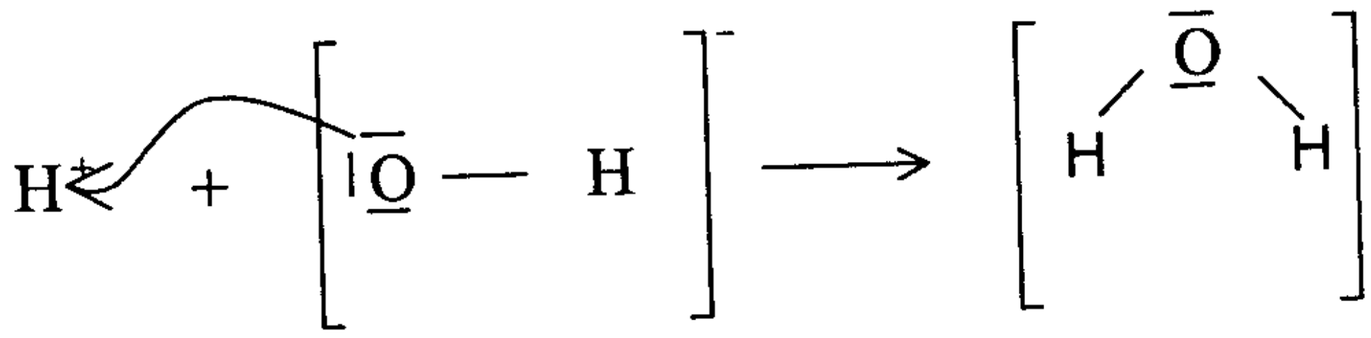
حمض (1) قاعدة (2) الحمض (1) قرين للقاعدة(2) قاعدة (2) قرينة للحمض (1)

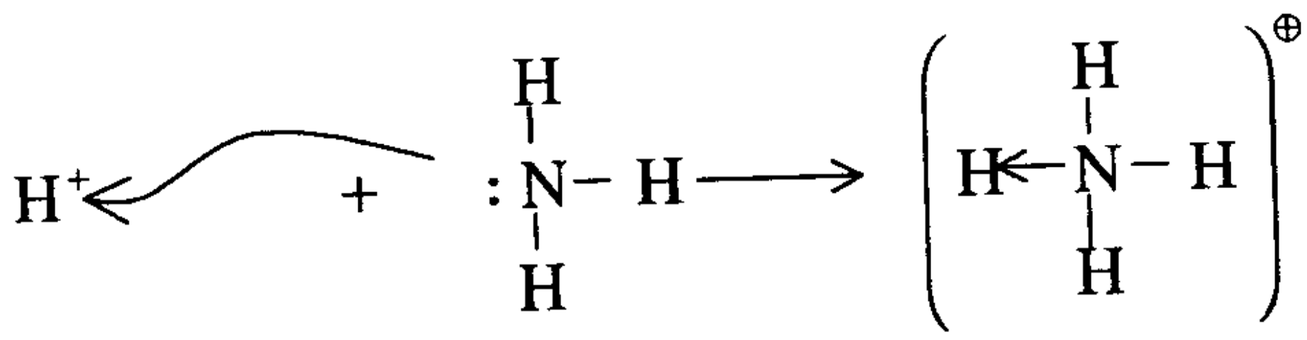
واتجاه نقل البروتون يعتمد على قوة الحمض (1) والقاعدة (2) ويتحـــول مـــن حمض وقاعدة قوية إلى حمض وقاعدة ضعيفة فإذا كان الحمض قويا تكون قاعدته القرينة ضعيفة وإذا كان الحمض ضعيفا كانت قاعدته القرينة قوية .

(3) نظرية لويس (Lewis theory) (1928)

الحمض هو المادة التي تستقبل زوجا من الإلكترونات (Electron pair acceptor) **والقاعدة** هي المادة المانحة لزوج من الإلكترونات (Electron pair donor)أي أن الحمض هو المادة التي لها مدار تفتقر فيه لإلكترونات (مدار فارغ) لتعبئـــة هـــذا المدار .

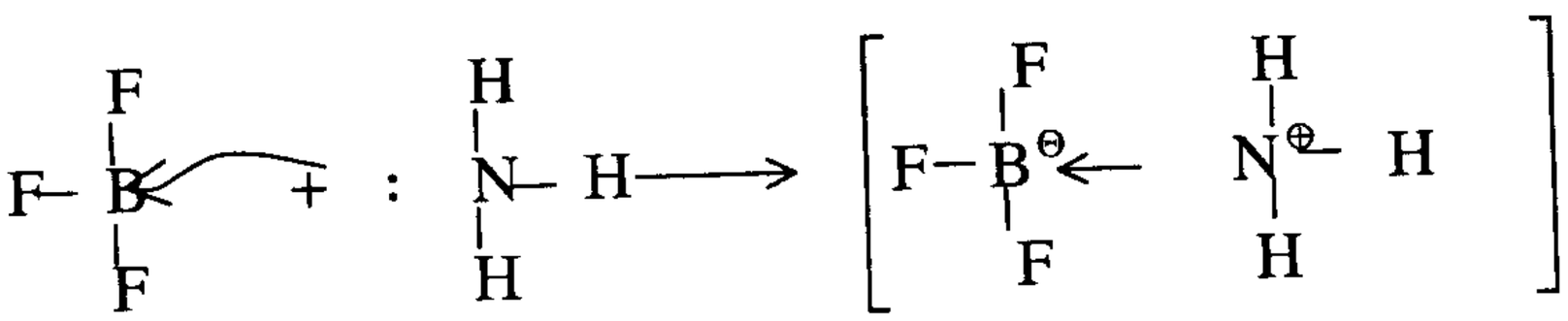
والقاعدة هي المادة التي لها زوج من الإلكترونات جاهز للمشاركة وعليـــه يكـــون تفاعل حمض – قاعدة هو التفاعل الذي يقود أو يؤدي إلى تكوين ربـــاط تســـاهمي (تناسقي) بين حمض وقاعدة وبناء على هذا التعريف يمكن أن تصنف (H^+) علـــى أنه حمض لأنه يملك مدارا فارغا ويمكنه استقبال زوج من الإلكترونـــات وتعتـــبر NH_3 ،(OH^-) كقاعدة لامتلاكها زوج من الإلكترونات تمنحه للبروتون (H^+).





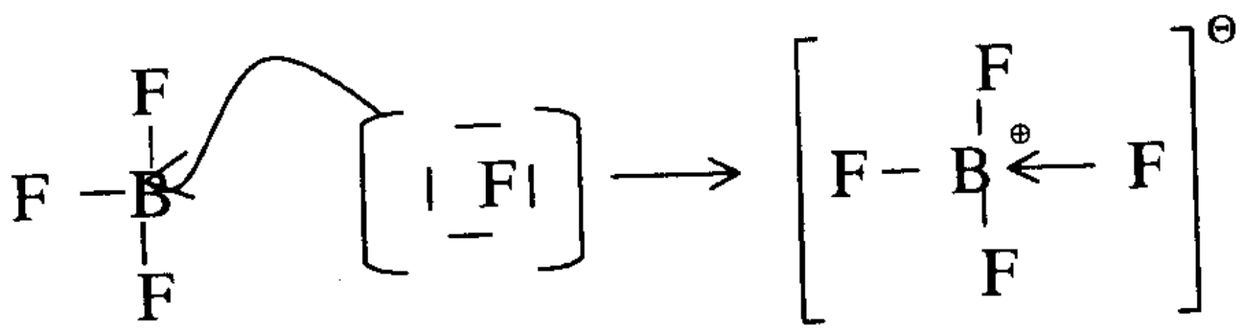
ونورد الأمثلة الآتية لتفاعل حمض وقاعدة (لويس)

$$BF_3 + \ddot{N}H_3 \longrightarrow BF_3 \quad {}_3 \qquad \text{(i)}$$



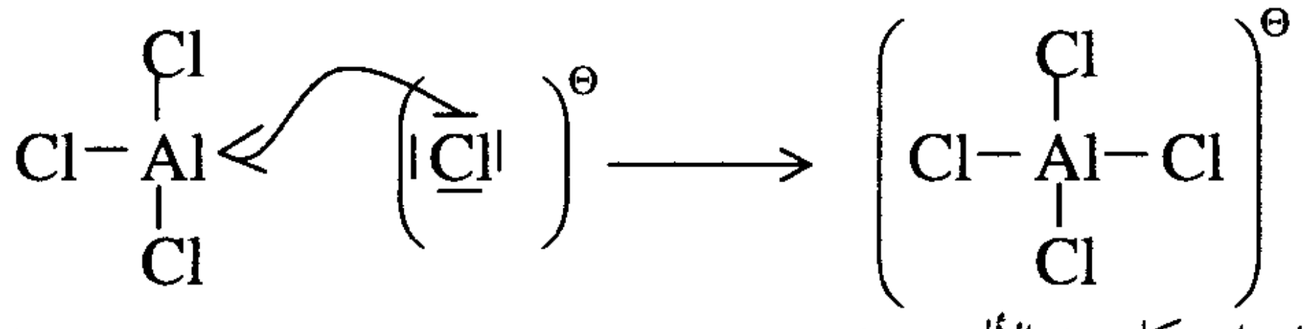
(ثلاثي فلوريد البورون)	أمونيا	(أمونيا ثلاثي فلوريد البورون)
(Boron tri fluoride)	Ammonia	(Ammonia tri fluoride Boron)
حمض لويس	قاعدة لويس	

$$BF_3 + (F)^- \longrightarrow (BF_4)^- \qquad \text{(ii)}$$



(ثلاثي فلوريد البورون)	(قاعدة لويس)	(أيون رباعي فلوريد البورون)
(حمض لويس)		(Boron tetra fluoride ion)

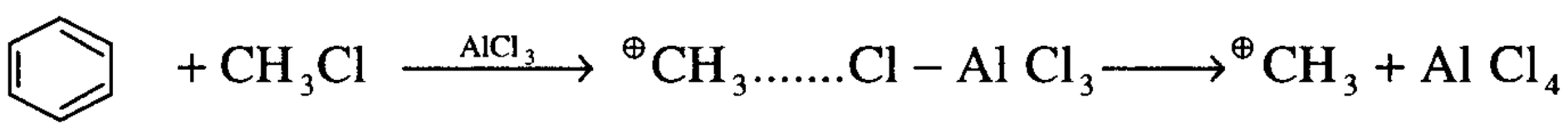
$$Al\,Cl_3 \quad + \quad Cl^{\ominus} \longrightarrow \quad (Al\,Cl_4)^{\ominus} \qquad \text{(iii)}$$

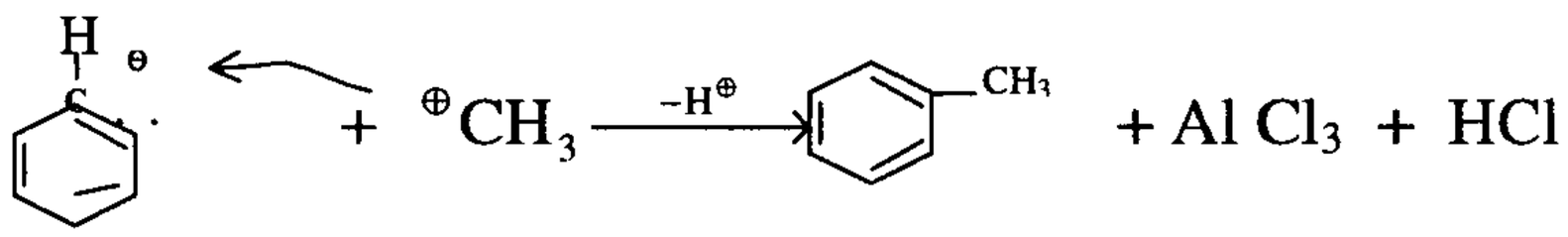


(حمض لويس) (قاعدة لويس) (أيون رابع كلوريد الألومنيوم)

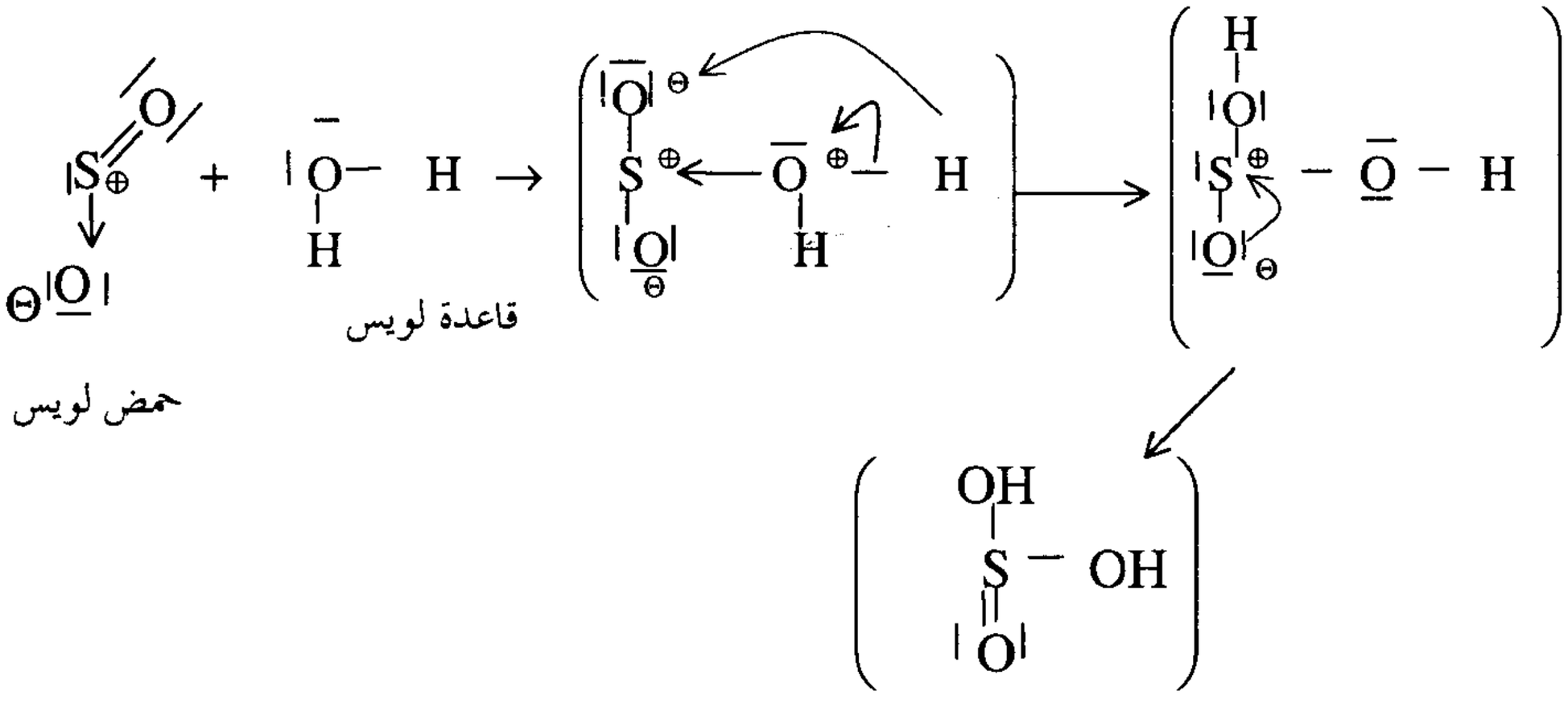
(Aluminium tetra chloride ion)

وهـذا التفاعـل هـو الـذي بني عليه ميكانيكية تفـاعل الالكلـه مـع البنزين (Fridel craft reaction) منتجاً التولوين وفقاً للأتي :





$$SO_2 \quad + \quad H_2O \longrightarrow \quad H_2SO_3 \qquad \text{حمض الكبريتوز (iv)}$$

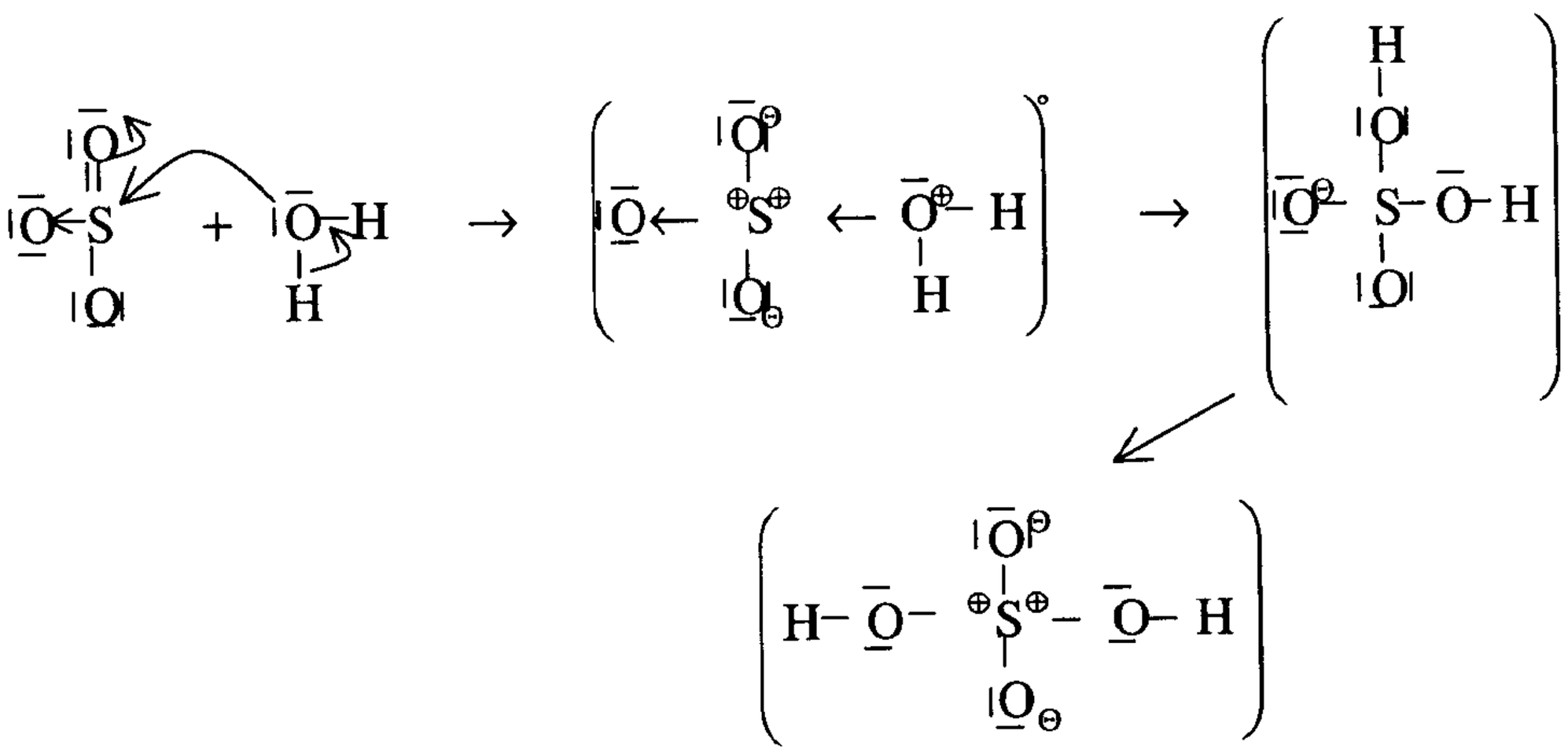


قاعدة لويس

حمض لويس

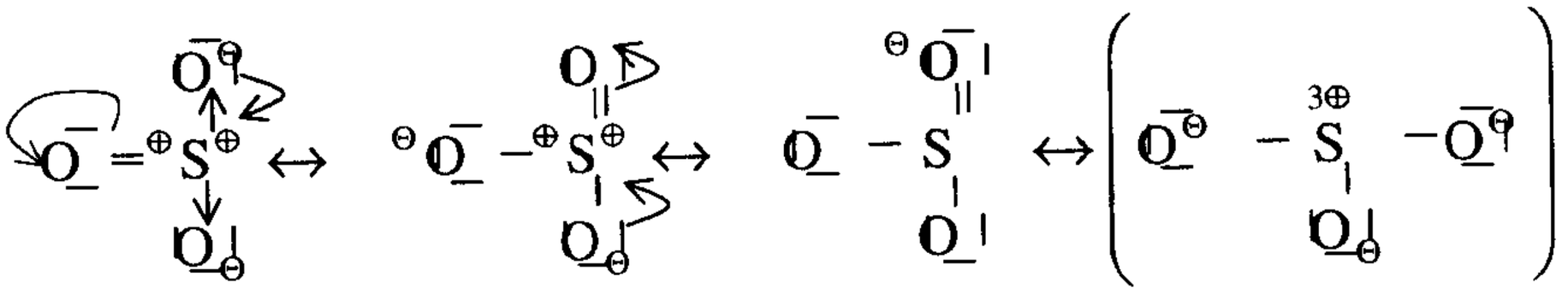
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

(v) حمض الكبريتيك

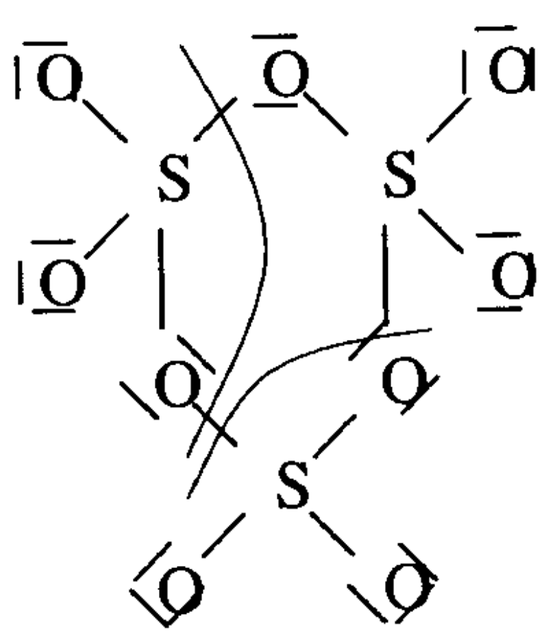


عند درجة الحرارة العالية يكون ثالث أكسيد الكبريت غازياً وفي هذه الحالـــــة الغازية تتواجد جزئيات (SO_3)في جزئيات منفردة ويكون رنين هـــــذه الجزئيـــات كالأتي :

(vi)

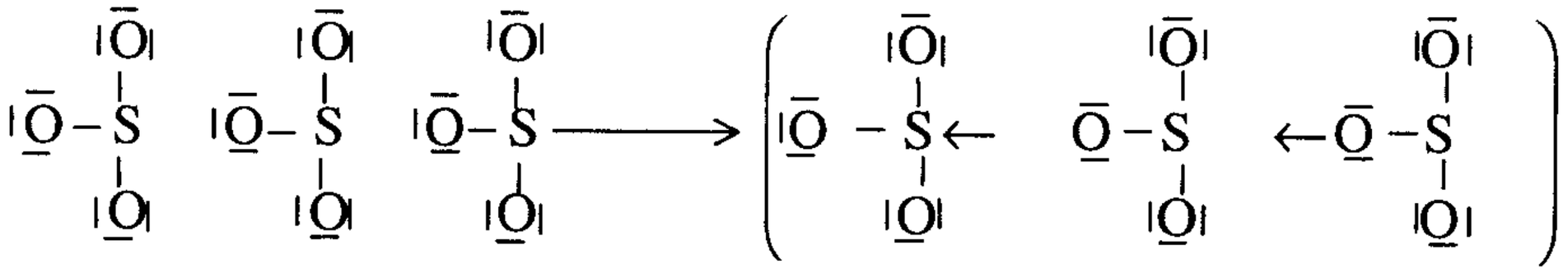


وفي درجة حرارة الغرفة يكون (SO_3)صلباً حيث يتجمع ثلاث من جزيئاته في جزئ أكبر متجمع .

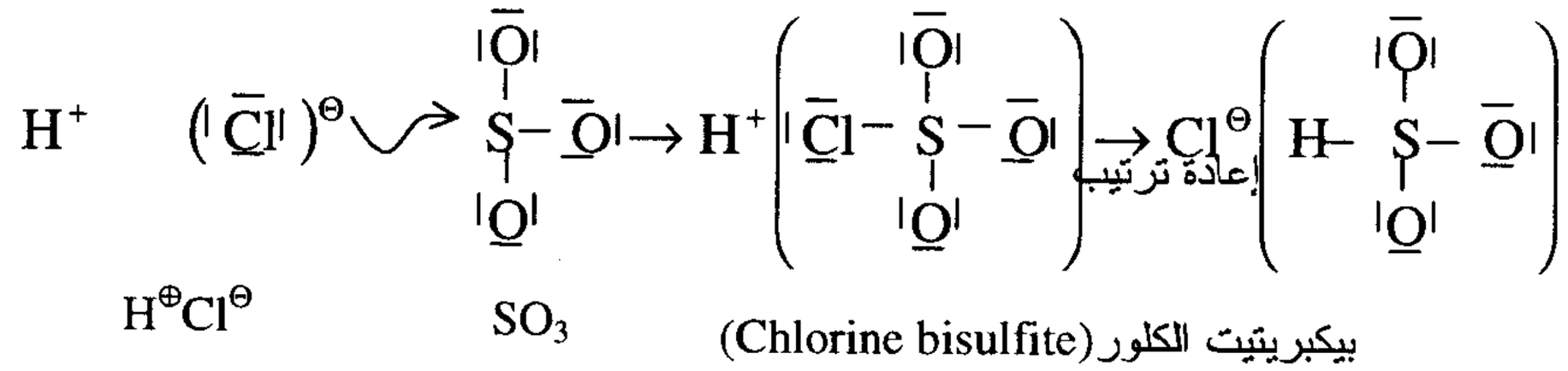


$$3SO_3 \rightleftharpoons (SO_3)_3$$

وإذا تجمعت جزيئات عديدة من ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) تتكون سلسلة مـــن (SO_3) الصلب ويعرف هذا التجمع بالبلمرة وفي كلتا الحالتين تستقر إحـــدى ذرات الأكسجين لجزئ من (SO_3)كقاعدة لويس على ذرة كبريت لجزئ آخر مـــن (SO_3) كحمض لويس كما في التصور الآتي :

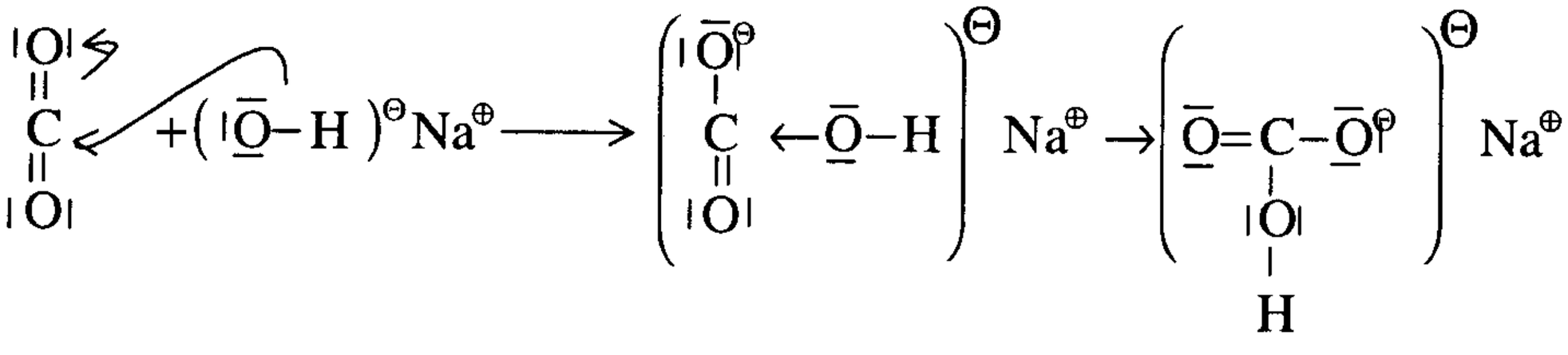


وأخيراً وفي تفاعل مثير يمكن لحمض الهيدروكلوريك (HCl) أن يعمل كقاعدة مثل



$H^{\oplus}Cl^{\ominus}$ SO_3 بيكبريتيت الكلور (Chlorine bisulfite)

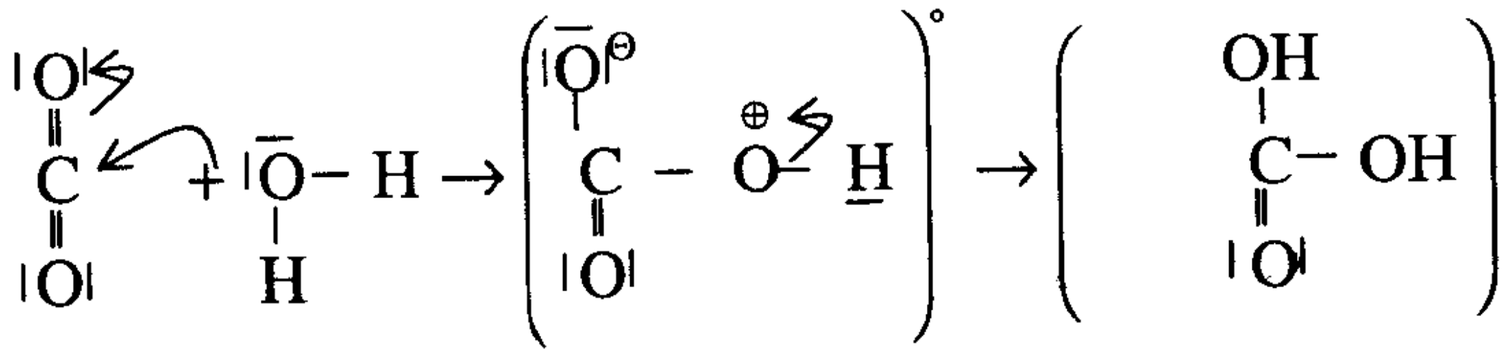
$CO_2 + Na\,OH \longrightarrow Na^{\oplus}(HCO_3)^{\ominus}$ بيكربونات الصوديوم (vii)



بيكربونات الصوديوم
(Sod. Bicarborate)

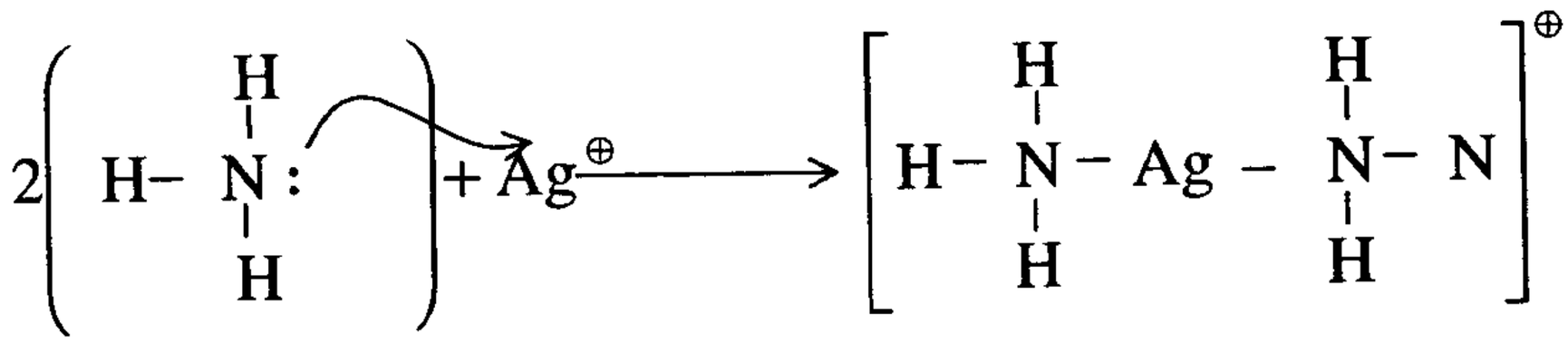
(viii)

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$ حمض الكربونيك



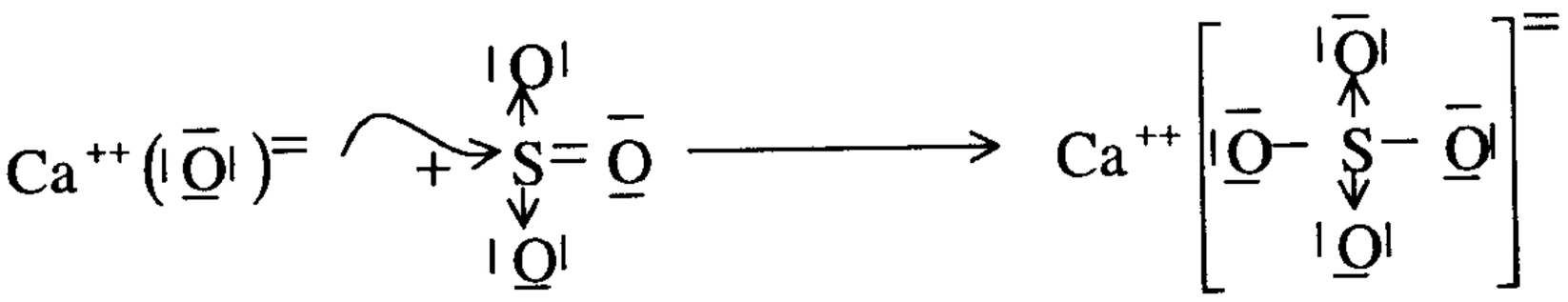
حمض الكربونيك
(Carbonic acid)

(ix)



Silver amine complex

(x)

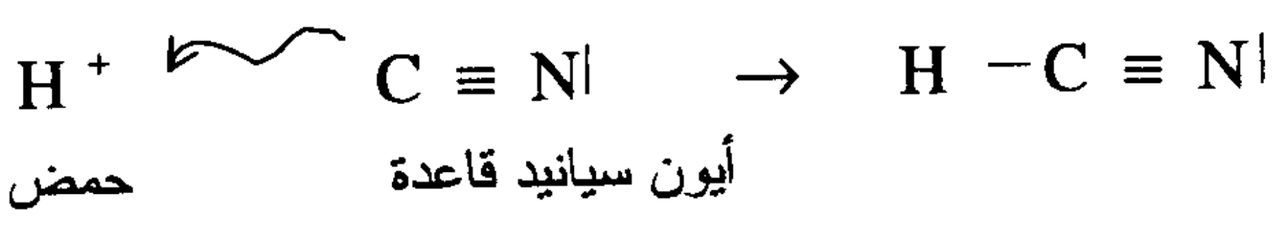


قاعدة حمض

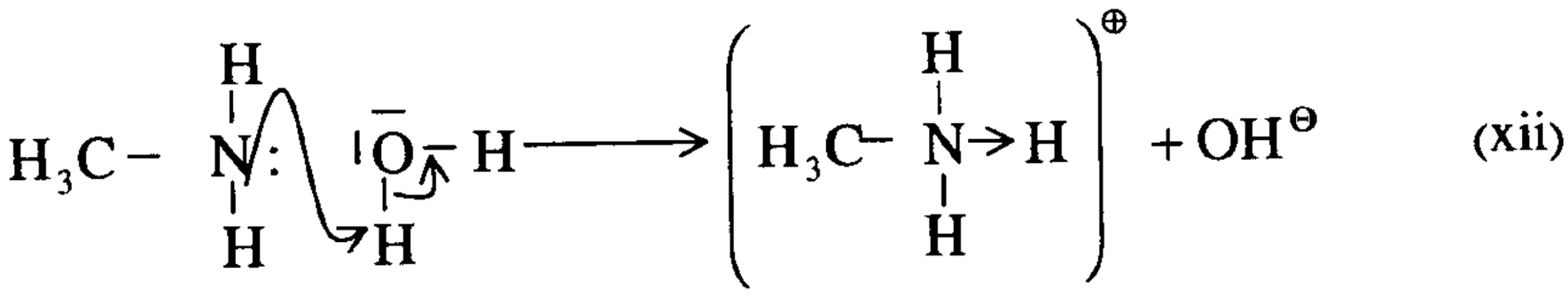
وهذا التفاعل يبين مميزات نظرية لويس حيث تفسر الصفات القاعدية لأكاسيد الفلزات والصفات الحمضية لأكاسيد اللافلزات كما هو موضح بالتفاعل

$$CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$$

(xi)



حمض أيون سيانيد قاعدة

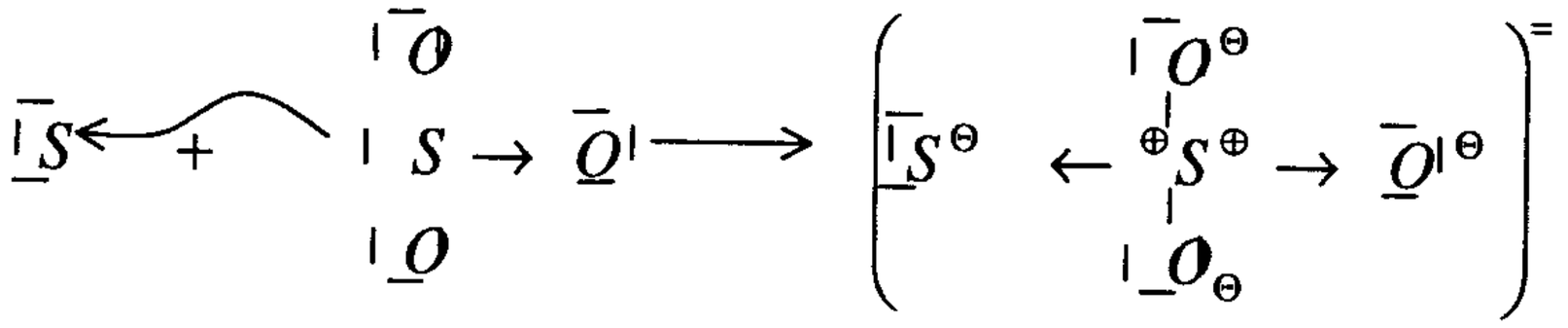


(xii)

ميثيل أمين قاعدة

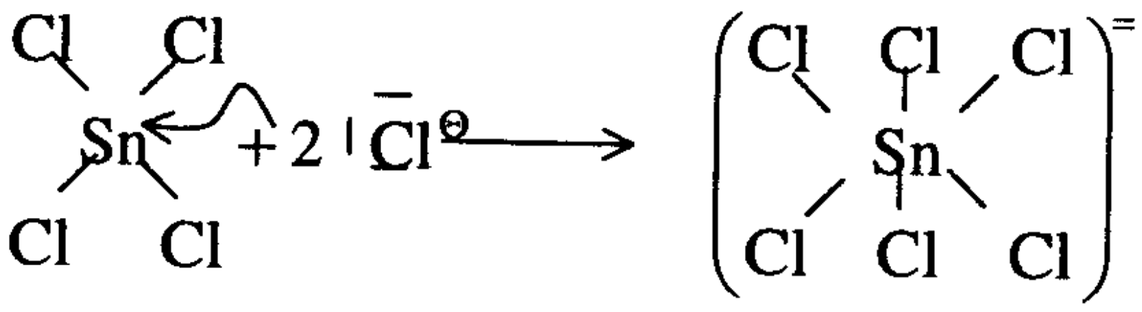
$$S + (SO_3)^{=} \longrightarrow (S_2O_3)^{=} \quad \text{(xiii)}$$

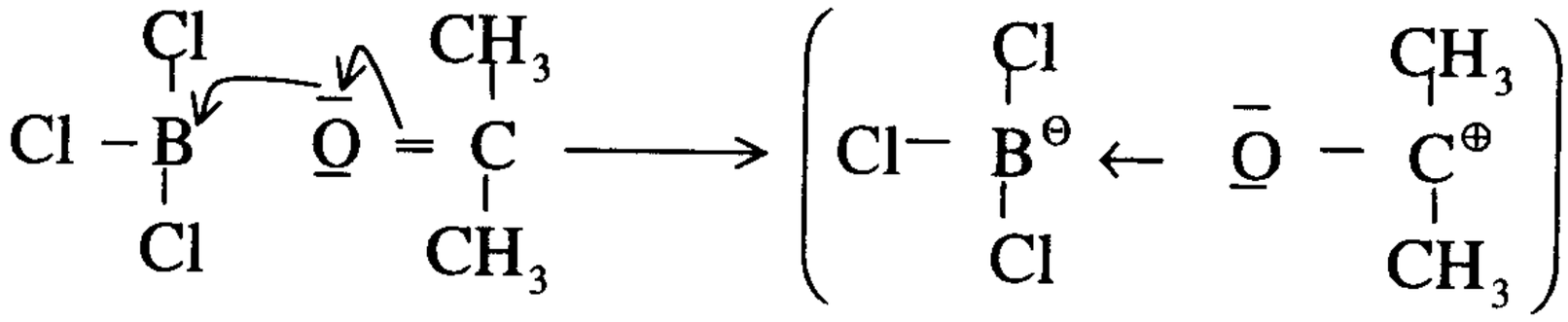
كبريت — كبريتيت — أيون ثيوكبريتات



أيون الثيوكبريتات

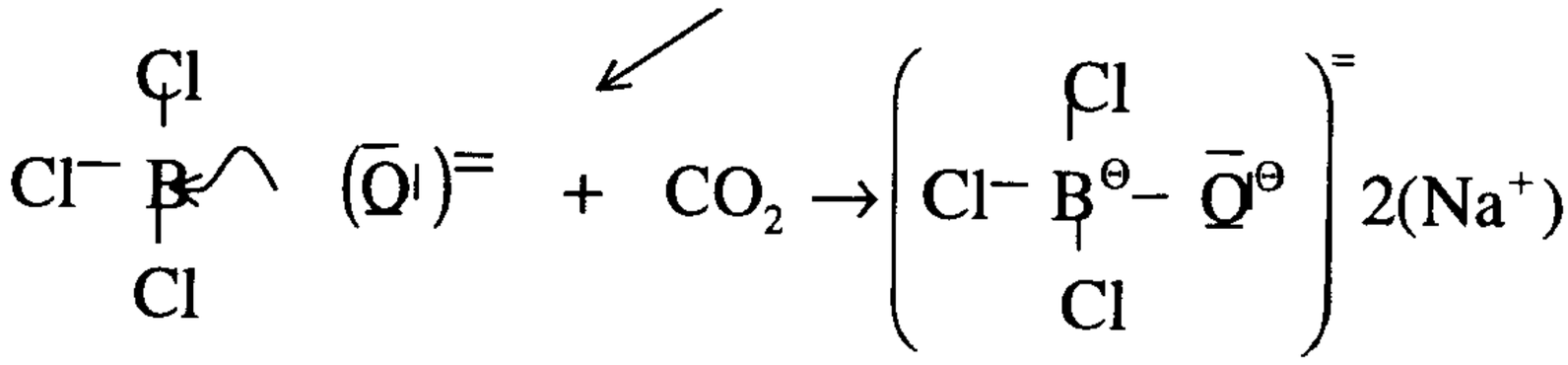
$$SnCl_4 + 2(Cl)^{-} \longrightarrow (SnCl_6)^{-2} \quad \text{(xiv)}$$



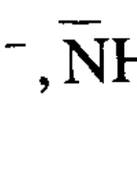


(xv)

$$Na_2CO_3 \longrightarrow CO^{=}_3\ 2Na^{\oplus}$$



لذلك فإن تعريف لويس للقاعدة لا يختلف أساسا عن تعريف برونستد ولـــوري لأن أي مادة لكي تستقبل بروتونا (H^+) وهي بتعريف برونستد قـــاعدة لابــد وان تكون تمتلك زوجا منفردا من الإلكترونات كالأمثلة الآتية

$(|\bar{F}|)^-, \bar{N}H_3,$  حيث تحتوي هذه المواد علـــى زوج منفـــرد مـــن

الإلكترونات جاهز لاستقبال (H^+) مثل$(H_3O)^{\oplus}$،$(NH_4)^{\ominus}$، (HF) وعليـــه يمكـــن القول بأن تعريف أو مبدأ لويس لا يغير كثيرا أو يزيد من عدد المواد التي تحتـــوي على زوج من الإلكترونات والتي يمكن أن تعطيها لحمـــض ولكنـــه مـــن الجهـــة الأخرى زاد كثيرا من عدد المواد التي يمكن اعتبارها أحماضا وهي المواد التـــي يمكن استقبالها لزوج من الإلكترونات .

أمثلة :

$$Zn^{++} + 4H_2\bar{O} \rightarrow [Zn(H_2O)]^{++}$$

$$Zn^{++} + 4\bar{N}H_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{++}$$

$$Ag^{\oplus} + (|C \equiv N)^- \rightarrow Ag^+(CN)^{\ominus}$$

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{++}\ SO_4^{--}$$

حيث يستخدم هذا التفاعل الأخير للكشف على أيون النحاس أولا وأيضا للتفرقـــة بينه وبين الكادميوم (Cd^{+2}) وأيون البزموت $(Bi)^{+3}$ بإضافة محلول الامونيا إلـــى أيون النحاس يتكون راسب أزرق باهت من الملح القـــاعدي $CuSO_4 \ . \ Cu(OH)_2$ وفقا للتفاعل الأتي :

$$2CuSO_4 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O \longrightarrow CuSO_4 \ . \ Cu(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

راسب أزرق باهت

يذوب هذا الراسب في زيادة من الامونيا مكونا محلولا أزرق اللون من متراكب كبريتات النحاس والامونيا هو (رباعي أمين كبريتات النحاس) (تفرقة بين النحاس والبزموت) حيث لايذوب راسب (Bi^{+3}) مع الامونيا .

$$Bi^{+3}(NO_3)_3 + NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{نترات البزموت القاعدية}}{Bi(OH)(NO_3)_2}\downarrow + NH_4NO_3$$

بينما لا يذوب هيدروكسيد الكادميوم المتكون أولا ولكنه يذوب في زيـــادة مـــن الامونيا مكونا رباعي أمينى كبريتات الكادميوم عديمة اللون .

$$CdSO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow Cd(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$CdSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{عديمة اللون}}{[Cd(NH_3)_4SO_4]} + 2H_2O$$

القوى النسبية للأحماض والقواعد

(Relative Strength of Acids and Bases)

قوة أي حمض (HA) في محلول مائي هو مقياس لمقدرته على منح بروتـــون (H^+) لجزئي الماء .

$$HA + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + A^{\Theta} \qquad (i)$$

حمض (1) قاعدة (2) حمض (2) قرين للقاعدة (2) قاعدة (1) قرينة للحمض (1)

ولأي مدى يمكن لهذا التفاعل أن يمضي من اليسار إلى اليمين هو أيضاً مقيـلس للقاعدة القرينة(A^{Θ}) لتقبل بروتوناً (H^+) من (H_3O^+) .

$$(A^{\Theta}) + (H_3O^+) \longrightarrow HA + H_2O \qquad (ii)$$

قاعدة (1) قرينة للحمض (1) حمض (2) قرين للقاعدة (2) حمض (1) قاعدة (2)

فإذا تغلب التفاعل الممثل بالمعادلة(i) على التفاعل الممثل بالمعادلـــة (ii) كـان الحمض (HA) قوياً وقاعدته القرينة (A^{Θ}) ضعيفة

مثال :

$$HCl + H_2O \longrightarrow (H_3O)^+ + Cl^-$$

HCl حمض قوي وقاعدته القرينة (Cl^-) ضعيفة ويمكننا اسـتنتاج أن حمـض (HCl) أقوى من (H_3O) لمقدرته على منح برتون (H^+) للماء والماء أقوى كقاعدة من (Cl^-) .

وإذا تغلب التفاعل الممثل بالمعادلة (ii) على التفاعل الممثل بالمعادلة (i)كـــان الحمض (HA)ضعيفاً وقاعدته القرينة (A^{Θ}) قوية .

مثال :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + (CH_3COO)^-$$

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + (CN^{\Theta})$$

حمض الأستيك والسيانيك أحماض ضعيفة وقواعـــــدها $(CH_3COO)^-$، (CN^-) قواعد قوية . ويمكننا استنتاج أن القاعدة القوية يمكنها جذب البروتون بقوة ولذلـــك فهي قرينة الحمض الضعيف ويمكننا كذلك الوصول إلى الاستنتاج الآتي .

في تفاعل لحمض وقاعدة فإن اتجاه الاتزان يؤدي إلى تكوين الحمض والقـــاعدة الأضعف ففي تفاعل الماء مع حمض (HCl) يكون تركـــــيز أيـــون الـــهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون الكلوريد (Cl^-) عند الاتزان عاليا بينما في تفاعل حمض الاســـتيك (CH_3COOH) والماء يكون تركيز أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيـــون الاســـيتات $(CH_3COO^{\ominus})$ منخفضا وهما الحمض الأقوى والقاعدة الأقوى .

والجدول (1-7) توضح ترتيب الأحماض والقواعد وفقا لقوتها النسبية .

جدول (1-7) ترتيب قوى الأحماض والقواعد

الحمض		قاعدته القرينة
$HClO_4$		$(ClO_4)^{\ominus}$
HCl		$(Cl^{\ominus})$
H_2SO_4		$(HSO^{\ominus}_4)$
HNO_3		$(NO^{\ominus}_3)$
(H_3O^+)		H_2O
H_2SO_3		$(HSO^{\ominus}_3)$
$(HSO_4^{\ominus})$		$(SO_4^{=})$
H_3PO_4		$(H_2PO^{\ominus}_4)$
HF		$(F^{\ominus})$
CH_3COOH		$(CH_3COO^{\ominus})$
H_2CO_3		$(HCO_3)^{\ominus}$
H_2S		$(HS)^{\ominus}$
$(HSO_3^{\ominus})$		$(SO_3)^{-2}$
HCN		$(CN)^-$
$(NH_4^{\oplus})$		NH_3
$(HCO^{\ominus}_3)$		$(CO_3)^{-2}$
$(HS^{\ominus})$		$(S^{=})$
(H_2O)		$(OH^{\ominus})$
NH_3		$(NH_2^{\ominus})$
$OH^{\ominus}$		$(O^{=})$

اتجاه تزايد قوة الحمض ↑ | اتجاه تناقص قوة الحمض ↓ | اتجاه تناقص قوة القاعدة ↑ | اتجاه تزايد قوة القاعدة ↓

في هذا الجدول .في العمود الأيسر رتبت الأحماض وفقا لتناقص قوتها (وهـــي مقدرتها على منح H^+) وفي العمود الأيمن رتبت القواعد القرينة لـــهذه الأحمـــاض وفقا لتزايد قوتها (وهي مقدرتها على الاتحاد أو استقبال H^+).

فإذا أخذنا الحمض الأول ($HClO_4$) نجده الأقوى حمضيـــة وقاعدتـــه القرينـــة $(ClO_4)^-$ الأضعف قاعدية أي أن العلاقة العكسية بين الحمض وقاعدتـــــه القرينـــة واضحة .

التأثير المسوى (Leveling effect)

لو أخذنا الأحماض الثلاثة الآتية وهي الأقوى في العمود الأيسر في الجدول (1−7) وفاعلناها مع الماء .

$$HClO_4\ (aq) + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + (ClO_4^-)$$

$$HCl\ (aq) + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + (Cl^-)$$

$$HNO_3\ (aq) + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + NO^-_3$$

نجد أن كلا من هذه الأحماض الثلاثة هي أقوى من الحمـــض (H_3O^+) وينتـــج دائما الحمض الضعيف (H_3O^+) ونرى أن المحاليل المائية لهذه الأحماض الثلاثـــة لنفس تراكيزها تبدو وكأنها متساوية وأن الخاصية الحمضية لهذه المحاليل المائيـــة تعود فقط لايون الهيدرونيوم (H_3O^+) الذي تنتجه هذه الأحمـــاض الثلاثـــة بمـــدى متساوى في تفاعلها مع الماء ويمكن القول إن الماء سوى بين قوة هذه الأحمـــاض أو أن الماء له تأثير مساو للأحماض الأقوى من (H_3O^+) وعليه يمكن القـــول أن أقوى حمض في المحلول المائي هو الحمض القرين للماء وهو أيون الـــهيدرونيوم (H_3O^+) ويجـــب الا ننسى أن قوة الرباط بين ذرة (H) والأيون السالب في هـــذه الأحماض القوية الثلاثة يختلف في قطبيته حتى ولو كان تأينها في الماء لايبين هـــذا الاختلاف.

ولو درسنا الفرق بين قوة الأحماض الثلاثة HI , HBr , HCl في مذيب أقـــل قاعدية من الماء نجدها تختلف كثيرا عن بعضها في قابليتها أو اســـتعدادها لمنـــح بروتونها لهذا المذيب .فإذا أخذنا الأحماض الثلاثة HI,HBr , HCl الهالوجينية وإذا أذيبت في مذيب مثل الميثانول (CH_3OH) وهو أقل قاعدية من الماء فـــإن مـــدى تأينها يزداد بالترتيب HI,HBr,HCl موضحا أن جزئ الماء كقاعدة قوية مقارنـــة بالقواعد القرينة $(Cl)^-$,$(Br)^-$,$(I)^-$ للأحماض القويةHI ,HBr , HCl حيث التـــأين يكون تاما تقريبا لهذه الأحماض في محاليلها المائية، بينما نرى أو على العكس فـــي ذلك أن الأحماض الأضعف أو الأقل قوة من (H_3O^+) لاتسوى قوتها بالمـــاء أي أن الأحماض الثلاثة الأتية الاسيتيك، الكربونيك والامونيا وكل الأحماض الأقل قوة من (H_3O^+) ولنفس التركيز تظهر اختلافا واضحا في درجة تأينها .

$$CH_3COOH.. + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + CH_3COO^{\Theta}$$
$$H_2CO_3 \quad + H_2O \longrightarrow (H_3O)^+ + HCO_3^{\Theta}$$
$$NH_3 \quad + H_2O \longrightarrow (NH_4^{\Theta}) + OH^{\Theta}$$

تتأين بدرجات متباينة لنفس التركيز

و كما سوى الماء بين قوة الأحماض فإنه أيضا يسوى بين قوة القواعد ونجـد أن أقوى قاعدة يمكنها التواجد في المحلول المائي هو أيون الهيدروكسيد (OH^-) وهـــو القاعدة القرينة للماء (H_2O) فالقواعد القوية في ذيل العمود الأيمن وهـــي قواعـــد أقوى من الماء نجد أن أيون الأكسيد ($O^=$) وأيون الأميد (NH_2^{Θ}) تتفاعل مع المـــلء بواسطة نزع بروتونه تفاعلا تاما في اتجاه واحد .

$$(O)^= + H_2O \rightarrow (OH)^- + (OH)^-$$

$$NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$$

وهكذا تبدو هذه القواعد القوية وكأنها لها نفس القوة بتفاعلها مـــع المـــاء وأن الماء سوى بين قوة هذه القواعد كما سوى بين قوة الأحماض القوية، بينمـــا نـــرى العكس من ذلك أن القواعد الأضعف من (OH^-) ولنفس التركـــيز تختلـــف قواهـــا

النسبية أو تختلف درجة تأينها وتقاس درجة تأينها بتفاعلها مع الماء منتجـــة أيـــون الهيدروكسيد (OH^-) .

نسبة التأين

$$H_3COO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^{\ominus} \quad 1.3\%$$
0.1M

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4^{\oplus}) + OH^{\ominus} \quad 1.34\%$$
0.1M

$$CO_3^{=} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{\ominus} + OH^{\ominus} \quad 3.9\%$$
0.1M

} درجة التأين

تكوين أو(إنتاج) الأحماض والقواعد والأملاح

A–تكوين الأحماض

نستطيع أن نجمل تكون الأحماض بأحد الطرق الآتية :

1– الاتحاد المباشر لعنصري الحمض

(i) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

(ii) $H_2 + S \longrightarrow H_2S$

2–تفاعل أو(إذابة) أكاسيد اللافلزات في الماء

(i) $CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$

(ii) $SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$

(iii) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

(iv) $3\,NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$

(v) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$

3–بتسخين أملاح الأحماض المتطايرة مع الأحماض الغير متطايرة

(i) $NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$

(ii) $NaBr + H_3PO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + HBr\uparrow$

4 بتفاعل الأملاح مع الأحماض الأخرى منتجة رواسب .

(i) $HCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$ (Nitric Aacid)

(ii) $H_2SO_4 + Ba(ClO_3)_2 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$ (Chloric Acid)

(iii) $HCl + NaClO \longrightarrow NaCl + HClO$ (hypochlorous Acid)

5–بالتميؤ (Hydrolysis)

(i) $PBr_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HBr$

(ii) $PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$

6– بالأكسدة والاختزال (Redox reaction)

(i) $H_2S + I_2 \longrightarrow S + 2HI$

(ii) $2HNO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + 2H_2SO_4$

B تكوين القواعد الهيدروكسيلية

نستطيع أن نجمل تكون هذه القواعد بالطرق الآتية :

1) بتفاعل الفلزات الأرضية (alkaline earth metals) مع الماء

(i) $2K + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + 2KOH$

(ii) $2Na + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + 2NaOH$

(iii) $Ca + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + Ca(OH)_2$

2) بتفاعل أكاسيد الفلزات مع الماء

(i) $Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$

(ii) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

3) بتفاعل الأملاح مع القواعد الأخرى مكونه رواسبا

(i) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$

(ii) $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2KOH$

4)بالتحليل الكهربائي (Electrolysis)

$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$

5) بإذابة الأمونيا في الماء

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$

C) تكوين الأملاح

كما عرفنا الحمض والقاعدة سابقا يمكننا تعريف الملح بأنه مادة أيونية يمكـن أن تختلف في صفاتها ماعدا أيونيتها ومذاقها يمكن أن يكون ملحيا أو مالحا (Salty)، قارصا (Sour)، مرا (Bitter)، حلوا (Sweet) أو لا مـــذاق لـــها (Tasteless) ومحاليلها يمكن أن تكون حمضيا أو قاعديا أو متعادلا كما ذكرنا سابقا أو ســـنرى فيما بعد بالتفصيل في عملية التميؤ وأيضا مصهورها أو محاليلها توصـــل التيـــار الكهربائي وتتنوع كعادية، هيدروجينية، هيدروكسيلية وأكسيجينية .

(i)الأملاح العادية (Normal Salts)

وهي التي لاتحتوي على ذرة (H) أو مجموعة (OH) وأمثلتها كلوريـــد الصوديـــوم (NaCl) كبريتات البوتاسيوم(K_2SO_4)، فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$.

(ii) الأملاح الهيدروجينية (Hydrogen salts)

وتتكون عندما يستبدل جزأيا هيدروجين الحامض بفلز وأمثلتـــها($NaHCO_3$)، ($NaHSO_4$)، Na_2HPO_4، NaH_2PO_4 .

(iii) الأملاح الهيدروكسيلية (Hydroxy Salts)

وتتكون عندما تستبدل جزءأ من مجموعات الهيدروكسيل لهيدروكسيد فلز أيوني وأمثلتها هيدروكسي كلوريد الباريوم Ba(OH)Cl،ثنائي هيدروكسيد كلوريد البزموت $Bi(OH)_2Cl$.

(iv) الأملاح الأكسجينية (Oxysalts)

وتتكون عندما تفقد الأملاح الهيدروكسيلية جزئ من الماء وأمثلتها(BiOCl) بزموت أكسيد كلوريد أو أكسي كلوريد البزموت .

$$Bi(OH)_2Cl \xrightarrow{-H_2O} BiOCl + H_2O$$

وتتكون هذه الأملاح بأحد الطرق الآتية

1)بالاتحاد المباشر لعنصري الملح

(i) $2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$

(ii) $Fe + S \longrightarrow FeS$

(iii) $Fe + Cl_2 \longrightarrow FeCl_2$

2) بتفاعل الأحماض مع الفلزات أو هيدروكسيد الفلزات أو أكاسيد الفلزات

(i) $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

(ii) $Ca + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2\uparrow$

(iii) $Fe(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$

(iv) $CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$

3) بتفاعل انهيدريد الحمض مع انهيدريد القاعدة

(i) $SO_3 + BaO \longrightarrow BaSO_4$

(ii) $CO_2 + CaO \longrightarrow CaCO_3$

4) بتفاعل الأحماض مع الأملاح

(i) $BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$

(ii) $BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$

5)بتفاعل أملاح مع أملاح أخرى في المحاليل المائية لهذه الأملاح

(i) $AgNO_3 + NaCl \longrightarrow \underline{AgCl}\downarrow + \underline{NaNO_3}$

(ii) $ZnCl_2 + Na_2S \longrightarrow ZnS + 2NaCl$

علاقة قوة الحمض بصيغته البنائية

Strength of the acid and its molecular (formula) structure

لمناقشة علاقة البنية الجزيئية وقوة الحمض يكـــون مـــن الضـــروري تقســـيم الأحماض إلى قسمين رئيسين (I) الهيدريدات (ii) الأحماض الأكسجينية .

1) **الهيدريدات أو الأحماض الهيدريدية** (Hydrid acids) مثل HCl،H_2S .

حيث هناك عاملان يؤثران على قوة الحمض لهيدريد العنصر وهمـــا ســـالبية العنصر الكهربائية وحجم ذرته فالعامل الأول يمكـــن تقديـــره بمقارنـــة أحمـــاض هيدريدات عناصر دورة (period) في الجدول الدوري بينما العامل الثاني يمكـــن تقديره بمقارنة مجموعة (group) في الجدول الدوري .

* العامل الأول (السالبية الكهربائيـــة لعنـــاصر دورة) .نجـــد أن قـــوة الحمـــض لهيدريدات عناصر دورة في الجدول الدوري تزداد من اليسار إلـــى اليميـــن فـــي الدورة بنفس ترتيب زيادة السالبية الكهربائية لهذه العناصر حيث نتوقـــع للعنصـــر الأكثر سالبية أن يسحب إلكترونات من الهيدروجين ويسهل تحررهـــا كـــبروتون . فلو أخذنا في الاعتبار F، N،O عناصر الدورة الثانية نجد أن السالبية الكهربائيـــة لهذه العناصر تزداد بالترتيب $N<O<F$ وتزداد قوة أحمـــاض هيدريداتـــها بنفـــس الترتيب فنجد $NH_3<H_2O<HF$.ولو بحثنا في المحاليل المائية لهذه الـــهيدريدات الثلاثة نجد الأتي .

محلول قاعدي $\longrightarrow$ $(NH_4^+)aq + OH^-(aq)$ $\rightleftharpoons$ $NH_3\,(aq) + H_2O$

ويتحلل الماء إلى مدى صغير مكونا تركيز قليل من أيـــون الـــهيدرونيوم(H_3O^+) وأيون الهيدروكسيد $(OH^-)aq$

محلولا متعادلا إذا كان الماء نقيا $\longrightarrow$ $(H_3O^+) + OH^-$ $\rightleftharpoons$ $H_2\bar{\underline{O}} + H_2O$

بينما محلولا مائيا لفلوريد الهيدروجين (HF) يكون حمضيا

$HF(aq) + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+)aq + F^{\Theta}aq$

ولو أخذنا في الاعتبار P, S, Cl عناصر الـــدورة الثالثـــة نجـــد أن ســـالبيتها الكهربائية تزداد من اليسار إلى اليمين أي P<S<Cl وتزداد قوة هذه الـــــهيدريدات بنفس الترتيب حيث نجد الفسفور لايتفاعل مع الماء بينما الكبريت يكـــون كـــبريتيد الهيدروجين (H_2S) كحمض ضعيف بينما الكلور يكون حمضا قويا هو(HCl)

pH_3	H_2S	HCl
لاتتفاعل في الماء	حمض ضعيف	حمض قوي

ولو درسنا حمضية هيدريدات عناصر المجموعة VI(A)، VII (A) نجـــد أن هناك عاملين يؤثران على قوة الحمض هما الســـالبية الكهربائيـــة وحجـــم الـــذرة المركزية حيث يكون حجم الذرة المركزية هو الأهم فـــي تحديـــد قـــوة حمضيـــة الهيدريد ضمن مجموعة في الجدول الدوري فإذا تعارض تأثير هذين العاملين فـــإن تأثير حجم الذرة هو الذي يتغلب حيث يسهل نزع بروتون الهيدريد كلما كان حجـــم الذرة المركزية كبيرا وحيث إن نصف قطر الذرات للمجموعة (VIIA) تزداد مـــن الذرة الأخف إلى الأثقل وفقا للتالي

F	Cl	Br	I	.
71pm	99pm	110pm	133pm*	
حمض ضعيف			حمض قوي	

نجـــد أن ترتيب قوة حمضية هـــذه العناصر ليس بترتيب حجومها حيـــث إنHI هو أقوى هذه الأحماض .

نجد أيضا نصف قطر عناصر المجموعة (VIA) تزداد من أعلى إلى أســـفل أي من الذرة الأخف إلى الأثقل .

$$O \langle S \langle Se \langle Te$$

وعليه نجد أن ترتيب قوة هذه الأحماض هو نفس ترتيب حجوم ذراتها

$$H_2O \langle H_2S \langle H_2Se \langle H_2Te$$

---

* بيكومتر =pm

وإذا قارنا هيدريدات العناصر I,S,C وهي تتبع مجموعات مختلفة ولكن أنصـــاف أقطارها مختلفة

$$\underset{77pm}{C} < \underset{103pm}{S} < \underset{133pm}{I}$$

C ← الأقل حجما

بينما سالبيتها الكهربائية تقريبا متساوية (2.5)

ولذلك نجد أن حمضية هيدريداتها تزداد مع زيادة حجم الذرة المركزية

$$\underset{\text{لا يتأين في الماء}}{CH_4} < \underset{\text{حمض ضعيف}}{H_2S} < \underset{\text{حمض قوي}}{HI}$$

2)الأحماض الأكسجينية (Oxyacid)

(A) أحماض تحتوي على ذرة أكسجين واحدة: وجميعها تشترك في البنية العامـــة $\left(H-\overset{a}{O}-\overset{b}{Z}\right)$ حمض بذرة (O) واحدة حيث ذرة الـــهيدروجين الحمضيـــة لـــهذه الأحماض مرتبطة بذرة الأكسجين عن طريق الرباط (a) والعامل الرئيســـي فـــي تحديد قوة الحمض هو السالبية الكهربائية للذرة (Z) .

فإذا كانت الذرة (Z) فلزا سالبيته الكهربائية ضعيفة مثل (Na) فإن إلكـــترونات الرباط(b) ستنحاز تماما تقريبا لذرة(O) حيث سالبيتها الكهربائية كبيرة فإن المركـــب سيكون هيدروكسيد أيونيا أي قاعدة مثل $Na-\overline{\underline{O}}-H$، $K-\overline{\underline{O}}-H$

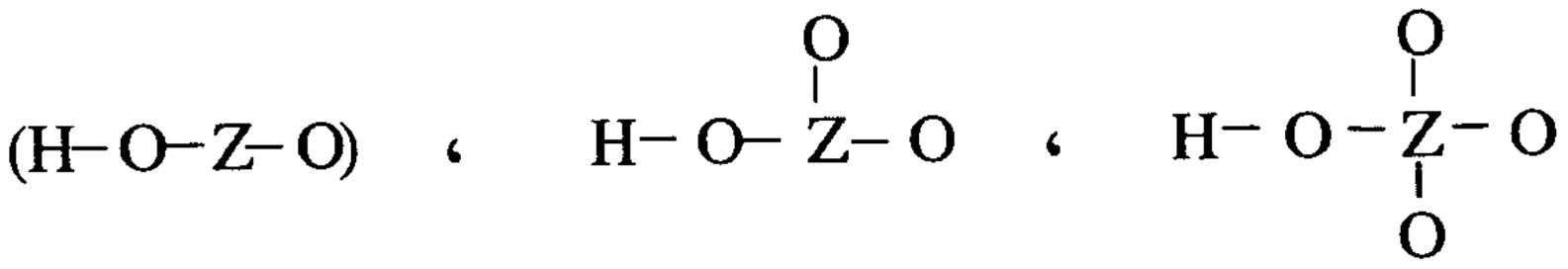
وإذا كانت الذرة (Z) لافلزا سالبيته الكهربائية كبيرة مثل الـــهالوجين (X) فـــإن الوضع سيكون مختلفا حيث إلكترونات الرباط (b) ستكون رباطا تســـاهميا قويـــا وليس أيونيا وتسحب الذرة Z إلكترونات من ذرة الأكسجين (O) ومن ثم تســـحب ذرة الأكسجين إلكترونات من الرباط (a) $\left(H-\overset{a}{O}\right)$ بعيدا عـــن ذرة (H) مســـهلة تأينها ويكون المركب حمضيا وكمثال على ذلك الحمـــض $H-\overline{\underline{O}}-Cl$ حمـــض الهيبووكلوروس .

وعموما كلما زادت السالبية الكهربائية للذرة (Z) كلما زاد سحب الإلكترونات من الرباط (a) (H-O) بعيدا عن ذرة H ويكون من السهل فقد هذه الذرة كبروتون (H^+) ونجد أن ترتيب قوة هذه الأحماض كالتالي

HOCl 〉 HOBr 〉 HOI حيث تزداد سالبية الذرة(Z) . Cl 〉 Br 〉 I وتزداد قوة هذه الأحماض بنفس الترتيب .

(B) أحماض أكسجينية بأكثر من ذرة أكسجين واحدة .

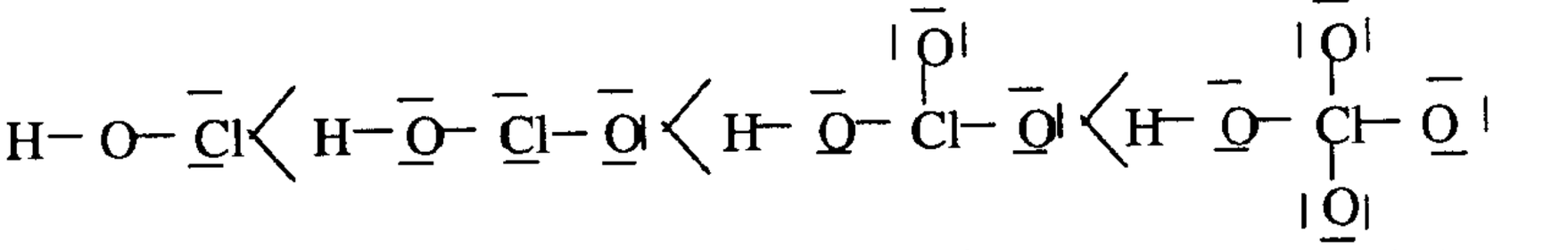
مثل :



ذرتين (O) ثلاث ذرات (O) أربع ذرات (O)

(i) إذا درسنا الأحماض الأكسجينية للهالوجينات (I ,Br, Cl) حيث تمثل الذرة (Z) لذرة هالوجينية نجد أن سالبيه هذه الهالوجينات تزداد وفقا للترتيب I〈Br〈Cl . ونجد أن قوة أحماضها تزداد بنفس الترتيب HCl 〉 HBr 〉 HI حيث ذرات الأكسجين المتزايدة في العدد تسحب إلكترونات بعيدا عن الذرة المركزية (Z) وتجعلها موجبة ومن ثم تجعلها أكثر تأثيرا في سحب الكثافة الإلكترونية بعيدا عن ذرة الأكسجين المرتبطة بذرة هيدروجين الحمض وهذه بدورها تسحب الإلكترونات بعيدا عن ذرة (H) مسهلة انفصالها كبروتون (H^+) وبذلك تزداد قوة الحمض . عليه يكون كلما زادت عدد ذرات الأكسجين المرتبطة بالذرة المركزية (Z) كلما زادت قوة الحمض كما يتضح من ترتيب قوة الأحماض الأكسجينية الهالوجينية الآتية :

(ii) الأحماض الأكسجينية لذرة الكلور .



حمض الهيبوكلووز $Ka=5\times10^{-8}$ حمض الكلوروز $Ka=1\times10^{-2}$ حمض الكلوريك $Ka=1\times10^{3}$ حمض البيركلوريك $Ka=1\times10^{8}$

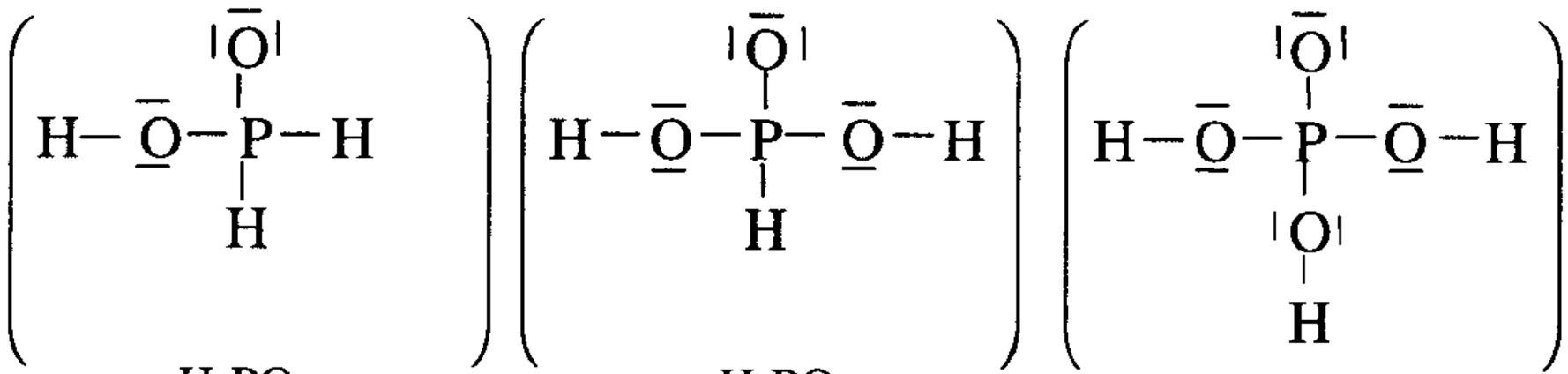
نلاحظ في هذا الترتيب تزداد قوة الحمض كلما زادت الشحنات الموجبة علـــى الذرة المركزية (Cl) كلما انسحبت إلكترونات الرباط (H-O) بعيدا عـــن ذرة (H) ومن ثم تزداد قوة الحمض .

وباستخدام رقم الأكسدة للأحماض الأكسجينية للكلور نجد أن رقم الأكسدة يـزداد مع زيادة الشحنة ولكن هذا مؤشرا لا يعتمد عليه حيث الشحنة هي الأكثر معيارا.

	$HOCl$	$HOCl_2$	$HOCl_3$	$HOCl_4$
شحنة ذرة الكلور	O	+1	+2	+3
رقم الأكسدة	1+	3+	5+	+7

وسنرى ذلك واضحا بدراسة الأحماض الأكسجينية الفسفورية حيـــث جميعـــها أحماض ضعيفة لها نفس القوة ولكن شحنات ذرتها المركزية (P) واحدة ولكن رقـم أكسدة ذرة الفسفور المركزية مختلفة إذا يجب الاعتماد على شحنة الذرة المركزيـة وليس على رقم أكسدتها لتحديد قوة الحمض .

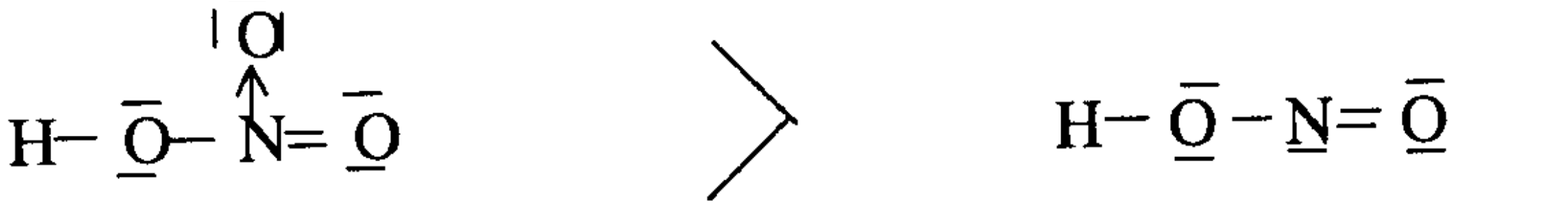
(iii) الأحماض الأكسجينية لذرة الفسفور (P) .



H_3PO_2 H_3PO_3 H_3PO_4

	حمض الفسفوريك	حمض الفسفوروز	حمض الهيبوفسفوروز
الشحنة على ذرة P	+1	+1	+1
رقم أكسدة ذرة P	+5	3+	1+

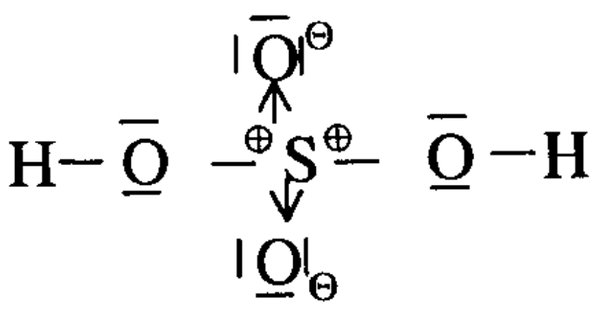
بملاحظة الشحنة على الذرة المركزية(P) نجد أن قوة هذه الأحمـــاض الثلاثـــة متساوية أي لا يوجد اختلاف بين قوتها وهو الحاصل عمليا . ولو اعتمدنـــا علـــى رقم الأكسدة لكان هناك اختلاف في قوتها وهذا ليس صحيحا عمليا ويمكننا مقارنـــة قوة الأحماض الأكسجينية لعدد ذرات الأكسجين المرتبطة بـــالذرة المركزيـــة (Z) وليس المرتبطة بذرة الهيدروجين الحمضية كما هو الحال فـــي حمـــض النيـــتريك والنيتروز،وحمض الكبريتيك والكبريتوز .



حمض النيتريك (HNO_3)
ثلاث ذرات (O)

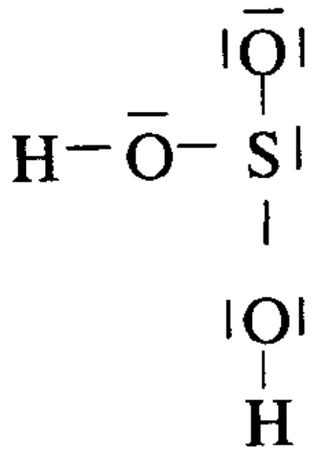
أقوى من

حمض النيتروز(HNO_2)
ذرتى (O)



حمض الكبريتيك (H_2SO_4)
أربع ذرات (O)

أقوى من



حمض الكبريتوز
ثلاث ذرات (O)

وعموما قوة الأحماض الأكسجينية التي لها الصيغة العامة $(HO)_m ZO_n$ يمكـــن مقارنتها وفقا لقيمة (n) وهي عدد ذرات (O) المرتبطة بالذرة المركزية وليس بذرة (H) الحمضية كالأتي .

(أ) n=0 يكون الحمض ضعيفا جدا أمثال

$(HO)_3 B$ & HOCl

حمض البوريك الهيبوكلووز

(ب) n=1 يكون الحمض ضعيفا أمثال

$(HO)ClO$, $(HO)NO$, $(HO)_2SO$, $(HO)_3PO$

حمض الكلوروز حمض النيتروز حمض الكبريتوز حمض الفسفوريك

(ج) n=2 يكون الحمض قويا أمثال

$(HO)ClO_2$, $(HO)NO_2$, $(HO)_2 SO_2$

حمض الكلوريك حمض النيتريك حمض الكبريتيك

(د) n=3 يكون الحمض قويا جدا أمثال

$(HO)ClO_3$	,	$(HO)IO_3$
حمض البيركلوريك		حمض البيرأيوديك

تأثير المجموعات الساحبة للإلكترونات (Electron with drawing) في الأحمـــلض العضوية نجد أن في جزئي الإيثانول $H-\underline{\overline{O}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-H$ لا تتأين ذرة (H) فـــي جزئي الإيثانول بإذابتـــــه فـــي المـــاء . بينمـــا فـــي جزئـــي حمـــض الإســـيتيك $H-\underline{\overline{O}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-H$ أدخلنا ذرة أكسجين بدلا من ذرتي (H) مكونـــة مجموعـــة الكربوكسيل نجد ذرة الهيدروجين(H) فقط المرتبطة بالرباط (H-O) هي الحمضيـــة وتتأين كحمض ضعيف .

كل الأحماض العضوية هي أحماض كربوكسيلية تتبع المجموعة حيث (n=1) ولها الصيغة العامة $\left(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underline{\overline{O}}-H\right)$ حيث $R=CH_3$ ← حمض الأسيتيك

$R=C_2H_5$ ← حمض البروبيونيك

وباستبدال ذرة الهيدروجين في مجموعة الألكيل (R) بذرة لها ســـــالبية كهربائيـــة كبيرة مثل (Cl) فإن قوة الحمض تزداد

$H-\underline{\overline{O}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ ‹ $H-\underline{\overline{O}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-H$ ‹ $H-\underline{\overline{O}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-Cl$ ‹ $H-\underline{\overline{O}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-Cl$

Cl	Cl	Cl	
ثالث كلورالأستيك	ثنائي كلورالأستيك	أحادي كلورو الأستيك	حمض الأستيك

الأملاح المتبلرة والتميؤ (Hydrates and Hydrolysis)

يدخل الماء مع أملاح وأيونات معينة مكوناً الملح المائي (Hydrates) ويمكن الحصول على هذه الأملاح المائية بإذابة الملح في الماء ثم تبخير المحلول حيث ينفصل الملح متحداً مع عدد من جزئيات الماء يسمى الملح المائي وتسمى جزئيات الماء المتحدة معه بماء التبلر (water of crystallization or water of hydration)

ولقد ثبت ذلك بالتحليل الكيميائي ويمكن لماء التبلر أن يطرد بالتسخين ليعطي الملح اللامائي (Anhydrous salt) وأمثلة ذلك :

كبريتات النحاس المائية (المعروفة بالفيترول الأزرق)($CuSO_4.5H_2O$) وكبريتات المغنيسيوم المعروفة بملح أبسوم ($MgSO_4.7H_2O$) وكبريتات البوتاسيوم والألومنيوم (Alum) المعروفة بالشب [$K\ Al\ (SO_4)_2\ .12H_2O$].وكبريتات الصوديوم المعروف بملح جلوبر ($Na_2SO_4.10H_2O$) وكبريتات النيكل ($NiSO_4\ .7H_2O$) . وكربونات الصوديوم ($Na_2CO_3\ .10H_2O$) وحمض الكبريتيك ($H_2SO_4.H_2O$) وهيدروكسيد الباريوم ($BaSO_4.8H_2O$) وغاز الكلور ($Cl_2.6H_2O$) وحمض الأكساليك ($H_2C_2O_4.2H_2O$) .

ويمكن أن يتواجد الماء في بلورات الأملاح المائية في خمس صور مختلفة كالأتي:

(1) الماء الهيدروكسيلي (Water of Hydroxylation)

حيث يتواجد الماء في هذه الصورة من الصور الخمس على هيئة أيون هيدروكسيل (OH^-)وهي حالات هيدروكسيد الفلز مثل NaOH، $Mg(OH)_2$، $Al(OH)_3$ ونزع هذه المياه الهيدروكسيلية يغير من بنية المركب ويكون مركباً آخر يختلف عنه كلية .

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[\text{Dehydration}]{-H_2O} Al_2O_3 + 3H_2O$$

وعادة ما تحضر أكاسيد الفلزات بتسخين هيدروكسيداتها مثل حالة $Al(OH)_3$ ونترات وكربونات الفلز ولكن أكاسيد الفلزات القاعدية النشطة لا تحضّر بهذه

الطريقة لأن هيدروكسيداتها ونتراتها وكربوناتها ثابتة عند تسخينها وتتحلل فقط في درجة الحرارة العالية ولكن نحصل على أكاسيد هذه الفلزات القاعدية بتسخين هيدروكسيداتها أو بيروأكسيداتها أو نتراتها مع الصوديوم ووفقا للتفاعلات الآتية :

$$2NaOH + 2Na \longrightarrow 2Na_2O + H_2$$

$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O$$

$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$

(2)ماء التبلر (المرتبط بروابط تناسقية)أو الماء الكاتيوني

Water of Coordination or Cation Water

حيث يتواجد الماء في هذا النوع من ماء التبلر مرتبطاً بروابط تناسقية مع الفلز مثل بللورات كبريتات البريليوم ($BeSO_4.4H_2O$) حيث صيغته البنائية $[Be(H_2O)_4]^{++}(SO_4)^{=}$ وكبريتات النيكل ($NiSO_4.6H_2O$) وصيغتها البنائية $[Ni(H_2O)_6]^{++}(SO_4)^{=}$ وهذا النوع من الماء هو جزء أساسي وضروري في بنية المركب البلورية ولثبات واستقرار بلوراته بل وتحسب كتله ماء التبلر في حساب وزنه الجزئي .

(3) الماء الأنيوني (Anion water)

حيث ترتبط بعض جزئيات ماء التبلر مع أنيون المركب أو الملح بواسطة روابط هيدروجينية (Hydrogen bonding) وترتبط بقية جزئيات ماء التبلر بكاتيون المركب أو الملح مثل كبريتات النحاس المائية ($CuSO_4.5H_2O$) حيث نجد أربعة جزئيات لماء التبلر من الخمسة مرتبطة بكاتيون المركب (Cu^{+2}) والجزيئي الخامس بأنيون المركب ($SO_4^{=}$) وتكون صيغته البنائية $[Cu(H_2O)_4]^{+2}[SO_4.H_2O]^{-2}$ حيث تم تأكيد ذلك بدراسته في فرع الكيمياء البلورية وأيضاً لوحظ معملياً أنه عند تسخين كبريتات النحاس المائية يطرد ماء التبلر وتنهار بلوراته وتبقى كبريتات النحاس اللامائية كمسحوق وليس كبلورات ونفس الشيء يحدث مع كبريتات الصوديوم المائية .

(4) ماء الشبكة البلورية (Lattice water)

حيث تتخذ جزئيات ماء التبلر في بعض الأملاح والمركبات مواقع معينة ثابتة في شبكاتها البلورية (ولكنها ليست مرتبطة لابأنيون ولاكاتيون الملح أو المركب) ومثال على ذلك .

ملح كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم والمعروف باسم الشب (Alum) $(KAl(SO_4).12H_2O)$.

نجد أن ستة جزئيات من ماء التبلر مرتبطة بأيون الألومنيوم بواسطة روابط تناسقية والست الأخريات هي ماء الشبكة البلورية مرتبة في أماكن محددة حول أيون (K^+) ويعتبر هذا الملح من أهم الأملاح المائية تجاريا حيث يستخدم في صناعة المنسوجات (الصباغة) وفي معالجة مياه الشرب بترويق الماء من المواد والشوائب العالقة إذ تترسب هذه الشوائب في القاع على هيئة هيدروكسيد ألومنيوم وتستخدم عادة قطعة من القماش حيث يلصق الشب مع نسيج القماش وبنفس الأسلوب يستخدم الشب في صناعة الورق بتغطيته بطبقة من هذا الملح ويستخدم الشب أو كبريتات الألومنيوم في أسطوانات إطفاء الحرائق حيث يخلط مع بيكربونات الصوديوم منتجا رغوة من ثاني أكسيد الكربون وهيدروكسيد الالومنيوم الجيلاتيني وفقا للمعادلة الآتية :

$$Al(H_2O)_6^{+3} + 3HCO_3^{\Theta} \rightarrow Al(H_2O)_3(OH)_3 + 3CO_2 \uparrow + 3H_2O$$

ونفس هذا التفاعل يحدث في مسحوق الخبيز الذي يستخدم الشب كحمض .

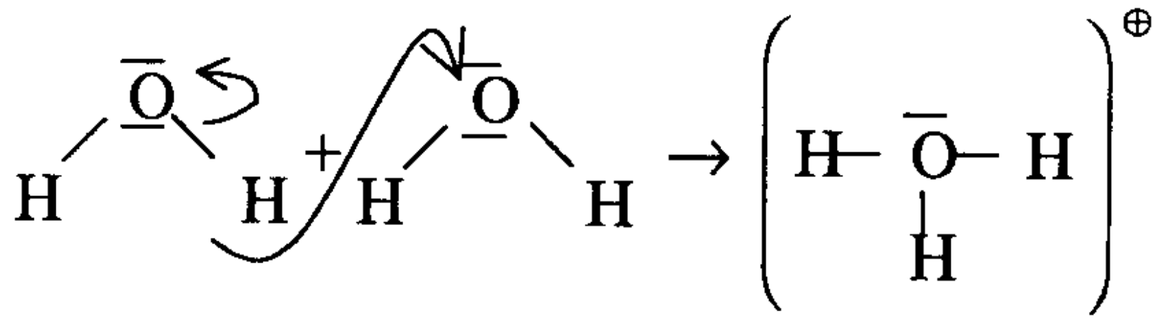
(5) ماء الزيولايت (Zeolite water)

الزيولايت هو نوع من الطين المعروف (mineral Clay) يستخدم في معالجة عسر المياه عن طريق التبادل الأيوني (Ion exchange) وهو عبارة عن شبكة مفتوحة من ثلاثة أبعاد من السليكات (SiO_4) حيث تأخذ جزئيات الماء مواقع عشوائية في شبكته البلورية ويفقد الماء بدون أي تغير ظاهري في بنيته البلورية .

تفاعلات الأحماض والقواعد في محاليل الأملاح (التميؤ Hydrolysis)

في الماء النقي يوجد تركيز ضئيل من أيونات (H^+) أو (H_3O^+) وتركيز مماثل من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) ويقال إن الماء النقي متعادل وأيضا أي محلـــول يتساوى فيه تركيز (H^+)،(OH^-) يكون محلولا متعادلا (PH=7).

والأملاح عندما تذوب في الماء أو تتفاعل معها بطريقة تغير من التركيز المتساوي لأيون الهيدرونيوم ($H_3O^{\oplus}$) وأيون الهيدروكسيد (OH^-)الناتجين من التأين الذاتـــي للماء



تفاعل من هذا النوع الذي يدخل فيه الماء كـــأحد المـــواد المتفاعلـــة مـــع الأملاح يسمى التميؤ (Hydrolysis) وتنقسم الأملاح في تفاعلاتها مع الماء أو فـــي تميؤها إلى أربعة أقسام حيث يتفاعل أنيون الملح أو كاتيونه مع الماء مســـتقبلا أو مانحا لبروتون (H^+) ويمكن عن طريق ذلك تقدير قاعدية أو حمضيـــة أو تعـــادل المحلول الناتج بطريقة كيفية وليست كمية .

(1) أملاح ناتجة من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية يكون محلولا متعادلا .

وهذا يعني أن ملحا مثل كلوريد الصوديـــوم (NaCl) حيـــث أنيونـــه(Cl^-) وكاتيونه ($Na^{\oplus}$) لا يتفاعلان مع الماء بطريقة تغير مـــن تركـــيز(H_3O^+)، (HO^-) الناتجين من التأين الذاتي للماء ولذلك فهذه الأمـــــلاح لا تظـــهر تميـــؤا ملحوظـــا ومحلولها في الماء متعادل (pH=7) .

أمثلة ($NaNO_3$), (Na_2SO_4) , (KNO_3) , ($NaClO_4$).

(2) أملاح ناتجة من تفاعل قاعدة قوية وحمض ضعيف

وهذا يعني أن ملحا مثل أسيتات الصوديوم (CH_3COONa) نجـــد أن أيـــون الأسيتات $^-$(CH_3COO) هو أنيون الحمض الضعيف الأسيتيك وبتركيزها العـــــالي

لايمكن أن تتواجد مع تركيز (H^+) أو (H_3O^+) الناتج من التأين الذاتي للماء وينتـــج عن ذلك تكون حمض أسيتيك غير متأين وفقا للمعادلة الآتية :

$$(CH_3COO^{\Theta}) + (H_3O^+) \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$

ونتيجة لذلك ينحاز اتزان تأين الماء إلى اليمين منتجا (H_3O^+) & (OH^-) أكثر

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + (OH^-)$$

وتكون النتيجة أن يكون محلول ملح أسيتات الصوديوم في الماء قاعديا نتيجـــة لتراكم أيون الهيدروكسيد في المحلول وفقا للتفاعل الأتي :

$$CH_3COO^{\Theta} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^{\Theta}$$

$$pH > 7 \;\&\; K_h = K_w / K_a$$

وبتطبق قانون الاتزان الكيميائي نجد أن تابت هذا الاتزان Kc

$$K_c = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^{\Theta}][H_2O]}$$

وحيث إن عدد مولات الماء المستهلكة في هذا التفاعل يمكن إهمالها مقارنة بعدد مولات الماء الموجودة في المحاليل المخففة تكون معادلة الاتزان

$$K_c[H_2O] = K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COOH]}$$

حيث الثابت (K_h) هو ثابت التميؤ وتكون قيمتها دالة على مدى التميؤ فإذا كانت K_h صغيرة كان التميؤ صغيرا وكلما كانت قيمتها كبيرة كلما كان التميؤ كبيرا .

ويمكن أن نحدد قيمة (K_h) من عمليتي الاتزان (a &b) .

a) تأين الماء

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

b) تأين حمض الخليك $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^{\Theta}$

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^{\Theta}]} = \frac{[CH_3COOH]K_w}{[CH_3COO^{\Theta}][H^+]}$$

$$\because \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^{\Theta}][H^+]} = \frac{1}{K_a}$$

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5\times10^{-8}$$

ثابت تأين حمض الأسيتيك

وبالمثل نجد NaCN مثال مشابه لتميؤ أسيتات الصوديوم .

(3) أملاح ناتجة من تفاعل قاعدة ضعيفة وحمض قوي

وهذا يعني أن ملحا مثل كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) نجد أن أيون($NH_4^{\oplus}$) هــو كاتيون القاعدة الضعيفة (NH_4OH) حيث يتميأ في الماء وفقا للتفاعل الأتي

$$(NH_4^{\oplus}) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^{\oplus}$$

$$\rightleftharpoons NH_3 + (H_3O^+)$$

$$pH < 7 \quad \& \quad K_h = K_w / K_b$$

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \qquad K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$(H_3O^+) = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{وبالتعويض}$$

$$K_h = \frac{[NH_3]K_w}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{Kb} = \frac{1\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

ثابت تأين القاعدة

(4)أملاح ناتجة من تفاعل حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة

مثل ملح أسيتات الأمونيوم (CH_3COONH_4) يكون محلوله في الماء حمضيا أو قاعديا أو متعادلا معتمدا على قيمة تابت تأين الحمض (K_a) وتابت تأين القاعدة (K_b) وبحساب القيمة العددية لثابت التميؤ (K_h) يمكن أن تقدر المدى الذي تمضي فيه عملية التميؤ فنجد محلول أستيات الأمونيوم محلولا متعادلا حيث قوة أيون (NH_4^+) كحمض يتعادل مع قوة أيون الأسيتات كقاعدة بينما محلول لكربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ قاعديا لأن أيونات الكربونات كقاعدة أقوى من أيون (NH_4^+) كحمض .

أسئلة محلوله في الأحماض والقواعد

الأحماض والقواعد

1-ما الفرق بين قوة الحمض وتركيز الحمض ؟

تركيز الحمض في محلول ما هو كمية أو عدد مولات الحمض الذائبة في كـل 1.0 لتر من المحلول بينما قوة الحمض تحدد بمدى تأين الحمض في المحلول فـالحمض القوي يتأين تماما بنسبة 100% بينما الحمض الضعيف يتأين بنسبة ضعيفة .

2-أي من المحاليل الأتية وتركيز كل منها (0.1M) يكون حمضيا أو قاعديـا أو متعادلا ورتبها حسب زيادة pH ؟

(i) NH_4Cl (ii) NH_3 (iii) NaCl (iv) NaOH (v) CH_3COOH (vi) HCl.

(ii)ترتيبها حسب زيادة pH $\longrightarrow$ $\underbrace{HCl, CH_3COOH, NH_4Cl}_{\text{حمضية}}$, $\underbrace{NaCl}_{\text{متعادل}}$, $\underbrace{NH_3, NaOH}_{\text{قاعدية}}$

3-أي من المحاليل الناتجة من تميؤ الأيونات الآتية يكون حمضا، قاعديا، متعادلا .

(i) $CH_3COO^{\ominus}$ (ii) $Na^{\oplus}$ (iii) $SO_3^{=}$ (iv) $F^{\ominus}$ (v) $NH_4^{\oplus}$

محاليل قاعدية

$$(i)CH_3COO^{\ominus} + H_2O \rightarrow CHOOH + OH^{\ominus}$$

$$(ii)SO^{=}_3 + H_2O \rightarrow HSO_3^{\ominus} + OH^{\ominus}$$

$$(iv)F^{\ominus} + H_2O \rightarrow HF + OH^{\ominus}$$

قاعدي

$$(ii)Na^{\oplus} + H_2O \rightarrow NaOH + H^{+}$$

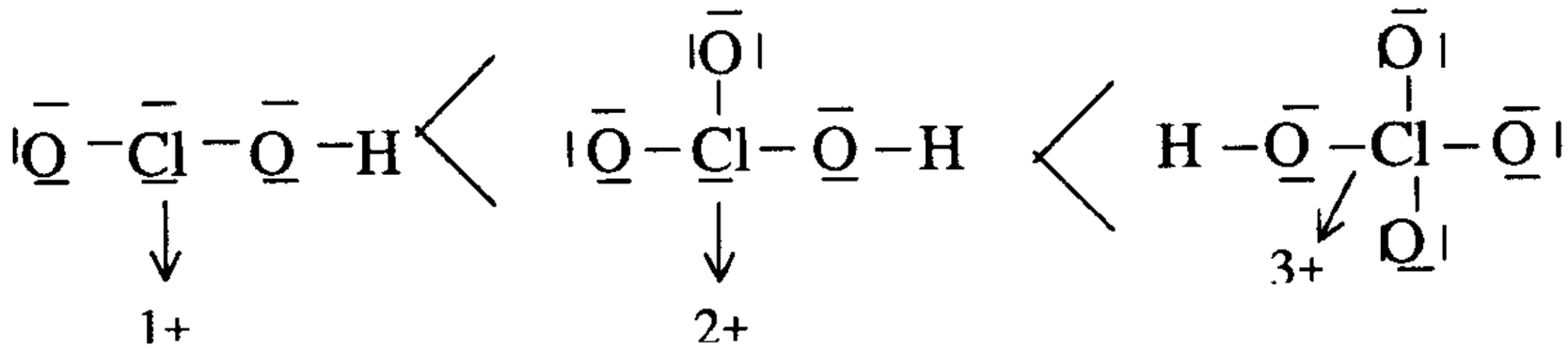
ترافق مع قاعدة قوية

حمضى

$$(v)NH_4^{\oplus} + H_2O \rightarrow NH_4OH + H^{+}$$

ترافق مع قاعدة ضعيفة

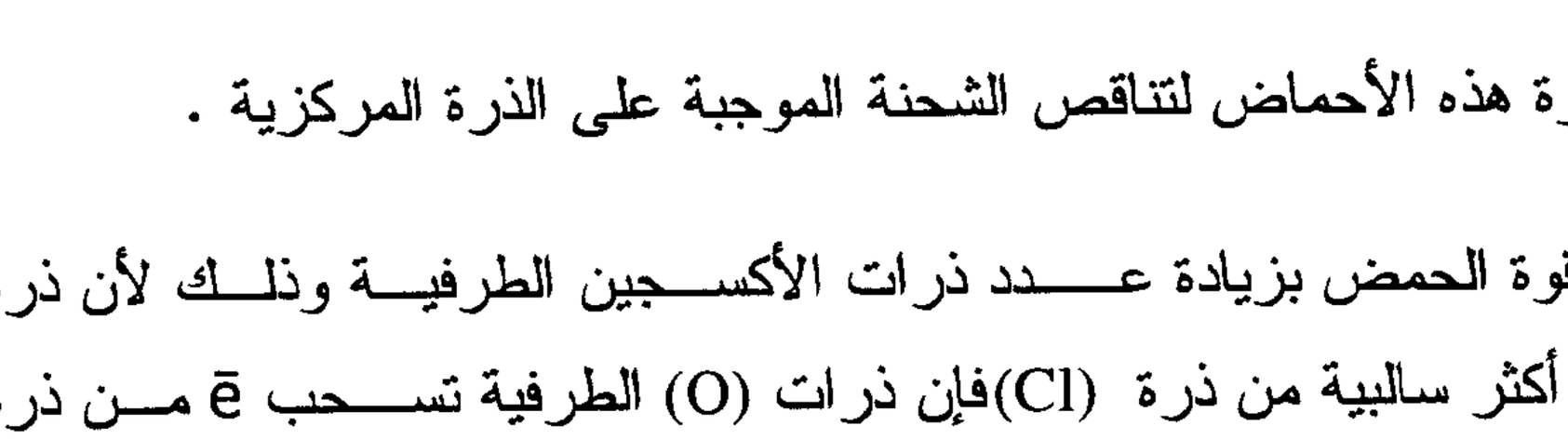
4-تتناقص قوة الأحماض $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$ بينمـــا يوجـــد اختـــلاف ضعيف جدا بين الأحماض H_3PO_4 , H_3PO_3, H_3PO_2 .



تتناقص قوة هذه الأحماض لتناقص الشحنة الموجبة على الذرة المركزية .

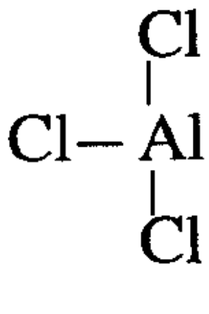
تزداد قوة الحمض بزيادة عـــــدد ذرات الأكســـجين الطرفيـــة وذلـــك لأن ذرة الأكسجين أكثر سالبية من ذرة (Cl)فإن ذرات (O) الطرفية تســـحب ē مـــن ذرة الكلور ومن ثم من الرابطة O-H وبذلك يسهل انفلات أو انطلاق +H وهي قـــوة مقياس الحمض .

بينما الأحماض الفسفورية الثلاثة .



كل منها يحتوي على ذرة (O) واحدة طرفية وبذلك يتساوى قوتهم .

5-هل محلول ($AlCl_3$) في الماء قاعدي، حمضي، متعادل ؟



$$\therefore Al(H_2O)_6^{+3} + H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_5OH^-]^{+2} H_3O^+$$

∴ المحلول حمضي

6-احسب كتلـــة (HCl) اللامـــائي (الغـــازي) في 5ســـم^3 مـــن حمـــض HCl المركز (d=1.19gm/cc) ويحتوي على HCl بنسبة37.23% وزنا .

كتلة 5سم^3 من الحمض المركز = 5سم^3 × 1.19 جم/سم^3 = 5.95جم

كتلة الحمض في 5.95جم حمض مركز =5.95جم × $\frac{37.23}{100}$ = 2.2152 =2.22جم

7-خليط من بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$)

وكربونات الصوديوم (Na_2CO_3) كتلته 1.0235جم أذيبت في الماء وتفاعل مع زيادة من $Ba(OH)_2$ فتكون 2.1028جم من $BaCO_3$ وفقا للمعادتين (1)،(2) .

$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2NaOH \longrightarrow (1)$$

$$NaHCO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow (2)$$

احسب كتلة كل من مكونات الخليط

الحل :

بفرض أن كتلة Na_2CO_3 = x gm ∴ كتلة $NaHCO_3$ = (1.0235-x)gm

من المعادلة (1)

$$\because 106gm Na_2CO_3 \longrightarrow 197.3gm\ BaCO_3$$

$$\therefore (1.0235-x)gm \quad Na_2CO_3 \longrightarrow x'(BaCO_3)$$

$$x'(BaCO_3 / Na_2CO_3) = \frac{197.3(1.0235-x)}{106}$$

من المعادلة (2)

$$\because 84gm\ NaHCO_3 \longrightarrow 197.3gm BaCO_3$$

$$\therefore x gm \quad NaHCO_3 \longrightarrow x''(BaCO_3)$$

$$x^{=}(BaCO_3 / NaHCO_3) = \frac{197.3x}{84}$$

$$\frac{197.3x}{84} + \frac{197.3(1.0235-x)}{106} = 2.1028$$

$$106(197.3x) + 84 \times 197.3(1.0235-x) = 2.1028 \times 106 \times 84$$

$$20913.8x + 16962.67 - 16573.2x = 18723.33$$

$$4340.6x = 1760.66 \therefore x = \frac{1760.66}{4340.6} = 0.406gm$$

$$\therefore wtNaHCO_3 = 0.406gm \quad , wtNa_2CO_3 = 1.0235-0.4060$$

$$= 0.6175gm$$

طريقة أخرى

أيضا بفرض $\times = NaHCO_3$ ، $Na_2CO_3 = (1.0235 - \times)$

∴عدد مولات $NaHCO_3 = \frac{\times}{84}$ ، عدد مولات $Na_2CO_3 = \frac{(1.0235 - \times)}{106}$

من المعادلة (1)،(2) نرى أن 1.0 مول من $NaHCO_3$، Na_2CO_3 كلاً منهما ينتج 1.0 مول من $BaCO_3$ ومن ثم عدد مولات ($BaCO_3$) الناتج من $NaHCO_3 = \frac{\times}{84}$

عدد مولات $BaCO_3$ الناتجة من $Na_2CO_3 = \frac{1.0235 - \times}{106}$

عدد مولات $BaCO_3$ الكلية الناتجة = $\frac{2.1028}{197.3}$

$$\frac{1.0235 - \times}{106} + \frac{\times}{84} = \frac{2.1028}{197.3}$$

$wt\ (NaHCO_3) = \times = 0.4052gm$

$\therefore\ wt\ (Na_2CO_3) = 1.0235 \quad 0.4060 = 0.6175\ gm$

8- احسب النسبة المئوية لـSO_3 الحر في الاوليوم نسبة H_2SO_4= 109% وهذا التركيز العالي لـH_2SO_4 تفيد بأن 9جم من الماء تتحد مع كل الـSO_3 الحر من الاوليوم (حمض كبريتك مركز+SO_3) لتعطي مجموع 109جم من H_2SO_4 .

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$
$$80gm + 18gm \longrightarrow 98gm$$

80gm SO_3	تتحد مع	18gm H_2O
×gm	تتحد مع	9gm H_2O

$$\times\ (\%\ SO_3\ in\ oleum) = \frac{9 \times 80}{18} = 40\%$$

أي أن 100جم من الأوليوم تحتوي على 40جم SO_3

9 –خليط من NaCl +KCl كتلته 8.0 جم أذيب في الماء أضيف إلـــى المحلــول زيادة من $AgNO_3$ فكـــانت كتـــله AgCl المترسبة 8.7052 جم احسب كتلة كـــل من NaCl، KCl .

الحل :بفرض كتلة NaCl = × gm ∴ كتله KCl = (8.0−×) gm .

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

58.5 143.5

xgm x'

$$x'(wtAgCl/NaCl) = \frac{143.5(x)}{58.5}$$

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$$

74.5 143.5

(8-x) ×″

$$x''(wtAgCl/KCl) = \frac{143.5(8-x)}{74.5}$$

$$\frac{143.5(\times)}{58.5} + \frac{143.5(8-\times)}{74.5} = 18.7052$$

$$10690.75\,(x) + 67158 \quad 8394.75(x) = .81521.94$$

$$\therefore 2296\,(x) = 14363.94$$

$$\therefore x = \frac{14363.94}{2296} = 6.256 \rightarrow NaCl \text{ كتلة} \quad = 6.0256\,gm$$

$$\therefore KCl = 8.0 - x = 8.0 \quad 6.256 = 1.744\ gm \quad KCl \text{ كتلة}$$

10- خليط من NaCl، NaBr كتلته 3.5084 جم عولج بكمية كافية مـــن $AgNO_3$ لترسيب كل Cl^-، Br^- على شكل AgCl، AgBr عولج الراســـب بإضافـــة KCN لتذويب الفـــضة وتكـــوين $KAg(CN)_2$ وبالتحليل الكهربي كانت كتلـــــة الفضـــة المترسبة 5.5028جم احسب كتلة كل من مكونات الخليط الأصلي

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3 \longrightarrow (1)$$

$$NaBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3 \longrightarrow (2)$$

$$AgCl + 2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2\downarrow + KCl \longrightarrow (3)$$

$$AgBr + 2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2\downarrow + KBr \longrightarrow (4)$$

$$4KAg(CN)_2 + 4KOH \longrightarrow 4Ag\downarrow + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow (5)$$

$$4Mole\ Ag \rightarrow 4KAg(CN)_2 \rightarrow 4AgCl + 4AgBr \rightarrow 4NaCl + 4NaBr \quad (6)$$

بالقسمة على (4) للمعادلة (6)

$$one\ mole\ Ag \rightarrow 1mole\ NaCl + 1mole\ NaBr$$

عدد مولات $Ag = \frac{5.5028gm}{107.868gm/mole} \times 1mole\ Ag = 0.051014$

نفرض كتلة NaCl = x جم ∴ كتلة NaBr = (3.5084– x) جم

عدد مولات $NaCl = \frac{\times}{58.5}$ ، عدد مولات $NaBr = \frac{(3.5084-\times)}{103}$

$$0.051014 = \frac{\times}{58.5} + \frac{3.5084-\times}{103}$$

$$0.051014 \times 58.5 \times 103 = 103x + 58.5(3.5084-x)$$

$$307.385 = 103x + 205.24 - 58.5x$$

$$\therefore 102.144 = 4.55x$$

$$\therefore x = \frac{102.144}{4.55} = 2.295gm$$ وهو كتلة NaCl

∴ كتلة NaBr = 3.5084-2.295=1.2134gm

الفصل الثامن

المحاليـــــــل

SOLUTIONS

مقدمة

سندرس في هذا الفصل كيفية تكوين المحاليل ، ومعرفة التغيرات التي تحـــدث عند إذابة مادة في أخرى ولابد لنا في البداية مـــن التعـــرف علـــى المصطلحـــات المتداولة والتي تطبق على جميع المحاليل فكلمات : **المذيب** (solvent) ، **والمـــذاب** (solute) هما كلمتان من هذه المصطلحات وبشكل عام تدعـــى المـــادة الموجـــودة بكمية أكبر في المحلول "المذيب" ، وإلى جميع المـــواد الأخـــرى الموجـــودة فـــي المحلول بالمواد المذابة، وفي المحاليل التي تحوي الماء، فيعد الماء المذيب دائماً .

ليس من السهل دوماً تقدير أيّ من المواد الموجودة في المحلـــول هـــي المـــادة المذابة وأيهما المذيبة ، ولقد جرت العادة بأن يطلق اسم المادة المذيبة على المـــادة التي تكون حالتها الفيزيائية مشابهة للحالة الفيزيائية للمحـــــلول . واذا كـــــان لكلا المادتين نفس الحالـــــة الفيزيائية التي للمحـــــلول فإن المادة الأكثر كمية هي المـــــادة المذيبة فـــــالمحلول هـــو عبـــارة عـــن (نظـــام) system متجـــانس Homogeneous يحتوي على مادة موزعة بانتظام (المذاب) فـــي وســـط مـــادة أخرى (المذيب) وله نفس التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائيـــــة فـــــي كـــل جزء من أجزائه ويمكن لهذه المادة المذابة أن تكون على شكل جزيئات أو أيونات . وغالباً ما يلزم أن نعبر عن نسبة المذاب والمذيب في محلول ما , ويتم ذلك بتحديـــد تركيز (concentration) المذاب في الخليط ، ويمكن أن يذكر التركيز كميـــاً بعـــدة طرق مختلفة كما سنرى لاحقاً ، وتستعمل اصطلاحـــات **مركـــز** (concentrated) **ومخفف** (dilute) عندما نرغب بالتحدث كيفياً عن الكميات النسبية للمذيب والمذاب

نسمي المحلول الذي تذوب فيه أقصى كمية من المذاب ويحتوي على كميـــة زائدة منه (غير مذابة) "**بالمحلول المشبع**" (saturated solution) ، فإذا احتـــوى المحلول على كمية أقـــل من المـــذاب اللازمة للتشبع يوصف المحلـــــول بـــــأنه **غير مشبـــع** (unsatureted) وإذا حـــاولنا إذابة الكمـــية غـــــير المـــذابـــة فـــي المحلول المشبع بالتسخين والتقليب المستمر نحصـــل على محلول **فـــوق التشـــبع** (super saturation) .

تعرف ذائبية المذاب (Solubility) بأنها الكمية اللازمة للحصول على محلـــول مشبع في كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة فكما ذكرنا سابقاً ذائبيـــة كلوريد الصوديوم في $100\ cm^3$ من الماء عند درجة $0^\circ C$ هي $35.7\ gm$ وتتغير ذائبية المذاب بتغير درجة الحرارة فنجدها $39.8\ gm$ عند $100^\circ C$.

ليست هناك علاقة مطلقة بين تعبيرات مشبع وغير مشبع ومركز وغير مركـــز أو مخفف. فنجد مثلاً أن الحجر الجيري ($CaCO_3$) تسقط عليه مياه الأمطار ويبقـــى في حالة اتصال مع كمية من الماء حتى الاتزان بين الكمية المذابة وغير المذابة من كربونات الكالسيوم ويكون المحلول المشبع الناتج هو محلولاً مخففاً لأن كربونـــات الكالسيوم قليلة الذوبان في الماء فثابت ذوبانيته يساوي 4.8×10^{-9} ويحتوي محلـول كلوريد الفضة (AgCl) المشبع عند درجة حرارة $10^\circ C$ على $8.9\times10^{-5}\ gm$ في $100\ cm^3$ من الماء وهي كمية ضئيلة لأن كلوريد الفضة شحيح الذوبان في الماء ، بينما يلزم حوالي $500\ gm$ من كلورات الليثيوم ($LiClO_3$) مادة سريعة الذوبـــان في الماء للحصول على محلول مشبع في $100\ cm^3$من الماء عند درجة حـــرارة الغرفة $25^\circ C$. ولذلك فالمحلول الذي يحتوي على $400\ gm$ من كلورات الليثيـــوم في $100\ cm^3$ من الماء محلول غير المشبع إلا أنه محلول مركز ولذلك فـــالمحلول المشبع قد يكون مخففاً والمحلول الغير مشبع يمكن أن يكون مركزاً.

غالباً ما يطلق على المادة الموجودة بنسبة أكبر في المحلول بأنها المذيب وعلـــى المادة الأخرى الموجودة في المحلول بالمذاب ويعتبر الماء دائماً مذيباً حتـــى ولـــو كان موجوداً بكمية صغيرة نســـبياً فمثـــلاً يســـمى محلـــول حمـــض الكـــبريتيك

($2\%H_2O$ & $98\%H_2SO_4$) بحمض الكبريتيك المركز مما يعني أن الماء هـــو المذيب وحمض الكبريتيك هو المذاب. ومحلول من 50% كحول ايثيلـــي و 50% ماء فإننا نقصد أن الكحول الإيثيلي هو المذاب والماء هو المذيب ومحلول ســـكري يحتوي على 80% سكر & 20% ماء يكون الماء هو المذيب في هذا المحلـــول حيث الماء هو المكون الذي احتفظ بحالته الطبيعية بينما الســـكر اختلفـت حالتـه الطبيعية.

كيفية عملية الذوبان

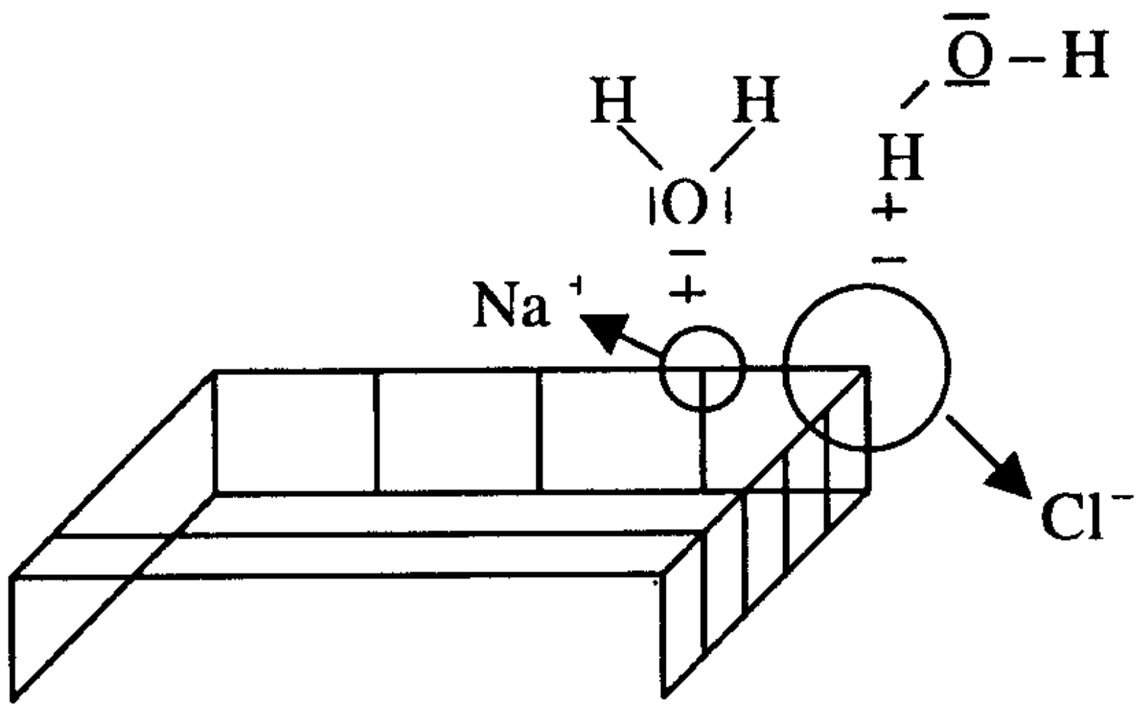
هناك عدة عوامل تدخل في عملية الذوبان أهمها هو القابيليـــة للوصـــول إلـــى أقصى درجة من عدم الترتيب (Maximumdisorder) بين المذاب والمذيـــب أي التجاذب بين جسيمات المذاب والمذيب للحصول على جسيمات متذيبة أو متذاوبـــة (Solvatedparticles) وعملية الذوبان هذه هي انجذاب جزيئـــات المذيـــب نحـــو جزيئات المذاب لتكوين محلول أو تجمع (Aggregate) فمثلاً:

(1) إذا خلطنا مذيبين قطبيين (Polar) هما الكحول الإيثيلي (C_2H_5OH) والمـــاء (H_2O) أو مذيبين غير قطبيين (Nonpolar) هما الهكسان (C_6H_{14}) والـــهبتان (C_7H_{16}) وكثافتهما متقاربة فإن جزيئات كل من السائلين تنتشر عشـــوائياً بـــدون انتظام مكونة محلولاً متجانساً (إي من طبقة واحدة) ، يسمى المحلول في هذه الحالة ممتزجاً (Miscible) وتنتشر جزيئات السائلين بســـرعة أكـــبر بارتفـــاع درجـــة الحرارة.

(2) بينما إذا خلطنا الزيت والماء فإن الخليط لا يمتزج مكوناً طبقتيـــن منفصلتيـــن حيـــث تنجـــذب جزيئـــات المـــاء (قطبيـــة) لبعضـــها بـــالترابط الـــهيدروجيني (Hydrogen bonding) وتطرد الزيت للخارج ويبقى الزيت مكوناً طبقـــة عليـــا نظراً لكثافته الأقل بينما الماء مكوناً طبقة سفلى (كثافته أعلى) وفي هذه الحالة حيث السائلان غير قابلين للذوبان فـــي بعضـــهما يقـــال إن محلولـــهما غـــير ممـــتزج (Immiscible) .

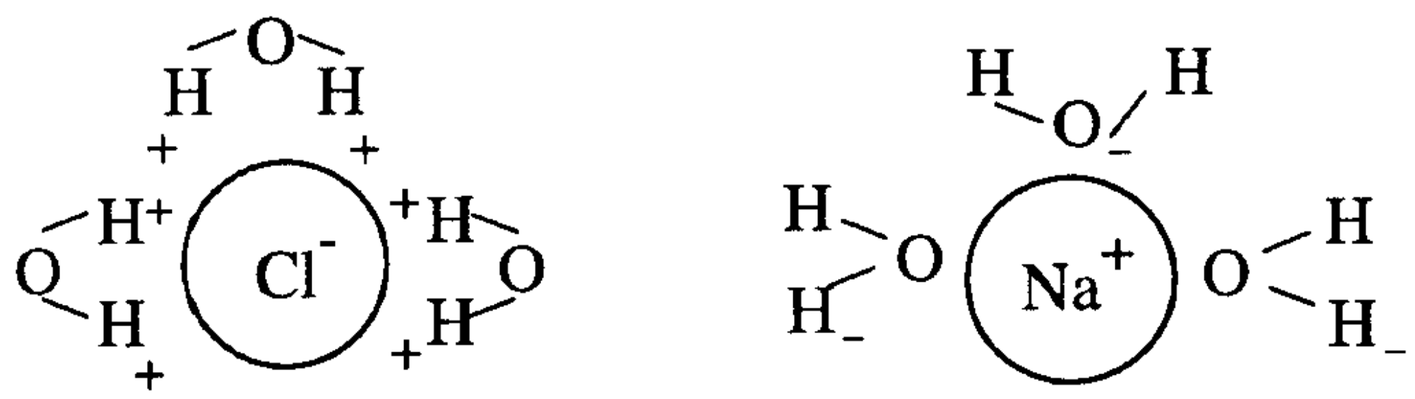
(A) ذوبان مادة قطبية في مذيب قطبي

إذا وضعنا بلورة من كلوريد الصوديوم في الماء فإن جزيئات المـــاء القطبيـــة ترتب أو توجه (Orient) نفسها حول وجه البلورة كما هو مبيـــن بالشـــكل (1–8) الذي يبين قوة التجاذب المؤثرة على ذوبان الملح في الماء



الشكل (1–8) يوضح تذاوب بلورة من كلوريد الصوديوم في الماء

ولكن قوى التجاذب بين جزيئات الماء والأيونات السطحية للبلورة كبيرة جـــداً مما يجعل هذه الأيونات تترك مواقعها الثابتة في البلورة وتتحرك إلى مواقع أخرى بين جزيئات الماء كما هو مبين بالشكل (2–8) الذي يبين تذاوب أيوني Na^+ & Cl^-

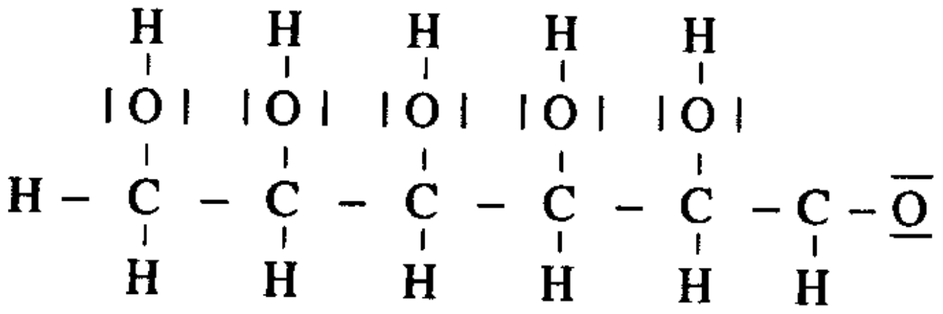


شكل (2–8)

ونستطيع القول بأن كلاً من أيوني كلوريد الصوديوم تذيبا في الماء وفـــي هـــذه الحالة يقال إنه تميأ (Hydrated) أو عموماً لأي سائل قطبـــي نقـــول إنـــه تذيـــب (Solvated).

(B) ذوبان مادة تساهمية قطبية في مذيب قطبي

مثل ذوبان سكر الجلوكوز في الماء (H_2O) نجد أن كل مجموعة هيدروكسيد $(OH-)$وكل مجموعة إلدهايد (CHO) في جزئ الجلوكوز $(C_6H_{12}O_6)$ هـــي مواقع لقوى جذب قوية لجزيئات المذيب (الماء)



نجد أن جزيئات الماء ترتب أو تكيف نفسها حول سطح جزئ الجلوكوز بحيـــث إن النهايات الموجبة والسالبة لجزيئات الماء تجذب الجزء المخالف لها في الشـــحنة في جزئ الجلوكوز وفي الأخير يترك جزئ السكر سطح البلورة ويغـــــوص فـــي المحلول كجزئ متذيب (Aquated Molecule) ونقـــول إن جزيئـــات الجلوكـــوز والماء تجاذبا لبعضهما بالترابط الهيدروجيني كما هو مبين بالشكل (3–8)



شكل (3–8)

ماء التبلر Water of Crystallization

نتيجة لقطبية الماء فإنه يذيب مركبات أيونية عديدة وذلك بسبب ما ذكرنا آنفـــاً تذيب أيونات المادة الأيونية (Hydration) والأيون المذاب هو تجمع لهذا الأيـــون وجزئ أو أكثر من الماء وفي المحلول يكون عـــدد جزيئـــات المـــاء المحيطـــة

بالأيونـــات عـــدد لانهائي ولكـــن عندمـــا يتبخـــر المحلول فإن جزيئات الملح تتبلر (Crystallize) معها بعض جزيئات الماء تسمى ماء التبلر فمثـــــلاً كلوريـــد النحاس وكلوريد المغنيسيوم عند تبلرهما من محلول مائي نجـــد صيغتـــهما علـــى التوالي هي $CuCl_2.5H_2O$ & $MgCl_2.5H_2O$ وبـــالمثل نجـــــد كبريتـــات النحـــاس اللامائية (Unhydrous) $CuSO_4.5H_2O$ تســـمى (Copper sulphate pentahydrate) وأيضـــاً كلوريـــــد الزنـــــك لا مـــــائي، (Zinc chloride hexohydrate) وغالباً لا يوجد فرق في المظـــــهر بيـــن الملـــح اللامائي والمتبلر إلا في حالة كبريتات النحاس اللامائية فهي بيضاء بينما المتبلـــرة زرقاء .

التميع (Efllorecen)

في بعض الحالات يكون التجاذب بين المذاب وجزيئات الماء قوية بدرجة كافيـــة تجعل المادة الصلبة (المذاب) تجذب جزيئات الماء (المذيب) من الـــــهواء الجـــوي لتكوين محلول وتسمى هذه الظاهرة بالتميع (Efllorecen). فمثلاً كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) تتميع بسهولة خلال ساعات إذا تركت لامتصاص بخار الماء من الهواء ويطلق على هذا النوع من المواد ماصة للمـــاء (Hydroscopic) مثـــل كلوريـــد الكالسيوم وجيل السيلكا (Silica gel) ويستخدمان كمجفف (Desicant) وأقوى هذه المجففات هو خامس أكسيد الفسفور (P_2O_5) أو (P_4O_{10}) وحمـــض الكـــبريتيك (H_2SO_4) حيث يستخدم في أبراج تجفيف الغازات.

فقد ماء التبلر (*Deliquescence*)

وعكس هذه الظاهرة هي فقـــد ماء التبلر (Deliquescence) فعندمـــــا تكـــون الرطوبة منخفضة والضغط منخفضاً فإن بلـــــورات كبريتـــات النحـــاس الزرقـــاء ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) تفقد ماء تبلرها وتتحول إلى كبريتات نحاس لامائيـــــة عديمـــة اللون ($CuSO_4$).

المواد غير القابلة للذوبان

يطلق على بعض المواد بأنها غير قابلة للذوبان من الناحية العملية ولو أنه ليست هناك مادة غير قابلة للذوبان في الماء (إلا الزجاج في الماء) إذا كانت كمية المادة المذابة في لتر من المذيب أقل من 0.1gm ونفضل أن نطلق عليها شحيحة الذوبان في الماء فالمواد الصلبة المرتبطة بروابط قوية يمكن أن نطلق عليها عملياً غير قابلة للذوبان مثل صخور السيلكا والبلاستك والمعادن حيث تذوب فقط في معادن أخرى والجدول الآتي (1–8) يبين ذوبانية بعض الأيونات في الماء

جدول (1-8) ذوبانية بعض الأملاح في الماء

المركب	الذوبان
نترات NO_3^-	كلها تذوب
نيتريت NO_2^-	كلها تذوب ماعدا الفضة Ag^+
خلات CH_3COO^-	كلها تذوب ماعدا Ag^+ , Hg^{+2} , B^{+3}
كلوريدات Cl^-	كلها تذوب ماعدا $Ag^+ , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cu^+$
بروميدات Br^-	كلها تذوب ماعدا Ag^+ , Hg^{+2} , Pb^{+2}
يوديدات I^-	كلها تذوب ماعدا $Ag^+ , Hg^{+2} , Pb^{+2} , B^{+3}$
كبريتات SO_4^{-2}	كلها تذوب ماعدا $Pb^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Cu^+$
كبريتيت SO_3^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا Na^+ , K^+ , NH_4^+
كبريتيدات S^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا $Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}$
فوسفات PO_4^{-3}	كلها لا تذوب ماعدا Na^+ , K^+ , NH_4^+
كربونات CO_3^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا $[Na^+ , K^+ , NH_4^+]$
أوكسلات $C_2O_4^{-2}$	كلها لا تذوب ماعدا $Na^+ , K^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}$
أكاسيد O^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا Na^+ , K^+ , NH_4^+
هيدروكسيدات OH^-	كلها لا تذوب ماعدا $Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}$

أنواع المحاليل (Types of Solutions)

تنقسم أنواع المحاليل إلى الأنواع الآتية

(1) محاليل سائلة

(2) محاليل صلبة

(3) محاليل غازية

(1) المحاليل السائلة (Liquid Solutions)

وتنقسم إلى الأنواع التالية

(i) هي محاليل ناتجة من إذابة مادة صلبة في مذيب سائل (مثل كلوريد الصوديوم والسكر في الماء).

(ii) محلول ناتج من إذابة مادة سائلة في مذيب سائل (مثل حمض الخليك المركز (Glacial Acetic acid) في الماء (5%) مكوناً الخل أو محلول جليكول الايثلين (Ethylene glycol) في الماء (محلول مقاوم للتجمد يستخدم في مبردات السيارات.

(iii) محلول ناتج من إذابة غاز في سائل مثل المشروبات الغازية التي تحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) ذائباً في المشروب.

(2) محاليل صلبة (Solid Solutions)

وهي محاليل تنتج عند إذابة مادة صلبة في مادة صلبة أخرى مكونة سبيكة (Alloy) وهو خليط من الفلزات أو خليط معدني(Amalgam) وهذه المحاليل نوعان:

(i) محلول صلب إحلالي (Substitutional solid solution) حيث يتم تكوين هذا المحلول بأن نأخذ ذرة أو جزئ أو أيون لمادة ما مكان جسيمات مادة أخرى في الشبكة البلورية لها وكأمثلة لذلك :-

1. النحاس الأصفر (Brass) وهو خليط من الزنك والنحاس ويتكون من (Zn=18-40% و Cu =60-82%) .
2. البرونز (Bronze) ويتكون من Zn=1-25% ، Sn=1-18%،Cu=70-95%

3. البـــرونز الألومينيي Aluminum bronze ويتكـــــون مـــن Cu=90-98% ،Al=2-10% مكونا مركباً أقوى من المعدنيين .

4. الفضة الألمانية (German silver) وتتكون مـن Cu=50-60% ،Zn=20% Ni=20-25% .

5. نيكل النقود المعدنية (Nickel coins) ويتكـــون مـــن Ni=25% ،Cu75% ويدخل النحاس أيضا كثيرا في السبائك الأخرى مع الذهب والفضـــة لتكويـــن مجوهرات الذهب والفضة والنقود الذهبية والفضية .

تستخدم سبيكة من (Amalgam) القصدير والفضة والذهب فـــي عمليـــات حشـــو وتلبيس الأسنان .

ونظراً لصعوبة التعامل مع الصوديوم والبوتاسيوم كعنـــاصر حيـــث ينصـــهر الصوديوم عند درجة 98°C والبوتاسيوم عند 63°C فإنها تستخدم كسبائك وتتكـــون من Na=40-90% وهي سائلة في درجة الحرارة العادية وتمثل طريقـــة ممتـــازة ومريحة لاستخدامات الصوديوم والبوتاسيوم وتستخدم هذه السبيكة السائلة كوســـط ناقل للحرارة نظراً لانخفاض كثافتها ولزوجتها وتوصيلها الحراري العالي .

(ii) محلول صلب خلالي (Interstitial solid solution)

حيث يتم تكوين هذا النوع من المحلول بوضع ذرات مادة ما بين الذرات الشـــبكية لمادة أخرى ومثال على ذلك كربيد التنجستن وهي مادة شديدة الصلابـــة تســـتخدم لقطع المعادن.

تأثير درجة الحرارة على الذوبانية

يرتبط التغير في الذوبانية بتغير درجة الحرارة ارتباطاً وثيقاً بحـــرارة ذوبـــان المادة . فحرارة الذوبان هي الحرارة المنبعثة عندما يذوب مذاب ليكون المحلـــول المشبع ويمكن كتابتها بأنها تلك الحرارة التي تصاحب العملية التالية

حرارة + محلولاً مشبعاً ⟵ مذيب + مذاب

ويمكن لحرارة الذوبان كما حدث تجريبياً أن تكون كمية موجبة (+ve) وحينئذ تكون قد أعطت حرارة للوسط المحيط أو يمكن أن تكون كمية سالبة (-ve) وحينئذ تكون قد امتصت حرارة من الوسط المحيط وتكون حرارة الذوبان مرتبطة بالتغير في المحتوى الحراري للنظام . ويعتمد ما إذا كانت حرارة الذوبان تكون موجبة أو سالبة على طبيعة المذاب والمذيب . فعندما تذاب أجسام صلبة في الماء فإن حرارة الذوبان تعتمد على المقدار النسبي للطاقتين الطاقة اللازمة لكسر التركيب الصلب والطاقة المتحررة عند إماهة (تميؤ) الجسيمات . فإذا لزمت حرارة سوف تؤخذ (تفاعل ماص للحرارة ، حرارة ذوبان سالبة ، ΔH موجبة) وبالعكس إذا لزمت حرارة لكسر بلورة المذاب أقل من المتحررة عندما تتعامل جسيمات المذاب الناتجة مع المذيب فإن حرارة سوف تتبعت (ذوبان طارد للحرارة ، حرارة ذوبان موجبة ΔH، سالبة) .

والجدول التالي(2-8) يوضح تأثير زيادة درجة الحرارة على الذائبية لبعض الأملاح في الماء كذلك يوضح حرارة الذوبان عند درجة حرارة 25°C بالجول/ مول.

جدول (2-8)

الذوبانية لملح (جرام /100 جرام ماء)

درجة الحرارة°C	KCl	NaCl	NH_4Cl	Li_2SO_4	$Ca(OH)_2$
0	27.6	35.7	29.4	35.3	0.185
10	31.0	35.8	33.3	35.0	0.176
20	34.0	36.0	37.2	34.2	0.165
40	40.0	36.6	45.8	32.7	0.141
60	45.5	37.3	55.2	31.5	0.116
80	51.1	38.4	65.6	30.7	0.094
100	56.7	39.8	77.3	29.9	0.077
حرارة الذوبان عند25 °C / J / mole					
	984	222	844	-1720	-927

من البيانات الموضحة بالجدول (2–8) نلاحظ أن ذوبانية كـــل مـــن كلوريـــد البوتاسيوم (KCl) وكلوريد الصوديوم(NaCl) وكلوريد الأمونيـــوم (NH_4Cl) فـــي الماء تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذه الحقيقة نلاحظها مع المركبات الأيونية حيث إن مثل هذه التفاعلات ماصة للحرارة لأن زيادة الحرارة تؤدي إلى إعطاء طاقـــة أكثر للتغلب على الطاقة الشبكية أو القوة بين الجزئيات للمذيب – قـــوة الجزئيـــات للمذاب وعلى العكس للمركبات الطاردة للحرارة زيادة درجة الحرارة يـــؤدي إلـــى نقص في ذوبانيتها ولكن هناك شذوذ عن هذه القـــاعدة لبعـــض الأمـــلاح ومـــن الضروري أن يتم تعيين درجة ذوبانيتها معملياً عند درجات حرارة مختلفة .

تأثير الضغط على الذوبانية

ذوبانية المواد السائلة والصلبة في مذيب سائل لاتتأثر بالضغط ولكـــن المـــواد الغازية المذابة في سوائل تتأثر بالضغط . ووجد أن ذوبانية أي غـــاز فـــي ســـائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزئ للغاز فوق المحلول وهذه حقيقة حيث إن هنـــالك أتزاناً ديناميكي بزيادة عدد جسيمات الغاز فوق المحلول سوف يزيـــد مـــن عـــدد الجسيمات التي تذوب في المحلول الذي بدوره يؤدي إلى زيادة الذوبانية .

والعلاقة بين الذوبانية والضغط يعبر عنها بقانون هنري (Henry's law) ويعبر عنه بالعلاقة التالية :

ضغط الغاز × k = ذوبانية الغاز

حيـــث k مقدار تـــابث عند درجـــة حرارة غـــاز ومذيب . وعندمـــا تكـــون الذوبانية بوحدة 100gm H_2O/gm ووحدة الضغط (torr) ثابت هـــنري (k) لـــه وحدات gm/100gmH_2O / torr والجدول التـــالي (3–8) يوضـــح هـــذه العلاقـــة لذوبانية غاز الأكسجين في الماء .

جدول (3-8)

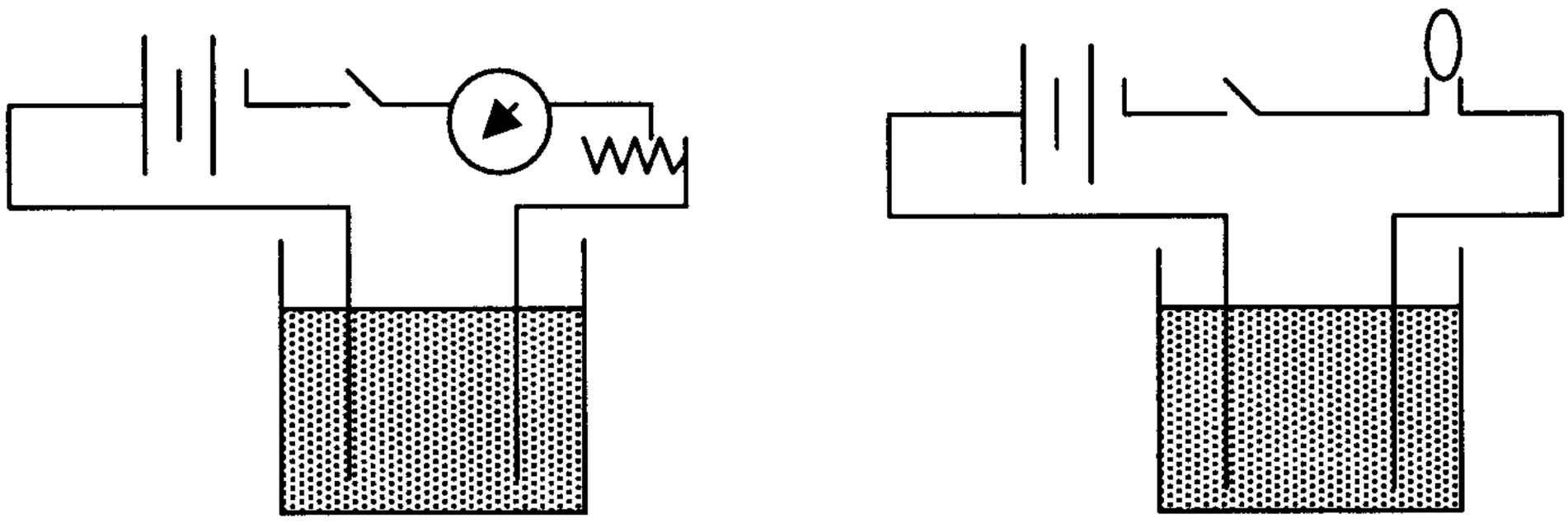
ضغط الأكسجين torr	الذوبانية H_2O gm /100gm	ثابت هنري K Gm/100gm H_2O /torr
175	0.00095	5.4×10^{-6}
300	0.00160	5.33×10^{-6}
414	0.00220	5.31×10^{-6}
610	0.00325	5.33×10^{-6}
760	0.00408	5.37×10^{-6}

بمعلومية قيمة ثابت هنري (k)لأي غاز وضغط هذا الغاز فوق المحلول يمكن حساب ذوبانية هذا الغاز .وكمثال طريقة تعبئة المشروبات في زجاجات فإن الضغط الناتج عن غاز ثاني أكسيد الكربون في الزجاجة المسدودة بإحكام يكون عالياً إلى حد ما . ويكون تركيز (CO_2) الجزئي في ضغط الغاز وعندما نفتح الزجاجة فإن ضغط (CO_2) يهبط إذ تتلاشى ذوبانيته حيث تتكون فقاقيع ثاني أكسيد الكربون وتهرب من المشروب .

المركبات الإلكتروليتية واللاالكتروليتية (Electrolytes and Nonelectrolytes)

كما قسمنا المركبات إلى مركبات تساهمية وأيونية فيمكن نقسم هذه المواد إلى قسمين إلكتروليتية واللاالكتروليتية والمركبات الالكتروليتية هي المركبات التي توصل محلولها أو مصهورها التيار الكهربي والمركبات التي لا توصل محلولها أو مصهورها التيار الكهربي هي مركبات لاإلكتروليتية

ويمكن التفرقة بين هذين النوعين من المركبات بغمس جهاز التوصيل الكهربي في محلول أو مصهور المادة كما في الشكل (4-8)



الشكل (4-8)

فإذا وضعنا في جهاز التوصيل ماء نقياً نجد الماء غير موصل للكـــهرباء فـــهو مادة لاالكتروليتية وإذا وضعنا محلولاً لكلوريد الهيدروجين أو كلوريد الصوديوم أو نترات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم نجد أن هذه المحـــاليل توصـــل التيـــار الكهربي إذاً فهي مواد الكتروليتية. وإذا وضعنا محلولاً للسكر أو الكحول الايثيلـــي أو الجلسرين نجد أن هذه المحاليل لا توصل التيار الكهربائي فهي مواد لالكتروليتية ولذلك نستطيع القول إن كل المركبات الذائبة في الماء هي مواد الكتروليتية بينمـــا هناك مواد تساهمية تذوب في الماء بعضها الكتروليتي وبعضها لاالكتروليتي .

وبناء عليه يمكن تقسيم المواد والمركبات إلى مواد موصلة للتيـــار الكـــهربائي وهي المواد والمركبات الأيونية فالمواد التساهمية القطبية والمركبات الأيونية تتكون من أيونات حتى في حالتها الصلبة ولكـــن عندما تذوب هذه المركبات أو تنصـــهر فإن أيونات هذه المركبات تكون حرة في الانتقال إلى مصعد (Anode) أو مـــهبط (Cathode) ولذلك فكل المركبات الأيونية في محاليلها هي مواد الكتروليتية قويـــة (Strong electrolyte) والمركبات التساهمية القطبية كجزيئـــات هـــي جســـيمات متعادلة كهربائياً ولذلك فهي في أحسن حالتها مركبات ضعيفة التوصيل الكـــهربائي فهي مواد الكتروليتية مثل كلوريد الهيدروجين السائل النقي، الماء النقي ، الأمونيا ، حمض الخليك ومعظم المركبات العضوية بينما محاليل هذه المركبات في الماء فهي

موصلة للتيار الكهربائي ومن جهة أخرى إذا أذيبت هذه المركبات النقية في البنزين (مذيب غير قطبي) فإن محاليلها لا توصل التيار الكهربائي .

كيف توصل المحاليل التيار الكهربائي هذا ما سنبحثه في باب الكيمياء الكهربائيـــة (Electrochemistry) .

1- طرق التعبير عن التركيز : Methods of Expression Concentration

1-1 - النسبة المئوية الوزنية : Percent by weight

يعبر عن النسبة المئوية الوزنية لمادة ما في خليط أو مزيج بأنها عدد جرامـــات المادة المذابة في 100 جرام من الخليط أو المزيج (محلول أو مادة صلبة) وقـــد شاع استخدام هذا التعبير لكونه لا يتعلق بدرجة الحرارة . **مثال** : إن محلول 10% من حمض الكبريتيك يعني أن هذا المحلول يحوي 10 جرام من حمض الكـــبريتيك و 90 جرام من المذيب (الماء مثلا) ولتحضير محلول 5% من كلوريد الصوديوم يلزم إذابة 5 جرامات من NaCl في 95 جرام من الماء ويغـــدو وزن المحلـــول مساويا إلى 100 جرام .

يرمز لهذه النسبة (wt.%) أو% (w/w) أي أنها نسبة وزن إلى وزن ونعـبر عنها كمايلي :

$$wt\ \% = \frac{w_i}{w_t} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

w_i = كتلة المادة المذابة (i) في المحلول ذو الكتلة الاجمالية (w_t) .

وفي بعض التطبيقات العملية يعبر عن التركيز الوزني المئوي بطريقـــة اســـتخدام التعبير ($\frac{\text{وزن}}{\text{حجم}}$) لأن وحـــداته لا تختصر ويشـــاع استخدامـــه فـــي التطبيقـــات الطبية (التحليل الطبي) حيث ينسب وزن المادة المقصـــودة إلـــى 100 ml مـــن المحلول أو لتر منه والوزن يعبر عنه بالجرام أو بـــالميلجرام (mg) أو بـــالميكرو جرام ($1\mu g = 10^{-6}$ gm) ويرمز له (w / v) .

مثال : محلول الجلوكوز (w/v) % 5 يعني أنه يوجد 5 جرام من الجلوكوز في كل 100 ml من المحلول أو (5000 mg) ميلجرام من الجلوكوز في 100 مل من المحلول .

1-2- الكسر الوزني w_i : Weight fraction

يتحدد بالنسبة بين كتلة المادة (i) w_i إلى كتلة المحلول الذي يحوي k مادة ونعبر عن ذلك كمايلي :

$$w_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2 + ...+ w_k} \quad ..... \quad (2)$$

$w_i \% = w_i \times 100$ ..... (3) الكسر الوزني المئوي

حيث $w_1 , w_2 ..... w_k$ تمثل أوزان المواد المكونة للمحلول (أو خليط صلب) معبراً عنها بالجرامات أو بالكيلوجرامات أو بأي وحدة كتليه أخرى .

1-3- النسبة المئوية الحجمية vol% : percent volume

إذا كان المحلول مكوناً من مزيج سائلين (أو أكثر) ويشكلان محلولاً متجانساً فمن المألوف أن نعبر عن تركيز إحدى مواد المزيج كنسبة مئوية حجمية ويرمز لها (vol %) أو (v/v) أي حجم إلى حجم .

$$vol\ \% = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + ... + v_k} \times 100 \quad ..... \quad (4)$$

حيث v_i حجم المادة (i) في المزيج ، أو ($v_1 , v_2 , ... v_k$) هي مجموع حجوم جميع المواد المكونة للمحلول .

مثال : محلول يحوي (12 % by vol) من الايثانول يعني ذلك أن كل 100 ml من هذا المحلول يحتوي 12 ml من الايثانول و 88 ml من الماء . وننبه هنا إلى أن عملية مزج السوائل القطبية لا تخضع لقوانين الحالة المثالية لأن قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات مختلف المواد تلعب دوراً مهماً في تحديد الحجم النهائي حيث تترافق عملية المزج عادة بتغير في الحجم (V) يحدث أثناء المزج ، فإذا

مزجنا 15 ml من الايتانول مع 85 ml من الماء فلن يكون الحجم النهائي 100 ml بل أقل من ذلك بقليل ، وهذا مايتوجب أخذه في الحسبان عند إجراء قياسات دقيقة *

4-1- الكسر الحجمي ϕ_i : The volume fraction

ويعبر عنه بنسبة حجم المادة (i) في الخليط (أو المزيج) إلى مجموع حجـوم المواد المكونة للمادة :

$$\phi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + ... + v_k} \quad ..... \quad (5)$$

v_i = حجم المادة المقصودة (i) في الخليط ، و $v_1, v_2 ... v_k$ هي مجموع حجـوم المواد المكونة للخليط .

وتستخدم هذه العلاقة في حساب الكسر الحجمي لأجل السوائل والغازات .

5-1- الكسر المولي x_i : The mole fraction

الكسر المولي **هو النسبة بين عدد مولات (n_i) للمادة (i) إلى عدد المـولات الكلي (n_t)** المكونة للمحلول أو الخليط ونعبر عن ذلك كمايلي :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + ... + n_k} = \frac{n_i}{n_t} \quad ..... \quad (6)$$

$x_i \%$ (المول المئوي) $= x_i \times 100$

ودائماً **الكسر المولي للمذاب + الكسر المولي للمذيب = 1.0**

وتستخدم هذه العلاقة في السوائل والغازات والمواد الصلبة على حد سواء .

---

* لمزيد من التفاصيل حول هذا الموضوع راجع كتاب :

.Robert A . ALBERTY , Physical chemistry , 7 th , ed. (1987)

1-6- التركيز المولالي m : molal concentration

وهي طريقة أخرى للتعبير عن التركيز ونعرفها كمايلي : التركيز المولالي **هو "عدد مولات المادة المذابة في 1000 جرام من المادة المذيبة** " ونوضح هنا أن مولات المادة المذابة يتم وضعها في وعاء يحوي 1000 جرام من المادة المذيبة ، والمحلول الناتج هكذا يعبر تماما عن التركيز المولالي m .

(انتبه إلى الفرق بين التركيز المولالي والتركيز المولاري) .

$$\text{التركيز المولالي } m = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

1-7- التركيز المولاري M : Molar concentration

التركيز المولاري **هو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول** ويعبر عنه بواحدة (مول / لتر) ونوضح هنا أن عدد المولات من المادة المذابة تذاب في أقل كمية من المذيب في دورق حجمي قياسي (volumetric flask) سعة لتر واحد بإضافة المزيد من الماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق الحجمي القياسي (يجب أن يكون أسفل التقعر لسطح الماء ملامسا للعلامة على عنق الدورق) . ونعبر عن ذلك كما يلي :

$$\text{التركيز المولاري } M = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

مثال : لتحضير محلول سكري تركيزه (1 مول / لتر) أي (1 مولاري) نضع في دورق حجمي قياسي سعة 1 لتر 342 جرام من السكروز (سكر الطعام) الجاف ثم نضيف كمية مناسبة من الماء ونرج بشدة حتى تمام الذوبان ، وبعد ذلك نكمل الحجم إلى لتر بإضافة مايلزم من الماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق (على افتراض أن درجة حرارة المحلول وغرفة المعمل هي حوالي $20\ ^oC$) .

1-8- العيارية Normality : N

عيارية المحلول هي عبارة عن "**عدد الأوزان المكافئة من المادة المذابة في لتر من المحلول**" ويختلف هذا المفهوم بحسب طبيعة التفاعل ، ولسوف نميز بين صنفين أساسيين من التفاعلات هما : تفاعلات (الأكسدة- الاختزال) وتفاعلات (حمض – قاعدة) . ولهذا لابد لنا من أن نعرّف مفهوم المكافئ (Equivalent) ، والوزن المكافئ (Equivalent weight) .

1-8-1- المكافئ : إنه مقدار كيميائي لكمية المادة ويرمز له اختصاراً .eq وان التعريف الدقيق للمكافئ يعتمد على نوع التفاعل (حمض- قاعدة ، أم أكسدة – اختزال)،ولكن المكافئ فيهذين النوعين من التفاعلات يعرّف بنفس الطريقة وهي :

" **تتفاعل المواد فيما بينها بنسبة مكافئ إلى مكافئ أي بنسبة (1:1) مكافئ من كل مادة**" ، وهذا التعريف هو المفتاح الأساسي الذي تبنى عليه الحسابات الكمية في التفاعلات ، فإذا تفاعلت مادة A مع أخرى B نقول :

(9) ..... **1 مكافئ من المادة A يتفاعل مع 1 مكافئ من المادة B بالضبط**

آ) من أجل تفاعل (حمض – قاعدة) : نوضح مفهوم المكافئ كمايلي :

- إن 1 مكافئ من حمض ما هو كمية الحمض التي تطلق 1 مول من أيونات الهيدروجين H^+ .
- إن 1 مكافئ من قاعدة ما هو كمية القاعدة التي تطلق 1 مول من أيونات الهيدروكسيل OH^- .

توجد علاقة بسيطة بين (المول) والمكافئ لحمض ما ، ونقول : إن عدد المكافئات في 1 مول من حمض ما يساوي عدد البروتونات H^+ التي تتعادل عندما يتفاعل 1 مول من الحمض (ينطبق هذا تماماً على القاعدة كذلك) .

ونذكر على سبيل المثال الحموض HCl و H_2SO_4 و H_3PO_4 حيث نجد من أجلها أن :

1 mol HCl = 1 eq. HCl

(حتى التفاعل التام) 1 mol H_2SO_4 = 2 eq. H_2SO_4

(حتى التفاعل التام) 1 mol H_3PO_4 = 3 eq. H_3PO_4

ومن أجل القاعدة نذكر : $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$ حيث نجد :

$$1\ mol\ NaOH = 1\ eq.\ NaOH$$

$$1\ mol\ Ca(OH)_2 = 2\ eq.\ Ca(OH)_2$$ (حتى التفاعل التام)

$$1\ mol\ Al(OH)_3 = 3\ eq\ .\ Al(OH)_3$$ (حتى التفاعل التام)

ب- من أجل تفاعل (أكسدة - اختزال): فإن تعريف المكافئ يستند إلى أن عـــدد الإلكترونات التي تفقدها مادة ما يجب أن يساوي عدد الإلكترونات التـــي تكســبها المادة الأخرى . وعلى هذا نقول :

(10) ..... **عدد مكافئات المادة المؤكسدة = عدد مكافئات المادة المختزلة**

ونوضح هذا المفهوم الأساسي بالقول :

من أجل مادة تشترك بتفاعل (أكسدة - اختزال) يعرّف المكافئ بأنـــه : كميـــة المادة التي إما أن تكتسب أو تفقد 1 مول من الإلكترونات .

ولتوضيح كيفية حساب عدد المكافئات في 1 مول من المادة نذكر الأمثلة التالية:

$$MnO^-_{4\,(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{+2}_{(aq)} + 4\,H_2O$$

في هذا التفاعل كل 1 مول من MnO^-_4 تكتسب 5 إلكترونات ولذلك نجد :

$$1\ mol\ \ KMn\,O_4 = 5\ eq.\ \ KMnO_4$$

وعندما يتم اختزال أيون البرمنجنات في وسط متعادل أو قليل القاعديـــــة فـــإن التفاعل يكون كما يلي :

$$MnO^-_4 + 2H_2O + 3\,e^- \longrightarrow MnO_{4\,(s)} + 4\,OH^-$$

$$1\ mol\ \ KMnO_4 = 3\ eq.\ KMnO_4$$

1-8-2- الوزن المكافئ .eq-wt : Equivalent weight

" **الوزن المكافئ ببساطة هو وزن 1 مكافئ من المادة** " ولحساب قيمته من أجـــل مادة ما يلزم معرفة وزن الصيغة (formula weight) للمركب وعدد المكافئات في المول الواحد .

بقي أن نذكر أنه بمعرفتنا للوزن المكافئ لمادة متفاعلة فإننا نكون قـــد حددنـــا العلاقة الكمية التي تستخدم في الحسابات المختلفة . وعندما نعـــبر عـــن الـــوزن المكافئ بالجرام فيدعى " الوزن المكافئ الجرامي " (gm - eq . wt) .

مثال (1) : احسب الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك بافتراض أنه يتعادل كلياً فـــي التفاعل .

الحل :

نحسب أولا وزن الصيغة (الوزن الجزيئي) لحمض الكبريتيك ، فنجد :

$$M(H_2SO_4) = 2 + 32 + 16 \times 4 = 98 \quad gm/mol$$

$$1\ mol\ H_2SO_4 = 2\,eq.\ H_2SO_4$$

$$1\ eq.\ H_2SO_4 = \frac{1mol\ H_2SO_4}{2} = \frac{98}{2} = 49.0 \quad gm\ H_2SO_4$$

مثال (2) : احسب الوزن المكافيء لهيدروكسيد الصوديوم NaOH عندما يدخل في تفاعل ويتعادل بالكامل .

$$1\ mol\ \ NaOH = 1\ eq.NaOH$$

$$M = 23 + 16 + 1 = 40 \quad gm/mol$$

$$1\ eq.NaOH = \frac{40}{1} = 40 \quad gm\ \ NaOH$$

مثال (3): في تفاعل (أكسدة – اختزال) يختزل الكروم في مركـــب $Na_2Cr_2O_7$ إلى Cr^{+3} في وسط حمضي .

آ) كم مكافئاً يوجد في 1 مول من هذا المركب ؟

ب) احسب الوزن المكافئ لهذا المركب .

الحـــل :

آ) يختزل الكروم من (+6) إلى (+3) وبما أنه يوجد ذرتا كروم في المركب فـــإن كل جزيئة سوف تكتسب ($3 \quad 2 = 6\ e^-$) وهذا يعني أن كل 1 مـــول مـــن هـــذا المركب سوف يكتسب 6 مول من الإلكترونات ولذلك نجد :

$$14H^{+} + CrO_7^{-2} + 6e^{\Theta} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

$$1 \text{ mol } Na_2Cr_2O_7 = 6 \text{ eq. } Na_2Cr_2O_7$$

ب) $M = 23\times2 + 52\times2 + 16\times7 = 262 \quad gm/mol$

$$M = 1 \text{ mol } Na_2Cr_2O_7 = 262.0 \quad gm\ Na_2Cr_2O_7$$

$$1 \text{ mol } Na_2Cr_2O_7 = 6 \text{ eq } Na_2Cr_2O_7$$

$$1 \text{ eq. } Na_2Cr_2O_7 = \frac{262.0}{6} = 43.7 \quad gm\ Na_2Cr_2O_7$$

3-8-1 تحضير محلول عياري :

العيارية هي أحد أنواع التركيز وقد عرفناها كما يلي : "**عدد المكافئات في لتر من المحلول**" ويتم تحضير محلول 1 عياري أو (1N) من هيدروكسيد الصوديوم مثلاً بإذابة وزن مكافىء منه أي : ($\frac{40\ gm}{1}$=40gm) في دورق حجمي قياسي (volumetric flask) سعة لتر واحد بكمية مناسبة من الماء المقطر مع التحريك والرج حتى الذوبان التام ومن ثم نكمل حتى العلامة بالماء المقطر فنحصل بذلك على محلول (1N) أو 1 عياري . ونعبر عن هذا التعريف بالشكل :

$$\text{normality (N)} = \frac{\text{equivalents of solute}}{1 \text{ Liter of solution}}$$

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول باليتر}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

$$\text{المكافئات} = \frac{\text{الوزن الجزيئ}}{\text{الوزن المكافئي}} \quad \text{عدد} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

2 – قانون المعايرة : لقد بينا أن التفاعلات إنما تتم بنسبة (مكافئ : مكافئ) من كل من المواد المتفاعلة وعلى هذا الأساس يتم التعادل (أو التفاعل) ولذلك يستخدم القانون التالي في المعايرة وهو :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

N_1 = عيارية المحلول الأول ، N_2 = عيارية المحلول الثاني

V_1 = حجم المحلول الأول ، V_2 = حجم المحلول الثاني

$$N = \frac{\text{عدد مكافأت}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

حيث إن المواد تتفاعل مع بعضها بنسب أوزانها المكافئة .

عدد مكافآت المادة (A) = عدد مكافآت المادة (B)

$$N' \times V_L' = N \times V_L$$

$$N \times V_L = N' \times V_L'$$

وبالقسمة على 1000 للطرفين

$$N \times V_{C.C} = N' \times V_{C.C}$$

مسائل محلولة في المحاليل

1 – احسب الكسر المولي والكسر المولي المئوي والمولالية (m) لمحلول تم تحضيره بإذابة 10.6 جرام من حمض الخليك CH_3COOH في 125 جرام من الماء (H_2O) .

الحل : أولاً نحسب عدد مولات كل من المذاب والمذيب .

$$\text{عدد المولات } n = \frac{\text{الوزن بالجم } w_1}{\text{الوزن الجزيئي بالجم}} = \frac{\text{الكتلة بالجم}}{\text{الوزن الجزئي بالجم}}$$

$$\text{عدد مولات حمض الخليك} = \frac{10.6\,\text{gm}}{60.0\,\frac{\text{gm}}{\text{mol}}} = 0.176 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{125\,\text{gm}}{18\,\frac{\text{gm}}{\text{mol}}} = 6.944 \text{ mol}$$

عدد المولات الكلية = عدد مولات حمض الخليك + عدد مولات الماء

$$= 0.176 + 6.944 = 7.12 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي لحمض الخليك} = \frac{0.176}{7.12} = 0.025$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = \frac{6.944}{7.12} = 0.975$$

$$\text{الكسر المولي المئوي لحمض الخليك} = 0.025 \times 100 = 2.5\ \%$$

$$\text{الكسر المولي المئوي للماء} = 0.975 \times 100 = 97.5\ \%$$

$$\text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{0.176\text{مول}}{0.125\text{ كجم}} = 1.41\text{مول/كجم}$$

2– احسب الكسر المولي (MF) للمذاب والمذيب لمحلول مائي تركيزه 1.0 مولالي (1m) .

الحل :

محلول تركيزه (1m) يعني 1.0مول من المذاب ذائباً في 1.0كجم من المذيب .

$$\therefore \text{عدد مولات المذيب} = \frac{1000}{18} = 55.6 \text{ مول}$$

عدد مولات المذاب = 1.0 مول

الكسر المولي للمذاب $MF = \frac{55.6}{55.6+1} = \frac{55.6}{56.6} = 0.982$

الكسر المولي للمذيب $MF = \frac{1}{56.6} = 0.018$

أو $= 1.0 - 0.982 = 0.018$

3- محلول مائي لكبريتات المغنيسيوم ($MgSO_4$) تركيزه 10% (وزنـــاً) احســب الكسر المولي (MF) للمذاب والمذيب .

الحـــل :

10% محلول($MgSO_4$) تعني 10جم ($MgSO_4$) في كل 100 جم مـــن المحلـــول المائي أي 10جم ($MgSO_4$) ، 90 جم ماء

عدد مولات $(MgSO_4) = \frac{10}{120} = 0.083$ مول

عدد مولات $(H_2O) = \frac{90}{18} = 5.00$ مول

الكسر المولي (MF) المذاب $= \frac{0.083}{0.083+5} = 0.016$

الكسر المولي (MF) للمذيب $= \frac{5}{5.083} = 0.984$

أو $1.0 - 0.016 = 0.984$

4- محلول مائي لحمض الخليك (CH_3COOH) تركيزه 1.5 مولاري وكثافته 1.1 جم/سم^3 احسب النسبة المئوية الوزنية لتركيز هذا المحلول .

الحـــل :

كتلة 1 لتر = $1L = 1000\ \cancel{C} \times 1.1\ gm/\cancel{C} = 1100\ gm$

المولارية (1.5) = $\frac{\text{عدد المولات}}{VL}$ ∴ عدد مولات المذاب =1×1.5 = 1.5 مول

كتلة المذاب (حمض الخليك) = 1.5 ×60 =90 جم

كتلة المذيب (H_2O) = 1100−90 =1010 جم

حمض الخليك%$(w/w) = \frac{90}{1100} \times 100 = 8.18\%$

5- محلول متجانس من البنزين (C_6H_6) والكلوروفورم ($CHCl_3$) فإذا كان الكسر المولي (MF) للبنزين هو 0.45 .احسب النسبة المئوية الوزنية للبنزين في هذا المحلول .

الحل :

$$MF\,(C_6H_6) = \frac{0.45}{1} = 0.45 \quad \& \quad MF(CHCl_3) = \frac{0.55}{1} = 0.55$$

كتلة 0.45 مول من C_6H_6 $\quad 78 \times 0.45 = 35.1gm$

كتلة 0.55 مول $CHCl_3$ $\quad 119.5 \times 0.55 = 65.73gm$

الكتلة الكلية للمحلول $\quad 65.7 + 35.1 = 100.83\ gm$

$$\%(w/w)C_6H_6 = \frac{35.1}{100.8} \times 100 = 34.81\%$$

$$\%(w/w)CHCl_3 = \frac{65.7}{100.8} \times 100 = 65.16\%$$

6- 500 سم^3 لمحلول مائي لكلوريد الباريوم ($BaCl_2$) كثافته 1.1 جم/سم^3 تم تبخيره فكانت كتلة كلوريد الباريوم الجافة 45 جم .احسب مولارية ومولالية هذا المحلول .

الحل :

$$\text{كتلة المحلول} = 500 \text{ سم}^3 \times \frac{1.1 \text{ جم}}{\text{سم}^3} = 550 \text{ جم}$$

$$\text{كتلة المذيب } (H_2O) = 550 - 45 = 505 \text{ جم}$$

$$\text{عدد مولات المذاب } (BaCl_2) = \frac{45}{208} = 0.216 \text{مول}$$

$$\therefore \text{ مولارية المحلول } (M) = \frac{0.216}{0.5} = 0.432 \textbf{مولاري}$$

$$\text{مولالية المحلول } (m) = \frac{0.216}{0.505} = \frac{0.216}{\frac{505}{1000}} = 0.428 \text{ مولالي}$$

7 – احسب وزن بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) اللازمة لتحضير محلول حجمه 150 سم^3 وتركيزه (0.35 M) .

الحـــل :

من القانون نعلم أن :

$$\text{المولارية M} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{الحجم بالتر} \times \text{الوزن الجزيئي}}$$

كتلة المذاب = المولارية (M) × الحجم باللتر × الوزن الجزيء

$$0.35 \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times (150\ cm^3 \times \frac{1\ L}{1000\ cm^3}) \times \frac{84 \text{ جرام}}{\text{مول}}$$

الوزن = 4.41 جرام

نأخذ وزن مقداره 4.41 جرام من بيكربونات الصوديوم ونذيبه في حجم كلي مقداره 150 سم^3 فنحصل على محلول تركيزه 0.35 M .

8– احسب مولالية (m) محلول تم تحضيره بإذابة 262 جرام من الاتيلين جليكول $C_2H_6O_2$ في 8000 جرام من الماء ؟ .

الحـــل :

$$\text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$$

$$\text{عدد المولات } C_2H_6O_2 = \frac{262.0 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}}\ 62.0} = 4.23 \text{ مول}$$

$$\text{وزن المذيب بالكيلو جرام} = 8000 \text{ جرام} \times \left(\frac{\text{كيلو جرام}}{1000 \text{ جرام}}\right) = 8.0 \text{ كجم}$$

$$\text{المولالية (m)} = \frac{4.23 \text{ مول}}{8.00 \text{ كيلو جرام}} = 0.53$$

9- محلول مائي حجمه 120 سم^3 ويحتوي على 15 جـــرام ســـكر ($C_{12}H_{22}O_{11}$) إذا كـــانت كثافـــة هـــذا المحلـــول هـــي 1.042 جـــرام / ســـم^3 فـــأوجد :

i) مولالية المحلول . ii) مولارية المحلول .

الحـــل:

كتلة المحلول = (120 سم^3)× (1.042 جرام / سم^3) = 125.04 جرام

كتلة المذيب = كتلة المحلول – كتلة المذاب

= 125.04 – 15.0 = 110.04 جرام

عدد مولات السكر = $\frac{15.0 \text{ gm}}{342 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}}$ = 0.044 مول

i)المولالية(m)= $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{0.044 \text{مول}}{0.11 \text{ كجم}}$ = 0.4 m (مولالي)

ii)المولارية M = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باليتر}} = \frac{(0.044 \text{مول})}{\frac{(120 \text{ سم}^3) \times (1 \text{ ليتر})}{(1000 \text{ سم}^3)}}$

= 0.366 مول / ليتر (مولاري)

10- أذيب 10.0 جرام من كلوريد الصوديـــوم (NaCl) فـــي 75.0 جـــرام مـــن الماء(H_2O) فنتج عنه محلول له كثافة تساوي 1.077 جرام / سم^3 . احسب

i) النسبة المئوية الوزنية لكل من الملح والماء .

ii) احسب الكسر المولي لكل من الملح والماء .

iii) احسب المولالية (m) والمولارية (M) والعيارية (N) للمحلول .

الحـــل :

كتلة المحلول = كتلة المذاب + كتلة المذيب

= 10 جرام + 75 جرام = 85 جرام

i) النسبة المئوية الوزنية للملح = $\frac{10}{85} \times 100$ = 11.76 %

النسبة المئوية الوزنية للماء = $\frac{75}{85} \times 100$ = 88.24 %

ii) حساب الكسر المولي :

$$\text{عدد مولات الملح} = \frac{10 \text{ جرام}}{58.45 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.171 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{75 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 4.167 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 0.171 + 4.167 = 4.338$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.171}{4.338} = 0.04$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = \frac{4.167}{4.338} = 0.96$$

iii) المولالية (m) $= \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{0.171 \text{ مول}}{0.075 \text{ كجم}} = 2.28$

$$\text{المولارية (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$$

أولاً نوجد حجم المحلول وذلك بمعلومية الكثافة وكتلة المحلول :

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} \Leftarrow \therefore \text{الحجم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكثافة}}$$

$$\text{الحجم} = \frac{85 \text{ جرام}}{1.077 \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}} = 10^{-3} \times 79.0 \text{ لتر}$$

$$\text{المولاري (M)} = \frac{0.171 \text{ مول}}{10^{-3} \times 79 \text{ لتر}} = 2.16 \text{ مول /لتر}$$

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{\frac{\text{الوزن المكافئ}}{\text{حجم المحلول بالتر}}}{}$$

$$N = \frac{\frac{10\,gm}{58.5\,gm/mol}}{0.079L} = \frac{0.171 \text{ مكافئ}}{0.079 \text{ لتر}} = 2.16 \text{ مكافئ / لتر}$$

11-محلول يحتوي على 121.0 جرام من نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ في اللتر وله كثافة 1.107 جرام /سم^3 . احسب :

i) النسبة المئوية الوزنية لنترات الزنك في المحلول .

ii) الكسر المولي لنترات الزنك .

iii) التركيز المولاري للمحلول .

الحـــل :

كتلة المحلول = الحجم × الكثافة

= 1000 سم^3 × 1.107 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ = 1107 جرام

كتلة المذيب (الماء) = 1107 - 121.0 = 986 جرام

النسبة المئوية الوزنية لنترات الزنك $= \frac{121.0gm}{1107.0gm} \times 100 = 10.93\%$

ii) لحساب الكسر المولي لنترات الزنك ، نجد :

نحسب عدد مولات نترات الزنك = $\frac{121.0 \text{ جرام}}{189.35 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.64 مول

عدد مولات الماء = $\frac{986.0 \text{ جرام}}{18.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 54.78 مول

عدد المولات الكلية = 54.78 + 0.64 = 55.42 مول

الكسر المولي لنترات الزنك = $\frac{0.64 \text{ مول}}{55.42 \text{ مول}}$ = 0.012

iii) المولارية(M) = $\frac{\text{عدد المولات للمذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{0.64 \text{مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.64$ لتر /مول

12- احسب عيارية كل من المحاليل التالية :

i) 7.88 جرام من حامض النيتريك HNO_3 في لتر من المحلول .

ii) 26.50 جرام من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 في لتر من المحلول .

الحـــل :

i) الوزن الجزيئي لحامض النيتريك = 63.02 جرام / مول

الوزن المكافئ الجرامي لحامض النيتريك = 63.02 جرام / مكافئ

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد مكافئات المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{7.88\ gm/L}{63.02\ gm/eq.}$$

$N = 0.125$ مكافئ / لتر $\Leftrightarrow$ $N = 0.125\ eq./lit$

ii) الوزن الجزيئي Na_2CO_3 = 106 مول / جرام

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{1}{2} \times \text{الوزن الجزيئي}$$

$$= \frac{1}{2} \times 106 = 53.0 \text{ جرام/مكافئ}$$

$$\text{العيارية N} = \frac{26.50 \text{ جرام / لتر}}{53.00 \text{ جرام / مكافئ}} = 0.50 \text{ مكافئ / لتر} = 0.5N$$

13- تم خلط 144.0 جرام من الكحول الايتيلي C_2H_5OH مع 96.0 جرام مـــن الماء فتكوّن محلول له كثافة قدرها 0.888 جرام / سم3 . احسب :

i) النسبة المئوية الوزنية لكل من الكحول الإيتيلي والماء .

ii) الكسر المولي للكحول الإيتيلي .

iii) مولارية المحلول . (iv) مولالية الكحول الإيتيلي في المحلول .

الحـــل :

i) النسبة المئوية الوزنية للكحول الايتيلي $= \frac{144}{96 + 144} \times 100 = 60\ \%$

النسبة المئوية الوزنية للماء $= \frac{96}{96 + 144} \times 100 = 40\ \%$

ii) عدد مولات الكحول الايتلي $= \frac{144 \text{ جرام}}{46 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 3.13$ مول

عدد مولات الماء $= \frac{96 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 5.33$ مول

عدد المولات الكلية = 3.13 + 5.33 = 8.46 مول

الكسر المولي للكحول الايتيلي = $\frac{3.13 \text{ مول}}{8.46 \text{ مول}}$ = 0.37

حجم المحلول = $\frac{240 \text{ جرام}}{0.888 \text{ جرام / سم}^3}$ = 270 سم^3

iii) المولارية (M) = $\frac{\text{عدد مولات االمذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$ = $\frac{3.13 \text{ مول}}{0.270 \text{ لتر}}$ = 11.59

(iv) المولالية للكحول الايتيل(m) = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$

= $\frac{3.13 \text{ مول}}{0.096 \text{ كجم}}$ = 32.60 مول/كجم

14 – محلول يحتوي على 16.0 جرام من الكحول الميتيلي(CH_3OH) ، 69.0 جرام من الكحول الإيثيلي C_2H_5OH ، 54.0 جرام ماء . احسب الكسر المولي والنسبة المئوية المولية لكل من الكحول الإيتيلي والماء .

الحل :

نوجد عدد المولات لكل من :

الكحول الميثيلي = $\frac{69.0 \text{ جرام}}{32.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.5 مول

الكحول الايتيلي = $\frac{69.0 \text{ جرام}}{46.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 1.5 مول

الماء = $\frac{54.0 \text{ جرام}}{18.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 3.0 مول

عدد المولات الكلية = 0.5 + 1.5 + 3.0 = 5.0 مول

الكسر المولي للكحول الايتيلي = $\frac{1.5}{5.0}$ = 0.3

النسبة المئوية المولية للكحول الايتيلي = 0.3 × 100 = 30 %

الكسر المولي للماء = $\frac{3.0}{5.0} = 0.6$

النسبة المئوية المولية للماء = $0.6 \times 100 = 60\ \%$

15- احسب المولارية لكل من المحاليل المائية التالية :

i) 36.0 جرام من الجيلسيرول $C_3H_5(OH)_3$ في 1000سم^3 من المحلول .

ii) 10.0 جرام من الميتانول في 100 سم^3 من المحلول .

iii) 100.0 جرام من حمض الكبريتيك H_2SO_4 في 1.50 لتر من المحلول.

الحـــل :

i) المولارية = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$

عدد مولات الجليسرول = $\frac{36.0 \text{ جرام}}{92.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.39$ مول

المولارية = $\frac{0.391 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.391$ لتر / مول (مولاري)

ii) عدد مولات الميثانول = $\frac{10.0 \text{ جرام}}{32 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.31$ مول

المولارية = $\frac{0.31 \text{ مول}}{1\text{L} \times \frac{100\ \text{cm}^3}{1000\ \text{cm}^3}} = 3.10$ لتر / مول(مولاري)

iii) عدد مولات H_2SO_4 = $\frac{100 \text{ جرام}}{98 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 1.02$ مول

المولارية = $\frac{1.02 \text{ مول}}{1.50 \text{ لتر}} = 0.68$(مولاري)

16- محلول سكروز مركز كثافته 1.438 جرام /سم^3 و يحتوي على 1208 جرام من السكروز في كل لتر من المحلول .

i) ما هي النسبة المئوية الوزنية لكل من السكروز والماء في المحلول ؟

ii) احسب مولارية المحلول إذا علم أن الصيغة الجزيئية للسكروز $(C_{12}H_{22}O_{11})$.

الحـــــل :

كتلة المحلول = 1000 سم^3 $\times$ 1.438 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ = 1438 جرام

كتلة الماء = كتلة المحلول - كتلة السكر

= 1438 - 1208 = 230 جرام

النسبة المئوية الوزنية للسكروز = $\frac{1208}{1438} \times 100$ = 84%

النسبة المئوية الوزنية للماء = $\frac{230}{1438} \times 100$ = 16%

عدد مولات السكروز = $\frac{1208 \text{ جرام}}{342 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 3.53 مول

المولاري = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{3.53 \text{ مول}}{1.0 \text{ بالتر}}$ = 3.53 مول /لتر (مولاري)

17-احسب الكسر المولي للبنزين C_6H_6 في المحاليل التالية :

آ) 1.0 جرام من البنزين C_6H_6 + 1.0 جرام رابع كلوريد الكربون CCl_4 .

ب)4.0 جرام من البنزين C_6H_6 + 4.0 جرام رابع كلوريد الكربون CCl_4 + 4.0 جرام ثنائي كبريت الكربون CS_2 .

الحـــــل :

آ) نحسب عدد المولات لكل من :

عدد مولات البنزين C_6H_6 = $\frac{1.0 \text{ جرام}}{78.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.0128 مول

عدد مولات رابع كلوريد الكربون = $\frac{1.0 \text{ جرام}}{153.8 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.0065 مول

عدد المولات الكلية = 0.0128 + 0.006 = 0.0193 مول

الكسر المولي للبنزين C_6H_6 = $\frac{0.0128 \text{ مول}}{0.0193 \text{ مول}}$ = 0.663

ب - عدد مولات البنزين C_6H_6 $= \frac{4.0 \text{ جرام}}{78.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.051$ مول

عدد مولات رابع كلوريد الكربون CCl_4 $= \frac{4.0 \text{ جرام}}{153.8 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.026$ مول

عدد مولات CS_2 $= \frac{4.0 \text{ جرام}}{76 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.053$ مول

عدد المولات الكلي $(n_{tot}) = 0.051 + 0.026 + 0.053 = 0.13$ مول

الكسر المولي للبنزين $= \frac{\text{عدد مولات البنزين}}{\text{عدد المولات الكلية}} = \frac{0.051 \text{ مول}}{0.13 \text{ مول}} = 0.392$

18- محلول من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ تركيزه 0.1 مولالي(m) في الماء .

احسب ما يلي :

آ) النسبة المئوية الكتلية . ب) الكسر المولي والنسبة المئوية المولية .

الحل :

آ) من القانون العام :

$$\text{المولالية } m = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{\frac{\text{وزن الملح}}{\text{وزنه الجزيئي}}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}$$

$$\frac{0.1 \text{ مول}}{\text{كجم}} = \frac{\frac{\text{كتلة الملح جرام}}{110.9 \text{ مول/جرام}}}{1 \text{ كجم}}$$

كتلة الملح $= 11.09 \text{ gm}$; كتلة المذيب $= 1000 \text{ gm}$

كتلة المحلول $= 1000 + 11.09 = 1011.09 \text{ gm}$

النسبة المئوية الكتلية $= 100 \times \frac{11.09}{1011.09} = \%1.097$

عدد مولات الملح = $\frac{11.09 \text{ جرام}}{\frac{110.9 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 0.1$ مول

عدد مولات الماء = $\frac{1000 \text{ جرام}}{\frac{18 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 55.6$ مول

عدد المولات الكلية = 0.1 + 55.6 = 55.7 مول

الكسر المولي للملح = $\frac{0.1}{55.7} = 1.8 \times 10^{-3}$

النسبة المئوية المولية = $1.8 \times 10^{-3} \times 100 = 0.18$ %

19- تم تحضير محلول من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 يحتوي على 14% بالوزن . ماهي قيمة الكسر المولي لكربونات الصوديوم في هذا المحلول ؟

الحل :

حيث أن المحلول 14% بالوزن فإن هذا يعني أن كل 100 جرام محلول تحتوي على 14 جرام كربونات صوديوم ، 86 جرام من الماء .

نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم = $\frac{14 \text{ جرام}}{\frac{106 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 0.13$ مول

عدد مولات الماء = $\frac{86 \text{ جرام}}{\frac{18 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 4.77$ مول

عدد المولات الكلية = 4.77 + 0.13 = 4.9 مول

الكسر المولي للملح = $\frac{0.13}{4.9} = 0.026$

20- يحتوي محلول مائي من نترات الأمونيوم NH_4NO_3 على 2.25 مول في كل كيلوجرام من المحلول . فما هي النسبة المئوية الكتلية لنترات الأمونيوم في المحلول ؟ وما هي قيم الكسور المولية لكل من نترات الأمونيوم والماء؟

الحـــل :

نوجد أولاً وزن نترات الأمونيوم من العلاقة :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الجزيئي}}$$

$\therefore$ كتلة NH_4NO_3 = عدد المولات × الوزن الجزيئي

$$= 2.25 \text{ مول} \times 80 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}} = 180 \text{ جرام}$$

$$\text{النسبة المئوية الكتلية في المحلول لنترات الأمونيوم} = \frac{180 \text{ جرام}}{1000 \text{ جرام}} \times 100 = 18\%$$

$$\text{كتلة الماء} = 1000 - 180 = 820 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{820 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 45.55 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 2.25 + 45.55 = 47.80 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح } NH_4NO_3 = \frac{2.25 \text{ مول}}{47.80 \text{ مول}} = 0.047$$

$$\text{الكسر المولي للماء } H_2O = \frac{45.55 \text{ مول}}{47.80 \text{ مول}} = 0.953$$

21- محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.275 مولاري وله كثافة قدرها 1.0031 جرام /سم^3 . احسب الآتي :

آ) احسب مولالية المحلول .

ب) النسبة الكتلية للحمض معبراً عنها (w/w) أي(وزن / وزن) .

جـ) النسبة المئوية المولية للحمض .

الحـــل :

$$\text{المولارية (M) : من القانون} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{0.275 \text{ مول HCl}}{1 \text{ L}}$$

$\therefore$ كتلة الحمض HCl = 0.275 mol HCl × 36.45 gm/mol

$$= 10.02 \text{ gm}$$

بمعلومية الكثافة نجد كتلة المحلول :

∴ كتلة المحلول بالجرام = 1000 سم^3 × 1.0031 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ = 1003.1 جرام

أ) المولالية(m) = $\frac{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}{\text{عدد مولات المذاب}}$ = $\frac{0.275 \text{ مول}}{0.993 \text{ كجم}}$ = 0.276(مولالي)

ب) النسبة المئوية الكتلية للحامض = $\frac{10.02 \text{ جرام}}{1003.1 \text{ جرام}}$ × 100 = 0.01 % w/w

كتلة الماء = 1003.1 - 10.02 = 993.08 جرام

عدد مولات الماء = $\frac{993.08 \text{ جرام}}{18 \text{ مول/جرام}}$ = 55.17 مول

عدد المولات الكلية = 55.17 + 0.275 = 55.45 مول

الكسر المولي للحمض = $\frac{0.275}{55.45}$ = 4.96×10^{-3}

الكسر المولي المئوي = $4.96 \times 10^{-3} \times 100$ = 0.495 %

22- احسب مولالية محلول تركيزه 10% وزنا من كلوريد الصوديوم .

الحـــــل :

(1).... المولالية (m) = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$

المحلول عبارة عن 10% وزنا ويعني هذا أن 10 جرام من كلوريد الصوديـــوم موجودة في 100 جرام محلول .

إذا كان لدينا 10 جرام من كلوريد الصوديوم فإن عدد المولات في هذه الحالة :

n = $\frac{10 \text{ جرام}}{58.5 \text{ جرام}}$ = 0.171 مول NaCl

وزن المذيب = وزن المحلول - وزن المذاب

= 100 جرام - 10 جرام = 90 جرام ماء

وزن المذيب بالكيلوجرام = 90 جرام × $\frac{1 \text{ كيلو جرام}}{1000 \text{ جرام}}$ = 0.09 كيلو جرام ماء

بالتعويض بالمعادلة (1) نجد أن :

$$\text{مولالية } NaCl\,(m) = \frac{0.171 \text{ mol}}{0.09 \text{ kg}} = 1.90 \text{ m} \quad \therefore$$

23- تعتبر نترات الأمونيوم أحد الأسمدة النيتروجينية . محلول من هذا المركب تركيزه 2.48 m . احسب الكسر المولي لكل من ملح نترات الأمونيوم والماء .

الحـــل :

$$\text{المولالية } (m) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$$

$$\therefore \text{ يكون الأساس هو } \frac{2.48 \text{ mol } NH_4OH}{1 \text{kg } H_2O}$$

$$\text{عدد مولات المذيب} = \frac{1000 \text{ gm}}{\frac{\text{gm}}{\text{mol}} 18} = 55.6 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 2.48 + 55.6 = 58.08 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح } NH_4NO_3 = \frac{2.48 \text{ مول}}{58.08 \text{ مول}} = 0.0427$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = 1.00 - 0.0427$$

$$\text{بالطريقة البسيطة} = 0.9573$$

24- حمض الكبريتيك المركز له كثافة قدرها 1.84 جرام /سم^3 ، ويحتوي على 98% وزنا حمض الكبريتيك . احسب حجم الحمض الذي يحتوي على 80 جرام من حمض الكبريتيك H_2SO_4 النقي .

الحـــل :

نوجد كتلة الحمض الموجودة في 1.0 لتر من المحلول بمعلومية الكتلة الوزنية للحمض والكثافة .

كتلة الحمض في ١٠٠cm^3 محلول = 1.84 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ × 1 سم^3 × $\frac{98}{100}$ = 1.80 جرام

نحسب حجم الحمض الموجود في وزن مقداره 80 جرام من التناسب التالي :

1 سم^3 يـــــــــــزن 1.80 جرام

x سم^3 80 جرام

حجم الحمض بالسم^3 الموجود في 80 جرام = $\frac{80 \text{ جرام} \times 1 \text{ سم}^3}{1.80 \text{ جرام}}$ = 44.4 سم^3

25- محلول من حمض الكبريتيك كثافته 1.198 جرام /سم^3 ، ويحتوي على 27% وزنا من حمض الكبريتيك H_2SO_4 . احسب :

آ) مولارية . ب) مولالية .

الحـــــل :

كتلة 1 سم^3 من هذا الحامض = 1.198 (جرام / سم^3) × 0.27

كتلة الحمض في لتر محلول

= 1.198 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ × 0.27 × 1000 سم^3 = 323.5 جرام

عدد مولات الحمض = $\frac{323.5 \text{ جرام}}{98 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 3.30 مول

أ) المولارية(M) = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$ = $\frac{3.30 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}}$ = 3.30

ب) كتلة المحلول = 1000 سم^3 × $\frac{1.198 \text{ جرام}}{\text{سم}^3}$ = 1198 جرام

(المذيب) كتلة الماء = 1198 - 323.5 = 8745 جرام

مولالية المحلول(m) = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب بالكيلوجرام}}$ = $\frac{3.30 \text{ mol}}{0.87 \text{ kg}}$ = 3.78

مسائل غير محلولة في المحاليل

1- ما هي مولارية M أيون Cl^- الموجود في 250 ml محلول يحتوي على 7.0 gm من KCl و 7.0 gm من NaCl ؟ .

ج: M = 0.8548

2- **أحسب** حجم حمض الهيدروكلوريك المركز (تركيزه 36 % وزنا ، وكثافته $1.26\ gm/cm^3$) اللازم لتحضير محلول مخفف حجمه 15 لتر وتركيزه 0.5M من حمض الهيدروكلوريك ؟

ج : $603\ cm^3$

3 - خلط محلولين للسكر ($C_{12}H_{22}O_{11}$) الأول حجمه $338\ cm^3$ وتركيزه 1.5 M مولاري والثاني حجمه $615\ cm^3$ وتركيزه المولاري1.25 = M .

(i) - أوجد التركيز المولاري للمحلول النهائي M ؟

(ii) - وزن السكر المذاب في المحلول النهائي ؟

ج : (i) M = 1.339 ، (ii) 436.40 gm

4 - عينة من معدن(فلز) تزن 0.073 gm ، تفاعلت تماماً مع $100\ cm^3$ من حمض الهيدروكلوريك تركيزه (0.1N) وتعادل الحمض الزائد مع $32\ cm^3$ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (0.125 N) . احسب الوزن المكافئ للمعدن ؟

ج : 12.2 gm

5- أضيفت نترات الباريوم $Ba(NO_3)_2$ إلى حمض الكبريتيك حجمه 50 سم^3 فترسبت كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وبعد الترشيح والتجفيف وجد أن وزنها يساوي 1.238 جرام . احسب مولارية وعيارية حمض الكبريتيك ؟ .

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\ HNO_3$$

ج : M = 0.1062 ; N = 0.2124

6 – محلول مائي حجمه 120 سم^3 يحتوي على 15 جرام من السكروز $C_{12}H_{22}0_{11}$ فإذا علمت أن كثافة المحلول تساوي 1.047 gm/cm^3 ، فاحسب مايلي: (I) – مولارية المحلول(M) ، (ii) مولالية المحلول(m) ، (iii)– الكسر المولي (للمذاب).

ج : (i) M = 0.356 ; m = 0.397(ii) ; (iii) =0.0071 الكسر المولي

7 – عرف التركيز المولاري ؟

ج: هو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول .

8– ما هو التركيز المولاري لكل ممايلي ؟

آ) 1.5 mol من NaCl في 200 cm^3 من المحلول .

ب) 0.284 mol من KCN في 250 cm^3 من المحلول .

جـ) 0.750 mol من H_2SO_4 في 1.35 L من المحلول .

د) 85.5 gm من HNO_3 في 1.5 L من المحلول .

ج: أ)7.5 M ب) 1.136 M جـ) 0.55 M د) 0.905M .

9– كم عدد مولات المذاب الموجودة في ؟

آ) 250 cm^3 من محلول 0.1 M KCl .

ب) 1.65 لتر من محلول $HClO_4$ 1.4 M .

جـ) 0.025 لتر من محلول CH_3COOH 0.1 M .

ج: أ)0.025 mole ب) 2.31 mole جـ) 2.5×10^{-3} mole

10– ما حجم (بالسنتيمترات المكعبة) محلول من NaOH تركيزه 0.1 M اللازم للتفاعل مع 10^{-3} M 5.0 مول من H_2SO_4 ليعطي Na_2SO_4 ؟ .

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

ج: =100سم^3

11- ما عدد السنتيمترات المكعبة من محلول HNO_3 تركيزه 1.250 M التي تحتوي على حمض نيتريك كاف لإذابة عملة نحاسية كتلتها 3.22 gm وفقاً للتفاعل الآتي :

$$3\ Cu\ +\ 8\ HNO_3\ \longrightarrow\ 3\ Cu(NO_3)_2\ +\ 2\ NO\ +\ 4\ H_2O$$

ج: = 108.2 سم^3 .

12- الزئبق مادة سامة جداً تعطل فاعلية جزيئات الأنزيم التي تفرز التفاعلات الكيميائية الحيوية . أخذت عينة من لحم سمك التونا وزنها (25 gm) من شحنة ضخمة لتحليلها لإيجاد الزئبق فوجد أنها تحتوي على $2.1\ 10^{-5}$ مول من الزئبق ومن الناحية القانونية لايمكن بيع مواد غذائية تحتوي على أكثر من 0.50 PPM (أي نصف جزء بالمليون) . بين بالحساب ما إذا كان يجب مصادرة هذه الشحنة من التونا .

ج: 168.5 PPm > 0.5 PPm المسموح به ولذلك يجب مصادرة الشحنة .

13- محلول تركيزه 40% w/w وزناً من بروميد الصوديوم NaBr وكثافته (1.42gm/c.c) فإذا خفف 50سم^3 من هذا المحلول إلى حجم نهائي قدره 350سم^3 . ماهي مولارية المحلول المخفف النهائي ؟

ج: مولارية المحلول المخفف (0.788M) .

14- سخنت عينة من صخر يحتوي على الحجر الجيري ($CaCO_3$) كتلتها 0.2جم وتحللت إلى أكسيد كالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون CO_2 وفقاً للمعادلة الأتية :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

أذيب أكسيد الكالسيوم الناتج في الماء مكوناً هيدروكسيد الكالسيوم حسب المعادلة التالية : $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

وبمعادلته بحمض الهيدروكلوريك احتاجت إلى حجم قدره 30.6سم^3 من الحمض تركيزه (0.1M) للتعادل الكامل .احسب النسبة المئوية لمادة $CaCO_3$ في العينة .

ج: 75.75% .

15- ما حجم حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 كثافته 1.84 جم/سم^3 وتركيزه 98%w/w وزناً الذي يجب تخفيفه لتحضير $400\ cm^3$ من محلول H_2SO_4 تركيزه 3.0 M ؟ .

ج: $66.67cm^3$

16- ما حجم الماء اللازم اضافته إلى $85\ cm^3$ من H_3PO_4 تركيزه 1.5 M لينتج محلولاً مخففاً من H_3PO_4 تركيزه 0.65 M ؟ .

ج: $111.15cm^3$

17- ما الحجم الذي يجب أن يخفف إليه $250\ cm^3$ من حمض الكبريتيك H_2SO_4 تركيزه 1.4M ليعطي محلولاً مخففاً $25\ cm^3$ منه تعادلت تماماً مع $15\ cm^3$ من محلول لهيدرواكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.75 M ؟ .

ج: 1.556 لتر أو 1556 سم^3 .

18- محلول يحتوي على 273.8 جم من $MgSO_4$ في اللتر وتركيزه 22%w/w وزناً .احسب مولارية وكثافة المحلول .

ج : المولارية = 2.275M الكثافة = 1.2446 جم/سم^3

19- إذا تفاعلت كربونات النحاس ($CuCO_3$) مع حمض البيركلوريك ($HClO_4$) ونتج بيركلورت النحاس $Cu(ClO_4)_2$ وثاني أكسيد الكربون والماء وفقاً للمعادلة الأتية :

$$CuCO_3 + HClO_4 \longrightarrow Cu(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

أ) أوزن معادلة التفاعل .

ب) احسب حجم حمض البيركلوريك ($HClO_4$) بالسم^3 ،واللتر تركيزه 1.35 مولاري اللازم لتحضير 5.25جم من $Cu(ClO_4)_2$.

ج: أ) وزن المعادلة 2 مول $HClO_4$ ب) V = 29.6 سم^3

الباب التاسع

الغازات

GASES

- الحالة الغازية :

هي إحدى حالات المادة الثلاث (صلبة – سائلة – غازية) ، ويتكون الغاز من جسيمات صغيرة جداً ندعوها جزيئات حقيقية (Real molecules) وقد تكون وحيدة الذرة (مثل : Ne , Ar , Kr , Xe) أو ثنائية الذرة (N_2 , O_2) أو متعددة الذرات (CH_4 , NH_3 , CO_2) وهي تتحرك بحركة عشوائية ، وعندما تكون المسافات الفاصلة بينها كبيرة جداً وأكبر بكثير من قطرها نقول إنه لاتوجد فيما بينها قوى تأثير متبادلة (تجاذب أو تدافع) وإن حجمها صغير جداً بحيث يمكن إهماله بالنسبة لحجم الوعاء ندعو مثل هذا الغاز بالغاز المثالي وتنطبق عليه قوانين الغازات المثالية (بويل – شارل – جي لوساك) . ينحرف الغاز عن الحالة المثالية كلما زاد ضغطه أو انخفضت درجة حرارته ويدعى في هذه الحالة بالغاز الحقيقي (Real gas) . القوانين التي سنذكرها تخص حالة الغاز المثالي فقط .

وكما ذكرنا تتميز الغازات ببساطة تركيبها وسلاسة سلوكها وخلوها من التعقيد وتتكون جميع الغازات من دقائق صغيرة جداً تتحرك حركة لا نظامية (Random Motion) سريعة في جميع الاتجاهات لتملأ الفراغ الذي توضع به لأنها قليلة التجاذب فيما بينها (Weak Attraction Forces) ، وأثناء حركة هذه الجزيئات فإنها تصطدم ببعضها (collide) ، وكذلك بجدران الإناء الحاوي لها وتحدث على هذه الجدران ضغطاً (Pressure) هو أهم ما يميز الغازات . وعند هذه المرحلة نود أن يدرك الطالب طريقة ملء الغاز للفراغ الذي يوضع به وهي بسيطة جداً . تصور أنك أمسكت بقبضة يدك حفنة من كرات التنس المطاطة التامة المرونة وألقيتها بقوة على أرض هذه الحجرة مرة واحدة ماذا يحدث ؟ سوف ترتد

هذه الكرات بنفس القوة وتتجه إحداها إلى أعلى ثم إلى أسفل والأخرى إلى اليمين ثم إلى اليسار والثالثة إلى الحائط الأمامي وترتد إلى الخلفي وهكذا بعد لحظة وجيزة نجد أن جميع الكرات في حركة دائبة دائمة وأن الكرات كلها تملأ المكان بأكمله ، ولن يستطيع أي فرد أن يقف في أي ركن من أرجاء هذه الحجرة إلا وأن يصاب بإحدى هذه الكرات . وهذه الكرات التي تمثل في هذه الحالة جزيئات الغاز يمكنها أن تملأ هذه الغرفة الصغيرة أو تملأ مدرجا من مدرجات الدراسة الكبيرة أو تملأ صندوقا صغيرا ملئا كاملا لأنها تتحرك حركة لا نظامية في جميع الاتجاهات . وسنعرف الكثير عن سلوك الغازات عند الكلام على نظرية الحركة للغازات ، ولكن قبل الدخول في أية تفاصيل يجب إلقاء الضوء على ضغط الغاز وعلى الضغط الجوي تقديره وطرق قياسه .

الضغط الجوي (Atmospheric Pressure)

يعرف الضغط عادة بأنه القوة على وحدة المساحات ، ولذا يكون من الطبيعي أن تكون وحدات الضغط هي : $\left(\frac{N}{m^2}\right)$ نيوتن/م^2 حسب النظام العالمي (SI system) أو $\left(\frac{dyne}{cm^2}\right)$ داين/سم^2 حسب نظام سم . جم . ثانية$^{-2}$ (c.g.s system). ويعرف النيوتن بأنه القوة التي إذا أثرت على كتلة قدرها 1 كيلوجرام تحركه بعجلة قدرها الوحدة ، أي 1 متر . ثانية$^{-2}$ ولذا تكون وحدات النيوتن هي الكيلوجرام . متر . ثانية$^{-2}$. أما الداين فيعرف بأنه القوة التي إذا أثرت على كتلة قدرها 1 جم من المادة فإنها تحركه بعجلة قدرها الوحدة يعني 1 سم . ثانية$^{-2}$. إذن وحدة الداين هي :جم . سم . ثانية$^{-2}$. ومن ذلك تتضح العلاقة 1 نيوتن 10^5 داين وتسمى وحدة الضغط حسب النظام العالمي أي $\frac{N}{m^2}$ باسم الباسكال (Pa) تخليدا لاسم العالم الفرنسي بليز باسكال الذي أجرى العديد من الدراسات على الضغط الجوي . ويعرف الضغط الجوي أو الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere) بأنه ذلك الضغط الذي يحدثه عمود من الزئبق طوله 76cm (أي 760 mm) عند درجة الصفر المئوي وعند نقطة على سطح الأرض حيث عجلة الجاذبية الأرضية = الوحدة أي 980.665 سم . ثانية$^{-2}$ أو 9.81 م .

ثانية$^{-2}$. ويرمز لوحدة الضغط بالمليمتر زئبق بالرمز (torr) اختصاراً لاسم العالم الإيطالي تور شيللي أي أن : $1atm = 760\ mm = 760\ torr$.

والتعبير عن الضغط الجوي بطول عمود من الزئبق قدره 76 cm مثلاً لا يدل على المفهوم الحقيقي للضغط والذي هو وحدة القوة على وحدة المساحات . أو لتحويل قيمة الضغط الجوي من وحدة الطول إلى وحدة القوة / المساحة نتبع نظام انتشار الوحدات وذلك بضرب البسط والمقام في نفس الكمية ونأخذ كثافة الزئبق عند درجة الصفر المئوي بأنها = $13.6\ gm/cm^3$ ، وعجلة الجاذبية الأرضية = $981cm/s^2$ حسب نظام c.g.s كالأتي :

$$1atm = (76cm)\left(\frac{cm^2}{cm^2}\right)\left(\frac{13.6\ gm}{cm^3}\right)\left(\frac{981\ cm}{S^2}\right)$$

$$= 76\times13.6\times981\ \frac{gm.cm.S^{-2}}{cm^2} = 1.01325\times10^6\ \ \frac{dyne}{cm^2}$$

وإذا اتبعنا نظام SI للوحدات نعبر عن الطول بالمتر وعن الكثافة بالكيلوجرام/متر^3 وعن عجلة الجاذبية الأرضية بالمتر ثانية$^{-2}$ فنحصل على :

$$1atm = (0.76m)\left(\frac{m^2}{m^2}\right)\left(\frac{13.6\times10^3\ kg}{m^3}\right)\left(\frac{9.81\ m}{S^2}\right)$$

$$= 0.76\times13.6\times9.81\times10^3\ \ \frac{kg\ .\ m\ .\ s^{-2}}{m^2}$$

$$= 1.01325\times10^5\ \ \frac{N}{m^2}$$

$$= 1.01325\times10^5\ \ Pa \qquad \left(1Pa = \frac{N}{m^2}\right)$$

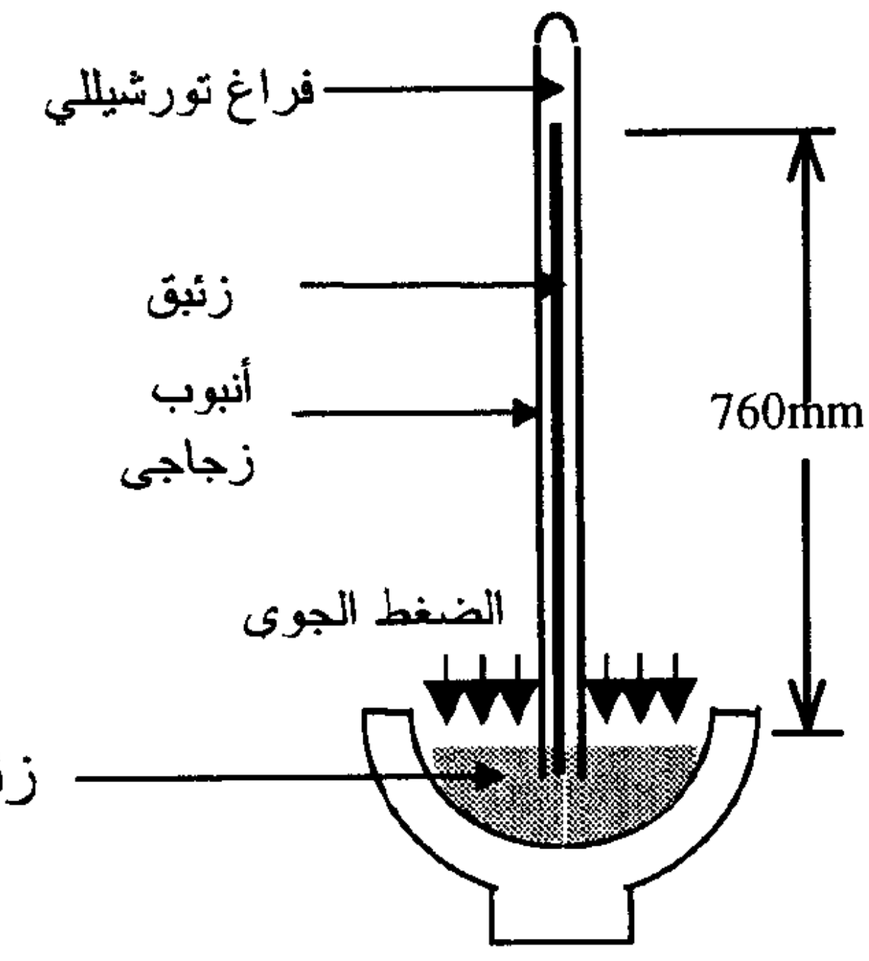
$$= 101.325\ \ KPa$$

ولقد وجد أيضاً أن قيمة الضغط الجوي القياسي تساوي 14.7 رطل على البوصة المربعة ($1\ atm = 14.7\ psi$) وهي وحدة شائعة الاستخدام في التعبيرات الهندسية ويمكن حسابها على النحو التالي :

$$1atm = 76cm.\ Hg = 76cm \times \frac{1\,inch}{2.54cm} = 29.92\ inch \times d_{Hg}$$

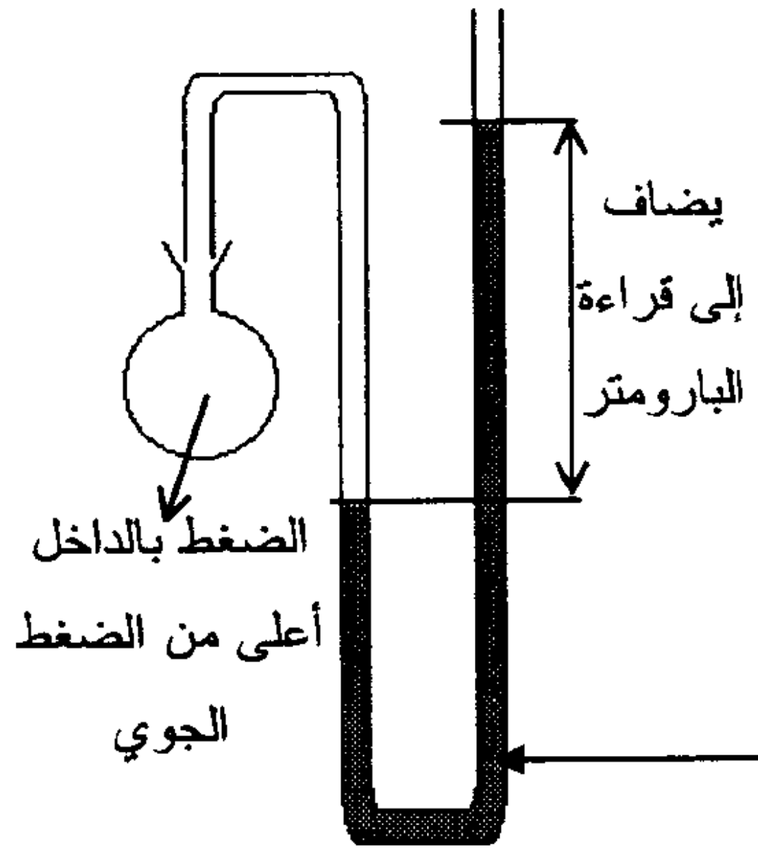
$$= 29.92inch \times \frac{0.49\ Lb}{inch^3} = 14.7Lb/inch^2(psi)$$

ويقاس الضغط الجوي في المعامل عادة باســـتخدام البـــارومتر (Barometer) شكل (1a –9) وهو عبارة عن أنبوبة طولها أكثر قليلاً من 76سم تمـــلأ بـــالزئبق وتقلب بعناية فوق كأس به زئبق فيصعد الزئبق في الأنبوبة إلى الارتفاع المعـــادل للضغط الجوي الخارجي ويتغير هذا الارتفاع تبعاً لقيمة الضغط الجوي ولا يبقـــى فوق سطح الزئبق في طرف الأنبوبة المغلق إلا فراغ يعرف باسم فراغ تورشـــيللي ويتغير الضغط الجوي تبعاً لظروف الطقس وارتفاع المكان أو انخفاضه عن ســطح البحر . أما فروقـــات الضغـــط البســـيطة فـــهي تقـــاس باســـتخدام المـــانومتر (Manometer) والمانومتر عبارة عن أنبوبة زجاجية على شكل حـــرفU انظـــر الشكل (1b –9) وله طرفان طرف مفتوح للجو والطرف الآخر متصـــل بالإنـــاء المراد معرفة اختلاف الضغط فيه عن الضغط الجوي . وبعد القـــراءة يطـــرح أو يضاف فرق الضغط المسجل (الفرق في مستوى الزئبق في طرفي المانومتر) مـــن ارتفاع الزئبق في البارومتر فيحصل على الضغط الحقيقي في الإناء .



مقياس تورشيللي الزئبقي

شكل (1a–9) البارومتر



المانو متر لقياس فر ق الضغط

شكل (1b –9)المانومتر

و المانومتر جهاز غير سهل النقل من مكان إلى مكان وأيضاً فهو مناسب فقط لقراءة الفروقات الصغيرة في الضغط أما الفروقات الكبيرة في الضغط فتقرأ باستخدام أجهزة تجارية استحدثت لهذا الغرض تعرف باسم مقياس الضغط (Pressure gauge) كما في حالة قياس فرق الضغط داخل إطار السيارة عن الضغط الجوي . ويجب التنبيه أن مقياس الضغط لا يقيس الضغط داخل إطار السيارة مباشرة ولكنه يقيس فرق ضغط الإطار عن الضغط الجوي . وإذا أريد معرفة الضغط الحقيقي داخل الإطار فلابد من إضافة قراءة الضغط الجوي كما يسجلها البارومتر إلى قراءة مقياس الضغط نلفت النظر إلى هذه النقطة حتى لا يقع الطالب في خطأ أثناء حل المسائل . فإذا كانت قراءة المقياس للضغط داخل إناء هي : 28.3 psi فيكون الضغط الحقيقي داخل الإناء هو

$$28.3 + 14.7 = 43.0 \text{ psi}$$

قوانين الغازات The Gas Laws

تسلك جميع الغازات سلوكاً متشابهاً فيما يتعلق بتأثير العوامل المختلفة مثل الضغط ودرجة الحرارة والحجم عليها ويعرف مثل هذا التأثير بقوانين الغازات . والعوامل التي تؤثر في سلوك الغازات هي عادة أربعة : الضغط ودرجة الحرارة والحجم وكتلة الغاز أو عدد جزيئاته . وفي الواقع نجد أنه من الصعب دراسة تأثير هذه المتغيرات في آن واحد ، وإلا احتاج الأمر إلى الأشكال البيانية الفراغية (المجسمة) . ولتسهيل هذه الدراسة لابد وأن نثبت بعض هذه المتغيرات (اثنان مثالا) وندرس العلاقة بين المتغرين الآخرين لأننا في جميع الحالات مرتبطون بإحداثيين كارتيزيين فقط على الورق أو على السبورة هما الإحداثي السيني (الأفقي) والإحداثي الصادي (الرأسي) .

1- قانون بويل Boyle's Law (1662

وفي هذه الحالة تثبت درجة الحرارة وكمية الغاز ويكون المتغيران همـــا الحجم والضغط ، وينص القانون على ما يلي :

" عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مـــع الضغط الواقع عليه "

ويمكن أن يعبر عن هذا القانون رياضياً على الوجه الآتـــي ، بفـرض أن (V) هي حجم الغاز ، (P) ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة

$$V \propto \frac{1}{P} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

أو

$$V = \frac{K_T}{P}$$

حيث (K) مقدار ثابت ، تعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة وعلـــى درجـــة الحرارة التي تجرى عندها التجربة :

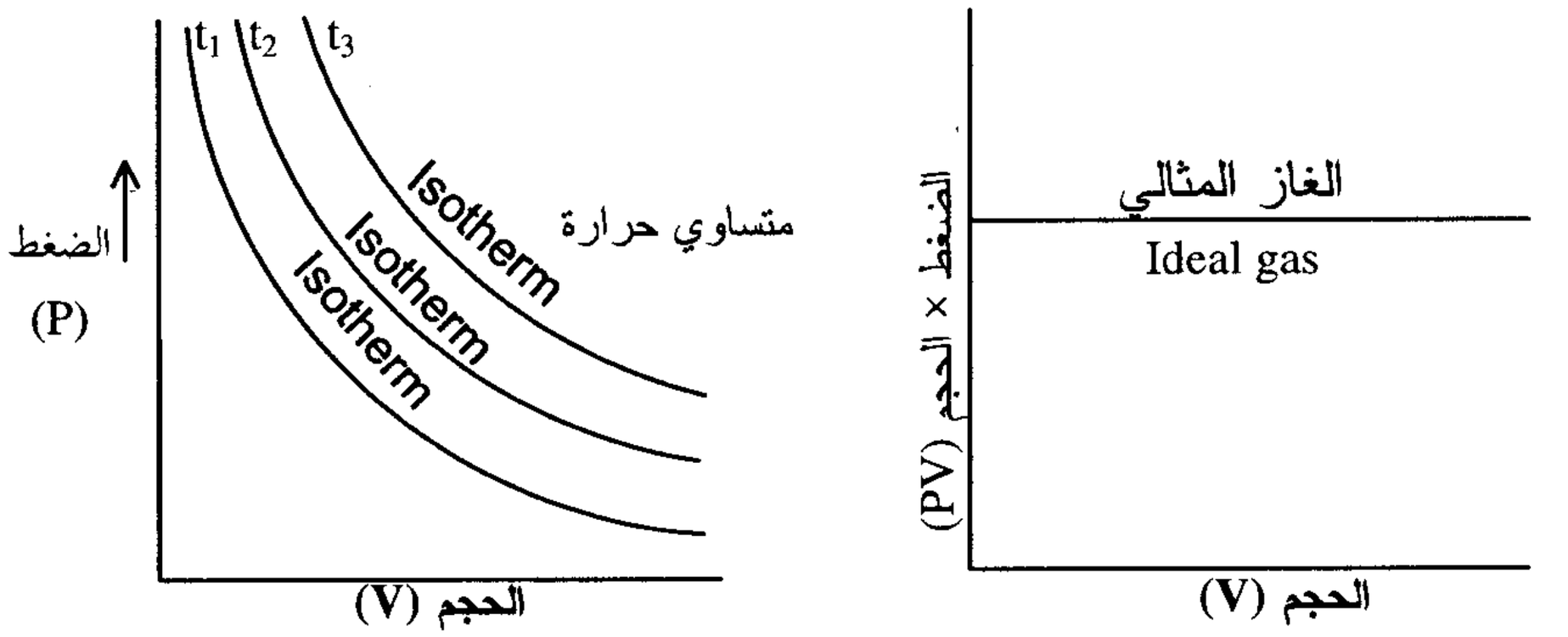
$$PV = K_T$$ مقدار ثابت (عند ثبات درجة الحرارة)

أو لنفس الكمية من الغاز عند حجمين وضغطين مختلفين وثبوت درجـــة الحـــرارة يكون

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}}$$

ويمكن التعبير عن قانون بويل بيانياً فنحصل على الشكل (رقم 2–9 أ،ب) .



(أ)

متساويات الحرارة لبويل عند ثلاث درجات حرارة مختلفة

(ب)

حاصل الضرب (PV) – الحجم(V)

شكل(2–9)

ويعرف المنحنى الذي يمثل تغير حجم الغاز مع ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة باسم "متساوي الحرارة" لبويل (Isotherm) ومن الواضح أننا نحصل للغاز الواحد على عدة متساويات للحرارة حسب الدرجة التي تجرى عندها التجربة وحسب كمية الغاز المستخدمة ويعرف مثل هذا المنحنى رياضياً باسم منحنى القطع الزائد المستطيل الشكل Rectangular hyperbola ونظراً لأن حاصل ضرب (PV) للغاز = مقدار ثابت ، فإنه برسم حاصل الضرب هذا مع الحجم أو الضغط فإننا نحصل على خط مستقيم موازٍ لمحور السينات (الشكل2–9 ب) ويكون هذا هو سلوك الغاز المثالي (Ideal Gas) .

2- قانون شارل Charle's Law

وهنا يثبت الضغط وكمية الغاز ويكون المتغيران هما الحجـــم ودرجـــة الحـــرارة وينص القانون على ما يلي " **عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غـــاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (Absolute temperature)**" .

وإذا رمزنا للحجم كالمعتاد بالرمز (V) وإلى درجة الحرارة المطلقة بـــالرمز (T) نجد أن :عند ثبوت الضغط

$$V \propto T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$\therefore \quad V = k_p T$$

أو

$$\frac{V}{T} = k_p$$

حيث k مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الضغط الثابت .

إذا تغيرت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 فإن الحجم سيتغير من V_1 إلى V_2 وعند ثبوت الضغط ستصبح المعادلة

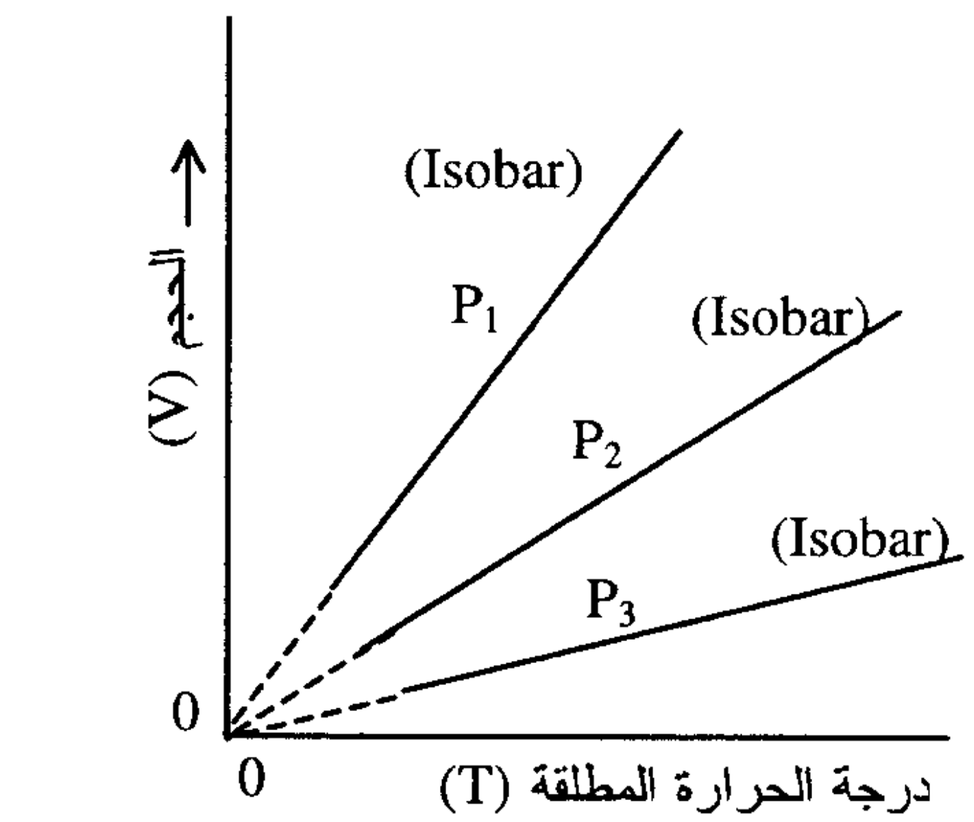
$$\therefore \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

والعلاقة بين درجة الحرارة المطلقة (T) على مقيـــــاس كلفـــن (K) (Kelvin) ودرجة الحرارة (t) بالمئوي (ºC) على مقياس سلسيس (Celsius) هي كما عرفنـــا سابقاً كالآتي :

$$T\ (K) = t\ (ºC) + 273.15$$

وتشير درجة الحرارة –273.15 ْ مئوية إلى الصفر المطلق (Absolute Zero) ويجب أن نتذكر أن التغير في مقياس سالسيس لدرجة مئوية واحدة يعـــادل تمامـــاً التغير في مقياس كلفن لدرجة مطلقة واحدة ويتبع ذلك أن درجة التجمد للماء مثـــلاً والتي هي أعلى بمقداره 273.15 درجة فوق الصفر المطلق تكون قيمتـــــها فعـــلاً 273.15 مطلقة على مقياس كلفن .

وبرسم العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة حرارته المطلقة (T) نحصل على خـــط مستقيم يمر بنقطة الأصل كما هو موضح بالشكل رقم (3–9)



شكل (3–9) متساويات الضغط لشارل

ونظراً لأن جميع النقاط المرسومة على هذا الخط قد حصل عليها عند ضغـــط ثابت فإنه يطلق على مثل هذا الخط "متساوي الضغط" لشارل (Isobar) وفي الواقع يمكننا الحصول على عدة متساويات للضغط للغـــاز الواحـــد تبعـــاً لكميـــة الغـــاز المستخدمة ولقيمة الضغط الثابت في التجربة . ونلاحظ أن جميع الخطوط تكـــون منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة بالقرب من الصفر المطلق وتتقابل كلها عنـد نقطة الأصل أي عند (V) يساوي صفراً حينما تكون قيمـــة (T) تســـاوي صفـــراً والسبب في تنقيط الخط المستقيم عند درجات الحـــرارة المنخفضـــة هـــو أن كـــل الغازات تتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة بالقرب من الصفر المطلـــق وحينئـــذ يصعب الحصول على أية نتائج معملية في هذا المدى المنخفض لدرجة الحـــرارة . وإذن فإن الخط المنقط سوف يمثل سلوك الغاز لو استمر على هيئة غاز ولـــو لـــم يتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة – وحيث إن جميع الخطوط تتقابل فـــي نقطـــة الأصل أي عند ($T = 0$) أو الصفر المطلق فإنه يمكن تعريف الصفر المطلق بأنـــه

تلك الدرجة التي ينعدم عندها حجم الغاز أي يساوي صفراً لو برد الغاز تدريجياً عند ضغط ثابت . وقد يكون هذا الاستنتاج غير مستساغ من الناحية العملية إذ كيف يختفي حجم الغاز نهائياً وأين تذهب كتلته ، إلا أن نقطة الأصل على الرسم تمثل درجة الحرارة المصاحبة لحجمه وقدره صفر وهي المعروفة بالصفر المطلق (Absolute Zero)

3- قانون جاي لوساك Gay Lussac's Law

قانون الضغط Law of Pressure

وفي هذا القانون نثبت كمية الغاز ويثبت الحجم ويكون المتغيران هما الضغط ودرجة الحرارة ، ولقد وجد أنه " **عند حجم ثابت فإن ضغط كمية معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة** " وإذا رمزنا للضغط بالرمز (P) ودرجة الحرارة المطلقة بالرمز (T) نجد أن

عند ثبوت الحجم $P \alpha T$

" " " (3) ... $P = k_v T$

حيث k_v مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الحجم المثبت كما عرفنا . أو

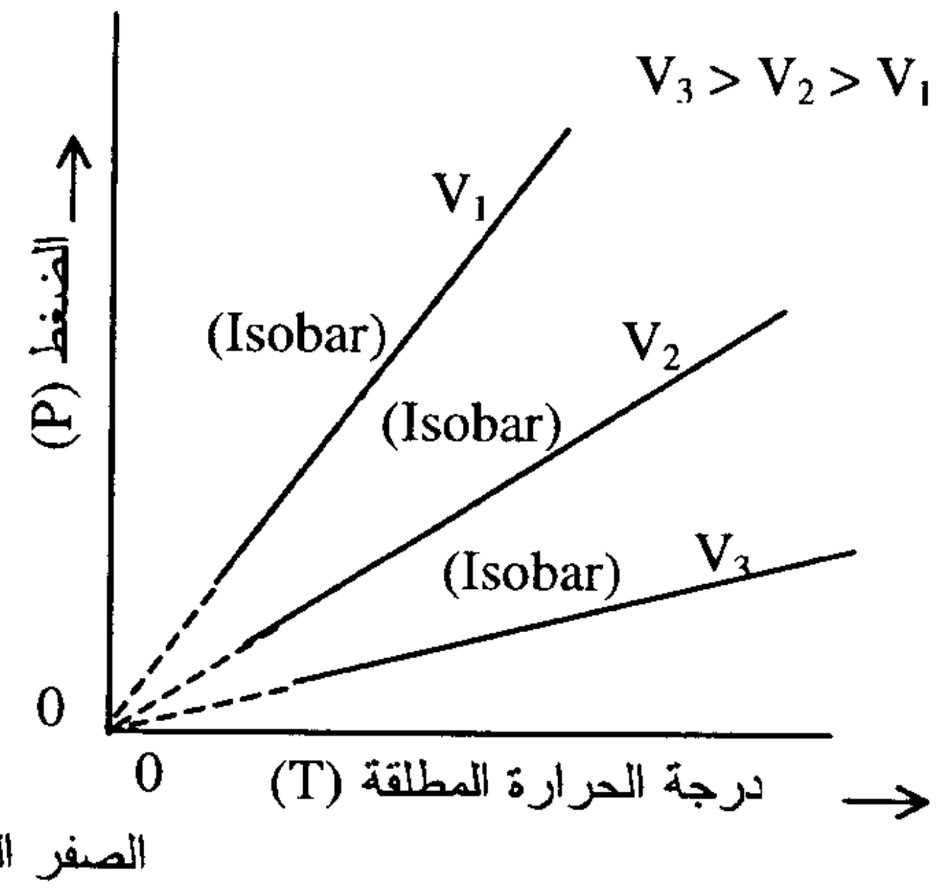
$$\boxed{\frac{P}{T} = k_v}$$

إذا تغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 والضغط من P_1 إلى P_2 عند ثبوت الحجم فإن المعادلة تصبح

$$\boxed{\therefore \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$

وبرسم العلاقة بين ضغط الغاز (P) ودرجة حرارته المطلقة (T) فإننا نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل كما هو موضح بالشكل رقم (4-9) ويطلق على مثل هذا الخط "متساوي الحجم " لجاي لوساك (Iso Chore) نظراً لأن جميع النقاط التي تقع عليه تمثل حجماً ثابتاً . وفي الواقع يمكن الحصول على عدة

متساويات للحجم لجاي لوساك حسب كمية الغاز وقيمة الحجم الثابت الـــذي نعمـــل عنده وتكون جميع الخطوط المستقيمة منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة مثـــل ما حدث في شكل رقم (4-9) وتمر جميعها بنقطة الأصل . ويدل الخط المنقط على ســـلوك الغاز المتوقع لو أنه استمر على هيئة غاز ولو لم يتحول إلى الحالة السائلة



شكل (4–9) متساويات الحجم لجاي لوساك

أو الصلبة عند درجات الحرارة المنخفضة والتي يصعب الحصول عنـــدها عـــلى نقـــاط معملية . ويمكن تعريف الصفر المطلق (Absolute Zero) بنفس الطريقـــة السابقة أي أنه يمثل درجة الحرارة التي عندها يصبح ضغط الغاز = صفراً حينمـــا يبرد تدريجياً عند حجم ثابت ، وهو استنتاج غير مستساغ أيضاً من الناحية العلميـــة إذ أن الغاز مادة لها كتلة معينة ولابد وأن يكون لـــها ضغـــط معينـــاً تحـــت كـــل الظروف.

4- قانون أفوجادرو Avogadro's Law

وفي هذا القانون سوف نثبت درجة الحـــرارة والضغــط ويكــون المتغــيران الوحيدان هما الحجم وعدد الجزيئات ولقد وجد أفوجادرو أنه عنــد ثبــوت درجــة الحرارة والضغط فإن أي إناء له حجم معين يحتوي دائماً على نفــس العــدد مــن جزيئات الغاز بصرف النظر عن نوع الغاز وعبر عن هذه الحقيقة كالآتي :

" الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفـــس الضغــط ونفــس درجــة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات " .

وإذا رمزنا لحجم الغاز كالمعتاد بالرمز (V) وإلى عدد مولاته (n° of moles) بالرمز (n) فيكون عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة

$$V \propto n \qquad \text{أو}$$

$$\boxed{\frac{V}{n} = \text{مقدار ثابت}}$$

وإذا اعتبــرنا الظــروف القياسية المعروفة باسم معدل الضغط ودرجة الحرارة م . ض . د (S.T.P) أو (N.T.P) ، ونقصد بهذه الظروف القياســية (standard Temperature & Pressure)درجة الصفر المئوي وضغط جوي قدره 1.0 جــو ، فإن قيمة الثابت في المعادلة السابقة $\left(\frac{V}{n}\right)$ تساوي 22.414 لتر/مول =0.022414 م^3/مول على نظام SI ويعرف حجم 1مول من أي غاز تحت الظــروف القياســية بإســم "الحجــم الجزيئــي للغــاز" (molar volume) أو حجــم أفوجــادرو (Avogadro's volume) ومن السهل الحصول على الحجم الجزيئي للغاز تحــت أية ظروف وذلك بقسمة حجمه باللتر على عدد المولات الموجودة منه فــي هــذا الحجم .

ولقد وجد أفوجادرو أن الحجم الجزيئي لأي غاز أو بخار يحتوي علـــى عـــدد ثابت من الجزئيات وهو 6.02×10^{23} جزئي لكل مول ويعرف هذا العـــدد باسـم عدد أفوجادرو (Avogadro's Number) ويساوي أيضاً عدد الذرات لكل 1.0جـــم ذرة للعنصر . إذن فـــالوزن الجزيئـــي لغـــاز الأكســـجين(32جـــرام) هـــو وزن 6.02×10^{23} جزيئاً مـــن جزئيـــات الأكسجين ، والـــوزن الـــذري له(16جرامـــاً) تمثل وزن 6.02×10^{23} ذرة من ذرات هذا الغاز .

وتبعاً لقانون أفوجادرو ، إذا كان لدينا إناءان (أ) ، (ب) يحتويان على غـــازين مختلفين عند نفس الحجم ونفس درجة الحرارة ، وكان الضغط فـــي الإنـــاء الأول أكبر من ضغط الغاز في الإناء الثاني فهذا يعني أن عدد جزئيات الغاز الموجـــودة في الإناء الأول لابد وأن تكون أكثر من عدد الجزئيات الموجودة في الإناء الثـــاني لأن الضغط يتناسب طردياً مع عدد جزئيات الغاز . وكلما زاد عدد الجزئيـــات زاد الضغط وبالمثل إذا اعتبرنا إناءين آخرين (س)،(ص) حجم كل منها (V) يســـاوي الآخر ويحتويان على غازين مختلفين عند نفس الضغط (P) وكانت درجة حـــرارة إحداهما أعلى من الآخر فماذا يعني ذلك ؟ إنه يعني أن عدد الجزئيات في الإنـــاءين غير متساو ولابد وأن يحتوي الإناء الساخن على أقل من الجزئيـــات عـــن الإنـــاء البارد ، ومن ثم يكون وزن الغاز في الإناء الساخن أقل من وزن الغاز في الإنـــاء البارد . وتعتمد قوة الدفع (أو قوة الدفع إلى أعلى) للبالونات التـــي تعمـــل بالغـــاز الساخن عند حجم ثابت وضغط ثابت على فكرة الاختلاف بيـــن وزنـــي حجميـــن متساوين من الغاز مقاسان عند نفس الضغط ، عند درجتين مختلفتين من الحرارة ، وتكون :

قوة الدفع =الفرق بين وزني الهواء الساخن الأقل كثافة الذي يملأ به البـــالون ووزن حجم مماثل من الهواء البارد الأكثر كثافة والمزاغ بواسطة هذا البالون .

5- المعادلة العامة للغازات - القانون العام للغازات

The Ideal Gas Equation – The General Gas Law

من قانون بويل عرفنا أن عند ثبوت درجة الحرارة

$$V \alpha \frac{1}{P} \quad \text{..... ....} \quad (1)$$

ومن قانون شارل عرفنا أن عند ثبوت الضغط

$$V \alpha T \quad \text{..... ....} \quad (2)$$

وبجمع المعادلتين (1) ، (2) في معادلة واحدة نحصل على

$$V \propto \frac{T}{P}$$

أو

$$PV \propto T$$

$$PV = k\,T$$

$$\frac{PV}{T} = k \quad \text{..... ....} \quad (3)$$

حيث (k) مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة أو على عدد مولاته (n) وعلى طبيعة الغاز كما ذكرنا سابقاً . وحيث إن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الضغط وعند نفس درجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (قانون أفوجادرو) وباعتبار أن كمية الغاز المستخدمة هي دائماً 1.0 مول فإنه يتضح أن قيمة الثابت(k) سوف لا تعتمد على طبيعة أو كمية الغاز وتصبح ثابتاً عاماً (universal constant) تعرف باسم (R) وهو الثابت العام للغازات (molar gas constant or universal gas constant) وتصبح المعادلة (3) على الوجه الآتي :

$$\frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT \quad \text{..... .....} \quad (4)$$

حيث (V) هي الحجم الذي يشغله 1.0 مول من الغاز أو الحجم الجزيئي molar volume عند ضغط قدره (P) ودرجة حرارة مطلقة قدرها (T) . وعند نفس الضغط ودرجة الحرارة يكون حجم عدد (n) من مولات الغاز (υ) مساوياً (n) مرة قدر الحجم الجزيئي أي أن $\upsilon = nV$

وبذا تكتب المعادلة السابقة على الوجه الآتي :

لعدد (n) مول من الغاز (5)..... .... $P\upsilon = nRT$

وتعرف أي من المعادلتين (4) و (5) بالمعادلة العامة للغازات أو القانون العام للغازات – ويتضح من هذه المعادلة أنها تتعامل مع أربعة متغيرات في آن واحد وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات . والغازات التي تتبع هذه المعادلة تعرف باسم الغازات المثالية (Ideal or Perfect Gases) أما الغازات التي لا تتبع هذه المعادلة أو تنحرف عنها فتعرف باسم الغازات الحقيقية أو غير المثالية (Real or Non-Ideal Gases) وسنتكلم باختصار عن هذه الغازات الأخيرة بعد الانتهاء من دراسة سلوك الغازات المثالية .

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات على نفس العينة من الغاز (نفس كمية الغاز أو نفس عدد مولاته N) تحت ظرفين مختلفين من الضغط والحجم ودرجة الحرارة فإنه يمكن كتابتها في الصورة الآتية :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

بحيث إذا عرفنا خمسة من هذه المتغيرات فإنه يمكن بسهولة حساب المتغير السادس والأخير .

قيمة الثابت العام للغازات Values of Gas Constant (R)

لاستخدام المعادلة العامة للغازات (5) في حل مسائل الغازات المثالية لابد من معرفة قيمة الثابت العام (R) .وقبل الدخول في التفاصيل نحب أن نؤكد أن (R) لابد وأن يكون لها وحدات الطاقة (Energy) لكل درجة مول ويتضح ذلك مما يلي: من المعادلة (5) نجد أن

$$R = \frac{PV}{nT}$$

أي أن (R) لابد وأن تأخذ وحداتها من الوحدات التي نعبر بها عن الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة المطلقة (T) وعدد المولات (n) .

$$\therefore \text{وحدات}(R) = \frac{\text{وحدات الضغط} \times \text{الحجم}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

وحيث أن وحدات الضغط هي $\frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \frac{\text{القوة}}{(\text{طول})^2}$

ووحدات الحجم هي $(\text{طول})^3$

$$\therefore \text{وحدات } (R) = \frac{\text{القوة} \times (\text{طول})^3}{(\text{طول})^2 \times \text{مول} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$= \frac{\text{القوة} \times \text{الطول}}{\text{مول درجة}} = \frac{\text{الطاقة}}{\text{مول درجة}}$$

أي $\text{Energy} \cdot \text{degree}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

ويجب أن يعرف الطالب من الآن أنه في جميع استخدامات الكيمياء الفيزيائية يكون لحاصل ضرب الضغط × الحجم (PV) دائما وحدات الطاقة وتكون درجة الحرارة المستخدمة في تعيين قيمة (R) هي طبعا الدرجة المطلقة ، أما وحدات الطاقة فيمكن أن تكون (1) اللتر-جو (2) الأرج (3) الجول (4) الكالوري وغيرها.

1- قيمة (R) باللتر جو Litre – atmosphere

بإعتبار حجم 1.0مول من غاز مثالي عند الظروف القياسية (م.ض.د) يكون الحجم =22.414 لتراً والضغط =1.0جو ودرجة الحرارة المطلقة =273.15 .

وحيث أن $$R = \frac{PV}{Tn}$$

$$= \frac{(22.414L)(1atm)}{(273.15K)(1mol)}$$

$$= 0.082057 \text{ Liter - atm} \,.\, K^{-1}.mol^{-1}$$

وباختصار هذا الرقم إلى رقمين معنويين فقط (2 Significant figures) سنكتفي بالتعويض عن قيمة (R) بالرقم $0.082 \text{ L .atm} \,.\, K^{-1} .mol^{-1}$.

2- قيمة (R) بالأرج Erg

في هذه الحالة يجب التعويض عن الضغط بوحدات سم . جم .ثانية (cgs) أي بالداين /سم^2 $\left(1\,\text{atm} = 1.0132\times10^6 \ \frac{\text{dyne}}{\text{Cm}^2}\right)$ ولقد سبق اشتقاق هذه القيمة عند الكلام على الضغط الجوي . ويعبر عن الحجم بالسم^3 بدلاً من اللتر ، وتكون (R)

$$R = \frac{(22414\,\text{Cm}^3)\,(1.0132\times10^6\,\text{dyne})}{(273.15K)\,(1mol)\,(\text{Cm}^2)}$$

$$= 8.314\times10^7\,(\text{dyne .Cm})\,.K^{-1}\,.\text{mol}^{-1}$$

$$= 8.314\times10^7\,\text{Erg}\,.K^{-1}\,.\text{mol}^{-1}$$

3- قيمة (R) بالجول Joule

حيث إن الجول = 10^7 أرج فيتضح أن $\text{Joule} = 10^7 \quad \text{Erg}$

$$R = 8.314 \text{ Joule} \,.\, K^{-1} .mol^{-1}$$

أو يمكن باتباع النظام العالمي للوحدات (SI System) الحصول على قيمة (R) بالجول على الوجه الآتي .

نعوض عن قيمة الضغط الجوي بالباسكال $(1\,\text{atm} = 1.01325\times10^5\,\text{Pa})$

وعن الحجم الجزيئي بالمتر المكعب $(V = 22.414\times10^{-3}\,m^3)$

وعن درجة الحرارة بالدرجة المطلقة $(T = 273.15\ K)$ كالمعتاد فنحصل على

$$R = \frac{(22.414\times10^{-3}\,m^3)\,(1.01325\times10^{5}\,Pa)}{(273.15K)\,(1\,mol)}$$

$$= 8.314(m^3 . Pa) . K^{-1} . mol^{-1}$$

وحيث إن : $Pa = \frac{N}{m^2}$ فإنه يتضح أن

$$m^3 . Pa = m^3 \times \frac{N}{m^2} = N.m = Joule$$

$$\therefore R = 8.314\ \ Joule\ K^{-1} . mol^{-1}$$

4- قيمة (R) بالكالوري Calorie

حيث إن $1\ Calorie = 4.184\ Joule$

$$\therefore R = \frac{8.314\ Joule\ .K^{-1} . mol^{-1}}{4.184\ \ Joule\ \ .Cal^{-1}} = 1.987\quad Cal . K^{-1} .mol^{-1}$$

$$\cong\ \ 2.00\quad Cal\ .K^{-1} . mol^{-1}$$

ويتضح أن (R) لها قيم متعددة حسب طبيعة الوحدات المستخدمة في التعبير عنها بما يلائم التطبيقات المختلفة . ففي مسائل تمدد الغازات حيث يعبر عن الضغط بالجو وعن الحجم باللتر يجب استخدام قيمة (R) بوحدات اللتر جو ، وفي عمليات حساب الشغل الميكانيكي أو الطاقة المبذولة نتيجة لتحرك مكبس إلى أعلى أو إلى أسفل تؤخذ قيمة (R) بالأرج مثلاً ، وفي عمليات حساب الطاقة في الخلايا الكهربائية حيث يعبر عن فرق الجهد بالفولت وعن كمية الكهرباء بالكولومب نأخذ قيمة (R) بالجول $(1\ Joule = Coulomb\ .\ Volt)$ وفي مسائل الكيمياء الحرارية والثرموديناميكا يعبر عن (R) بالكالوري وهكذا .

استخدام المعادلة العامة للغازات لتعيين كثافة الغازات وأوزانها الجزيئية

Gas Density & Molecular Weights Determination

من المعادلة العامة للغازات $PV = n\,R\,T$

ولتذكرة الطالب فإنه يمكن دائماً الحصول على عدد المولات (n) ، بقسم كتلة الغاز (m) بالجرامات على الوزن الجزيئي للغاز (M) جرام . مول$^{-1}$ ، أي أن

$$n = \frac{m(gm)}{M(gm.mol^{-1})}$$

$$= \frac{m}{M} mol$$

وبالتعويض في المعادلة العامة للغازات نحصل على المعادلة :

$$PV = m.\frac{RT}{M}$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة يمكننا الوصول إلى الصورة الآتية :

$$P = \left(\frac{m}{V}\right)\frac{RT}{M}$$

وهذه الكمية الموجودة بين قوسين وهي ناتج قسمة وزن الغاز على حجمه معروفة لدينا ، وهي كثافة الغاز (d) ، وتصبح المعادلة كالأتي :.

$$P = d.\frac{RT}{M}$$

أو

$$d = \frac{PM}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

ويتضح من هذه المعادلة الأخيرة أنه يمكن تعيين كثافة أي غاز من معرفة وزنه الجزيئي وضغطه ودرجة حرارته أو يمكن الحصول على الوزن الجزيئي للغاز من معرفة كثافته تحت ظروف معينة ، وبفرض أن الغاز يسلك سلوكا مثاليا أي يتبع المعادلة العامة للغازات .

6- قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

ويختص هذا القانون بمخاليط الغازات المثالية ، وينص علـــى : " **لخليـــط مـــن غازات عند درجة حرارة معينة يكون الضغط الكلي للخليـــط مســـاوياً لمجمـــوع الضغوط الجزئية للمكونات**" ، ويعرّف الضغط الجزئي للغاز بأنه ذلك الضغط الذي تعمله جزئيات الغاز فيما لو شغل الوعاء لوحده عند درجة الحرارة ذاتها " أي أنـــه إذا كان لدينا خليط من 3 غازات (1)، (2) ،(3) فإن :

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

وترمز P_{tot} إلى الضغط الكلي للخليط ، P_1 الضغط الجزئي للغاز رقـــم 1 ، P_2 الضغط الجزئي للغاز رقم 2 ، P_3 الضغط الجزئي للغاز 3 وهكذا .

ولفهم هذا القانون نفرض أن لدينا عدد n_1 مول من الغاز (1) ، عدد n_2 مـــول من الغاز (2) وعدد n_3 مول من الغاز رقم (3) ولدينا هذه الغرفة التي ندرس فيـــها حجمها V متراً مكعباً . ولنفرض أننا أفرغنا هذه الغرفة أولاً مـــن الـــهواء الـــذي بداخلها أي يصبح الضغط فيها صفراً . ثم سمحنا لعدد n_1 مول من جزئيات الغـــاز الأول فقط بالدخول – ماذا تكون النتيجة ؟ فإن هذه الجزئيات سوف تتحـــرك فـــي جميع الاتجاهات حركة لا نظامية كما نعرف إلى الأمام وإلى الخلف وإلى اليميـــن وإلى اليسار وإلى أعلى وإلى أسفل وسوف تصطدم بجدران هذه الغرفـــة وتحـــدث عليها ضغطاً قدره (P_1) يعرف باسم الضغط الجزئـــي للغـــاز (1) .والآن نفـــرغ الغرفة مرة ثانية ونسمح لعدد (n_2) من جزئيات الغاز (2) فقط بالدخول إلى الغرفـــة ، فإنه سوف تتحرك بنفس الطريقة السابقة وتحدث داخل الغرفة ضغطاً خاصاً بـــها قدره (P_2) يعرف باسم الضغط الجزئي للغاز رقم (2) ثم تفرغ الغرفة مـــرة ثالثـــة ونسمح لعدد (n_3) من جزئيات الغاز الثالث بالدخول ، فتحدث داخل الغرفة ضغطـــاً جزئيا خاصا بها قدره (P_3) . ثم نفرغ للمرة الأخيرة ونسمح لعدد (n_1) من الغـــاز (1) + عدد (n_2) من الغاز رقم (2) + عدد (n_3) من الغاز رقم (3) بالدخول إلـــى الغرفة مرة واحدة ماذا يحدث فإن مخلوط هذه الغازات الثلاثة سوف يحدث ضغطـــاً كلياً قدره (P) فنجد أن :

الضغط الكلي للخليط (P) = مجموع الضغوط الجزئية للمكونات

أي أن :

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3$$

وبذا يكون الضغط الجزئي للغاز (الأول مثلا) هو ذلك الضغط الذي تعمله جزئيات هذا الغاز لو أنها وجدت في حجم المخلوط على حده عند نفس درجة الحرارة ... هكذا .

ويمكن تحقيق العلاقة السابقة أو إثبات قانون دالتون للضغوط الجزئية بتطبيق المعادلة العامة للغازات على كل من الغازات الثلاثة على حده وكذلك على الخليط على الوجه التالي :

(1) لعدد (n_1) مول من الغاز (1)

$$P_1V = n_1RT \quad \therefore n_1 = \frac{P_1V}{RT}$$

(2) لعدد (n_2) مول من الغاز (2)

$$P_2V = n_2RT \quad \therefore n_2 = \frac{P_2V}{RT}$$

(3) لعدد (n_3) مول من الغاز (3)

$$P_3V = n_3RT \quad \therefore n_3 = \frac{P_3V}{RT}$$

(4) لعدد (n_{total}) من الخليط

$$P_{tot}V = n_{total}RT \quad \therefore n_{total} = \frac{P_{tot}V}{RT}$$

(5) وحيث أن $n_{total} = n_1 + n_2 + n_3$

∴ بالتعويض من (1) ، (2) ، (3) ، (4) في المعادلة (5) نحصل على :

$$\frac{P_{tot}V}{RT} = \frac{P_1V}{RT} + \frac{P_2V}{RT} + \frac{P_3V}{RT}$$

وبأخذ $\left(\frac{V}{RT}\right)$ كعامل مشترك

$$P_{tot}\frac{V}{RT} = (P_1 + P_2 + P_3)\frac{V}{RT}$$

وهذا هو قانون دالتون للضغوط الجزئية

$$\therefore\ P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3$$

والآن بعد أن فهمنا المقصود بالضغط الجزئي للغاز – نجيب على السؤال كم يكون اشتراك جزيئات الغاز الأول مثلا في الضغط الكلي للخليط ؟ أو ما هي علاقة الضغط الجزئي للغاز الأول (P_1) بالنسبة للضغط الكلي للخليط (P_{tot}) ؟ هل يشترك كل من الغازات الثلاثة بنسبة الثلث في الضغط الكلي ؟ والإجابة طبعا بالنفي لأن هذا لا يكون صحيحا إلا إذا تساوت عدد الجزيئات أي تكون $n_1 = n_2 = n_3$ ولكن نظرا لأن كلا منهما يختلف عن الآخر فسوف يكون اشتراك كل غاز في الضغط الكلي بنسبة عدد جزيئاته في الخليط وللوصول إلى العلاقة الكمية بين الضغط الجزئي لأي غاز والضغط الكلي نطبق المعادلات السابقة مرة ثانية :

من المعادلات (1) ، (2) ، (3)

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad ; \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad ; \quad P_3 = \frac{n_3 RT}{V}$$

من المعادلة (4)

$$P_{tot} = \frac{n_{total} RT}{V}$$

وبقسمة (P_1) مثلا على (P_{tot}) نحصل على

$$\frac{P_1}{P_{tot}} = \frac{\frac{n_1 RT}{V}}{\frac{n_{total} RT}{V}} = \frac{n_1}{n_{total}} = \chi_1$$

أي أن النسبة بين الضغط الجزئي للغاز الأول مثلا (P_1) والضغط الكلي (P_{tot}) = النسبة بين عدد جزيئات المركبة : عدد الجزيئات الكلية ويعرف هذا

الكسر باسم الكسر الجزيئي للغـــاز (1) (Mole fraction or Molar fraction) ويرمز له عادة بالرمز χ_1

$$\therefore \quad P_1 = P_{tot}\chi_1 \quad \text{.....(6)}$$

أي أنه يسهل حساب الضغط الجزئي للغاز من معرفة الضغط الكلـــي والكســـر الجزيئي للغاز في الخليط .

وبالمثل يمكن الوصول إلى علاقات مماثلة بالنسبة للغاز رقم (2) أو رقـــم (3) وتكون :

$$\therefore \quad P_2 = P_{tot}\chi_2 \quad \text{..... ....(7)}$$

حيث χ_2 = الكسر الجزيئي للغاز الثاني وتساوي $\dfrac{n_2}{n_1+n_2+n_3}$

$$\therefore \quad P_3 = P_{tot}\chi_3 \quad \text{.....(8)}$$

حيث χ_3 = الكسر الجزيئي للغاز الثاني وتساوي $\dfrac{n_3}{n_1+n_2+n_3}$

ومن الطريف معرفة أن مجموع الكسور الجزيئية في الخليـــط لابـــد وأن يســـاوي واحدا صحيحا أي أن

$$\boxed{\chi_1+\chi_2+\chi_3=1}$$

فإذا كان لدينا خليط من غازين وليكن الأكسجين والنتروجين في الـــــهواء الجـــوي وعرف أن نسبة الأكسجين إلى النيتروجين فيه 1 : 4 فمعنى ذلك

$$\chi_{O_2} = \frac{n_{o_2}}{n_{o_2} + n_{N2}} = \frac{1}{1+4} = \frac{1}{5}$$

$$\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{o_2} + n_{N_2}} = \frac{4}{1+4} = \frac{4}{5}$$

وواضح جداً أن $\chi_{O_2}+\chi_{N_2}=1$

طريقة الكسر الجزيئي هي إحدى تعبيرات التركيز الهامة في المحاليل الكيميائية .

فائدة أو استخدامات قانون دالتون للضغوط الجزئية

لقانون دالتون للضغوط الجزئية فوائد كثيرة في الكيمياء الفيزيائيـــة ومـــن أهمها استخدامه في تعيين حجوم وضغوط الغازات المجموعة فوق سطح الســـوائل مثل الماء . ولتقريب ذلك إلى الذهن يحضر غاز الأكســـجين أو النيـــتروجين فـــي المعمل ويجمع في مخابير فوق سطح الماء بالإزاحة السفلية له . وحينئـــذ يكـــون الغاز المجموع هو خليط من الأكسجين مثلاً وبخار الماء ويكـــون الضغـــط الـــذي يقاس عنده حجم الغاز هو الضغط الكلي للمخلوط وليس ضغط غاز الأكسجين فقـــط وللحصول على ضغط الأكسجين الجاف لابد وأن يطرح ضغط بخار الماء المشـــبع عند درجة حرارة التجربة ويوضح جدول رقم (1–9) الضغط البخاري للماء عنـــد درجات حرارة مختلفة :

جدول رقم (1–9)

الضغط البخاري للماء عند درجات حرارة مختلفة

Temperature (°C)	Vapor Pressure (torr)	Temperature (°C)	Vapor Pressure (torr)
0	4.6	28	28.3
5	6.5	29	30.0
10	9.2	30	31.8
15	12.8	35	42.2
16	13.6	40	55.3
17	14.5	45	71.9
18	15.5	50	92.5
19	16.5	60	149.4
20	17.5	70	233.7
21	18.6	80	355.1
22	19.8	90	525.8
23	21.1	100	760.0
24	22.4	110	1074.6
25	23.8	150	3570.5
26	25.2	200	11659.2
27	26.7	300	64432.8

مثال :

جمعت $200cm^3$ من غاز فوق سطح الماء عند درجة $25C^{\circ}$ فأصبح الغاز مشبعاً ببخار الماء وكان الضغط الكلي للخليط = 750مم زئبق . فإذا علم أن الضغط البخاري للماء عند $25C^{\circ}$ =24 مم زئبق احسب حجم الغاز الجاف عند ضغط قدره 760 مم زئبق وكذلك احسب عدد جزئيات الغاز ، بفرض أن الغاز وبخار الماء يسلكان سلوكاً مثالياً .

الحل :

يتضح أن لدينا خليطاً من الغاز + بخار الماء المشبع والضغط الكلي لهما =750مم

∴ حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية يكون

ضغط الغاز الجاف = الضغط الكلي – ضغط بخار الماء

= 750 – 24 = 726 مم زئبق

وهذا هو ضغط الغاز الجاف الذي يشغل حجماً قدره $200cm^3$.

ثم نطبق قانون بويل لمعرفة حجم الغاز الجاف عند ضغط 760مم زئبق

$$P_1\ V_1 = P_2\ V_2$$

حيث إن درجة الحرارة لم تتغير

$$200 \times 726 = V_2 \times 760$$

$$\therefore V_2 = \frac{200 \times 726}{760} = 191\,cm^3$$

لحساب عدد الجزئيات تطبق المعادلة العامة للغازات

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$\left(\frac{726}{760}.atm\right)\left(\frac{200}{1000}L\right) = n(0.082\ L\ .\ atm\ .k^{-1}.mol^{-1})\ (273.15 + 25k)$$

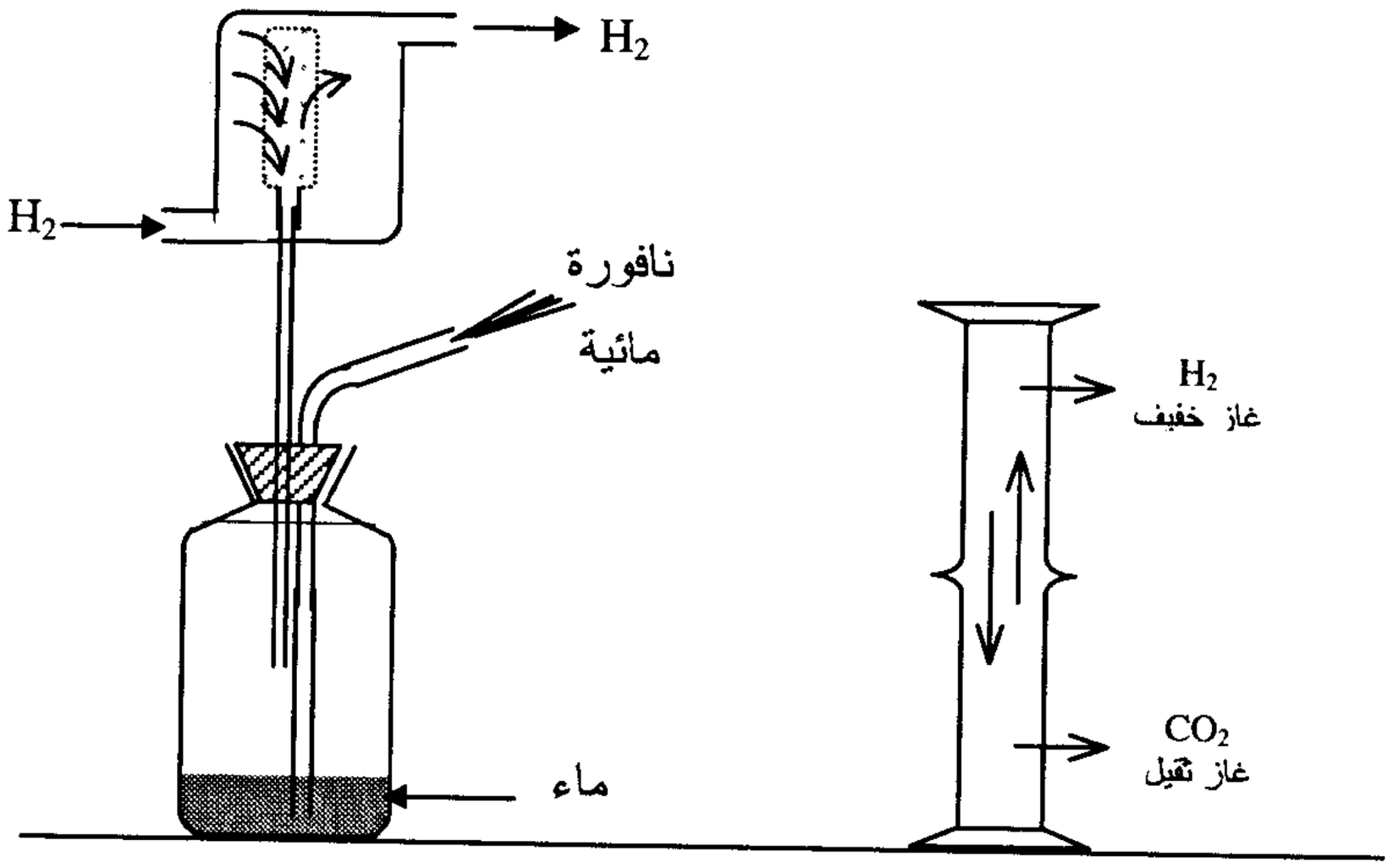
$$\therefore n = \frac{\left(\frac{726}{760}\cancel{atm}\right)\left(\frac{200}{1000}\cancel{L}\right)}{(0.082\cancel{L}.\ \cancel{atm}\ .\cancel{k}^{-1}.mol^{-1})\ \ (298.15\cancel{k})}$$

$$= 7.8 \times\ 10^{-3}\ \ mol$$

7- قانون جراهام لانتشار الغازات Graham's Law of Diffusion

الانتشار (Diffusion) ظاهرة شائعة ومعروفة ونقصد بها عملية انتقال الكتلة (Mass Transfer) أو انتقال جزيئات المادة من وسط ذي تركيز عال إلى وسط ذي تركيز منخفض وتستمر العملية بانتظام حتى يختفي فرق التركيز بين الوسطين . والانتشار موجود في المواد الصلبة وفي المحاليل ولكنه أكثر شيوعا في الغازات . ضع نقطة من حبر فوق سطح ماء موضوع في كأس وبدون أن تحرك الماء راقب ماذا يحدث لنقطة الحبر ؟ هل تبقى مقيدة الحركة محدودة في مكانها ؟ بالطبع لا فإن مادة الحبر سوف تنتشر في جميع الاتجاهات وتستمر عملية الانتشار حتى يتلون ماء الكأس بأكمله بلون مادة الحبر . ضع قطعة من السكر بعناية في قاع كأس يحتوي على قليل من الماء ولا تقلب المحلول – ماذا يحدث ؟ هل يذوب السكر ويبقى في مكانه في قاع الإناء ؟ لا طبعا بل أن جزيئات السكر سوف تنتشر من أسفل إلى أعلى وفي كل الجهات من منطقة التركيز العالي إلى منطقة التركيز المنخفض وسوف نشعر بعد ذلك بمذاق السكر على السطح بعد فترة وجيزة – هل الانتشار قاصر على المحاليل ؟ والإجابة بالنفي إذ أن الانتشار أكثر ما يكون في الغازات وهذا ليس مستغربا ، فجزيئات الغاز حرة الحركة ، ضعيفة التجاذب فيما بينها ويمكنها أن تنتقل من مكان إلى آخر بدون قيود أو حدود ، وكل من يمكنه تمييز الروائح الذكية الصادرة من الورود والأزهار أو من عطر اصطناعي على بعد مسافات ليست صغيرة أو يمكنه تحديد مكان معمل الكيمياء العامة في الكلية من على بعد كاف وذلك من الرائحة الكريهة المميزة لغاز كبريتيد الهيدروجين الصادرة منه . وهناك تجارب معملية بسيطة تثبت انتشار الغازات من أعلى إلى أسفل أو من أسفل إلى أعلى بصرف النظر عن الجاذبية الأرضية وتثبت أيضا أن الغاز الخفيف ينتشر أسرع من الغاز الثقيل . تصور مثلا أننا قلبنا مخبارا مملوءا بغاز خفيف مثل الهيدروجين على مخبار مملوء بغاز ثقيل مثل ثاني أكسيد الكربون أي تكون الفوهة على الفوهة كما في الشكل (5–9) وانتظرنا لمدة نصف ساعة على الأكثر لنرقب النتيجة . هل يبقى كل من الغازين في مكانه ؟ لا بل

تنتقل جزيئات الهيدروجين الخفيفة من أعلى إلى أسفل وتنتشر في المخبار السفلي ، وتنتشر جزيئات ثاني أكسيد الكربون (الغاز الثقيل) إلـــى أعلـــى رغـــم الجاذبيـــة الأرضية وتستمر عملية الانتشار تلقائياً حتى يمتلئ المخبران في النهايـــة بخليـــط متجانس من الغازين . وليس من العسير على الطالب أن يكشف عن وجود كل مـــن الغازين في المخبارين بتقريب شظية متوهجة التي تحدث فرقعة مع الهيدروجين أو بالرج الشديد مع محلول ماء الجير الذي يتعكر بفعل ثاني أكسيد الكربون .



ب

إثبات انتشار الغازات- الغاز الخفيف ينتشر أسرع من الغاز الثقيل

شكل (6-9)

أ

إثبات انتشار الغازات

شكل (5-9)

وفي التجربة الثانية لإثبات الانتشار ركـــب الجهاز البسيط الموضـــح بالشـــكل (6-9) ويتركب أساساً من أنبوبة مسامية (Porous tube) يمتـــد طرفـــها داخـــل زجاجة تحتوي على قليل من الماء ومغطاة بسداد مطاطي محكم ينفذ منـــه أيضـــاً أنبوبة جانبية رفيعة يكون إحدى طرفيها مغموساً في الماء داخل الزجاجة وطرفـــها الآخر الموجود خارج الجهاز مسحوب على هيئة قطارة ويراعى أن يكون طـــرف الأنبوبة المسامية فوق سطح الماء . وتحاط هذه الأنبوبة المسامية بغلاف خـــارجي يمر فيه تيار من الهيدروجين (غاز خفيف) أو من ثاني أكسيد الكربون (غاز أثقـــل

من الهواء) وتقارن النتيجة في الحالتين فنلاحظ أنه في حالة إمرار غاز الهيدروجين حول الأنبوبة المسامية تصاعد الماء في الأنبوبة الجانبية الضيقة ويندفع إلى الخارج من فتحتها الضيقة على هيئة رذاذ مستمر . بينما في حالة استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون نشاهد دخول تيار من الهواء من الخارج إلى داخل الزجاجة خلال الأنبوبة الجانبية الضيقة ويظهر في صورة فقاعات متتابعة تشاهد خلال الماء وهذه التجربة تثبت أن سرعة انتشار غاز الهيدروجين إلى داخل الزجاجة خلال الأنبوبة المسامية أكثر من سرعة انتشار الهواء من الداخل إلى الخارج فيزداد الضغط داخل الزجاجة عن الضغط الجوي ويشاهد خروج الماء من الزجاجة خلال الأنبوبة الضيقة . ونظراً لأن سرعة انتشار جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون إلى الداخل أقل من سرعة انتشار جزيئات الهواء إلى الخارج فتكون النتيجة أن يقل الضغط داخل الزجاجة ويشاهد دخول الفقاعات الهوائية المتتابعة .

وفي هذا المجال يجب التفرقة بين مصطلحين هما الانتشار (Diffusion) والانبثاق (Effusion) أما الانتشار فقد عرفناه وهو الانتقال الجماعي لجزيئات المادة من مكان إلى آخر يعني أن العملية تحدث على نطاق واسع – (Macro Scale) أما الانبثاق فهو عملية انتقال جزيئات الغاز واحد تلو الآخر خلال الأنبوبة المسامية أو خلال فتحة ضيقة جداً أي أنه يحدث على نطاق جزيئي – (Micro Scale) ومن حسن الحظ أن عمليتي الانتشار والانبثاق تتبعان نفس القوانين وأهمها قانون جراهام لانتشار الغازات Gmaham's Law of Diffusion – Effusion

ولقد أجرى جراهام دراسات عديدة على عملية انتشار الغازات وتوصل إلى القانون الآتي :" **يتناسب معدل انتشار (أو انبثاق) الغازات تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها** "

أي أنه تحت ظروف معينة (ظروف مقارنة – نفس درجة الحرارة ونفس فرق الضغط) إذا كانت (r_1) ترمز إلى معدل انتشار الغاز الذي كثافته (d_1) ،(r_2) ترمز

إلى معدل انتشار الغاز الذي كثافته (d_2) تبعاً لهذا القانون يكون تحت نفس الظروف

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

وبضرب الكثافة (d) وزن اللتر من الغاز × 11.2 وبفرض أننا نعمل تحت م.ض.د فيكون وزن 11.2 لتراً من الغاز عند هذه الظروف هي الكثافة البخارية للغاز .

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{11.2\times d_2}{11.2\times d_1}} = \sqrt{\frac{vapd_2}{vapd_1}}$$

أي أن معدل انتشار الغازات يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة البخارية .

وحيث إن الوزن الجزئي = 2 × الكثافة البخارية

فإنه بضرب كل من البسط والمقام ×2 نحصل على

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

وتشير M_1 ، M_2 إلى الأوزان الجزيئية للغازين 2،1 على الترتيب . ومن هذه المعادلة يتضح أن معدل انتشار الغاز الخفيف مثل الهيدروجين يكون أكبر من معدل انتشار الغاز الثقيل مثل الأكسجين .

كم مرة يكون معدل انتشار الهيدروجين أكبر من معدل انتشار الأكسجين تحت نفس الظروف ؟

$$\frac{r_{H2}}{r_{O2}} = \sqrt{\frac{M_{O2}}{M_{H2}}} \qquad \frac{r_{H2}}{r_{O2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أي أن سرعة انتشار غاز الهيدروجين تعادل 4 مرات سرعة انتشار غاز الأكسجين تحت نفس الظروف .

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

أما بالنسبة لزمن الانتشار t_1 أو t_2 اللازم لقطع مسافة محددة بواسطة الغاز فإنه يتناسب عكسيا مع الانتشار أي أن زمن انتشار الغاز السريع يكون أقل من زمـــن انتشار الغاز البطيء ومن ثم يصبح قانون جراهام في الصورة الآتية :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

فائدة قانون جراهام لانتشار الغازات أو استخداماته Uses and Applications

يستخدم قانون جراهام لانتشار الغازات في :

أ- تعيين كثافة الغازات ومن ثم أوزانها الجزئية

إذ تقارن معدل انتشار الغاز مجهول الكثافة بمعدل انتشار غـــاز معلـــوم الكثافـــة والوزن الجزيئي وبالتطبيق المباشر للقانون نحصل على كثافة الغاز المجهول ومـــن ثم تعرف وزنه الجزئي .

ب- فصل مخاليط الغازات Separation of Gas Mixtures

وأهم استخداماته هو في فصل مخاليط النظائر Isotopes فمن المعروف أن كثـــيرا من العناصر توجد في أكثر من نظير (النظائر ذرات للعنصر الواحد لها نفس العدد الذري ولكن عدد الكتلة لها يختلف نتيجة اختلاف عدد النيوترونات على النواة ولـذا فهي تتشابه كيميائيا ولكن تختلف عن بعضها البعض في الصفات الفيزيائية)

ويكون للهيدروجين ثلاثة نظائر هي :

1) الهيدروجين الخفيف المعروف بإسم بروتيوم (Protium)

عدده الذري = 1 عدد الكتلة =1 عدد النيترونات على النواة =صفر

2) الهيدروجين الثقيل المعروف بإسم ديوتريوم (Deuterium)

عدده الذري =1 عدد الكتلة =2 عدد النيترونات على النواة =1

3) الهيدروجين الأثقل المعروف بإسم تريتيوم (Tritium)

عدده الذري =1 عدد الكتلة =3 عدد النيترونات على النواة =2

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

للمزيد من الكتب http://www.mostafamas.com على سنة الحبيب

ولليورانيوم مثلا عدة نظائر وأشهرها اليورانيوم الطبيعي الأكثر شيوعا والمعروف بإسم يورانيوم –238 $\left({}^{238}_{92}\mathrm{u}\right)$ واليورانيوم القابل للانشطار .(Fissionable) اليورانيوم –235 $\left({}^{235}_{92}\mathrm{u}\right)$ وهذا الأخير موجود بنسبة ضئيلة جدا لاتتجاوز 0.7 % في اليورانيوم الطبيعي . وأثناء الحرب العالمية الثانية ، وتحت الضغط المتزايد لدول المحور الثلاث ألمانيا واليابان وإيطاليا والتهديد باكتساح العالم – توصلت أبحاث علماء دول الحلفاء (أمريكا وأوربا وغيرهم) من فصل اليورانيوم –235 المادة الفعالة في القنبلة الذرية من اليورانيوم الطبيعي –238 (والذي لم يعرف استخدامه في ذلك الوقت في تصنيع القنبلة) بكميات تكفي لصناعة أول قنبلتين ذريتين في التاريخ . وتمت عمليات الفصل بتحويل اليورانيوم إلى مركب سداسي فلوريد اليورانيوم UF_6 وهو غاز عند درجة حرارة الغرفة وتعريض هذا الغاز إلى عمليات الانبثاق المتتابع خلال حواجز مسامية تبعا لقانون جراهام لانتشار الغازات . وبإجراء عملية الانبثاق عدة آلاف المرات تم فصل اليورانيوم–235 من اليورانيوم الطبيعي –238 بنجاح . وبإلقاء القنبلتين الذرتين على مدينتي هيروشيما وناجازاكي باليابان في أغسطس 1945 كانت نهاية الحرب العالمية الثانية وانتصار دول الحلفاء على دول المحور ، ولكنها كانت نهاية مأساوية ودامية بالنسبة للجنس البشري مازلنا نعاني منها حتى اليوم .

8– نظرية الحركة للغازات Kinetic Theory of Gases

أو نظرية الحركة الجزيئية للغازات (Kinetic Molecular Theory)

كان للتشابه الكبير بين الغازات ، إذ أنه وجد أن الغازات المثالية كلها تسلك سلوكا متماثلا وتطيع قوانين الغازات التجريبية المعروفة ، مثل قانون بويل وشارل وجاي لوساك والمعادلة العامة للغازات .

الفضل في التفكير في أنه توجد نظرية أصلية أشمل وأعمق من هذه القوانين التجريبية (Empirical) بل هي الأساس الحقيقي لسلوك الغازات ولقد اكتشفها ماكسويل وبولتزمان وكلاوزيوس (Maxwell , Boltzmann & clausius)

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

للمزيد من الكتب http://www.mostafamas.com على سنة الحبيب

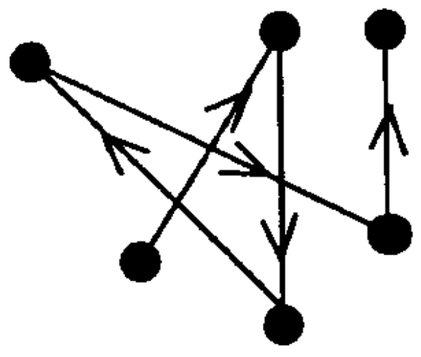
وغيرهم سنة 1850–1880 وسميت بعد ذلك بنظرية الحركة للغـــازات . وعندمـــا نتطرق إلى هذه النظرية بالدراسة فنجد أن لها جانبين – جانبـــاً كيفيـــاً أو نوعيـــاً (Qualitative) وجانباً كمياً (Quantitative) . أما الجانب الأول فـــهو المعـــروف بفروض النظرية إذ أن لكل نظرية فروضها التي تبين معالم حدودها وتعـــبر عـــن محتوياتها ، أما الجانب الآخر فهو اشتقاق معادلة رياضية كمية يتم علـــى أساســـها تفسير سلوك الغازات المثالية .

أولاً – فروض نظرية الحركة Assumptions or Postulates

ونلخص فروض هذه النظرية في النقاط الآتية :

1–تتكون جميع الغازات من دقائق صغيرة جداً ، كروية الشكل ، لاترى بـــالعين ولابالميكرسكوب تعرف باسم الجزئيات (Molecules) وتكون هذه الجزئيـــات دائماً بعيدة عن بعضها البعض قليلة التجاذب فيما بينها ويكون حجمها صغـــيراً جداً بالنسبة للحجم الكلي الذي يشغله الغاز .

2–هذه الجزئيات تكون دائماً في حركة مستمرة عند درجات الحرارة فوق الصفـر المطلق وتتحرك في خطوط مستقيمة بحركة لا نظاميـــة (Random mation) إي في جميع الاتجاهات (أنظر الشكل7–9) .



شكل(7–9)

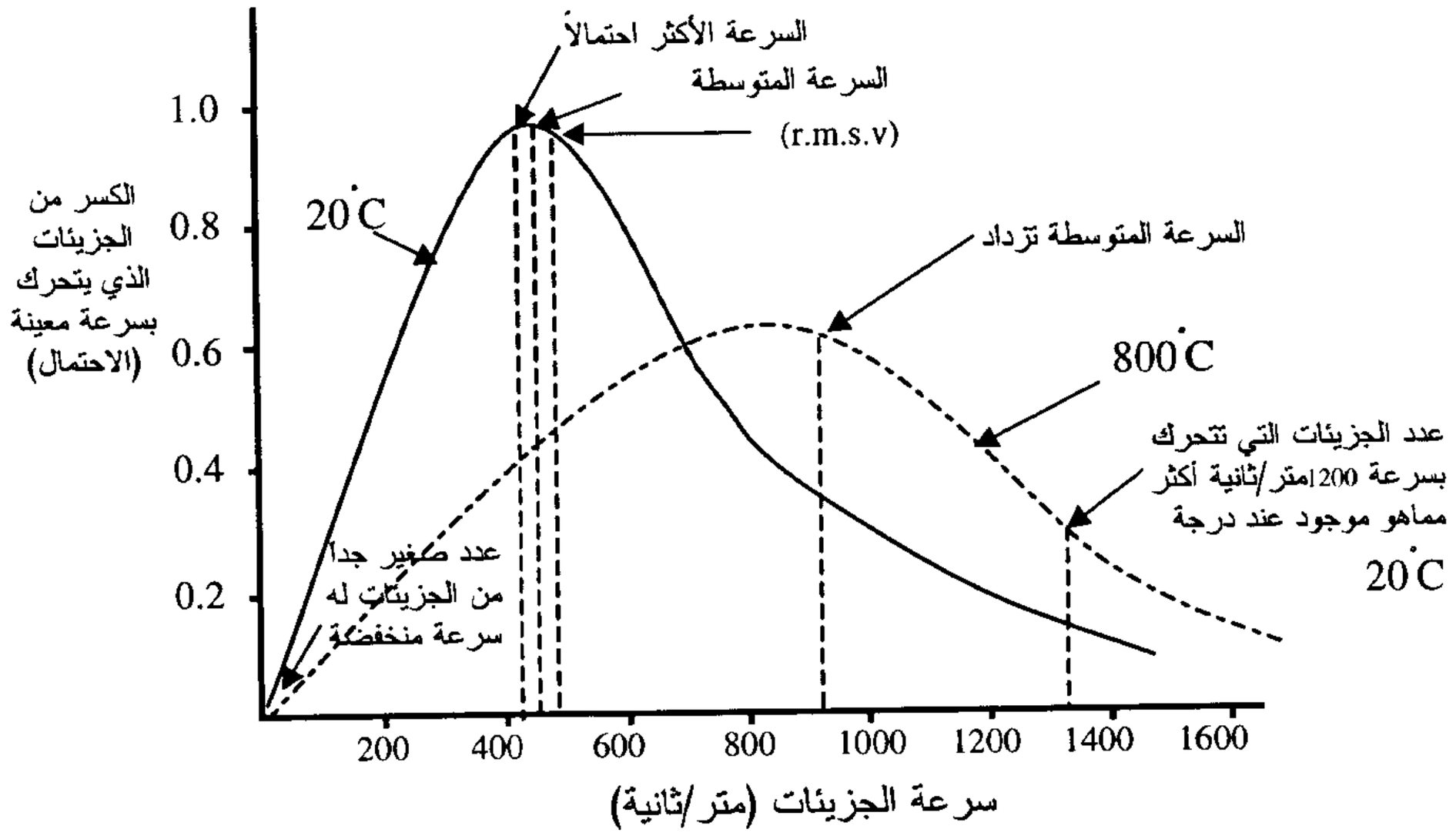
3– هذه الجزيئات تامة المرونة (Perfectly Elastic) أي لا تفقد شيئاً من طاقـــة حركتها أو من كمية التحرك لها (Momentum) حينما تصطـــدم (أو تحتـــك) ببعضها البعض أو بجدران الإناء الحاوي لها .

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

4- ضغط الغاز ما هو إلا نتيجة اصطدام هذه الجزيئات بجدران الإناء الحـــاوي لها وبرفع درجة الحرارة تزداد سرعة الجزيئات وإذا ظل حجم الغـــاز ثابتـــاً تزداد عدد الضربات في الثانية على جدران الإناء ومن ثم يزداد الضغط وهـذا يفسر لنا بطريقة كيفية قانون الضغط لجاي لوساك ، أما إذا زاد حجـــم الإنـــاء الحاوي للغاز عند ثبوت درجة الحـــرارة ، ازدادت المســـافة التـــي تقطعـــها الجزئيات بين الجدران ،، ونظراً لثبات السرعة فإن عدد الاصطدامـــات فـــي الثانية تقل عن الحالة الأولى أي يقل الضغط ، وهذا يفسر لنا بطريقـــة كيفيـــة قانون بويل للغازات .

5- تزداد السرعة المتوسطة (Average Velocity) لجزيئات الغاز برفع درجـــة الحرارة وتقل بخفضها .وفي الواقع نجد أن جزئيات الغاز عند درجة حـــرارة معينة ولتكن$20^{\circ}C$ لا تسير كلها بسرعة واحدة ولكنه نتيجة لحدوث الاصطـــدام بين جزيئات الغاز فإنه يحدث توزيع للسرعة منها كما هو مبين بمنحنى توزيع السرعة لماكسويل (Maxweel) الموضح بشكل رقم (8-9) ويتضح من هـــذا المنحنى أن جزيئات الغاز عند أية درجة حرارة يمكنها أن تتحرك بسرعة تبـدأ قيمتها من الصفر إلى قيم عالية جداً . وأن الغالبية العظمى لـــهذه الجزيئـــات تتحرك بسرعة متوسطة (Mean or Average velocity) وهي تقابل تقريبـــاً النهاية العظمى للمنحنى أي تقريباً السرعة الأكثر احتمـــالاً (Most probable velocity) أو أكبر كسر من عدد الجزئيات يتحرك بهذه السرعة (حوالـــي 400 متر/ثانية على المنحنى الخاص بالأكسجين عند درجة $20^{\circ}C$) . وبرفع درجـــة الحرارة تزداد سرعة الجزيئات وينتقل المنحنى إلى جهة اليمين ولكـــن قمتـــه تصبح أكثر تفرطحا كما هو موضح بالمنحنى المرسوم عند درجة C 800 .

للمزيد من الكتب http://www.mostafamas.com على سنة الحبيب



شكل (8-9)

منحنى توزيع السرعة أو (الطاقة) بين جزئيات غاز الأكسجين لماكسويل

وحيث إن طاقة الحركة الانتقاليـــة (Transnational) تتناســب مــع ســرعة الجزيئات فإنه من المتوقع أن نحصل على منحنى مماثل لتوزيع الطاقة .

6- يصاحب جزئيات الغاز كمية مــن الطاقة تعرف باسم طاقة الحركة للجزئيــات (أو طاقة الحركة الانتقالية لأن لها ثلاث درجات من الطلاقة من الحركة الانتقاليــة وليس لها حركة دورانية أو اهتزازية في الظروف العادية) . وعند نفــس درجــة الحرارة فإن طاقة الحركة المتوسطة (Average Kinetic Energy) لجميع جزئيات الغازات تكون متشابهة ، أي أن لجزئيات الغازين B,A عند نفس درجة الحـــرارة يكون .

$$\frac{1}{2} m_A V_A^2 = \frac{1}{2} m_B V_B^2$$

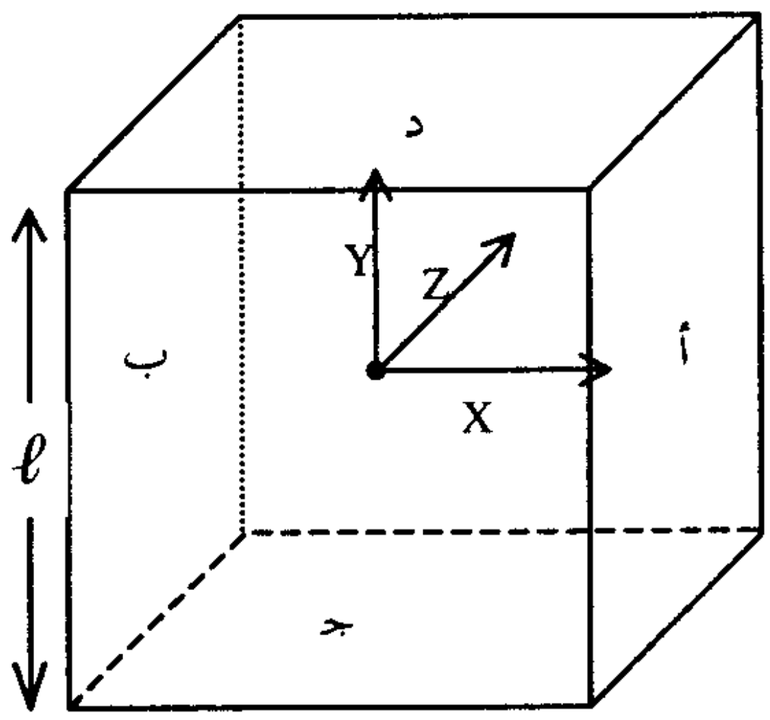
أي أن زيادة كتلة جزئي A مثلاً سوف يقابلها نفس السرعة المتوسطة له بحيــث أن حاصل الضرب $K..E = \frac{1}{2}mV^2$ يساوي دائماً مقدار ثابت .

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

للمزيد من الكتب http://www.mostafamas.com على سنة الحبيب

ثانياً : إشتقاق المعادلة الأساسية لنظرية الحركة

العلاقة بين الحجم والضغط وطاقة الحركة لجزيئات الغاز



شكل (9–9)

لاشتقاق هذه المعادلة نتصور إناء على هيئة مكعب طول كل ضلع من أضلاعه ℓ cm ، ويحتوى على عدد n من جزيئات الغاز كتلة كل منهما m جراما وسرعته μ m / s وأي جزئي من جزيئات الغاز يمكنه أن يتحرك في جميع الاتجاهات وبذلك يمكن تحليل سرعته (μ) في الفراغ إلى ثلاث مركبات متعامدة في الاتجاهات المتعامدة الثلاثة u_x، u_y، u_z شكل (9–9) وتكون العلاقة بين u والسرعة في الاتجاهات الثلاثة هي :

$$u^2 = \mu_x{}^2 + u_y{}^2 + \mu_z{}^2$$

ولتعتبر حركة الجزئي الواحد من جزيئات الغاز في الاتجاه أي يتحرك الجزئي بسرعة u_x بين السطحين أ ، ب للإناء فيكون عدد الاصطدامات التي يعملها هذا الجزئي فى الثانية على السطحين أ ،ب

$$\frac{\mu_x}{\ell} = \text{اصطدامة / ثانية}$$

ونظراً لأن الجزئيات تامة المرونة فإنها بعد اصطدامها بالجدران سوف ترتد في الاتجاه المعاكس بنفس السرعة أي تكون سرعة الجزئي بعد الارتداد $-u_x$ m/s .

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

∴ كمية الحركة للجزئي الواحد قبل الاصطدام = $m\ u_x$ $Kg\ m\ s^{-1}$

كمية الحركة للجزئي الواحد بعد الاصطدام = $-m\ u_x$ $Kg\ m\ s^{-1}$

∴ التغير في كمية الحركة لكل اصطدام = $mu_x - (-mu_x)$

$2mu_x$ $Kg\ .\ m\ .s^{-1}$ =

وحيث إن الجزئي يعمل $\frac{u_x}{\ell}$ اصطدامه على السطحين أ،ب في الثانية .

∴التغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في الاتجاه

x (السطحين أ- ب) $2m\ u_x\ .\frac{u_x}{\ell}. = 2\ mu_x^2\ /\ \ell\ Kg\ .\ m\ .s^{-2}(Newton)$

وبالمثل التغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في الاتجاه

y (السطحين حـــ- د) = $2m\ u^2{}_y\ /\ \ell$ $Kg\ .\ m\ .s^{-2}(Newton)$

والتغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في الاتجاه

z (السطحين هـــ-و) = $2\ m\ u_z^2\ /\ \ell$ $Kg\ .\ m\ .s^{-2}(Newton)$

∴ التغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في جميع الاتجاهات أي علـــى جميع أسطح المكعب =

$$= \frac{2\ m\ u_x^2}{\ell} + \frac{2\ m\ u_y^2}{\ell} + \frac{2\ m\ u_z^2}{\ell}$$

$$= \frac{2\ m}{\ell}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)$$

$$= 2\ m\ \mu^2\ /\ \ell\ \ kg.m.s^{-2}(Newton)$$

وحيث إن عدد جزئيات الغاز هو n

∴ لعدد n من جزئيات الغاز تكون القوة الحادثة على جميع أسطح الإناء =

$$= \frac{2\ m\ \mu_1^2}{\ell} + \frac{2\ m\ \mu_2^2}{\ell} + \frac{2\ m\ \mu_3^2}{\ell} ..... + \frac{2\ m\ u_n^2}{\ell} \quad Newton$$

$$= \frac{2\ m}{\ell}(\mu_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + ...u_n^2) \quad Newton$$

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

للمزيد من الكتب http://www.mostafamas.com على سنة الحبيب

ويلاحظ أن الكمية التي بين قوسين تمثل مجموع مربع السرعة لجزئيات الغاز المنفردة . وبقسمة هذه الكمية على عدد الجزئيات (n) فإننا نحصل على متوسط مربع السرعة لجزئيات الغاز (mean square velocity) m. s .v. ونرمز له بالرمز u^2 أي أن

$$\frac{\mu_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \ldots\ldots\ldots + u_n^2}{n} = \mu^{\backprime 2}$$

إذن تكون القوة الكلية الحادثة بواسطة جزئيات الغاز على جميع جدران الإناء

$$= \frac{2\,m\,n\,u^{\backprime 2}}{\ell} \qquad \text{Newton}$$

وحيث إن ضغط الغاز (P) هو القوة على وحدة المساحات ومساحة أسطح المكعب $= 6\,L^2\,m^2$ إذن

$$P = \frac{1}{3}\frac{m\,n\,u'^2}{V}$$

حيث V هو حجم الغاز

$$\therefore P\,V = \tfrac{1}{3} m\,n\,u^{-2}$$

وهذه هي المعادلة الأساسية لنظرية الحركة للغازات المثالية وبضرب البسط والمقام × 2 نحصل على

$$PV = \tfrac{2}{3}(\tfrac{1}{2} m\,n\,u^{\backprime 2})$$

وتمثل الكمية بين قوسين طاقة الحركة المتوسطة لجزيئات الغاز (.K.E)

$$\therefore P\,V = \frac{2}{3}\,K.E.$$

$$\therefore K.E. = \frac{3}{2}\,P\,V$$

وحيث إنه للغاز المثالي يكون

$$P\,V = R\,T$$

$$\therefore K.E. = \frac{3}{2}\,R\,T$$

وإذا كانت قيمة R= 2 كالوري فإنه يتضح أن طاقة الحركة المتوسطة للغاز المثالي لكل مول $K.E. = 3\,T$

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

أي أنها لا تعتمد على طبيعة الغاز المثالي وتعتمد فقط على درجة الحرارة ويمكن حسابها بسهولة من هذه العلاقة .

حساب السرعة المتوسطة ($\bar{u}$) لجزئيات الغاز أو (r .m .s .v)

يمكن حساب السرعة المتوسطة لجزئيات الغاز المثالي (Meam or Average velocity)

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 ..... + u_n}{n}$$

والتي لا تختلف كثيراً عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة للجزئيات (انظر الشكل (9–9))

من المعادلة الأساسية لنظرية الحركة على الوجه الأتي :

$$P\ V = \frac{1}{3} m\, n\, u'^2$$

وإذا كان لدينا 1.0مول من غاز مثالي تكون $mn = M$ أي الوزن الجزئي للغاز وتصبح المعادلة

$$P\ V = \frac{1}{3} M\, u'^2$$

$$\therefore u'^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}$$

$$\therefore u' = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

أي أنه يمكن حساب السرعة المتوسطة أو r.m.s.v لجزئيات أي غاز عند درجة حرارة معينة باستخدام هذه العلاقة الأخيرة .

مثال :

احسب السرعة المتوسطة لجزئيات غاز الأكسجين عند درجة$27^{\circ}C$.

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

الحل :

$$\therefore \acute{\mu} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$= \sqrt{\frac{3\times(8.3J.k^{-1}.mol^{-1})(300.15k^{+1})}{(0.032\ kg.mol^{-1})}}$$

$$= \quad 483\ m.s^{-1}$$

ويلاحظ أنه عند التعويض في هذه المعادلة استخدمنا وحدات (SI) نعبر عن الثابت العام للغازات (R) بالجول ($1J = Kg.m^2.s^{-2}$) وعن الوزن الجزئي بالكيلوجرام/مول وعن درجة الحرارة بالمطلقة وبذا تكون وحدات السرعة هي المتر/ثانية .

أما إذا عوض عن R بوحدات 8.3×10^7 erg ، والوزن الجزئي بالجرام/مول فتكون وحدات السرعة الناتجة هي سم/ثانية .

ويتضح من هذه المعادلة الأخيرة أن جزئيات الأكسجين تتحرك عند درجة حرارة الغرفة بسرعة قدرها 483 متر في الثانية أو حوالي 1740 كيلومتر في الساعة وهي سرعة فائقة جدا إذا قورنت بسرعة المركبات المعروفة مثل السيارة أو سرعة أحدث طائرة بل ربما كانت هذه السرعة هي نفسها سرعة الصوت لأن الصوت ينتقل في الفراغ بواسطة حركة الجزئيات (سرعة الصوت 360 متر/الثانية) .

على سنة الحبيب http://www.mostafamas.com للمزيد من الكتب

مسائل محلولة في الغازات

1- ما هي الميزات الأساسية لفلز الزئبق التي بموجبها يستخدم في مقياس الضغط لتورشيلي (البارومتر) ؟

الحل :

آ) كثافته العالية التي تساوي $13.6 gm/cm^3$ عند درجة حرارة الغرفة .

ب) توتره السطحي الكبير $0.52\ Nm^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة .

جـ) ضغطه البخاري المنخفض $0.0012\ mm\,Hg$ عند درجة حرارة الغرفة .

2- إن كثافة الزئبق والماء عند درجة حرارة $20\ ^oC$ هي على التوالي $13.59 gm/cm^3$ ، $1.0 gm/cm^3$ كما أن الضغط البخاري لهما عند درجة الحرارة نفسها بالترتيب ذاته $0.0012\ torr.$ و $18.0\ torr.$.

أعط سببين مع الشرح ، لماذا يعتبر الماء غير ملائم للاستخدام في مقياس الضغط لتورشيلي (البارومتر) ؟

الحل :

آ) باعتبار أن كثافة الماء تساوي $1.0 gm/cm^3$ وهي منخفضة بالمقارنة مع كثافة الزئبق فهذا يتطلب أن نستخدم أنبوباً زجاجياً طوله على الأقل $11.0\ m$

ب) ضغط بخار الماء العالي بالمقارنة مع الضغط البخاري للزئبق سوف ينتج عنه عدم الدقة في تحديد ارتفاع الماء في الأنبوب الزجاجي لأن

$$P_{tot.} = P_{atm.} + P_{H_2O}$$

3- آ) يعلق مقياس الضغط (البارومتر) في المختبرات لمعرفة قيمة الضغط الجوي ، فإذا علمت أن مقياس ما يحتاج إلى تصحيح في القراءة حوالي $3\ mm$ عند درجة حرارة $25\ ^oC$ ، وذلك بسبب تغير كثافة الزئبق بتغير درجة الحرارة .

هل تصحيح القراءة يتم بإضافة $3\ mm$ أو بطرحها من القيمة المقروءة ؟

ب) إذا كانت قراءة البارومتر تشير إلى 745 mm Hg ، فمـــا هـــي النســـبة المئوية للخطأ المرتكب . آخذين بعين الاعتبار التصحيح الوارد في الفقرة (آ) ؟

الحـــــل :

أ) التصحيح يتم بطرح 3 mm Hg من القيمة المقروءة .

ب) نسبة الخطأ المرتكب عند الدرجة $25\ ^{o}C$.

745 mm Hg	يرافـــــقـــهـــــا	3 mm . Hg
100 mm Hg	يرافـــــقـــهـــــا	x

$$x = \frac{3 \times 100}{745} = 0.4\,\%$$

4- تعتبر وحدة الضغط الجوي PSI ، من أقدم الوحدات (Lb/in^2) استنتج قيمة الضغط الجوي القياسي بهذه الواحدة .

الحـــــل :

psi هي عبارة عن رطل قوة (ℓb_f) على وحدة مساحة مقدارها بوصة مربعة (in^2) .من القانون التالي يمكن حساب الضغط

$$P = p\ g\ h$$

حيث p = كثافة السائل جم/سم^3 أو باوند كتلة (ℓb_m)/قدم^3

g = العجلة الأرضية .

h = ارتفاع عمود السائل

$$P = 13.6\times10^3 (kg.m^{-3})(9.8 m.s^{-2})(0.76 m)$$

$$= 1012928 \frac{kg}{m.s^2}$$

وبضرب هذه المعادلة في $\frac{m}{m}$ نحصل على

$$P = 101328 \frac{kg.m}{s^2\ \ m^2}$$

$$1N = \frac{kg.m}{s^2}$$

وحيث أن $P = 101328 \quad N/m^2$

ولتحويل $\frac{N}{m^2}$ إلى $\frac{\ell b_f}{in^2}$ نضرب في المعامل الهندسي (1.45×10^{-4})

$$P = 14.7 \text{ psi}$$

5- أيهما أكبر بقيمة الضغط ، تأثير قوة 100 Lb على سطح قدره $25\ in^2$ أم تأثير قوة 25 Lb على سطح قدره $5\ in^2$ ؟

الحـــل :

$$P_1 = \frac{F}{S} = \frac{100\ Lb}{25\ in^2} = 4\ Lb/in^2$$

$$P_2 = \frac{F_2}{S_2} = \frac{25\ Lb}{5\ in^2} = 5\ Lb/in^2 \quad \Rightarrow \quad P_2 > P_1$$

6- إن كثافة الزئبق بواحدة gm/cm^3 تساوي 13.59 عند الدرجة ^oC 0 و 13.534 عند الدرجة ^oC 25 . فإذا علمت أن مقياس الضغط عُيّر (دُرّج) ليقرأ 760 mm عند الدرجة ^oC 0 فما هي القراءة عند درجة الحرارة ^oC 25 من أجل قيمة الضغط نفسه؟

الحـــل :

باعتبار الضغط نفسه أي أن :

$$P_1 = P_2$$

$$h_1\ d_1\ g = h_2\ d_2\ g$$

$$h_1\ d_1 = h_2\ d_2$$

$$760 \times 13.59 = h_2 \times 13.534$$

$$h_2 = 763.15 \quad \text{mm Hg at } 25\ ^oC$$

7- أي من المتغيرات الأربعة الأساسية التي تدرس الصفات الفيزيائية للغـــازات ، يجب افتراضها ثابتة في كل من القوانين التالية ؟

آ) قانون بويل ، ب) قانون شارل ، جـ) قانون الضغوط الجزئية ، د) قانون جاي لوساك ، هـ) قانون جراهام ، و) قانون أفوجادرو

الحـــل :

الثابت T	المتغير	القانون
(t = const.،n = const.)	$P\ \alpha\frac{1}{V}$	قانون بويل
(P = const ،n = const.)	$V\ \alpha T$	قانون شارل
(t = const.، V = const.)	$P\alpha\ n$	قانون دالتون الضغوط الجزئية
(V = const. ، n = const.)	$P\alpha\ T$	قانون جاي ـــ لوسك
(P = const. ، t = const.)	$r\ \alpha 1/\sqrt{d}$ or $1/\sqrt{M}$	قانون جراهام
(P = const.،t = const.)	$V\ \alpha\ n$	قانون أفوجادرو

8- دورق زجاجي حجمه 1.0 liter يحتوي على غاز الهليوم ضغطه 2.0 atm . يخضع لتمدد عن طريق صنبور يصل الدورق الأول بدورق آخر حجمه 3 liter مفرغ كلياً من الهواء ، ما هو الضغط الجديد ، علماً أن درجة الحرارة تبقى ثابتة ؟

الحـــل :

$$t = const \quad \Rightarrow \quad P_1\ V_1 = P_2\ V_2$$

$$2.0\times1.0 = P_2(3+1) = 4P_2 \Rightarrow P_2 = \frac{2}{4} = 0.5\,atm$$

9- أطلق بالون غازي حجمه 1.0 liter عند سطح البحر حيث يســـاوي الضغـط الجوي 753 mm Hg ، ماهو حجم البالون عندما يدرك ارتفاعاً معيناً حيث الضغط يساوي 351 mm Hg ، بفرض أن درجة الحرارة تبقى ثابتة ؟ .

الحـــل :

$$t = const \quad \Rightarrow \quad P_1\ V_1 = P_2\ V_2$$

$$753\times1.0 = 351\times V_2 \quad \Rightarrow \quad V_2 = 2.15 \quad liter$$

10- نفخ اطار سيارة بالهواء حتى القيمة 28 psi وفقاً لمقياس الضغط في داخـــل المستودع درجة حرارته $70\ ^oF$ ما هي القيمة المقروءة على مقياس الضغط ، إذا

وضعت السيارة خارج المستودع . حيث درجة الحرارة $0\ ^{o}F$ ، علماً أن الضغـــط الجوي $740\ mm\ Hg$ ؟

الحـــــل :

الضغط الداخلي (داخل إطار السيارة) = الضغط المقروء + الضغط الجوي

$$P = 28\,psi + \frac{740}{760} \times 14.7 = 28psi + 14.31 = 42.31psi$$

$$t_1 = 70\,^{o}F \ \Rightarrow \ t(^{o}C) = \frac{t^{o}F - 32}{1.8} = \frac{70-32}{1.8} = 21.1$$

$$T_1(k) = 21.1^{\circ}C + 273.15 = 294.25\,k$$

$$T_2 = \frac{0^{\circ}F - 32}{1.8} = -17.78\,^{\circ}C$$

$$T_2 = -17.78 + 273.15 = 255.37\,k\,,\ V_1 = V_2$$ وحيث أن

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{42.3}{294.25} = \frac{p_2}{255.25} \Rightarrow P_2 = 36.71\,psi$$

الضغط المقروء على مقياس الضغط يساوي $P = 36.71 - 14.7 = 22.01\ psi$

11- أيهما يحتوي على عدد جزيئات أكثر $1.0\ liter$ من غاز الهيدروجين درجـــة حرارته ($-13\ ^{o}C$) وضغطه $740\ mm\ Hg$ ، أم $1.0\ liter$ من الأكسجين درجـــة حرارته ($27\ ^{o}C$) وضغطه $770\ mm\ Hg$ ؟ وبكم مرة أكبر ؟

الحـــــل :

- لأجل H_2 نجد :

$$P_1\ V_1 = n_1\,R\,T_1$$

$$\frac{740}{760} \times 1.0 = n_1 \times 0.0821 \times 260.15 \ \Rightarrow \ n_1 = 0.045588\ \ mol$$

$$N_1 = 0.045588 \times 6.023 \times 10^{23} \ \Rightarrow \ N_1 = 274.57710^{20}\ \ molecule\ .(H_2)$$

- لأجل O_2 نجد :

$$P_2\ V_2 = n_2\,R\,T_2$$

$$\frac{770}{760} \times 1 = n_2 \times 0.0821 \times 300.15 \Rightarrow n_{\ 2} = 0.0411\ mol$$

$$N_2 = 0.0411 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow N_2 = 247.55 \times 10^{20}\ \ molecule\,(O_2)$$

الهيدروجين أكبر بنسبة

$$\frac{\text{عدد جزيئات الهيدروجين } N_1}{\text{عدد جزيئات الأكسجين } N_2} = \frac{274.577\times10^{20}}{247.55\times10^{20}} = 1.11$$

12- علل سبب ارتفاع المنطاد الهوائي الحديث في الجو ؟ .

الحـــل :

يستخدم في المنطاد الهوائي الحديث أسلوب تسخين الهواء ووفقاً لقانون أفوجادرو نجد أنه يتحقق مايلي :

$$V_A = V_B$$
$$P_A = P_B \quad \Rightarrow \quad n_A < n_B$$
$$T_A > T_B$$

ومن ثم فإن $d_A < d_B$

وعليه فإن المنطاد يرتفع في الجو بمقدار الفرق في الكثافة بين كثافة الهواء الساخن داخل البالون وكثافة الهواء البارد المحيط به .

13- آ) احسب الإنفلات بوحدة الكيلوجرام لبالون يحتوي على هواء ساخن درجة حرارته $60\ ^oC$ وحجمه $2200\ m^3$ في حين أن درجة الحرارة خارج البالون تساوي $20\ ^oC$ ، علماً أن كثافة الهواء الجاف عند الدرجة $60\ ^oC$ تساوي $1.060\ gm/liter$ وعند الدرجة $20\ ^oC$ تساوي $1.205\ gm/liter$.

ب) أعد العملية من أجل درجة حرارة للهواء الداخلي $120\ ^oC$ ؟ .

الحـــل :

$$d = \frac{m}{v} \quad \Rightarrow \quad m = d \cdot v$$

$$m_{20\,^oC} = 1.205\frac{Kg}{m^3} \times 2200\ m^3 = 2651\ \ Kg$$

$$m_{60\,^oC} = 1.060\frac{Kg}{m^3} \times 2200 m^3 = 2332\ \ \ Kg$$

$$\Delta m = m_{20^oC} - m_{60^oC} = 2651 - 2332 = 319\,Kg \quad (\text{الانفلات})$$

$$d \approx \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad d = \frac{k}{T}$$

$$d_{60^\circ C} = \frac{k}{333.15} \quad , \quad d_{120^\circ C} = \frac{k}{393.15}$$

$$\frac{d_{120^\circ}}{d_{60^\circ}} = \frac{333.15}{393.15} \Rightarrow d_{120^\circ C} = d_{60^\circ} \times \frac{333.15}{393.15} = 0.898 \text{ gm/liter}$$

$$m_{120^\circ C} = v \cdot d_{120^\circ} = 0.898 \frac{Kg}{\cancel{m^3}} \times 2200 \cancel{m^3} = 1976 \text{ Kg}$$

$$\Delta m = 2651 - 1976 = 675 \text{ Kg (الانفلات)}$$

14- احسب عدد جزيئات الأكسجين في 1.0 liter من الهواء الذي يزن 1.29 gm إذا علمت أن الأكسجين يشغل 21% وزناً من الهواء ؟ .

الحـــل :

1.0 liter هواء يزن	1.29 gm
100 gm هواء يحوي	21 gm O_2
1.29 gm هواء يحوي	x gm O_2

$$x = \frac{21 gm \times 1.29 \cancel{gm}}{100 \cancel{gm}} = 0.2709 gm(O_2) \text{ in } 1.0 \text{ liter}$$

$$n = \frac{0.2709}{32} = 8.466 \times 10^{-3} mol \quad \Rightarrow \quad 50.98 \times 10^{20} \text{ molecule}$$

15- أوجد كثافة غاز الميتان CH_4 عند الدرجة 50 °C وضغط 745 mmHg بواحدة gm/liter .

الحـــل :

$$P = 745 \ \cancel{mmHg} \times \frac{1 atm}{760 \ \cancel{mmHg}} = 0.98 \ atm$$

$$T = 50 + 273.15 = 323.15 \ k$$

$$P V = n R T = \frac{m}{M} R T \quad \Rightarrow \quad P M = \frac{m}{V} R T$$

$$d = \frac{P.M}{RT} = \frac{0.98 \times 16}{0.0821 \times 323.15} = 0.591 \text{ gm/liter}$$

16- يتركب الهواء الجاف من : (N_2 78.09% , O_2 20.95% , Ar0.93% حجماً) وهي التي تساهم في تحديد كثافته . انطلاقاً من هذه المعطيات احسب كثافة الـــهواء الجاف عند الشروط القياسية STP بوحدة (جرام/ لتر) .

الحـــــل :

$$x_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{V_{tot}} = \frac{78.09}{100} = 0.7809$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_{tot} = 0.7809 \times (1.0\ \text{atm}) = 0.7809 \quad \text{atm}$$

$$x_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{tot}} = \frac{20.95}{100} = 0.2095$$

$$P_{O_2} = x_{O_2}\ P_{tot} = 0.2095 \times (1.0\ \text{atm}) = 0.2095\ \text{atm}$$

$$P_{Ar} = x_{Ar}\ P_{tot} = 0.0093 \times (1.0\text{atm}) = 0.0093\ \text{atm}$$

$$P\,V = \frac{m}{M}\,R\,T \quad \Rightarrow \quad d = \frac{m}{V} = \frac{P\,M}{R\,T}$$

$$d_{N_2} = \frac{P_{N_2} M_N}{RT} = \frac{m}{V} = \frac{0.7809 \times 28}{0.0821 \times 273} = 0.9755\ \text{gm/liter}$$

$$d_{O_2} = \frac{P_{O_2} M_{O_2}}{RT} = \frac{m}{V} = \frac{0.2095 \times 32}{0.0821 \times 273} = 0.2991\ \text{gm/liter}$$

$$d_{Ar} = \frac{P_{Ar} M_{A_2}}{RT} = \frac{m}{V} = \frac{0.0093 \times 40}{0.0821 \times 273} = 0.01659\ \text{gm/liter}$$

$$d_{tot}^{\text{dry air}} = 0.9655 + 0.2991 + 0.01659 = 1.2912\ \text{gm/liter}$$

طريقة ثانية : بالاستفادة من قيم الكسور المولية (أو الحجمية) نجد :

$$\overline{M} = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + x_3 \cdot M_3$$

$$= 0.7809 \times 28 + 0.2095 \times 32 + 0.0093 \times 40$$

$$\overline{M} = 28.95 \ \text{gm/mol}$$

$$\overline{d}\ (\text{هواء جاف}) = \frac{PM}{RT} = \frac{(1atm)(28.95 gm/mol)}{\left(0.082 \frac{atm.L}{mol.k}\right)(273k)} = 1.29 \ gm/L$$

17- عينة غازية كتلتها 0.434 gm يدخل في تركيبها البورون(B) بنسبة 81.1% والهيدروجين فقط . إذا علمت أن هذه العينة تشغل حجماً قدره 256 ml عند الضغط 730 mm Hg ودرجة الحرارة 98 °C .

آ - ماهي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟ .

ب - ماهي الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟ .

جـ - ما هو وزنها الجزيئي ؟ .

الحـــل :

نسبة وجود الهيدروجين في العينة = 100 - 81.1 = 18.9 %

الوزن الجزيئي للعينة $PV = n R T = \frac{m}{M} R T \Rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$

$$M = \frac{0.434 gm (0.082 \frac{atm.liter}{mol.k}) \times 371k}{(\frac{730}{760} atm.) \times 256 \times 10^{-3} liter} = 53.76 \ gm/mol$$

العينة	H	B
100	18.9	81.1
عدد الذرات لكل مكون	$\frac{18.9}{1}=18.9$	$\frac{81.1}{10.81}=7.502$
تقسيم على أصغر عدد	$\frac{18.9}{7.502}=2.50$	$\frac{7.502}{7.502}=1.00$
عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة بورون واحدة	2.5	1
نضاعف حيث لاتوجد أجزاء من ذرة	5	2

∴ الصيغة الأولية للمركب في العينة المدروسة $(B_2H_5)_n$

الكتلة المولية للصيغة الأولية للعينة $M' = 2\times10.5+1\times5 = 26$

وبحساب عدد التضاعف (n) بمقارنة الكتلة المولية الحسابية مع قيمة الكتلة المولية للصيغة الأولية نجد أن :

$$n = \frac{M}{M'} = \frac{53.76}{26} \approx 2$$

الصيغة الجزيئية للمركب في العينة $B_4H_{10}=(B_2H_5)_2$

الكتلة المولية للعينة (أو الوزن الجزيئي) $M=4\times10.5+10\times1=52\,gm/mol$

18- كم لتراً من الهيدروجين يتكون عند الشروط القياسية (STP) ، وذلك عندما يتفاعل 5.4 gm من الألمنيوم بشكل تام مع حمض HCl (تفاعل وحيد المرحلة) .

الحـــــل :

$$2\ Al + 6\ HCl \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2$$

2×27 3×2

5.4 x

كمية الهيدروجين المنتج $x=\frac{5.4\times3\times2}{2\times27}=0.6\,gm(H_2)$

$$P\,V = n\,R\,T = \frac{m}{M}R\,T \quad \Rightarrow \quad V = \frac{mRT}{PM}$$

$$V=\frac{(0.6gm)\times(0.082latmL/molk)\times273.15k}{(1.0atm)(2gm/mol)}=6.73liter(H_2)$$

19- المرحلة الأولى لتكوين حمض النيتريك تتطلب تفاعل الأمونيا مع الأكسجين عند الدرجة $650\ ^oC$ والضغط $1.0\ atm$ وفق ما يلي :

$$4\ NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

ما هو حجم الأكسجين اللازم للتفاعل مع $48\ liter$ من الأمونيا عند الشروط المذكورة نفسها ؟

الحـــل :

$$P\ V = n\ R\ T \quad \Rightarrow \quad n_{NH_3} = \frac{P\ V}{R\ T}$$

$$n_{NH_3} = \frac{1.0\cancel{atm}\times 48\cancel{liter}}{(0.0821\ \cancel{atm.L}/\ mol.\cancel{k})\times 923.15\cancel{k}} = 0.63\ mol$$

واضح من معادلة التفاعل أن $5\ mol\ (O_2)$ تتفاعل مع $4\ mol\ (NH_3)$

$$\begin{array}{cc} 0.63 & x \end{array}$$

$$x = \frac{5\times 0.63}{4} = 0.792 \quad mol\ O_2$$

$$P_{O_2} V_{O_2} = n_{O_2}\ R\ T \quad \Rightarrow \quad V_{O_2} = \frac{n_{O_2} R\ T}{P}$$

$$V_{O_2} = \frac{0.792\times 0.0821\times 923.15}{1.0} = 60.0\ liter$$

20- عينة من سائل رائحته كرائحة السمك تزن ($0.2\ gm$) ومعروفة باحتوائها على الكربون والهيدروجين والنيتروجين فقط . تم حرقها فرافق ذلك إنتاج ($0.482\ gm$) من CO_2 و($0.271\ gm$) من H_2O . تمت معالجة كمية ثانية من هذه المادة تزن ($0.25\ gm$) وبطريقة ما بحيث تم تحويل كل النيتروجين الموجود في المادة إلى N_2 وجُمعَ هذا الغاز فوجد أنه يشغل حجماً قدره $42.3\ cm^3$ عند درجة حرارة $26\ ^oC$ وضغط $100.6\ KPa$.

آ - ما هي النسبة المئوية لكل من مكونات المادة ؟

ب - ما هي الصيغة الأولية لهذه المادة؟.

الحـــــل:

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad H_2+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

12	32	44	2		18
x		0.482	y		0.271

$$x=\frac{0.482\times 12}{44}=0.131\text{gm(C)} \qquad y=\frac{0.271\times 2}{18}=0.03\text{gm}(H_2)$$

لإيجاد وزن النتروجين هناك طريقتين :

$$m_{N_2}=[(0.2-(0.131+0.03)]=0.039\text{gm} \qquad \text{I}$$

$$P\,V=\frac{m}{M}\,R\,T \;\Rightarrow\; m=\frac{P\,V\,M}{R\,T} \qquad \text{II}$$

$$m_{N_2}\text{ (في 0.25جم من العينة)}=\frac{(100.6/101.325)\times(42.3\times10^{-3})\times 28}{0.0821\times 299.65}=0.0478\text{ gm}$$

كل 0.25 gm من العينة تحـــوي	$0.0478\text{gm}(N_2)$
x	0.2

$$x=\frac{0.2\times 0.0478}{0.25}=0.0382\text{gm}(N_2)$$

H	C	N	العينة
0.03	0.131	0.082	0.2 gm
x	Y	Z	100
15	65.50	19.1	النسبة المئوية لتكوين المادة
$\frac{15}{1}=15$	$\frac{65.5}{12}=5.458$	$\frac{19.1}{14}=1.364$	عدد الذرات المساهمة في تكوين المادة
$\frac{15}{1.364}=11$	$\frac{5.46}{1.364}=3.93$	$\frac{1.39}{1.364}=1.00$	نسبة أبسط ارتباط بين الذرات
11	4	1	النسب

∴ الصيغة الأولية $C_4H_{11}N$

21- حضر مزيج من النيتروجين والأكسجين حجمه $100\ cm^3$ ودرجة حرارته $50\ ^oC$ وضغطه $107\ KPa$ ، وذلك بإضافة $50\ cm^3$ من الأكسجين درجة حرارته $60\ ^oC$ وضغطه $53.5\ K.Pa$ إلى $x\ cm^3$ من النيتروجين درجة حرارته $40\ ^oC$ وضغطه $53.3\ KPa$ ما هي قيمة x .

الحـــل :

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R\,T$$

$$\left(\frac{107}{101.325}\right)\left(100\times10^{-3}\right)=n_t\cdot(0.0821)(323.15)$$

$$n_t = 4\times10^{-3}\ mol = n_{N_2} + n_{O_2}$$

$$P_{O_2}V_{O_2} = n_{O_2}\cdot R\,T$$

$$\left(\frac{53.3}{101.325}\right)\left(50\times10^{-3}\right)=n_{O_2}\cdot(0.0821)(333.15)$$

$$n_{O_2} = 9.65\times10^{-4}\quad mol$$

$$n_{N_2} = n_t - n_{O_2} = 40\times10^{-4} - 9.65\times10^{-4} = 30.35\times10^{-4}\quad mol$$

$$P_{N_2}V_{N_2} = n_{N_2}.RT \quad\Rightarrow\quad V_{N_2} = \frac{n_{N_2}.RT}{P_{N_2}}$$

$$V_{N_2}=\frac{\left(30.35\times10^{-4}\right)(0.0821)(313.15)}{\left(\frac{53.5}{101.325}\right)}=0.148\ L=148\ cm^3$$

22- أدخلت مجموعة من الغازات إلى وعاء حجمه $10.0\ dm^3$ لتعطـــي ضغطـاً كلياً مقداره $107\ K.Pa$ عند درجة الحرارة $30\ ^oC$ فإذا كـــان المزيـــج يحتـــوي على $(8.0\ gm)$ من CO_2، $(6.0\ gm)$ من O_2 و $(x\ gm)$مـــن N_2 ، فاحســب مايلي :

آ) عدد المولات الكلية في المزيج الغازي . ب) الكسر المولي لكل غاز .

جـــ) الضغط الجزئي لكل غاز . د) كتلة N_2 في المزيج الغازي

الحـــــــل :

(أ) $$P_t \cdot V = n_t \cdot R T$$

$$n_t = \frac{P_t . V}{R . T} = \frac{(107 \times 10^3 Pa) \times (10 \times 10^{-3} m^3)}{(8.314)(303.15)} = 0.425 \text{ mol}$$

(ب) $$n_t = n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2}$$

$$0.425 = \frac{8.0}{44} + \frac{6.0}{32} + \frac{x}{28} = 0.182 + 0.1875 + \frac{x}{28}$$

(د) $$\frac{x}{28} = 0.056 \Rightarrow x = 1.55 \text{ gm } (N_2)$$

$$n_{CO_2} = 0.1818 \quad ; \quad n_{O_2} = 0.1875 \quad ; \quad n_{N_2} = 0.0555$$

(ج) $$x_{CO_2} = \frac{0.1818}{0.425} = 0.4277$$

$$x_{O_2} = \frac{0.1875}{0.425} = 0.4411$$

$$x_{N_2} = \frac{0.0555}{0.425} = 0.1306$$

(د) $$P_{CO_2} = x_{CO_2} . P_t = 0.4277 \times 107 = 45.764 \quad \text{KPa}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} . P_t = 0.4411 \times 107 = 47.198 \quad \text{KPa}$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} . P_t = 0.1306 \times 107 = 13.973 \quad \text{KPa}$$

23- احسب الحجم الأقصى لغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجة حـــرارة 28 ^oC وضغـــط 100 KPa التي يمكن إنتاجها من تفـــاعل 500 cm^3 مـــن CO عنـــد ضغـــط 105 KPa ودرجة حرارة 15 ^oC مع 500 cm^3 مـــن O_2 عنـــد ضغط 110 KPa ودرجة حرارة ^oC .

الحـــل :

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$

$$\underline{CO} : P_1 V_1 = n_{CO} RT \Rightarrow n_{CO} = \frac{P_1 V_1}{RT}$$

$$n_{co} = \frac{(105\times10^3\ Pa)(500\times10^{-6}\ m^3)}{(8.314 Pa.m^3/mol.k)(288.15k)} = 21.91\times10^{-3}\ mol$$

يتفاعل 2 مول من CO تنتج 2 مول CO_2

21.91×10^{-3} mol

x

$$x = \frac{(21.91\times10^{-3})(2)}{(2)} = 21.91\times10^{-3}\ mol\ CO_2$$

$$P_{CO_2}\ V_{CO_2} = n_{CO_2} . R . T$$

$$^*V_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}.R.T}{P_{CO_2}} = \frac{(21.91\times10^{-3}\ mol)\left(8.314\frac{Pa.m^3}{molk}\right)(301.15k)}{(100\times10^3\ Pa)}$$

$$V_{CO_2} = 548.57\times10^{-6}\ m^3 = 548.6\ cm^3$$

***طريقة ثانية :** بما أن $n_{CO} = n_{CO_2}$ فإن :

$$n_{CO} = \frac{P_{CO} \cdot V_{CO}}{T_{CO}} \quad ; \quad n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} \cdot V_{CO_2}}{T_{CO_2}}$$

$$\frac{P_{CO} \cdot V_{CO}}{T_{CO}} = \frac{P_{CO_2} \cdot V_{CO_2}}{T_{CO_2}} \Rightarrow V_{CO_2} = \frac{P_{CO} \cdot V_{CO} \cdot T_{CO_2}}{P_{CO_2} \cdot T_{CO}}$$

$$V_{CO_2} = \frac{(105\times10^3\ Pa)(500\times10^{-6}\ m^3)(301k)}{(100\times10^3\ Pa)(288k)} = 548.6\times10^{-6}\ m^3 = 548.6\ cm^3$$

24- تم مزج $120\ cm^3$ من الأمونيا عند درجة حرارة $25\ ^oC$ وضغـــط $100\ KPa$ مع $165\ cm^3$ من الأكسجين عند درجة حرارة $50\ ^oC$ وضغـــط $85\ KPa$ في وعاء تفاعلي سعته $300\ cm^3$ لتتفاعل بموجب المعادلة :

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$

ماهو مقدار الضغط الكلي في وعاء التفاعل عند الدرجة $150\ ^oC$ بعد انتهاء التفاعل ؟

الحـــل :

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$n_{NH_3} = \frac{PV}{RT} = \frac{(100/101325)\times(120\times10^{-3})}{(0.0821)\times(29815)} = 4.84.10^{-3} \quad mol(NH_3)$$

$$n_{O_2} = \frac{(85/101.325)\times(165\times10^{-3})}{(0.0821)\times(323.15)} = 5.22.10^{-3} \quad mol(O_2)$$

كل 4 مول NH_3 تتفاعل مع 5 مول O_2 وينتج 4 مول NO و6 مول H_2O

$5.22\times^{-3}$ مول O_2 y z x

$$x = \frac{5.22\times10^{-3}\times4}{5} = 4.176\times10^{-3}\ mol(NH_3)$$

$$y = \frac{5.22.10^{-3}\times4}{5} = 4.176\times10^{-3}\ mol(NO)$$

$$z = \frac{5.22\times10^{-3}\times6}{5} = 6.264\times10^{-3}\ mol(H_2O)$$

الكميـــة الـفائضة مـن الامونيا غير المتفاعلة :

$$4.84\times10^{-3} - 4.176\times10^{-3} = 0.664\times10^{-3}\ mol$$

∴ العدد الكلي للمولات بنهاية التفاعل الكيميائي :

$$n_{tot} = n_{NH_3} + n_{H_2O} + n_{NO} = 0.664\times10^{-3} + 6.264\times10^{-3} + 4.176\times10^{-3}$$

$$= 11.104\times10^{-3}\ mol$$

$$PV = n_{tot}RT \Rightarrow P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V} = \frac{11.104\times10^{-3}\times0.0821\times42315}{300\times10^{-3}} = 1.286\ atm$$

25- يتم إنتاج حمض النيتريك بإذابة NO_2 في الماء بموجب المعادلة التالية :

$$3\ NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2\ HNO_{3(l)} + NO_{(g)}$$

كم سنتيمتراً مكعباً من NO_2 عند درجة حرارة $25\,^oC$ وضغط $103\ KPa$ تلزم لإنتاج $10\ gm$ من HNO_3 ؟ .

الحـــل :

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

$3\times46\,gm$ $\quad$ $2\times63\,gm$

x $\quad$ $10gm$

$$x = \frac{10\times3\times46}{2\times63} = \frac{1380}{126} = 10.95\ gm(NO_2)$$

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(10.95/46)\times(0.0821)\times298.15}{(103/101.325)} = 5.732\ L = 5732\ cm^3$$

26- قارن بين معدلات تدفق He و Ne ، أي من الغازين أسرع ، وبكم مرّة ؟

الحـــل :

$$\frac{r_{He}}{r_{Ne}} = \sqrt{d_{Ne}/d_{He}} = \sqrt{M_{Ne}/M_{He}} = \sqrt{20/4} = \sqrt{5} = 2.36$$

∴ الهليوم أسرع بمقدار 2.36 مرة $\Rightarrow$ $r_{He} = 2.36\ r_{Ne}$

27- إذا كان متوسط سرعة جزيئات CH_4 عند درجة حرارة معينة يساوي 1600 km/h ، فكم سيكون متوسط سرعة جزيئات CO_2 عند درجة الحرارة نفسها؟

الحـــل :

$$r_{CH_4} / r_{CO_2} = \sqrt{M_{CO_2} / M_{CH_4}}$$

$$1600 / r_{CO_2} = \sqrt{44/16} = 1.658$$

$$r_{CO_2} = \frac{1600}{1.658} = 969.84 \text{ km/h}$$

28- أي غاز سيتدفق أكثر الميتان CH_4 أم أول أكسيد الكربون (CO) وما هـــي المعدلات النسبية لسرعتي تدفقهما .

الحـــل :

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\frac{r_{CH_4}}{r_{CO}} = \sqrt{\frac{d_{CO}}{d_{CH_4}}} = \sqrt{\frac{M_{CO}}{M_{CH_4}}} = \sqrt{\frac{28}{16}} = 1.32$$

إن سرعة تدفق الميتان أكبر بمقدار 1.32 مرّة من سرعة تدفق CO .

29- عند شروط قياسية وجد أن 2.4 لتر من الكلور تزن 7.1 جرام ، في حين نجد أن 6.72 لتر من الهيدروجين تزن 0.6 جرام .

احسب كثافة كل غاز ، ثم بين أي منهما أسرع نفاذاً وبكم مرة ؟ .

الحـــل :

$$d_{Cl_2} = \frac{7.1}{2.4} = 2.96 \text{gm/L} \; ; \; d_{H_2} = \frac{0.60}{6.72} = 0.0893 \text{gm/L}$$

$$\frac{r_{Cl_2}}{r_{H_2}} = \sqrt{\frac{d_{H_2}}{d_{Cl_2}}} = \sqrt{\frac{0.0893}{2.969}} = 0.173$$

$$r_{H_2} = 5.76 . r_{Cl_2}$$

∴ الهيدروجين أسرع نفاذاً بمقدار 5.76 مرّة من الكلور .

مسائل غير محلولة مع أجوبتها حول الغازات

1- عينة من غاز الآرغون حجمها 525 mL سخنت من الدرجة $21\,^{o}C$ إلى الدرجة $85\,^{o}C$ ، رافق ذلك تغير في حجمها إلى 585 mL وأصبح ضغطها torr 795 ماهي قيمة الضغط الأولي للعينة ؟ .

ج : 727.5 torr .

2- وعاء حجمه 1.0 liter مملوء بالهيدروجين درجة حرارته $20\,^{o}C$ وضغطه 740 mmHg فُرّغ بواسطة مضخة حتى أصبح ضغطه 1.0×10^{-4} mmHg ، كم جزيئة فُرّغت من الوعاء ؟ .

ج : $\Delta n=244.06.10^{20}$ molecules .

3- أسطوانة مملوءة بالهيدروجين حجمها 855 mL وضغطها 115 atm ، ودرجة حرارتها $26\,^{o}C$. تستخدم لتغذية التفاعلات الكيميائية بالهيدروجين وقد وجد أن ضغط الهيدروجين في الأسطوانة انخفض إلى النصف بعد التفاعل مع العلم أن درجة حرارة الأسطوانة بقيت ثابتة ، كم مولاً سحب من الأسطوانة وكم جراماً بقي فيها ؟ .

ج : $n = 2$ mol ، $m = 4$ gm .

4- تتحول الأمونيا إلى كبريتات الأمونيوم وفقاً للتفاعل التالي :

$$2\ NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

آ- ماهو حجم الأمونيا اللازم لإنتاج 225 kg من كبريتات الأمونيوم عند الشروط القياسية ؟ .

ب- كم مولاً من حمض الكبريتيك يلزم لإنتاج الكمية المطلوبة ؟ .

جـ- إذا كان تركيز حمض الكبريتيك 6.0 gm/L فما هو حجم محلول حمض الكبريتيك اللازم بوحدة اللتر ؟ .

ج : أ) 76451.2 liter ب) 1704.5 mole جـ) 284.08 liter

5- عينة من مادة غازية كتلتها 3.62 gm ، أعطت عند تفككها 2.172 gm من الأكسجين و 1.448 gm من الكبريت ، إذا علمت أن هذه العينة قد شغلت قبل تفككها حجماً قدره 1120 ml عند ضغط 750 torr ودرجة حرارة $25\,^{o}C$

آ- ماهي النسبة المئوية لمكونات هذه المادة ؟ .

ب- ماهي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟ .

جـ- ماهي الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟ .

ج : آ) S 40 % ، O_2 60 % ب) $(SO_3)_n$ جـ) SO_3

6- عُين معدل تدفق غاز مجهول (x) فوجد أنه يساوي 2.42 مرة أسرع من معدل تدفق غاز الأمونيا ، فماهي الكتلة المولية التقريبية للغاز المجهول ؟ .

ج : $M_x = 2.9 gm/mol$.

7- احسب الحد الأقصى لحجم ثنائي أكسيد الكربون عند درجة الحرارة $48\,^{o}C$ وضغط 200 KPa التي يمكن إنتاجها من $500\ cm^3$ من CO عند الضغط 205 KPa ودرجة حرارة $15\,^{o}C$ مع $500\ cm^3$ من O_2 عند الضغط 210 KPa ودرجة حرارة $0\,^{o}C$.

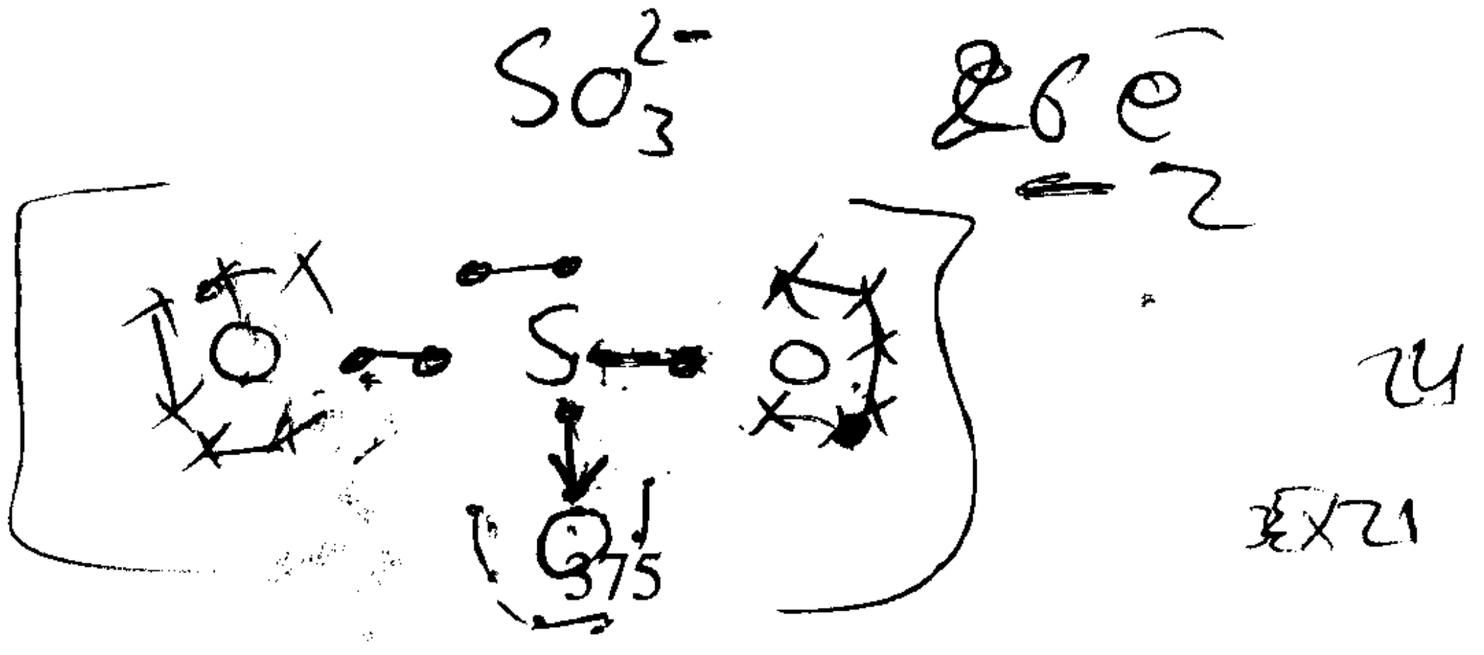
ج : $V_{CO_2} = 571.22\ cm^3$.

8- من التفاعلات الهامة في إنتاج الأسمدة النيتروجينية أكسدة الأمونيا وفق التفاعل

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{500\,^{o}C} 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

كم لتراً من O_2 مقاسه عند درجة حرارة $25\,^{o}C$ وضغط 90.7 KPa تلزم لإنتاج 100 liter من NO عند درجة الحرارة $500\,^{o}C$ والضغط 100.0 KPa

ج : $V = 53.13$ liter .



9- قام أحد الطلبة بتجميع $35.0\ cm^3$ من O_2 فوق الماء عند درجة حرارة $25\ ^oC$ وضغط إجمالي مقداره $99.3\ KPa$ من تحلل (تفكك) عينة كتلتها $0.250\ gm$ تحتوي على مزيج من $(KClO_3+KCl)$ و التفاعل الذي أنتج الأكسجين هو :

$$2\,KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 2\,KCl + 3\,O_2$$

آ- كم مولاً من O_2 تم جمعها ؟

ب- كم جراماً من $KClO_3$ تحللت ؟

ج- ما النسبة المئوية الوزنية لمادة $KClO_3$ ؟

ج : آ) $1.3565\times10^{-3}\ mol$ ب) $0.1108\ gm$ جـ) $44.2\ \%$

10- ليكن التفاعل التالي :

$$4\ Al + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Al_2O_3$$

آ) ماهو وزن أكسيد الألمنيوم الناتج من تفاعل $1.0\ mol$ من الألمنيوم ؟

ب) كم متراً مكعباً من الأكسجين يلزم لتفاعل $1.0\ mol$ من الألمنيوم عند شروط القياسية (STP) ؟

جـ) إذا تفاعل $10.0\ kg$ من الألمنيوم مع $7.0\ m^3$ من الأكسجين عند الشروط القياسية (STP) ؟ فما هو وزن أكسيد الألمنيوم الممكن تكونه ، و ما مقدار كمية المادة الزائدة ؟

ج : آ) $51\ gm$ ب) $0.0168\ m^3$ ج) $18.89\ Kg\ (Al_2O_3)$

والزيادة هي $1.105\ kg\ (O_2)$.

11 – مزج خليط من غاز الهيدروجين مع الأكسجين بنسبة مولية $\frac{3}{4}$ فُجِّـــر فـــي مسعر حراري مجهز بتماس كهربائي ، حجمه 125 mL والضغط الكلـــي للمزيـــج الغازي فيه قبل التفجير يساوي 2.13 atm عند الدرجـــة ^{o}C 25.0 . بفـــرض أن تفاعل تكون الماء قد رافقه تفاعل أحد مكونات المزيج تماماً. عين المادة المحـــــددة والزائدة وقيمة الزيادة بالمول والجرام .

ج :المادة المحددة الهيدروجين والمادة الزائدة الأكسجين

قيمة الزيادة بالمول 1.554×10^{-3} mol. 49.73×10^{-3} gm بالجرام

12– وعاء حجمه 2.0 liter يحتوي على غاز الـــهيدروجين ضغطـــه 3.0 atm ، أضيف إليه 300 mL من غاز النيتروجين ضغطـــــه 28 Psi و (0.1 mol) مـــن الأكسجين ، و (2.0 liter) من غاز SO_2 ضغطه 200 KPa .

احسب الضغط الجزئي لكل غاز في المزيج ، و احسب الضغط الكلي (الغازات كلها مقاسة عند الدرجة 0 °C)

ج : $P_{H_2} = 3.0 \ \ atm \ ; \ P_{O_2} = 1.12 \ \ atm \ ; \ P_{SO_2} = 1.974 \ \ atm$

$P_{N_2} = 0.2857 \ \ atm \ ; \ P_{tot} = 6.38 \ \ atm$

13– بفرض أن 1.0 liter من الأكسجين الجاف قرقر خلال الماء وَجُمـــــع في قارورة مستلقاة فوق الماء عند نفس الضغط ودرجة الحرارة . هل حجم الغاز الناتج أكبر أم أصغر أم يساوي (1.0 liter) أشرح ذلك بوضوح ؟

ج : الحجم الناتج أكبر بسبب مرافقة بخار الماء للأكسجين .

14–عندما يسخن محلول نتريت الصوديوم $NaNO_2$ مع كمية فائضة من كلوريد الأمونيوم ، يتم التفاعل التالي :

$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O + NaCl$$

وجد أن حجم الغاز المنطلق يساوي 143 mL مقاساً فوق الماء عند الدرجة 22 °C والضغط 740. mmHg . احسب وزن نتريت الصوديوم في المحلول الأصلي؟

ج : $Wt_{NaNO_2} = 0.386gm$ (كتلة نيتريت الصوديوم) .

15– وجد أن غاز الهيليوم ينتشر (ينفذ) أسرع بمرتين من غاز x ، ما هو الوزن الجزيئي للغاز x ؟

ج: $M_x = 16\,gm/mol$.

16– سرعة نفاذ الهيدروجيين بالنسبة لغاز آخر ثنائي الذرة هي : $(1:\sqrt{19})$.
ماهي الصيغة الكيميائية لهذا العنصر ؟

ج : الفلور F_2

17–إن إحدى طرق تكوين الإستيلين صناعياً الذي يعد مـــادة أساســية لتصنيــع الأدوية والأصبغة والبلاستيك ، تتم بإضافة الماء إلـــى كربيــد الكالســيوم وفــق التفاعل :

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

آ) حدد بإختبار بسيط كفاءة العملية وذلك من أجل تحول 100 gm من CaC_2 إلى استيلين وماهي الإنتاجية النظرية للإستيلين بوحدة المول وبوحدة اللتر عند (STP) ؟ .

ب) لتصنيع كمية من الأستيلين قدرها $(1.0\times10^6\ liter)$ عند الشروط القياسية بالطريقة نفسها . ماهي كمية CaC_2 اللازمة لتصنيع الكمية المذكورة بوحدة المول وبوحدة الكيلو جرام ؟

ج : آ) at STP C_2H_2 $\left.\begin{matrix}1.5625\ mol\\35.04\,L\end{matrix}\right\}$

ب) 44591.865 مول من CaC_2 ، 2853.88 kg من CaC_2

18- عينة من غاز مثالي كتلها 1.62 gm تشغل حجماً قدره 941 ml عند ضغط 748 torr ودرجة حرارة 20 °C . وجد بعد تفكك المادة أنها تحتوي على (1.389 gm) من الكربون و (0.2314 gm) من الهيدروجين ؟ .

آ – ما هي النسبة المئوية لمكونات هذه المادة ؟

ب – حدد الصيغة الأولية لهذه المادة ؟

جـــ – حدد الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟

ج : آ) 14.26 % H , 85.74 % C ،

ب) $(CH_2)_n$.

جـــ) $(CH_2)_3$.

الباب العاشر

الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية

Thermochemistry & Thermodynamics

مقدمة :

المعادلـــة الكيميائية الموزونة التي درسناها حتى الآن ليست مكتملة الصـــورة لأنها تعطي فقــط معلومــات عن نوعية وعـــدد مــولات المـــواد المتفاعلــة والناتجة،وحيث إن هناك طاقة لابد وأن تمتص لتكسير بعض الروابط بين الـــذرات في جزيئات وأيونات المواد المتفاعلة وطاقة لابد وأن تنطلق عندما تتكون الروابــط المختلفة لإنتاج نواتج التفاعل وهذا ما سندرسه في الكيمياء الحرارية وهي إحـــدى فروع الكيمياء التي تختص بالتغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائيـــة أو التغيرات الفيزيائية وذلك بقياس كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة ومعرفة طبيعــة هذه المتغيرات.

وترتبط الكيمياء الحرارية ارتباطاً وثيقا بفرع الترموديناميكا الكيميائيـــة والـــذي يختص بإيجاد العلاقة بين كمية الحرارة كإحدى أنواع الطاقـــة والشـــغل وكذلــك الأنواع الأخرى وارتباط ذلك بحالات الاتزان في التفاعلات الكيميائية أو التغــيرات الفيزيائية ووفقا لذلك يمكن تقسيم التفاعلات في الكيمياء الحرارية إلى قسمين

تفاعلات طاردة للحرارة: **Exothermic reactions:**

وهي التفاعلات التي يصاحبها انطلاق حرارة إلى الوسط المحيط ويمكن تمثيلــها على الوجه التالي:

$$A + B \longrightarrow AB + heat$$

وكمثال احتراق الفحم أو أي غاز هيدروكربوني وعادة ما يصحبه ازدياد فـــي درجة حرارة المحيط

تفاعلات ماصة للحرارة: **Endothermic reactions:**

وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص حرارة من الوسط المحيـــط ويمكــن تمثيلها على الوجه التالي

$$A + B \longrightarrow AB - heat$$

$$A + B + heat \longrightarrow AB$$

وكمثال ذوبان قطعة من الثلج وعادة ما يصحبه انخفاض في درجة حرارة المحيط.

المعادلة التيرموكيميائية: **Thermochemical Equation:**

في التفاعل الآتي

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

المعادلة الموضحة أعلاه معادلة كيميائية موزونة لتفاعل الكربون مع الأكســجين لإنتاج ثاني أكسيد الكربون ولكن هذا التفاعل عادة لا يقصد به إنتاج ثـــاني أكســيد الكربون $CO_{2(g)}$ ولكن الأهم من ذلك هو الطاقة المنطلقة التي تستخدم في الطــهي والتدفئة والصناعة وغيرها وتكون المعادلة الترموكيميائية مكتملة كالآتي:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\,KJ/mole$$

أي أنه تنطلق طـــاقة قدرهـــا 393.52 كيلو جـــول عند احتراق 1 مول مـــــن الفحم (12جم) مع كمية كافية من الأكسجين لإنتاج 1 مول من ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ والإشارة السالبة تعني انطلاق طاقة والموجبة تعني امتصاص طاقة وفـــي هذه المعادلة الترموكيميائية بالإضافة إلى تحديد الأثر الحراري على يمين المعادلـــة لكون التفاعل طارداً أو ماصاً للحرارة فإنه يتوجب أن نشير إلى الحالة الفيزيائيـــة للمواد المتفاعلة والناتجة وذلك لأهميتها في تحديد القيمة الحرارية لهذه المواد وذلك بوضعها كدليل عند أسفل ويمين رمز العنصر أو المركب وتستخدم الرموز التاليـــة للدلالة على الحالة الفيزيائية للعناصر والمواد المتفاعلة والناتجة.

s = (solid) & l = (liquid) & g = (gas)

وتخضع المعادلة الترموكيميائية لكل العمليـــات الجبريـــة المعروفـــة ضـــرب، قسمة،جمع،طرح وعندما تنقلب المعادلة نضربها $\times(-1)$ حيث إشارة ΔH & ΔE

وكأمثلة للتفاعلات الطاردة للحرارة

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393\,KJ/mole$$

$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.46\,KJ/mole$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286\,KJ/mole$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -241.8\,KJ/mole$$

$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -40.58\,KJ/mole$$

$$Hg_{(l)} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow HgO_{(s)} \qquad \Delta H = -90.7\,KJ/mole$$

$$HI_{(g)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}I_{2(s)} \qquad \Delta H = -25.9\,KJ/mole$$

$$\tfrac{1}{2}N_{2(g)} + \tfrac{3}{2}H_{2(g)} \longrightarrow NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -46.11\,KJ/mole$$

وكأمثلة للتفاعلات الماصة للحرارة

$$\tfrac{1}{2}N_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow NO_{(g)} \qquad \Delta H = +90.25\,KJ/mole$$

$$\tfrac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} \qquad \Delta H = +33.2\,KJ/mole$$

$$\tfrac{1}{2}H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}I_{2(s)} \longrightarrow HI_{(g)} \qquad \Delta H = +25.9\,KJ/mole$$

$$HgO_{(s)} \longrightarrow Hg_{(l)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +90.7\,KJ/mole$$

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = +40.58\,KJ/mole$$

$$CuCO_{3(s)} \longrightarrow CuO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \Delta H = +178\,KJ/mole$$

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = +6\,KJ/mole$$

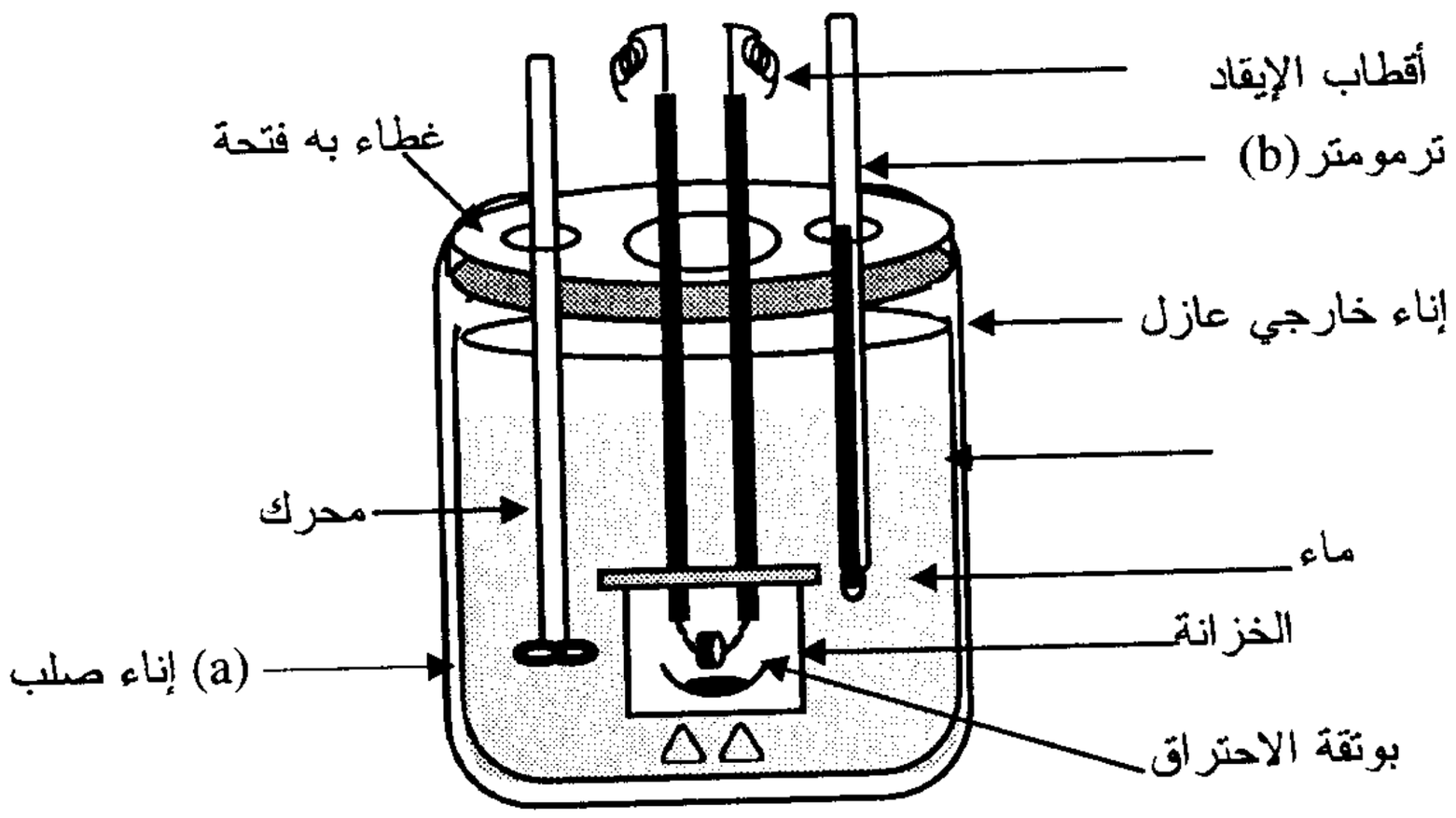
$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +237.2\,KJ/mole$$

وفي الواقع نجد أن أغلب التفاعلات الكيميائية هي تفاعلات طاردة للحرارة وقليـــل جداً منها ما هو ماص للحرارة ونجد أيضا أن المركبات الطاردة للحـــرارة تكـــون ثابتة عند درجـــات الحرارة العادية ولا تتحلل إلا عند درجات الحرارة المرتفعـــة

جداً، أما المركبات الماصة للحرارة فهي غير ثابتة وتتحلل بسرعة في الظروف العادية وتزداد درجة ثباتها عند درجات الحرارة المرتفعة.

تعيين حرارة التفاعل بواسطة المسعر الحراري (Bomb Calorimeter)

يتم تعيين حرارة التفاعل سواء طاردة للحرارة أو ماصا لها بواسطة جهاز يسمى المسعر الحراري،شكل (1–10) ويتكون من إناء من الصلب القوي (a) حيث يحدث فيه التفاعل مغمورا في كمية ثابتة من الماء،والمسعر كله معزول حرارياً بحيث الحرارة لا يمكن فقدها للمحيط أو اكتسابها من المحيط.



شكل (1– 10) المسعر ذو الخزانة (Bomb Calorimeter)

فإذا كان التفاعل طاردا للحرارة فإن الحرارة المنطلقة لا يمكن أن تفقد خارج النظام ولكنها تمتص بالماء ومن ثم ترتفع درجة حرارته كما تظهر في الترمومتر (b) والعكس صحيح إذا كان التفاعل ماصا للحرارة فإن درجة الحرارة تنخفض بالإضافة إلى الحرارة الممتصة بالماء فإن هناك جزءا آخر من الحرارة ستمتص بواسطة إناء الصلب (a)،ويمكن قياسها قبل إجراء التجربة بإحراق كمية من مادة معلوم حرارة احتراقها وتقاس الزيادة في درجة حرارة الترمومتر وتحسب من ذلك

كمية الحرارة بالجول الذي تسببت في هذا الارتفاع ومنها نعلم السعة الحرارية للمسعر وتستخدم باستمرار كقيمة ثابتة تضاف إلى كمية الحرارة الممتصة بالماء.

مثال تم إحراق 0.1 جرام من الألومنيوم (Al) مع زيادة من الأكسجين في مسعر حراري فإذا كانت كمية الماء في المسعر هي 500جم وارتفعت درجة حرارته من $20.58^{\circ}C$ إلى $22.02^{\circ}C$ والسعة الحرارية للمسعر $62.8\ J/C$.احسب الحرارة المنطلقة من الاحتراق لكل مول من الألومنيوم .

كمية الحرارة المفقودة من 0.1 جرام من الألومنيوم = كمية الحرارة المكتسبة

كمية الحرارة المنطلقة = كمية الحرارة الممتصة بالماء + كمية الحرارة الممتصة بالمسعر

$$C\times\Delta T + m\,C_w\,\Delta T =$$

$$62.8\frac{J}{^{\circ}C}\times1.44^{\circ}C + 500gm\times\frac{4.184J}{gm^{\circ}C}\times1.44^{\circ}C =$$

$$90.43 + 3012.48 = 3102.91 Joule/0.1Al$$

كمية الحرارة المنطلقة من الاحتراق لكل 1 مول من الألومنيوم

$$=\frac{3102.91J}{0.1g\!\!\not m Al}\times\frac{27g\!\!\not m}{1mole Al}=837785.7\,J=837.8\,KJ/mole$$

حرارة التفاعل: Heat Of Reaction (ΔH):

تعرف الزيادة في القابلية التفاعل أو التغير الحراري الناتج حينما يجري التفاعل تحت ضغط ثابت باسم حرارة التفاعل ولهذا يشار إليها عادة بالرمز (ΔH_r) .

أما إذا كان التغير الحراري يصاحب عملية فيزيائية مثل تغير الحالة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية أو عملية ذوبان مادة أو عملية تخفيف محلول فإن الاسم الذي يطلق عليه يتغير حسب نوع التغير الفيزيائي مثل

حـــرارة التبخـــير (Heat Of Vaporization)،حـــرارة الذوبـــان (Heat Of Solution) أو حرارة التخفيف (Heat Of Dilution) وهكذا ...

وإذا كتبت حرارة التفاعل هكذا (ΔH_r°) أي توضع دائرة صغيرة أعلاه فـــهذا يدل على أنها ((حرارة التفاعل القياسية – Standard Heat Of Reaction)) أي أن كلاً من المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه توجد في حالاتها القياسية عنـــد درجة حرارة محددة وللمواد الصلبة والسائلة تكون حالاتها القياسية هي المادة النقية الأكثر ثباتاً عند ضغط قدره 1.0 جو وبالنسبة للغازات تكون الحالات القياسية هـــي الغاز المثالي تحت ضغط جوي قدره 1.0 جو . وفي جميع الحالات تـــم الاتفـــاق على اعتبار أن درجة $25\ C^\circ$ درجة الحرارة المستخدمة في الحالات القياسية .

أنواع حرارة التفاعل: Types of Heat of Reaction:

تتخذ حرارة التفاعل (ΔH_r) أو حرارة التفـــاعل القياســـية $(\Delta H_r^\bullet)$ مســـميات مختلفة حسب نوع التفاعل وأهم هذه الأنواع

1. حرارة التكوين Standard Heat of Formation
2. حرارة الاحتراق Standard Heat of Combustion
3. حرارة التعادل Standard Heat of Neutralization

1 – حرارة التكوين القياسية Standard Heat of Formation (ΔH_f°)

تـــعرف حرارة التكوين لمركب ((أو حرارة التكوين القياســـية)) وسنســـتخدم التعبيرين بمعنى واحد من الآن بأنها التغير الحادث في انثالبية التفاعل (ΔH) عنـــد تكوين 1.0 مول من المركب من عناصره الأصلية تحت الظروف القياسية . فمثـــلا في تفاعل تكوين ثاني أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين :

$$C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_f^\bullet = -393.5KJ$$

يتكون 1.0 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون من عنـــاصره الأصليـــة تحـــت الظروف القياسية الكربون النقي الصلب الجرافيتي وغاز الأكسجين تحـــت ضغـط قدره 1.0 جو ودرجة حرارة C° 25 وتنطلق كمية من الحرارة قدرها 393.5 kJ .

إذاً تكون حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون القياسية 393.5 kJ - = $\left(\Delta H^\circ_f\right)$. أما في التفاعل :

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \left(\Delta H^\circ_r\right) = -393.5 \text{ kJ}$$

فإن الكمية المذكورة في المعادلة تمثل حرارة تفاعل أول أكسيد الكربـــون مـــع الأكسجين ولكنها تمـــثل حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون لأننا لم نبدأ بالعنـــاصر الأصلية وهـــي الكربون والأكسجين.

إن الانثالبية المطلقة للمواد Absolute Enthalpy غير معروفة ولكـــن يمكننـــا الحصول على قيمة نسبية للانثالبية (حرارة تكوين) أي مادة وذلك باختيار مرجـــع لقياس هذه الكمية من الحرارة ولقد اتفق عالمياً علـــى اعتبـــار حـــرارة تكويـــن العناصر في حالاتها القياسية $\left(\Delta H^\circ_f\right)$ = صفراً وبذا يكون قد تحدد المرجع لقيـــاس الانثالبية . فحـــرارة تكويـــن العنـــاصر الآتيـــة $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ فـــي حالاتـــهـــا القيـــاسية (غاز ، ضغط = 1.0 جو ودرجة الحـــرارة $25^\circ C$ بحكـــم العرف= صفراً) وكذلك $\left(\Delta H^\circ_f\right)$ للكربون الصلب الجرافيتي (C) = صفـــراً لأن الجرافيت هو صورة الكربون الصلب الأكثر ثباتاً . أما $\left(\Delta H^\circ_f\right)$ للكربون الصلـــب الماسي فلا تســـاوي صفراً وتساوي 1.88 kJ لأن الماس ليـــس الصـــورة الثابتـــة للكربون . وعليه يمكن القول بأن التفاعلات الكيميائية والتي يتكون فيها المركـــب من عناصره الأصلية تكون $\left(\Delta H^\circ_r\right) = \left(\Delta H^\circ_f\right)$.

وحيث إن (ΔH) بوجه عام هي الفرق بين انثالبية المواد الناتجـــة و انثالبيـــة المواد المتفاعلة فيكون :

$$(\Delta H) = \sum H \text{ نواتج} - \sum H \text{ متفاعل} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

وترمز العلامة $\sum$ إلى حاصل جمع أي أن القانون العام لحساب حرارة التفاعل هو:

حرارة التفاعل = مجموع حرارات تكوين المواد الناتجة من التفـــاعل- مجمـــوع حرارات تكوين المواد الداخلة في التفاعل

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f^\circ \text{ للمواد الناتجة } - \sum \Delta H_f^\circ \text{ للمواد المتفاعلة}$$

ونجد في الجدول رقم (1 – 10) بعـــض قيـــم حـــرارة تكويـــن المـــواد بوحـــدة (KJ/mole) مقاسة عند درجة حرارة $25\,C^\circ$.

2. حرارة الاحتراق
Heat of Combustion

تعرف حرارة الاحتراق لمادة بأنها كمية الحرارة المنطلقة أو هي التغـــير فـــي أنثالبية التفاعل (ΔH_r°) حينما يحترق 1.0 مول من المركب أو 1.0 جم ذرة مـــن عنصر احتراقا كاملاً في كمية وافرة من الأكسجين. ونجد آن جميـــع المركبـــات العضوية إذا احترقت في غاز الأكسجين تعطي غاز ثُاني أكسيد الكربـــون والمـــاء وكمثال لذلك احتراق الاستيلين في الأكسجين كما هو موضح بالمعادلة التالية:-

$$C_2H_{2(g)} + \tfrac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2_{(g)}} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -1299.3\,KJ$$

ويلاحظ أن جميع عمليات الاحتراق تكون مصحوبة بانطلاق في الحرارة.

3. حرارة التعادل
Heat of Neutralization

تعرف حرارة التعادل بأنها كمية الحرارة المنطلقة أو حينما يتعادل 1.0 جم مكـــافئ من حمض مع 1.0جم مكافئ من قلوي من محاليلها المائيـــة المخففـــة. ويرمـــز للمحلول المائي المخفف بالرمز (aq) ولقد وجـــد أنه في حالة تعـــادل الأحمـــاض القوية مثل (حمض الهيدروكلوريك – النيتريك – والكبريتيك) مـــع القـــواعـــــد القويـــة مثل (هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) فإن حـــرارة التعـــادل تكـــون مقداراً ثابتاً وتساوي 13.7 Kcal أو (57.3 KJ) ويتضح ذلك من الأمثلة التالية:-

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = -13.7\,Kcal$$

$$HNO_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow KNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = -13.7\,Kcal$$

وفي المعادلتين السابقتين تكون قيمة حرارة التعادل أي كمية الحـــرارة الناتجـــة حين يتفاعل الوزن المكافئ للحمض مع الوزن المكافئ للقلوي مقداراً ثابتاً بصـــرف النظر عن نوع الحمض أو القلوي. أما في حالة الأحماض الضعيفة (مثل حمـــض الخليك) أو القواعد الضعيفة (مثل هيدروكسيد الأمونيـــوم) فـــإن حـــرارة التعـــادل لاتكون ثابتة وتعتمد قيمتها على نوع الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفـــة وفـــي أغلب الحالات تكون أقل من 13.7 Kcal.

ويمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس النظرية الأيونية (Ionic Theory) وتبعاً لهذه النظرية تكون الأحماض القوية والقواعد القوية الكتروليتات قويـــة أي تتـــأين تأيناً كاملاً في المحلول، أما الأحمـــاض الضعيفـــة والقواعـــد الضعيفـــة فتعتـــبر الكتروليتات ضعيفة أي أنها تتأين تأيناً جزئياً (غير كامل) في المحلول وبكتابـــة المعادلتين السابقتين في الصورة الأيونية نحصل على:-

في حالة تعادل حمض الهيدروكلوريك بهيدروأكسيد الصوديوم

$$H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad \Delta H_r^\circ = -13.7\,Kcal$$

$$\therefore H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = -13.7\,Kcal$$

وفي حالة تعادل حمض النيتريك بهيدروكسيد البوتاسيوم يكون التفاعل الأيوني على الوجه الآتي:-

$$H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} + K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$\therefore H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = -13.7\,Kcal$$

ويتضح أنه في كلا الحالتين يكون التفاعل الأيوني الصافي النهائي واحداً وهـــي اتحاد أيون الهيدروجين للحمض مع أيون الهيدروكسيل للقلوي لتكوين جزئي واحـــد

من الماء. إذا من المتوقع أن تكون حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية مقداراً ثابتاً لأنها في جميع الحالات تمثل حرارة تكوين جزئ واحد من الماء من أيوناته. أما في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة والتي لا تتأين تأيناً كاملاً في المحلول ويلزمها قدر معين من الطاقة لكي يتم تأينها يعرف باسم طاقة التأين (Ionization Energy) فإن هذا القدر يؤخذ من الطاقة الناتجة أثناء التعادل وبذلك تقل حرارة التعادل نفسها عن 13.7Kcal بمقدار الحرارة اللازمة لتأين الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ويكتب تفاعل تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم إلى الوجه التالي:-

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

$$\Delta H^\circ_r < 13.7\,Kcal$$

جدول (1 –10) قيم حرارة التكوين المواد (ΔH_f^0)بوحدة (KJ/mole) مقاسة عند درجة 25° C .

المـــادة	(ΔH_f^0)	المـــادة	(ΔH_f^0)
Ag Br (s)	-99.5	H_2O (g)	-241.8
Ag Cl (s)	-127.0	H_2O (l)	-285.8
Ag I(s)	-62.4	H_2O_2 (l)	-187.6
Ag_2O(s)	-30.6	H_2S (g)	-20.1
Ag_2S(s)	-318	H_2SO_4 (l)	-811.3
Al_2O_3(s)	-1669.8	Hg O (s)	-90.7
$BaCl_2$(s)	-860.1	Hg S (s)	-58.2
$BaCO_3$(s)	-1218.8	KBr (s)	-392.2
BaO(s)	-558.1	KCl (s)	-435.9
$BaSO_4$(s)	-1465.2	K Cl O_3 (s)	-391.4
$CaCl_2$(s)	-795.0	K F (s)	-562.6
$CaCO_3$(s)	-1207.0	Mg Cl_2 (s)	-641.8
CaO (s)	-635.5	Mg CO_3 (s)	-113
$Ca(OH)_2$(s)	-986.6	Mg O (s)	-601.8
$CaSO_4$ (s)	-1432.7	Mg $(OH)_2$ (s)	-924.7
CCl_4 (l)	-139.5	Mg SO_4 (s)	-1278.2
CH_4(g)	-74.8	MnO (s)	-384.9
$CHCl_3$(l)	-131.8	MnO_2 (s)	-519.7
CH_3OH (l)	-238.6	Na Cl (s)	-411.0
CO (g)	-110.5	Na F (s)	-569.0
CO_2 (g)	-393.5	NaOH (S)	-426.7
C_6H_6 (l)	+8.99	NH_3 (g)	-46.2
C_2H_2 (g)	+226.7	NH_4Cl (s)	-315.4
C_2H_4 (g)	+52.3	NH_4NO_3 (s)	-365.1
C_2H_6 (g)	-84.7	NO (g)	+90.4
C_3H_8 (g)	-103.8	Ni O (s)	-244.3
n – C_4H_{10} (g)	-124.7	Pb Br_2 (s)	-277.0
n –C_5H_{12}(l)	-173.1	Pb Cl_2 (s)	-359.2
C_2H_5OH (l)	-277.6	Pb O (s)	-217.9
Co O (s)	-239.3	Pb O_2 (s)	-276.6
Cr_2O_3 (s)	-1128.4	Pb_3O_4 (s)	-734.7
Cu O(s)	-155.2	P Cl_3 (g)	-306.4
Cu_2O (s)	-166.7	P Cl_5 (g)	-398.9
CuS (s)	-48.5	Si O_2 (s)	-859.4
$CuSO_4$ (s)	-769.9	Sn Cl_2 (s)	-349.8
Fe_2O_3 (s)	-822.2	Sn Cl_4 (l)	-545.2
Fe_3O_4 (s)	-1120.9	Sn O (s)	-280.2
HBr (g)	-36.2	Sn O_2 (s)	-580.7
HCl (g)	-92.3	S O_2 (g)	-296.1
HF (g)	-268.6	S O_3 (g)	-395.2
HI (g)	+25.9	Zn O (s)	-348.0
HNO_3 (l)	-173.2	Zn S (s)	-202.9

قانون هس:
Hess's Law (1840):

وهو قانون الجمع الحراري الثابت: Law of Constant Heat of Summation

وينص على أن:**"كمية الحرارة المرافقة لتفاعل ما أو التغير في الانثالبية لأي تفاعل كيميائي هو مقدار ثابت سواء تم التفاعل بطريق مباشر في خطوة واحدة أو بطريق غير مباشر وعبر عدة خطوات"** .

ولكي تفهم هذا القانون نعتبر تكوين جزئي من المركب ABCD من عناصره الأصلية الأربعة تحت ضغط ثابت،ونجد أن لدينا طريقتين :

أ- الطريقة المباشرة Direct Method

$$A + B + C + D = ABCD \quad , \Delta H$$

أي يتكون جزئي واحد من المركب في خطوة واحدة ويكون التغير في إنتالبية التفاعل هو (ΔH) .

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect Method

وسيجرى تكوين جزئى المركب من عناصره على خطوات كالأتي

$$A + B = \cancel{AB} \; ; \quad \Delta H_1 \ldots\ldots (1)$$
$$\cancel{AB} + C = \cancel{ABC} \; ; \quad \Delta H_2 \ldots\ldots (2)$$
$$\cancel{ABC} + D = ABCD \; ; \quad \Delta H_3 \ldots\ldots (3)$$

وبجمع التفاعلات الثلاثة السابقة نجد أن

$$A + B + C + D = ABCD \; ; (\Delta H_1 , \Delta H_2 , \Delta H_3)$$

وتبعاً لقانون هس لابد أن يكون

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

أي أن ΔH للتفاعل تساوي مقداراً ثابتاً بصرف النظر عما إذا كان التفاعل قد أجرى في خطوة واحدة أو على عدة خطوات – المهم أن تبدأ دائماً بنفس المواد الابتدائية (A , B , C & D) وننتهي دائماً بنفس المواد النهائية،أي المركب (ABCD) .

ونستفيد من قانون هس في حالتين:

1) قياس إنثالبية تفاعل ما بعملية حسابية بسيطة دون الحاجة لإجراء تجربة معملية.

2) قياس إنثالبية تفاعل لا يمكن قياسها معملياً مثلا (إنثالبية تكوين أول أكسيد الكربون)

أمثلة لتوضيح قانون هس:

1) قياس إنثالبية تفاعل ما بعملية حسابية بسيطة دون الحاجة لإجراء تجربة معملية

أ) احتراق $C_{(s)}$ مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ في خطوة واحدة

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\,KJ$$

و هذا التحول (أو تكوين ثاني أكسيد الكربون) يمكن أن يتم في خطوتين

(i) الأولى تفاعل الكربون مع الأكسجين لتكوين أول أكسيد الكربون CO ثم الثانية

(ii) بتفاعل $CO_{(g)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين $CO_{2(g)}$

$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow C\cancel{O}_{(g)} \qquad \Delta H = -110.52KJ \qquad .i$$

$$C\cancel{O}_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -283KJ \qquad .ii$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52KJ$$

بجمع المعادلتين نحصل على نفس النتيجة التي حصلنا عليها في التفاعل المباشر بين $C_{(s)}$، $O_{2(g)}$ في خطوة واحدة.

ب) احتراق الكبريت $S_{(s)}$ مع الأكسجين $O_{2(g)}$ لتكوين ثالث أكسيد الكبريت $SO_{3(g)}$ في خطوة واحدة

$$S_{(s)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -395.73\,KJ$$

و هذا التحول (أو تكوين ثالث أكسيد الكبريت) يمكن أن يتم في خطوتين

(i) الأولى تفاعل الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ثم الثانية

(ii) بتفاعل $SO_{2(g)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين $SO_{3(g)}$

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow S\cancel{O}_{2(g)} \qquad \Delta H = -296.83KJ \qquad .i$$

$$S\cancel{O}_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -98.9KJ \qquad .ii$$

$$S_{(s)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -395.73KJ$$

بجمع المعادلتين

نحصـــل على نفس النتيجة التي حصلنا عليها في التفاعل المباشر بين $S_{(s)}$ ، $O_{2(g)}$ في خطوة واحدة.

وكنتيجة لقانون هس يمكن قياس دوال الحالة لأي تفاعل بعلاقة بسيطة كالآتي:

حساب انثالبية التفاعل ΔH_r° بمعرفة انثالبيات التكوين القياسية للتفاعل الآتي العام

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

نستطيع أن نحسب ΔH_r° لهذا التفاعل من العلاقة

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(prod)}^\circ - \sum \Delta H_{f(react)}^\circ$$

حساب انثالبية تكوين ΔH_f° إحدى المواد بمعرفة انثالبية التفاعل نستخدم العلاقـــة السابقة حيث بمعرفة ΔH_r° نستطيع معرفة حرارة تكوين أي من المواد المتفاعلـــة أو الناتجة (مجهول واحد)

ج. حساب حرارة احتراق مادة ما من انثالبيات التكوين

نوجد معادلة حرارة الاحتراق للمركب مع الأكسجين ونوزنها وهنا تتطـــابق قيمـــة ($\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ$) ومن ذلك نحسب ΔH_c° باستخدام المعادلة (1) ومـــن انثالبيـــات التكوين للمواد المتفاعلة والناتجة(كما سنلاحظ ذلك في المسائل المحلولة).

2) قياس انثالبية تفاعل لا يمكن قياسها معملياً

وذلك أن المعادلات الترموكيميائية يمكن جمعها أو طرحها للحصول على نتيجـــة لا يمكن الحصول عليها معملياً.

فعندما يتطلب الأمر المقارنة بين الحرارة المنطلقة مـــن احـــتراق أول أكســـيد الكربون (CO) ، ثاني أكسيد الكربون (CO_2) مع الأكسجين وهمـــا غـــازان مهمان تجارياً (لمعرفة القيمة الحرارية لكل منهما The calorific value) نجـد أن حرارة احتراق $C_{(s)}$ مع الأكسجين $O_{2(g)}$ لتكوين أول أكســـيد الكربـــون CO لا يمكن عملياً وذلك لأن CO يحترق بسهولة أكثر من C مـــع الأكســـجين ولذلـــك فعندما نقوم بحرق $C_{(s)}$ مع الكمية المحددة نظرياً من الأكسجين لإنتاج أول أكســـيد الكربون فإننا في الواقع نحصل على خليط من النواتج هي CO_2 & CO وأيضـــاً $C_{(s)}$ غير محترق بدلا من أول أكسيد الكربون فقط CO، ولكن بواســـطة قـــانون

هس نستطيع أن نحسب حرارة احتراق $C_{(s)}$ إلى $CO_{(g)}$ من التفـــاعلين الممكـــن أجراؤهما معملياً كما هو واضح من المعادلتين الآتيتين:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\,KJ \quad (1)$$

$$CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -283KJ \quad (2)$$

وبقلب المعادلة (2) وجمعها مع المعادلة (1) نحصل على معادلة احتراق الكربـــون إلى CO

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52KJ$$

بجمع المعادلتين

$$CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +283KJ$$

$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.52\,KJ$$

مثال:

احسب حرارة احتراق 1.0 مول من الايثان $C_2H_{6(g)}$ مع الأكسجين لتكوين غـــاز ثاني أكسيد الكربون والماء وحيث ان المواد المتفاعلة والناتجة في حالتها القياســـية علماً بأن

$$\Delta H_f^\circ\left(C_2H_{6(g)}\right) = -84.7KJ \qquad \Delta H_f^\circ\left(CO_{2(g)}\right) = -393.5KJ$$

$$\Delta H_f^\circ\left(H_2O_{(l)}\right) = -285.8KJ$$

الحـــل

نوجد أولاً معادلة احتراق الايثان ونوزنها

$$C_2H_{6(g)} + \tfrac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?$$

ومن حـــرارة التكوين ΔH_f° للثلاث مركبات $C_2H_{6(g)}$، $CO_{2(g)}$، $H_2O_{(l)}$ مـــن عناصرها نستطيع بجمع الثلاث معادلات لتكوينها وأن نصل إلى المعادلة المطلوبـــة لاحتراق الايثان

ضرب $-1\times$ $\quad C_2H_{6(g)} \longrightarrow 2C_{(s)} + 3H_{2(g)} \qquad +84.7KJ = +84.7\,KJ$

ضرب $2\times$ $\quad 2C_{(s)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} \qquad 2\times -393.5KJ = -787\,KJ$

ضرب $3\times$ $\quad 3H_{2(g)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3H_2O_{(l)} \qquad 3\times -285.8KJ = -857.4KJ$

$$C_2H_{6(g)} + \tfrac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -1559.7KJ$$

الانثالبية أو المحتوى الحراري: Enthalpy or Heat Content:

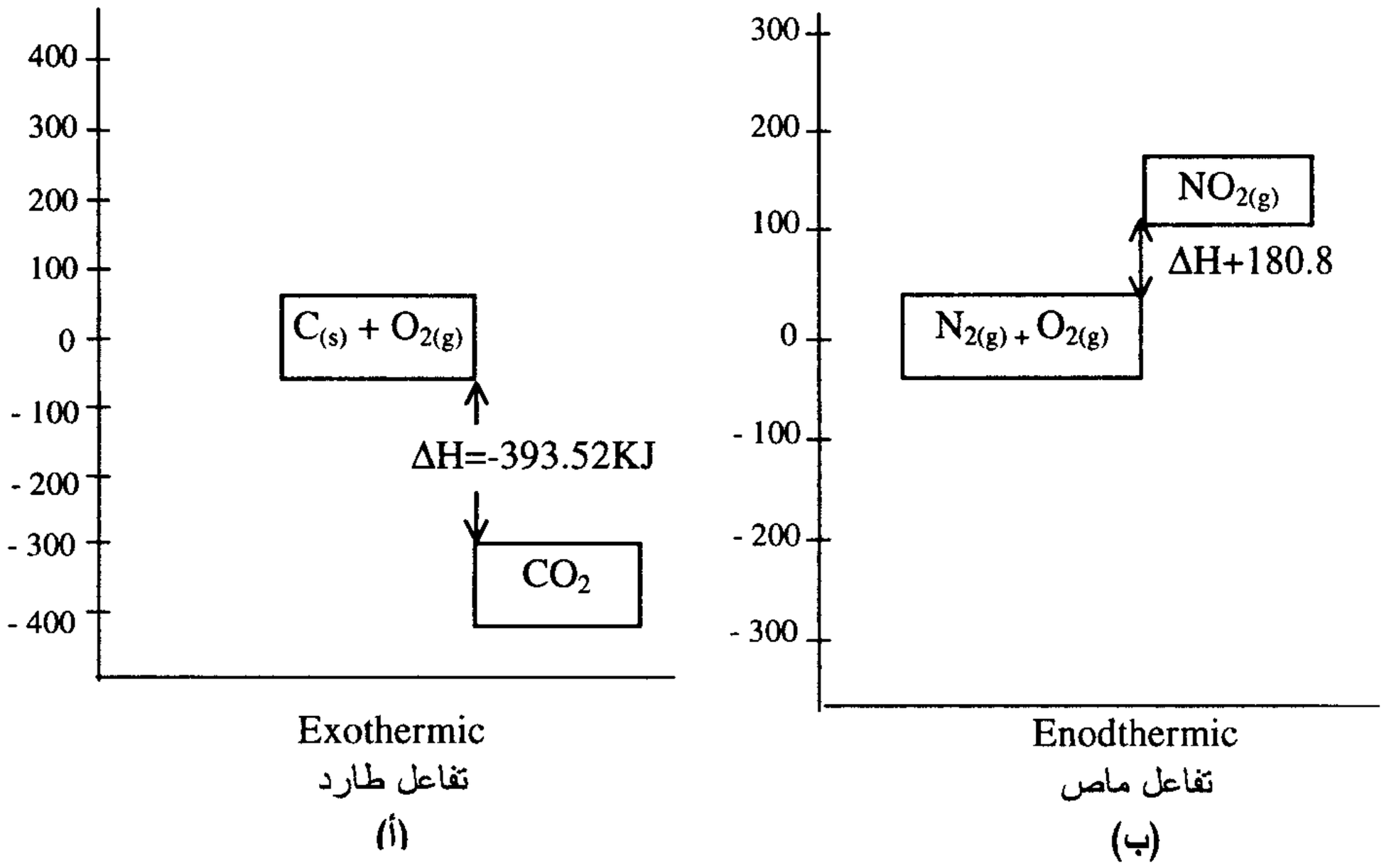
عادة ما تجرى التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية في جو المعمل في آواني مفتوحة مثل أنابيب الاختبار أو الكؤوس أو الدوارق أي أنها تتم تحت ضغط ثابت هو الضغط الجوي وليس عند حجم ثابت (كما علمنا في المسعر الحراري). ونظراً لأن الكثير من هذه التغيرات هي تفاعلات غازية فإنه عادة ما يصاحبها زيادة أو نقص في الحجم ففي الحالة الأولى (زيادة في الحجم) يعمل النظام شغلا يقدر بحاصل ضرب ($P\Delta v$) أي يفقد النظام جزءا من طاقته نتيجة لتمدده وفي الحالة الثانية (نقص في الحجم) يكون الشغل المبذول في صالح النظام نفسه أي يكتسب النظام جزءا من الطاقة نتيجة لنقص الحجم.

ويمكن التعبير عن التغير في الطاقة لتفاعل ما بأنه الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمتفاعلة،فإذا كانت طاقة نواتج التفاعل أعلى من طاقة المواد المتفاعلة فإننا لابد وأن نمد التفاعل بكمية من الطاقة تساوي هذا الفرق لجعله يستمر(ΔH) والعكس صحيح إذا كانت طاقة نواتج التفاعل أقل من طاقة المواد المتفاعلة فإننا نحصل على طاقة من هذا التفاعل (ΔH) سالبة ويعبر عن ذلك بالعلاقة

$$Q_p = H_{prod} - H_{react}$$

فمثلا عند احتراق غاز أو وقود فالحرارة الناتجة من هذا الاحتراق أو التفاعل تسمى المحتوى الحراري (heat content) أو الانثالبي ونرمز له بالرمز H وتحت ضغط ثابت بالرمز Q_p .

وتصبح الصورة أكثر فأكثر بمراجعة الشكل (2-10) والذي يبين التغير في الانتالبية لتفاعل طارد للحرارة $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ ولتفاعل آخر ماص للحرارة $N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$ ،ويلاحظ في الحالة الأولى أن المواد المتفاعلة تكون في مستوى من الطاقة أعلى من مستوى المواد الناتجة (انثالبية أكبر أو محتوى حراري أكبر) وبذلك تكون قيمة (ΔH) للتفاعل سالبة وفي الحالة الثانية تكون انثالبية المواد الناتجة أعلى من انثالبية المواد المتفاعلة وبذلك تصبح (ΔH) للتفاعل موجبة.



شكل (2-10) يوضح المحتوى الحراري (أ) تفاعل طارد،(ب) تفاعل ماص

وكما ذكرنا سابقا فإنه يصعب قياس الانثالبية المطلقة (H) للمواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل ويكون من السهل قياس التغير في الانثالبية التفاعل $\Delta H = H_2 - H_1$. وهذا لا يعني مطلقا أنه لا توجد انثالبية مطلقة للمواد المتفاعلة و الناتجة من التفاعل فإنثالبية أية كمية من المادة النقية عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة كمية مميزة ومحددة شأنها في ذلك شأن دوال الحالة الأولى مثل الحجم (V) والضغط (P). فكما أن لواحد مول من غاز $CO_{2(g)}$ حجم معروف عند درجة حرارة وضغط محددين وكذلك يكون له انثالبية محددة (H) تحت هذه الظروف وتزداد انثالبية المواد (H) برفع درجة الحرارة وتقل بانخفاضها فإنثالبية 1.0 جرام من الماء السائل عند درجة $100^{\circ}C$ أعلى من انثالبيته عند درجة الصفر المئوي $0^{\circ}C$ مقدار 100 سعر(كالوري) أو 418.4 جول حيث الحرارة النوعية للماء تساوي1.0سعر أو $4.184J/g\ ^{\circ}C$ أي أن

$$H_{100^{\circ}C} - H_{0^{\circ}C} = 100 \text{ calorie}$$
$$= 418.4 \text{ joul}$$

وعند تحويل 1.0 جرام من الماء السائل عند درجة 100°C إلى بخـــار عنـد نفس الدرجة وتحت الضغط الجوي فإنه يلزم امتصاص كمية من الحرارة تعـــرف بالحرارة الكامنة للتصعيد Latent heat of vaporization وهـــي كميـــة ثابتـــة ومعروفة وتساوي 540 كالوري أو 2257جول/جم وبذلك تكون انثالبية 1.0 جـــرام من بخار الماء عند 100°C أعلى من انتالبية 1.0 جرام من الماء الســـائل عنـد نفس الدرجة بمقدار 540 سعراً أو 2257 جول ونظراً لأرتفاع انثالبية البخار تكـون الحروق الناشئة من بخار الماء أشد من الحروق الناتجة عن الماء الذي يغلي

$$H^{\circ}_{100(vap)} - H^{\circ}_{100(l)} = 2257\,J/gm$$

الطاقة الداخلية: Internal Energy (E):

الطاقة الداخلية مثل Enthalpy هي صفة الحالة (State property) أي قيمتـــها ثابتة عندما تتحدد حالة النظام.

فمثلا عينة من غاز الهيدروجين (H_2) قدرها 1.0 مول عند 25°C وضغـــط جوي لها قيمة ثابتة من الطاقة الداخلية وهي مجموع أنواع الطاقات التي تمتلكـــها جزيئات هذا المول من الهيدروجين وهذه تتضمن:-

- طاقة الرباط ($H-H$) الذي يربط ذرتي جزئ الهيدروجين.
- قوى التجاذب بين البروتون والإلكترون لذرة الهيدروجين.
- طاقة حركة جزيئات الهيدروجين.

وواضح أن هذه الطاقة الداخلية لا يسهل حسابها أو تقديرها ولكن بدلا مـــن ذلـــك نستطيع أن نحسب مقدار التغير في هذه الطاقة (ΔE) مستخدما العلاقة

$$\Delta E = Q - W \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث: ΔE = التغير في الطاقة الداخلية

Q = كمية الحرارة (إذا امتصها النظام كانت موجبة ve +، وإذا فقدها النظام كانت سالبة ve –).

W = الشغل (إذا بذل بواسطة النظام كان موجب ve +، وإذا بذل علـــى النظـــام كان سالباً ve –)

القانون الأول للترموديناميكا الحرارية: First Law of Thermodynamics:

الذي ينص على: **في أي عملية فإن التغير في الطاقة الداخلية يساوي الفـــرق بين الحرارة الممتصة بالنظام والشغل المبذول بهذا النظام أي** $(\Delta E = Q - W)$

مثال:

إذا تمدد غاز تحت ضغط مكبس وامتص كمية من الحرارة قدرها 100.0 جـول بينما قام هذا الغاز (هذا النظام) لعمل شغل على المحيط قدره 60.0J.

$$\Delta E = Q - W = 100 - 60 = 40J$$

فإننا نستطيع القول إن الطاقة الداخلية لهذا الغاز 40 جول

مثال:

إذا تمدد غاز تحت ضغط مكبس وامتص كمية من الحرارة قدرها 1000جـــول بينما قام بعمل شغل قدره 1800جول. احسب ΔE لهذا النظام

Q الحرارة الممتصة بالنظام $= +1000J$

W الشغل المبذول بواسطة النظام $= +1800J$

$$\Delta E = Q - W$$

$$= 1000 - (+1800) = -800J$$

أي حالة تفاعل كيميائي نستطيع بطريقة مبسطة حســاب التغــير فـــي الطاقــة الداخلية وذلك بإجراء التفاعل في مسعر حــواري (Bomb Calorimeter) وفـــي هذه الحالة لا يوجــد تغير في الحجم $\Delta V = 0$ ولا يقـــوم النظـــام بعمـــل شـــغل $(W = 0)$ وبتطبيق العلاقة

$$\Delta E = Q - W$$

$$= Q - 0 = Q$$

أي أن $\Delta E = Q_V$

حيث Q_V تمثل كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في هذه العملية تحت الضغـــط الثابت للتفاعل الآتي

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad Q_V = -885.3KJ$$

أي أنه عند احتراق 1.0 مول من غاز الميثان 16.0جرام مع الأكسجين في مســـعر حراري يمكن الحرارة المنطلقة بأنها $= (KJ\ 885.3)$ وعليه فإن

$$\Delta E = Q - W = -885.6KJ$$

أي أن

الطاقة الداخلية لنواتج الاحتراق $(1moleCO_{2(g)} + 2moleH_2O_{(l)})$ أقل بمقدار $(885.3KJ)$ من الطاقة الداخلية للمواد المتفاعلة$(1moleCH_{4(g)} + 2moleO_{2(g)})$ في معادلة احتراق غاز الميثان في المثال السابق إذا اســـتخدمت كميـــة الحـــرارة (Q_V) الناتجة من احتراق 1.0 كجم من غاز الميثان بكفاءة (100%) احسب حجم الماء الذي يمكن تسخينه من $22.0^\circ C$ إلى $50.0^\circ C$

$$1kg = 1000gm = \frac{1000}{16} = 62.5mole$$

$1.0 mole of\ CH_{4(g)}\ (16gm)$	يطلق	$885.3\ KJ$	
$62.5 mole of\ CH_{4(g)}$		X	KJ

x (CH_4 غاز 1كجم من المنطلقة الحرارة كمية) $= 62.5 \times 885.3 = 55331.25KJ$

$$Q = mc\Delta T$$

$$55331.25 \times 10^3\ J = m \times \frac{4.184J}{gm\ \cancel{C^\circ}} \times (50-22)\ \cancel{^\circ C}$$

$$= m \times 117.152J/gm$$

$$m = \frac{55331.25 \times 10^3}{117.152} = 472.3 \times 10^3\ gm \quad (\text{كتلة الماء})$$

وحيث إن كثافة الماء $= 1gm/cc$، حجم الماء $472.3 \times 10^3\ cm^3$ أو $= 472.3$لتر

تعيين التغير في الطاقة الداخلية (ΔE)

يمكن حسابه من العلاقة ($\Delta E = Q - W$) القانون الأول للديناميكا الحرارية حيث Q، W يمكن قياسها ولكن ΔE يمكن استنتاجها من العلاقة.

تعيين ΔE بواسطة المسعر الحراري (Bomb Calorimeter) كمية الحرارة المرافقة لتفاعل كيميائي يمكن تعيينها معمليا بواسطة المسعر وحيث إن التفاعل في المسعر لا يتخلله تغير في الحجم ولذلك لا توجد فرصة للنظام ليقوم هو بعمل شغل أو لعمل شغل عليه ولذلك $W = 0$ وعليه فإن $\Delta E = Q_V$ وعليه فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام تساوي كمية الحرارة المتبادلة مع المحيط وتسمى حرارة التفاعل عند ضغط ثابت Q_V.

العلاقة بين المحتوى الحراري ΔH & والتغير في الطاقة الداخلية ΔE

ترتبط انثالبية مادة ما مع طاقتها الداخلية بالعلاقة

$$H = E + PV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

بتطبيق العلاقة (1) السابقة على أي تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يكون

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

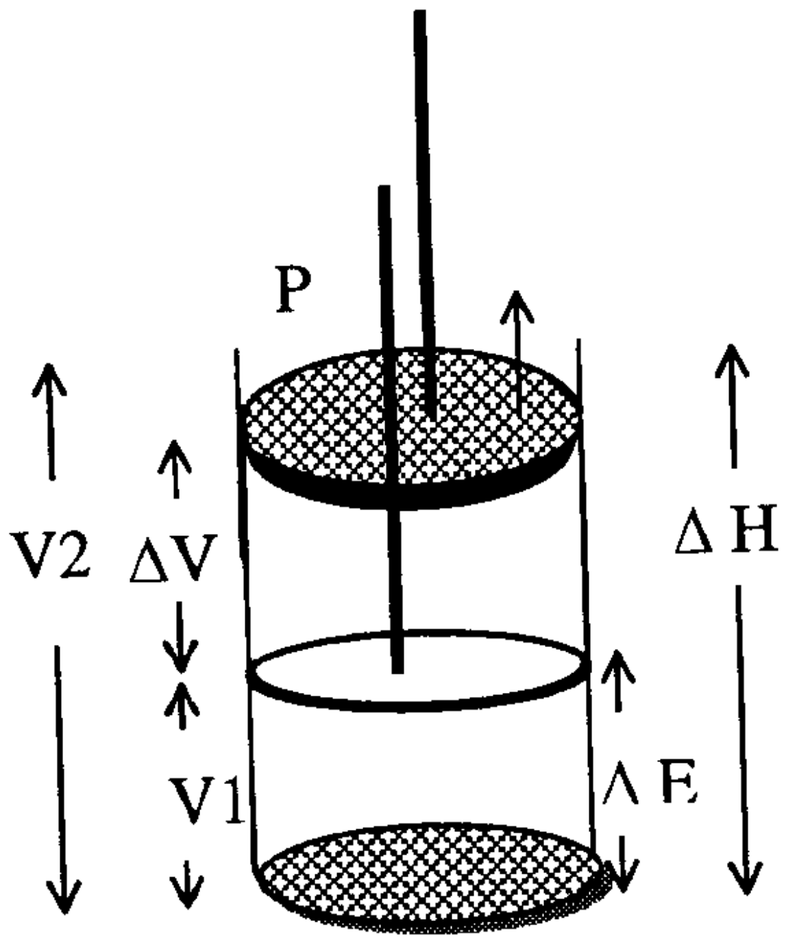
وبالتعويض عن قيمة H من المعادلة (2) نجد أن

$$\Delta H = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

$$= (E_2 - E_1) + P\,(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

وتمثل ΔV التغير في حجم النظام أي تساوي الحجم النهائي (V_2) – الحجم الأصلي (V_1) ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل الذي يجرى في أسطوانة مزودة بمكبس سهل الانزلاق يتحرك لأعلى ولأسفل كما هو موضح بالشكل (3–10)



شكل رقم (3–10) العلاقة بين ΔH، ΔE

فعندما يتمدد الغاز من الحجم الأصلي (V_1) إلى الحجم النهائي(V_2) تحت الضغط الجوي الثابت وبعمل النظام شغلاً ضد الضغط الجوي الخارجي قدره ($P\Delta V$) وعادة ما يكون قيمة PV في المعادلة (2) كمية صغيرة فمثلاً 1.0 مول من غاز عند $25^{\circ}C$ وضغط قدره $100\,KPa$ يكون حجمه $25\,L$ وعليه يكون قيمة

$$PV = 100\,KPa \times 25\,L = 2.5 \times 10^{3}\ KPa.L$$

$$PV = 2.5\,KJ$$

ومن ثم PV للسوائل والمواد الصلبة تكون أقل وهذا يعني أن انثالبية مادة تكون مساوية تقريباً (وليس بالضبط) لطاقتها الداخلية أو نستطيع القول بأن الفرق بين ΔH & ΔE لأي تفاعل كيميائي صغير. إي أنه إذا كان التفاعل يحوي مواد صلبة أو سائلة سيكون التغير في الحجم قليلاً جدا

ووفقا للمعادلة (4)..... $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

وحيث أن $P\Delta V = 0$ فإن $\Delta H = \Delta E$

ولكن التغير في الحجم سيكون كبيرا عندما يجرى التفاعل عند ضغط ثابت وليس في مسعر حراري حيث الحجم ثابت.

ففي معادلة احتراق النافثالين تحت ضغط ثابت بدلا من حجم ثابت

$$C_{10}H_{8(s)} + 12\,O_{2(g)} \longrightarrow 10\,CO_{2(g)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H = -5.15\times10^{3}\ KJ/mole$$

واضح من معادلة احتراق النافثالين أن التغير في الحجم ناتج من احلال 12 مولا من (O_2) محل 10 مولات من(CO_2)،وإذا عاملنا $O_{2(g)}$ & $CO_{2(g)}$ كغاز مثالي فإننا نستطيع أن نقول إن $PV = nRT$

$$V_{CO_{2(g)}} = \frac{n_{CO_2}RT}{P} \qquad \& \qquad V_{O_{2(g)}} = \frac{n_{O_2}RT}{P}$$

ويكون التغير في الحجم للتفاعل ΔV

$$\Delta V = V_{CO_2} - V_{O_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{P} - \frac{n_{O_2}RT}{P}$$

$$= \left(n_{CO_2} - n_{O_2}\right)\frac{RT}{P}$$

$$\Delta V = \Delta n_{(g)}\left(\frac{RT}{P}\right)$$

حيث $\Delta n_{(g)}$ = عدد مولات النواتج الغازية – عدد مولات المواد المتفاعلة الغازية وبالتعويض في المعادلة (4)

$$\Delta H = \Delta E + P\left(\frac{\Delta n\,RT}{P}\right)$$

$$= \Delta E + \Delta n_{(g)}RT \qquad (5)$$

و هذه المعادلة تستخدم عند $25^{\circ}C$لقيم ΔH & ΔE بوحدة $KJ/mole$ للتفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية مثل تغيرات حالة المادة (حالات المادة هي الصلبة و السائلة والغازية) وبالتعويض فيها عند درجة حرارة الغرفة 25 C حيث

$T = 298^{\circ}K$ ΔH & ΔE $KJ/mole$

$$R = 8.314\times10^{-3}\ KJ/mole\,^{\circ}K$$

ويكون حاصل ضرب

$$RT = 8.314\times10^{-3}\ KJ/mole\,^{\circ}K \times 298^{\circ}K = 2.48\,KJ/mole$$

وتكون المعادلة (5) في صورتها الأخيرة

$$\Delta H(KJ/mole) = \Delta E(KJ/mole) + 2.48\Delta n_{(g)}\ KJ/mole \quad (6)$$

مثال(6) للتفاعل الآتي

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -565.8KJ$$

احسب ΔE علما بأن القياس تم عند درجة حرارة $25^\circ C$

الحل

حيث إن ΔH لهذا التفاعل قيمتها سالبة فهو تفاعل طارد للحرارة

$$\Delta n_{(g)} = 2 - 3 = -1$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\,RT$$

$$-565.8\,KJ = \Delta E + (-1)\times 8.3\times 10^{-3}\,KJ/mole^\circ K \times 298^\circ K$$

$$-565.8KJ = \Delta E - 2.5\,KJ$$

$$\Delta E = -563.3\,KJ$$

ويلاحظ أن النقص في طاقة التفاعل (ΔE) هو $563.3\,KJ$ فقط بينما يكون النقص في انثالبية التفاعل (ΔH) هو $565.8\,KJ$ ويرجع الفرق بين الكميتين إلى الشغل المبذول بواسطة الضغط الجوي على النظام نتيجة لنقص حجمه (3 حجوم متفاعلة،حجمين نواتج) وتتماشى هذه النتائج مع متطلبات قانون حفظ الطاقة (Law of Conservation of Energy) أو القانون الأول للترموديناميكا وفي الواقع تعتبر المعادلتان (4)،(5) هما التعبير الرياضي للقانون الأول للترموديناميكا وتعرف (ΔE) بأنها حرارة التفاعل حينما يجري تحت حجم ثابت أما (ΔH) بأنها حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت (وهو عادة الضغط الجوي) والفرق بين هاتين الكميتين عادة كمية صغيرة إلا إذا كانت قيمة $\Delta n_{(g)}$ أو T كبيرة بدرجة ملحوظة.

مثال(7)

احسب ΔH لاحتراق 1.0 مول من النافثالين $C_{10}H_{8(s)}$ عند $25^\circ C$ علماً بأن $\Delta E = -515\times 10^3\ KJ/mole$ ومعادلة الاحتراق هي

$$C_{10}H_{8(s)} + 12O_{2(g)} \longrightarrow 10CO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

الحـــل

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT$$

$$\Delta n = 10 - 12 = -2\,\text{moles}$$

$$\Delta H = -5.15\times10^{3}\ \text{KJ} + 2.48\times(-2)\text{KJ}$$

$$= -5.15\times10^{3}\ \text{KJ} - 4.96\,\text{KJ}$$

$$= 5.145\times10^{3}\ \text{KJ}$$

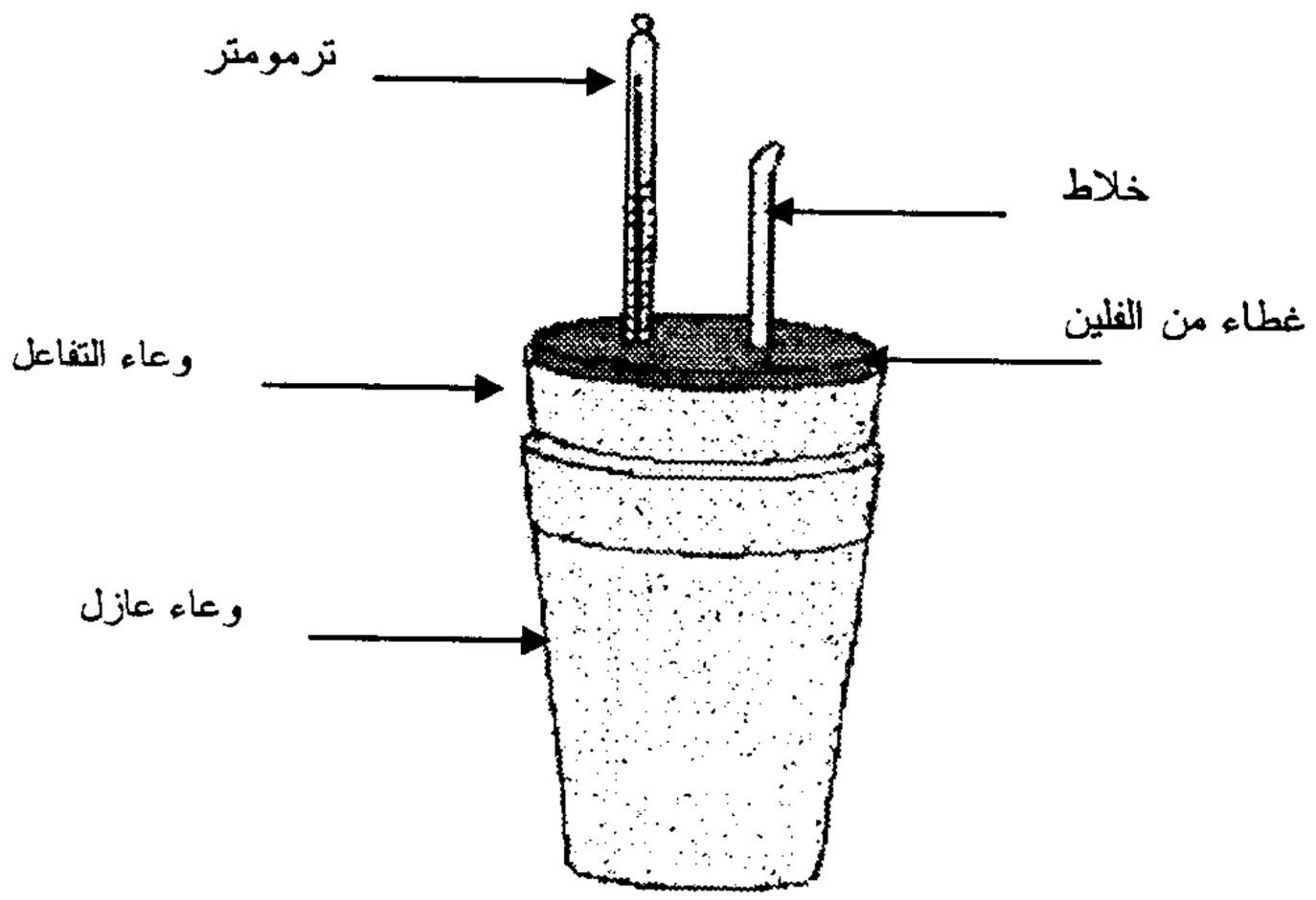
أي أن حرارة احتراق النافثالين عند ضغط ثابت $\Delta H = q_P$ أكـــثر قليـــلا بمقـــدار $4.96\,\text{KJ}$ عنها عند حجم ثابت $\Delta E = q_V$

تعيين ΔH عمليا: **Experimental Determination of ΔH :**

تفاعلات الاحتراق تجرى عادة تحت ضغط ثابت في مسعر حـــراري معطيـــه $q_V = \Delta E$ ونستنتج ΔH من المعادلة

$$\Delta H(\text{KJ/mole}) = \Delta E(\text{KJ/mole}) + 2.48\,\Delta n_{(g)}$$

يجرى تفاعل الاحتراق تحت ضغط ثابت عادة في كـــوب خفـــاف الســـتايرين مغطى من الفلين يسمى (Styro foam Cup) في محلول ويقاس التغير في درجـــة الحرارة بواسطة ترمومتر كما هو مبين بالشكل (4–10) .



شكل (4–10) المسعر الحراري المصنوع من السيتروفوم

ومادة خفاف الستايرين عازل جيد للحرارة ومن ثـــم يكـــون النظـــام معـــزولا (Adiabatic) وإذا كان التفاعل طارداً للحرارة فإن الطاقة المنطلقة ستبقى خـــــلال المحلول وترفع درجة حرارة الترمومتر وإذا كان التفاعل ماصـــــاً للحـــرارة فـــإن الحرارة ستمتص من المحلول وتنخفض درجة حرارة الترمومتر وحيث إن التفـــاعل يجري تحت ضغط ثابت فإن $q_P = \Delta H$

مثال(8) أذيب 2 جم من نترات الامونيوم (NH_4NO_3) في 20 جم من الماء في وعاء معزول من خفاف الستايرين فنتج عن ذلك انخفـــاض فـــي درجـــة حـــرارة المحلول من $23^\circ C$ إلى $19^\circ C$ بين هل التفاعل طارد أم ماص للحرارة و احســـب حرارة ذوبان نترات الأمونيوم ب $KJ/mole$

الحـــــل

حيث إن درجة الحرارة نقصت من $23^\circ C$ إلى $19^\circ C$ معنى ذلك أن الماء فقـــد حرارة وهذه الحرارة امتصت بنترات الأمونيوم لذوبانـــــها،فـــهذه العمليـــة ماصـــة للحرارة (Endothermic)

$$q_{NH_4NO_3} + q_{H_2O} = 0$$

$$q_{NH_4NO_3} = -q_{H_2O}$$

$$q_{NH_4NO_3} = -\left[20\,gm\,H_2O \times \frac{4.184\,J}{gm\,^\circ C} \times (23^\circ - 19^\circ)C\right]$$

$$= 334.72 \quad Joule$$

وهذه الكمية من الحرارة لكل 2 جم من نترات الأمونيوم

$$\Delta H \text{ for } NH_4NO_3/\text{mole} = \frac{20gm \times 4.184J \times 4C}{2gm(g^\circ C)} \times \frac{80\,gm}{mole} \times \frac{1KJ}{1000J}$$

$$= \frac{20 \times 4.184 \times 2 \times 80}{1000} = 13.39\,KJ/mole$$

مثال:

عينة من (NH_4NO_3) كتلتها 1.5 جم أضيفت إلى 35 جم من الماء في كـــأس من (الستيروفوم) (Styrofoum) وقلبت حتى الإذابة خفضت درجة الحرارة مـــن $22.7^\circ C$ إلى $19.4^\circ C$

(أ) هل هذه العملية ماصة أم طاردة للحرارة ؟

(ب) احسب حرارة ذوبان نترات الأمونيوم ب $KJ/mole$

الحـــل

(أ) حيث إن الحرارة هبطت من $22.7^\circ C$ إلى $19.4^\circ C$ فإن الماء قد فقد حـــرارة وهذه الحرارة امتصتها نيترات الأمونيوم مما أدى إلى إذابتها والعملية هي ماصـــة للحرارة.

حيث إن العملية معزولة

$$q_{NH_4NO_3} \text{ (المكتسبة)} = q_{H_2O} \text{ (المفقودة)}$$

$$q_{NH_4NO_3} + q_{H_2O} = 0$$

$$q_{NH_4NO_3} = -q_{H_2O}$$

$$q_{NH_4NO_3} = 35\,gm\,H_2O \times \frac{4.181\,J}{g\ ^\circ C} \times (22.7 - 19.4)^\circ C$$

$$q_{NH_4NO_3} = 4.8 \times 10^2\,J$$

كمية الحرارة هذه الممتصة ب 1.5 جم من NH_4NO_3

$$\Delta H = \frac{4.8 \times 10^2 \cancel{J}}{1.5 \cancel{gm}} \times \frac{80\,\cancel{gm}}{mole} \times \frac{1\,KJ}{1000 \cancel{J}} = 25.6\,KJ/mole\,NH_4NO_3$$

مثال:

عينة كتلتها 0.505 جم من النفثالين أحرقت تماما مع زيادة من الأكســـجين (O_2) في مسعر حراري فإذا كانت كتلة الماء في المسعر 1215 جـــم وارتفعـــت درجة حرارة المـــاء داخـــل المســـعر مـــن $25.62^\circ C$ إلـــى $29.06^\circ C$ احســـب حـــرارة التفـــاعـــل Q_V (J/g)، $(KJ/mole)$ إذا كانت السعة الحرارية للمسعر $826\,J/^\circ C$

$$Q_v = -\left(1215g \times \frac{4.184J}{g\,^\circ C} \times (29.06 - 25.62)^\circ C\right) + \frac{826J}{C^\circ} \times (29.06 - 25.62)C^\circ$$

$$= 17488.7\,J + 2758.8 = 20247.5\,J = 2.025 \times 10^4 \text{ Joule}$$

$$Q_v(J/g) = \frac{-2.025 \times 10^4\,J}{0.505} = -4 \times 10^4\,J/g \quad \text{نفثالين}$$

$$Q_v(KJ/mole) = \frac{-4 \times 10^4\,J}{gm} \times \frac{128\,gm}{mole} = -512 \times 10^4\,KJ/mole \quad \text{نفثالين}$$

طاقة الروابط Bond Energies

طاقة تفكك الروابط Bond Dissociation Energies

تعـــرف طاقة الرابطة (B.E.) أو طاقة تفكك الرابطـــة بأنـــها كميـــة الطاقـــة الـــلازمة لتكسير 1.0 مـــول من الروابط في المول الواحد إلـــى ذرات أو شـــقات حرة (free Radicals) وبحيث تكون المواد الداخلة والناتجة من التفـــاعل غـــازات مثالية في حالاتها القياسية ودرجة حرارة 25°م . وبمعرفة هذه الكمية فإنه يمكـــن أيضاً حساب حرارة التفاعل (ΔHr) والتنبؤ بقيمتها ستكون سالبة (تفـــاعل طـــارد للحرارة) أو موجبة (تفاعل ماص للحرارة).

فمثلاً نجد أن طاقة الرابطة لتفكك جزئي الهيدروجين هي 436KJ/mol .

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad ; \Delta H = +436 \text{ KJ}$$

وطاقة الرابطة لتفكك جزئي الكلور تساوي 243 KJ/mol .

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g) \quad ; \Delta H = +243 \text{ KJ}$$

ويلاحظ أن الطاقة اللازمة لتكسير الرابطة التساهمية الموجودة في جزئي غـــاز الهيدروجين H —— H لإعطاء ذرتين غازيتين من ذرات الهيدروجين أكـــبر مـــن الطاقة اللازم امتصاصها لتكسير الرابطة التساهمية الموجودة في جزئـــي الكلـــور الغازي Cl —— Cl لإنتاج ذرتين غازيتين من الكلور .

ومعني ذلك أن الرابطة التساهمية في جزئي للهيدروجين أقـــوى بكثـــير مـــن الرابطة التساهمية في جزئي الكلور وإذن تعبر قيمة طاقة الرابطة عن مـــدى قـــوة تلك الرابطة بين الذرات في جزئي المركب ،فكلما زادت قيمة طاقة الرابطة كلمـــا زادت قوتها .

ويفيدنا مبدأ طاقة الرابطة في التنبؤ عما إذا كانت التفاعلات ستكون طـــاردة أم ماصة للحرارة . فإذا كانت طاقة الروابط للمواد الناتجة أكبر من طاقـــة الروابـــط للمواد المتفاعلة فهذا يدل على أن المواد الناتجة تكون أكثر ثباتاً ومـــن ثـــم تكـــون طاقاتها أقل وفي هذه الحالة تكون التفاعلات طاردة للحرارة .

روابط ضعيفة (المواد المتفاعلة) ⟵ روابط قوية (المواد الناتجة) ΔH=-ve

التفاعل Exothermic

روابط قوية (المواد المتفاعلة) ⟵ روابط ضعيفة (المواد الناتجة) ΔH=+ve

التفاعل Endothermic

في تفاعل الهيدروجين مع الفلور مثلاً لتكوين غاز فلوريد الهيدروجين نجد أن

$$H_2\,(g) + F_2\,(g) \longrightarrow 2HF(g)\ ;\ \Delta H = -541\ KJ$$

نجد أنه تفاعل طارد للحرارة ولابد أن تكون قوة الرابطة في مركب فلوريد الهيدروجين أقوى بكثير مما هو موجود بين جزئيات الهيدروجين أو الفلور منفردة

جدول (2 –10) قيم طاقة الرابطة في الجزئيات الثنائية

بوحدة KJ/mol عند 25 °C.

الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ	الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ	الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ
H – H (g)	435	H – O (g)	464	H – S (g)	339
C – C (g)	347	H – F (g)	565	H – N (g)	389
Cl – Cl(g)	243	C = C(g)	607	C – Cl (g)	331
Br – Br(g)	194	C ≡ C (g)	828	C – Br (g)	276
I – I (g)	152	H– Cl (g)	431	C – I (g)	238
F – F (g)	157	H – Br (g)	364	O = O (g)	498
H – C (g)	416	H – I (g)	297	N ≡ N (g)	946

(من الجدول (2–10) (B.E.) = 565، 436، 157 كيلوجول لفلوريد الهيدروجين والهيدروجين والفلوريد على الترتيب)

ولأي تفاعل كيميائي يمكن تعيين ΔHr له من قيم طاقة الرابطة وذلك بتطبيق القانون العام السابق أو قانون هس في الصورة الأتية :

$$\Delta H_r = \sum B.E_{\text{broken}} - \sum B.E_{\text{Formed}}$$

متكسر متكون

حيث إنه في جميع التفاعلات الكيميائية لابد أولاً أن تمتص الحرارة في عمليـــة تكسير الروابط بين الذرات في جزئيات المواد المتفاعلة ثم تنطلق الحـــرارة عنـــد إعادة ترتيبها لتكوين المواد الناتجة .

مثال : احسب حرارة التفاعل الأتي(ΔH°_{r})باستخدام قيم طاقة الروابط من الجدول

$$H_2\,(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$$

الحـــل:

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \sum B.E_{broken} - \sum B.E_{Formed}$$

متكسر متكون

الروابط المتكسرة هي : H- H، Cl – Cl

الروابط المتكونة هي : رابطتان من H – Cl

$$\Delta H^{\circ}_{r} = (B.E_{H-H} + B.E_{Cl-Cl}) - (2\times B.E_{H-Cl})$$

$$= (435 + 243) - (2 \times 431) = -184\ KJ$$

أي أن ΔH°_{f} جزئي واحد من HCl هي (92.0 KJ-) وهي نفس القيمة الموجـــودة في جدول حرارة التكوين .

حرارة تكوين الذرات Heat of Formation of an atom (ΔH°_{f})

تعرف حرارة تكوين الذرة " **بأنها كمية الطاقة اللازمة لتكوين 1.0 مول بيـــن الذرات الغازية من العنصر الأصلي في حالته العادية عند** $25^{\circ}C$ **وضغـــط قـــدره 1جو**" .

وفي حالة الجزئيات الثنائية (diatomic) مثل الهيدروجين والكلور وغيرها يكـــون حرارة تكوين الذرة = $\frac{1}{2}$ طاقة الرابطة أي أن

$$\Delta H^{\circ}_{f\,(atam)} = \frac{1}{2}\ B.E\ .$$

ويتضح أن حرارة تكوين ذرة الهيدروجين = $\frac{436}{2} = 218$ كيلو جول/مول

حرارة تكوين ذرة الكلور = $\frac{243}{2} = 121.5$ كيلو جول/مول وهكذا

وفي حالة الجزئيات الثنائية التي تتكون من ذرتين مختلفتين مثل HCl(g) يستفاد من قيم حرارة تكوين الذرات لتعيين طاقة الرابطة بين ذرة الكلور والهيدروجين في الجزئي ويستخدم القانون العام لإيجاد حرارة التفاعل كما سبق أي أن :

$$HCl\,(g) = H(g) + Cl(g)$$

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \sum B.E_{(HCl)g} = \sum \Delta H^{o}_{f\,(result)} - \sum \Delta H^{o}_{f\,(reat)}$$

$$= (\Delta H^{o}_{f\,(H)g} + \Delta H^{o}_{f\,(Cl)g}) - \Delta H^{o}_{f\,(HCl)g}$$

جدول (3 –10) قيم حرارة تكوين الذرات الغازية

بوحدة KJ/mol عند $25\,\mathring{C}$.

الذرة	F	I	Br	Cl	H	O	S	N	B	C
حرارة التكوين ΔH^{o}_{f}	78.5	107	112	121.5	218	249.2	277.4	472.6	571.1	716.7

ويلاحظ في الخمسة عناصر المذكورة أولاً تكون حرارة تكوين الذرة $\frac{1}{2}$ طاقة الرابطة – أما في العناصر الخمسة الأخيرة فيدخل في الحساب طاقة التبخير وطاقة التسامي ... الخ .

القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة Average Bond Energy (B.E avg)

في مركب مثل الميثان $CH_4(g)$،توجد 4 روابط تساهمية متشابهة بين ذرة الكربون الوسطى وذرات الهيدروجين – وبذا تكون طاقة الرابطة بين الكربون والهيدروجين (C-H bond) = $\frac{1}{4}$ قيمة الطاقة اللازمة لتفكك 1.0 مول من هذا الغاز إلى ذرات الهيدروجين والكربون الغازية ومن المحتمل جداً أن تكون كمية الطاقة اللازمة لتكسير كل من الروابط الهيدروجينية الأربعة على التوالي مختلفة

عن بعضها البعض ولهذا السبب فإننا حين نتكلم عن طاقة الرابطة بيـــن الكربـــون والهيدروجين نعني بها القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة (B.E.average) .

ويمكن تمثيل عملية تفكك روابط الكربون – الهيدروجين الأربعة في جزئي الميثـلن الغازي على الوجه التالي :

C-H bond energy

$CH_4\ (g) = CH_3(g) + H\ (g) \quad \Delta H_1 = 435KJ \quad (CH_3\text{-}H)$

$CH_3\ (g) = CH_2(g) + H\ (g) \quad \Delta H_2 = 444KJ \quad (CH_2\text{-}H)$

$CH_2\ (g) = CH\ (g) + H\ (g) \quad \Delta H_3 = 444KJ \quad (CH\text{-}H)$

$CH\ (g) = C\ (g) + H\ (g) \quad \Delta H_4 = 339KJ \quad (C\text{-}H)$

وبذا تكون القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة

$$(C\text{-}H) = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4}{4} = \frac{1662}{4} = 416.KJ$$

مثال : احسب القيمة المتوسطة لطاقة رابطة الكربون – الهيدروجين فـــي جزئـــي الميثان الغازي $(CH_4)g$.

الحل :

$$CH_4\ (g) \longrightarrow C\ (g) + 4H(g)$$

$$B.E._{Avg} = \frac{1}{4}\left[\Delta H_f^{\circ}(C)_{(g)} + 4\times\Delta H_f^{\circ}(H)_{(g)} - \Delta H_f^{\circ}(CH_4)_{(g)}\right]$$

$$= \frac{1}{4}[716.7 + (4\times 218) - (-74.8)]$$

$$= 415.9KJ/Mol \quad of \quad C-H \quad bond$$

الانتروبي أو الانتروبيا Entropy

هي خاصية ثرموحرارية تتعلق بدرجـــة الفوضـــى أو زيـــادة عـــدم الـــترتيب (disorder) وهي مقياس لعدم النظام أو البعثرة أو العشوائية لنظام معين،ويرمـــز لها بالرمز (S) والتغير في الانتروبي بالرمز(ΔS) ونقصد بدرجة الترتيب العاليـة هنا أن جسيمات المادة مرتبة في أماكنها ومحصورة في حيز معين صغير فمثـــلا في مادة بلورية تكون جزيئات أو ذرات أو أيونات هذه المادة ثابتة في مواقعها فـــي

شكل هندسي محدد وتكون الانتروبي في هذه الحالة منخفضة ولكن إذا أذيبت هـــذه المادة في مذيب أو انصهرت إلى سائل فإن جزيئاتها في المحلـــول أو المصـــهور ستكون حرة التحرك وبذلك زادت العشوائية وزادت درجة عدم الـــترتيب فتكـــون الانتروبي عالية وفي الواقع فإن زيـــادة الانـــتروبي هـــو القـــوة الدافعـــة لـــهذا التحول،ولذلك عند ذوبان جسم صلب في مذيب أو انصهر الجسم الصلب إلى ســائل أو تبخر السائل إلى غاز فإنها حالات تزداد فيها الانتروبي ويكـــون التغـــير فـــي الانتروبي موجبا والعكس صحيح فإن الانتروبي المنخفضة ترتبط بزيـــادة درجـــة الترتيب وعليه فإنه عند درجة حرارة الصفر المطلق ($T = 0^{\circ} K$) فإن المادة النقيـــة البلورية تكون في درجة عالية من الترتيب ولذلك نتيجة الانـــتروبي لـــها تســـاوي صفراً،والتغير في الانتروبي ΔS يكون موجبا عندما يكـــون هنـــاك زيـــادة فـــي الفوضى أو عدم الترتيب،فعندما يتمدد غاز من حجم V_1 إلى حجم أكبر V_2 فـــإن $\Delta S > 0$ إي أن هناك زيادة في الانتروبي أو زيادة في الفوضى وعـــدم الـــترتيب حيث إن جزيئات الغاز أصبحت حرة الحركة بدرجة أكبر في الحجم الأكبر (V_2) عنه عندما كانت في الحجم الأقل (V_1) وبالنسبة للمواد الصلبة فإن جزيئات هـــذه المادة أو أيوناتها مرصوصة بنظام معين ونستطيع أن نتوقع أن تكون الانـــتروبي صغيرة أو صفرا للمواد البلورية النقية وبالنسبة للسوائل فـــإن جزيئـــات الســـائل مرصوصة أو مرتبة بنظام أقل مما هو عليه الحال في المادة الصلبة وعليه فـــهي حرة الحركة في السائل منها في الحالة الصلبة لذلك فإن انتروبي السائل أكبر مـــن إنتروبي المادة الصلبة،ويمكن ملاحظة الفرق بين إنتروبي المادة الصلبة والســـائلة في المثال الآتي:

عندما تذوب قطعة من الثلج عند $10^{\circ} C$ فـــإن ($\Delta S = +5.27 cal / {}^{\circ}C mole.$) أي أكبر من الصفر إي أن هناك زيادة في الإنتروبي عند انصهار أو ذوبان الثلـــج والعكـــس صحيـــح،تجمـــد المـــاء يتبعـــه نقـــص فـــي الإنـــتروبي نجـــد أن($\Delta S = -5.27 cal / {}^{\circ} C mole.$) عند $0^{\circ} C$ ممثلاً لوضع أكـــثر نظامـــا أو أقـــل فوضى وعشوائية أو أكثر ترتيبا في الحالة الصلبة وهي حالة تجمد الماء إلى الثلج.

وعموماً انصهار مادة صلبة أو ذوبانها في سائل أو تبخر سائل أو تمدد غـاز أو تحلل مادة إلى مركبات أبسط كل هذه التحولات لابـد وأن يصحبـها زيـادة فـي الفوضى.

عامل آخر يُسهم في الفوضى أو عدم ترتيب مركب ما هي مركز الذرات داخل جزيئات المركب،فحتى في الحالة الصلبة تختلف الفوضى أو العشـوائية بـإختلاف درجة الحرارة،حيث إن ذرات الجزيئات تقوم بحركة دورية حول مواقع متوسـطة في الحالة الصلبة فعندما تنخفض درجة الحرارة تنقص حركة هذه الذرات ويعتقـد أنها تكون عند درجة الصفر المطلق في أقل مستوى لها إي (Minimum) حيث إن الحركة لا تنعدم تماماً حتى عند درجة الصفر المطلق ولذلك فهي عند أدنى مستوى لها عند الصفر المطلق،و عليه تكون حركة الذرات في بلورات المادة الصلبة عنـد حالة من الحد الأدنى للفوضى أو عدم الـترتيب إي أقـل مسـتوى ممكـن مـن الإنتروبي.

يمكن أن نحدد ثلاث عمليات يحدث فيها زيادة في الإنتروبي أو زيادة في عـدم الترتيب (disorder)

ا) انصهار جسم صلب إلى سائل (مصهور) $S_{liquid} > S_{solid}$

2) تبخر سائل إلى غاز $S_{vapor} > S_{liquid}$

3) ذوبان مادة في مذيب لتكوين محلول $S_{solution} > S_{solvent} + S_{solut}$

القانون الثاني للترموديناميكا

من خلال الأمثلة السابقة لا نستطيع الجـزم بحـدوث زيـادة أو نقـص فـي الانتروبي ولكن يمكن أن نتوقع ذلك بناء على الآتي

تفاعل يحدث فيه زيادة كبيرة أو ينتج كمية كبيرة مـن الغـازات يـزداد فيـه الانتروبي والعكس صحيح تحول أيونات إلى جسم صلب ينقص فيه الانتروبي

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl_{(s)}$$

وعليه فإن كل العمليات التلقائية يصحبها زيادة في الانتروبي وهذا أهـــم منطـــوق للقانون الثاني في الترموديناميكا " **أنتروبية الكون** $\Delta S_{unir} \geq 0$ **أي أنه عند حدوث تحول تلقائي في نظام ما فإن أنتروبية الكون تزداد** "

فتجمد الماء يصحبه نقص في الانتروبي (زيادة في درجة الترتيب)،ولكن طالمـا بقيت درجة الحرارة تحت الصفر فإن الانتروبي للمحيط تزداد إلى درجـــة كبـــيرة وعليه يكون التغير الكلي في الانتروبي (ΔS) موجباً. إذن فالعملية تلقائية ومن هذا المثال نرى ان التغير الكلي في الانتروبي هو شرط التلقائية ولكن ليس عملياً حيـث تقدير تغير الانتروبي للمحيط ليست سهلة.

القانون الثالث للترموديناميكا

"**انتروبية (Entropy) مادة مثالية التبلر تساوي صفراً أو انتروبيـــة الكـــون** ($\Delta S \geq 0$) "ويعني ذلك أن انتروبية إي مادة بعيداً عن درجـــة الصفـــر المطلـــق سيكون لها قيمة وذلك بسبب التهيج الحراري الذي يسبب بعض الفوضى .حـــالات الانتروبي للماء في الحالة السائلة أكبر منه في الحالة الصلبة وأنتروبية الماء فـــي الحالة الغازية أكبر منه للحالة السائلة أو الصلبة وذلك بسبب عدم انتظام جزيئـــات الماء في الحالة الغازية أي بسبب اتخاذ الجزيئية الواحدة مواقـــع مختلفـــة بالنســـبة للجزيئات الأخرى . أذن التفاعلات الكيميائية تميل دائما إلى الوصول إلـــى الحـــد الأدنى من الطاقة وأيضا أقصى حالات عدم الانتظام أو التبعثر وينطبق هذا أيضـــا على جميع التحولات الطبيعية. وعليه فوفقا للقانون الثـــالث للترموديناميكـــا فإنـــه يمكن حساب القيم المطلقة للإنتروبي (Absolute values of entropy) للعنـــاصر والمركبات وتوجد بها جداول لقيمها عند $25^{\circ}C$ جدول (4 –10).

التغير في الانتروبي لتفاعل كيميائي

Entropy change for a chemical reaction

الانتروبي هي دالة حالة أي قيمتها تعتمد على وضعها النـــهائي وليـــس علـــى الطريق الذي سلكته للوصول إلى هذا الوضـــــع . ولقيـــاس درجـــة الفوضـــى أو العشوائية لنظام ما أدخلنا دالة الانتروبي(ΔS) ونستطيع حساب قيمة ΔS لتفـــاعل ما بطريقة مماثلة لحسابنا ΔH لهذا التفاعل . فكما استطعنا قياس ΔH أو Q لتفاعل عند ضغط ثابت من الفروق في الانثالبية للنواتج والمواد المتفاعلة كما فـــي المثال الآتي

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

فإن $$Q_P = \Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$

حيث H_A، H_B، H_C، H_D هي انثالبية المواد A، B، C، D & a، b، c، d تمثل عدد المولات لكل مادة في التفاعل

وبنفس الطريقة يمكن حساب التغير في الانتروبي القياسية لنفس التفاعل السابق

$$\Delta S^\circ = (cS^\circ_C + dS^\circ_D) - (aS^\circ_A + bS^\circ_B)$$

مثال:

باستخدام جداول قيم الانتروبي (S°) عند $25^\circ C$ احسب ΔS° للتفاعل الآتي

$$6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)} \longrightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6\ O_{2(g)}$$

$$\Delta S^\circ = (6S^\circ_{O_{2(g)}} + S^\circ_{C_6H_{12}O_{6(s)}}) - (6S^\circ_{H_2O_{(l)}} + 6S^\circ_{CO_{2(l)}})$$

ومن الجداول نجد ان

$$\Delta S^0 = (6\times 205 + 289.11) - (6\times 188.7 + 6\times 213.6)$$

$$\Delta S^\circ = (1230 + 289.11) - (1132.2 + 1281.6)$$

$$= (1519.11) - (2413.8)$$

$$= -894.69 J / C^\circ mole$$

الانتروبي المولية القياسية للعناصر و المركبات

تم تعيين القيمة المطلقة المولية للانتروبي للمواد النقية وهذه القيم مهمـــة لعـدة أغراض منها حساب التغير في الانتروبي لبعض التفاعلات والجدول الآتي يبيـــن قيم الانتروبي للعناصر والمركبات لكل مول عند 1 ضغط جـوي ووحدتـها هـي ($Joule/K^\circ$) أي جول لكل كلفن

وأيضاً جدول الانتروبي للأيونات والكاتيونات المائية ونلاحظ من الجـــدول أن المواد الصلبة لها قيمة انتروبي أقل من السوائل والسوائل من ثم لها قيمة انـــتروبي أقل من الغازات فمثلاً

	$S^\circ (J/K^\circ)$
$SO_{2(g)}$	18.8
$H_2O_{(l)}$	69.9
$Si_{(s)}$	248.1

مثال: احسب التغير في الانتروبي للتفاعل الآتي

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

$$\Delta S^\circ = \left(S^\circ_{CaO_{(s)}} + S^\circ_{CO_{2(g)}}\right) - S^\circ_{CaCO_{3(s)}}$$

$$= 39.7\ J/K^\circ + 213.6\ J/K^\circ - 92.9\ J/K^\circ$$

$$= +160.4\ J/K^\circ$$

ونرى هنا أن تحلل كربونات الكالسيوم ΔS° لها كميـــة موجبـــة أي زيـــادة فـــي الانتروبي ونلاحظ أيضا أن غاز CO_2 الناتج له كمية انـــتروبي عاليـــة مقارنـــة بالمادتين الصلبتين CaO & $CaCO_3$ ونلاحظ أيضا الحقيقة الآتية

أن التفاعل الذي يصحبه زيادة في عدد مـــولات الغـــاز يصحبـــه زيـــادة فـــي الانتروبي ($\Delta S + ve$) والعكس صحيح إذا كان نقصت مولات الغاز الناتجة نتوقـــع نقص في الانتروبي ($\Delta S - ve$)

مثال: احسب ΔS° للتفاعل

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

$$\Delta S^\circ = (S^\circ_{H^+_{(aq)}} + S^\circ_{Cl^-_{(aq)}}) - S^\circ_{HCl_{(g)}}$$

$$= 0 - 55.1 J/K^\circ - 186.7 J/K^\circ$$

$$= -131.6 J/K^\circ$$

أي العملية يصحبها نقص الانتروبي

مثال: احسب ΔS° للتفاعل

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

$$\Delta S^\circ = 2\ S^\circ_{H_2O_{(l)}} - (2\ S^\circ_{H_{2(g)}} + S^\circ_{O_{2(g)}})$$

$$= 2\ (69.9) - (2\ (130.6) + 205.0)$$

$$= 139.8 J/K^\circ - (261.2 J/K^\circ + 205.0 J/K^\circ)$$

$$= -326.4 J/K^\circ$$

حصل نقص في عدد مولات الغاز وتحولت الغازات (أعلى انتروبي) إلى سائل (أقل انتروبي) ولذلك نجد أن ΔS سالبة

مثال: احسب ΔS° للعملية

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

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{Cl^-_{(aq)}} + S^\circ_{Na^+_{(aq)}} - S^\circ_{NaCl_{(s)}}$$

$$= 55.10 + 60.20 - 72.40$$

$$= 115.30 - 72.40 = +42.90$$

ΔS° موجبة إي زيادة في الانتروبي وهذا واضح من تحول $NaCl_{(s)}$ المرتبة فيه أيونات $Na^+_{(s)}$ ، $Cl^-_{(s)}$ في الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم إي

والعكس صحيح

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

$$\Delta H = +3.9\,J/K^{\circ} \quad \& \quad \Delta S^{\circ} = +42.9\,J/K^{\circ}$$

لحساب ΔG° عند $25^{\circ}C$ نجد أن

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +3.9\,KJ - (298 \times (+0.0429)\,KJ/K^{\circ})$$

$$\Delta G^{\circ} = +3.9\,KJ - 12.784 = -8.8\,KJ$$

إذن ذوبان كلوريد الصوديوم عملية تلقائية عند $25^{\circ}C$ ليعطي محلولاً $NaCl_{(solution)}$

طاقة جيبس الحرة ΔG

Gibbs free energy

وهي تمثل الشغل المفيد الذي يقدمه النظام عند ضغط ثابتا ودرجة حرارة ثابتة من أجل تحول (فيزيائي أو كيميائي) تحقق العلاقة التالية

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

حيث : ΔG طاقة جيبس

ΔH التغير في الأنتالبي

ΔS التغير في الأنتروبي

T درجة الحرارة المطلقة

طاقة جيبس الحرة القياسية للتكوين (ΔG°_{f})

هي التغير في طاقة جيبس الحرة المرافقة لتكوين 1.0 مول من المركب مبتدأ من عناصره الأولية

$$\Delta G^{\circ}_{f} = \sum \Delta G^{\circ}_{f(prod)} - \sum \Delta G^{\circ}_{f(react)}$$

مثال: للتفاعل الآتي

$$CH_{4(g)} + 4\ Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(g)} + 4\,HCl_{(g)}$$

مثال: للتفاعل الآتي

$$CH_{4(g)} + 4\ Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(g)} + 4HCl_{(g)}$$

(i) احسب ΔH_r° ، ΔG_r° للتفاعل مستفيدا من المعلومات التالية

المركب	$\Delta H_f^\circ\ (KJ/mole)$	$\Delta G_f^\circ\ (KJ/mole)$
$CH_{4(g)}$	−74.81	−50.84
$CCl_{4(g)}$	−106.69	−64.22
$HCl_{(g)}$	−92.31	−95.30

(ii) احسب التغير في انتروبية التفاعل ΔS_r°

الحل :

$$(i)\ \Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(prod)}^\circ - \sum \Delta H_{f(react)}^\circ$$

$$= -106.69 + 4(-92.31) - (-74.81) + 4(0)$$

$$= -106.69 - 369.24 - (-74.81)$$

$$= -475.93 + 74.81 = -401.12\,KJ/mole$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{f(prod)}^\circ - \sum \Delta G_{f(react)}^\circ$$

$$= \sum -64.22 + 4(-95.30) - \sum -50.84 + 4(0)$$

$$= -64.22 - 381.20 + 50.84 = -445.42 + 50.84$$

$$= -394.58\,KJ/mole$$

$$(ii)\ \ \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{-401.12\,KJ - (-394.58)\,KJ}{298}$$

$$= -21.95\,J/mole\,K^\circ$$

جدول (4-10) يوضح قيم التغير في الأنثروبي القياسية عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ بوحدة J/K

Substance	Entropy (S°)	Substance	Entropy(S°)
Al (s)	28.3	HCl(g)	186.80
Al_2O_3 (s)	50.92	HBr(g)	198.59
Br_2 (*l*)	152.23	HI(g)	206.48
Br_2 (g)	245.35	I_2(s)	116.14
C (graphite)	5.740	K(s)	63.6
C(diamond)	2.38	KCl(s)	82.68
CO(g)	197.56	Mg(s)	32.5
CO_2(g)	213.6	MgCl2(s)	89.5
CH_4(g)	186.15	MgO(s)	27.0
C_2H_6(g)	229.5	$Mg(OH)_2$(s)	63.14
C_2H_4(g)	219.5	N_2(g)	191.5
C_2H_2(g)	200.8	NH_3(g)	192.3
C_3H_8(g)	269.9	N_2O(g)	219.7
C_6H_6(l)	172.8	NO(g)	210.65
C_6H_6(g)	269.2	NO_2(g)	239.9
CH_3OH(l)	126.8	Na(s)	51.0
CH_3OH(g)	239.7	NaF(s)	59.6
CS_2(l)	151.3	NaCl(s)	72.38
CS_2(g)	237.7	NaBr(s)	83.7
CCl_4(l)	216.4	NaI(s)	91.2
CCl_4(g)	309.7	Na_2O_2(s)	95.0
C_2H_5OH(l)	160.7	NaOH(s)	64.0
C_2H_5OH(g)	282.6	O_2(g)	205.03
CH_3COOH(l)	159.8	Pb(s)	64.81
CH_3COOH(g)	282.4	PbO_2(s)	68.7
Ca(s)	41.6	$PbSO_4$(s)	147.0
CaO(s)	39.7	S(s)	31.8
$CaCO_3$	92.9	SO_2(g)	248.1
$Ca(OH)_2$(s)	76.1	SO_3(g)	256.6
$CaSO_4$(s)	106.7	H_2S(g)	205.7
Cl_2(g)	222.96	H2SO_4(l)	156.90
Cu(s)	33.15	Si(s)	18.8
CuO(s)	42.63	SiO_2(s)	41.84
F_2(g)	202.7	SiH_4(g)	204.5
Fe(s)	27.3	SiF_4(g)	282.4
Fe_2O_3(s)	87.40	$SiCl_4$(l)	239.7
H_2(g)	130.57	$SiCl_4$(g)	330.6
H_2O(l)	69.91	Zn(s)	41.6
H_2O(g)	188.71	ZnO(s)	43.64
H_2O_2(l)	109.6	$ZnSO_4$(s)	120.0
HF(g)	173.67		

جدول (5 -10)يوضح مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتكوين عند درجة حرارة 25 C بوحدة KJ/mole

Substance	$\Delta G°_f$	Substance	$\Delta G°_f$
Al (s)	0.0	HCl(g)	-95.3
Al_2O_3 (s)	-1582.0	HBr(g)	-53.43
Br_2 (*l*)	0.0	HI(g)	1.7
Br_2 (g)	3.142	I_2(s)	0.0
C (graphite)	0.0	K(s)	0.0
C(diamond)	2.900	KCl(s)	-408.32
CO(g)	-137.15	Mg(s)	0.0
CO_2(g)	-394.36	MgCl2(s)	-592.33
CH_4(g)	-50.84	MgO(s)	-569.57
C_2H_6(g)	-32.9	$Mg(OH)_2$(s)	-833.75
C_2H_4(g)	68.12	N_2(g)	0.0
C_2H_2(g)	209.2	NH_3(g)	-16.5
C_3H_8(g)	-23.49	N_2O(g)	104.2
C_6H_6(l)	124.50	NO(g)	86.57
C_6H_6(g)	129.66	NO_2(g)	51.30
CH_3OH(l)	-166.4	Na(s)	0.0
CH_3OH(g)	-162.0	NaF(s)	-541.0
CS_2(l)	65.27	NaCl(s)	-384.03
CS_2(g)	67.15	NaBr(s)	-347.0
CCl_4(l)	-65.27	NaI(s)	-282.0
CCl_4(g)	-60.63	Na_2O_2(s)	-451.0
C_2H_5OH(l)	-174.9	NaOH(s)	-381.0
C_2H_5OH(g)	-168.6	O_2(g)	0.0
CH_3COOH(l)	-390.0	Pb(s)	0.0
CH_3COOH(g)	-374.0	PbO_2(s)	-217.4
Ca(s)	0.0	$PbSO_4$(s)	-811.2
CaO(s)	-604.2	S(s)	0.0
$Ca(OH)_2$(s)	-896.76	SO_2(g)	-300.19
$CaSO_4$(s)	-1320.3	SO_3(g)	-371.1
Cl_2(g)	0.0	H_2S(g)	-33.6
Cu(s)	0.0	$H2SO_4$(l)	-690.101
CuO(s)	-130.0	Si(s)	0.0
F_2(g)	0.0	SiO_2(s)	-856.67
Fe(s)	0.0	SiH_4(g)	56.9
Fe_2O_3(s)	-742.2	SiF_4(g)	-1572.7
H_2(g)	0.0	$SiCl_4$(l)	-619.90
H_2O(l)	-237.18	$SiCl_4$(g)	617.01
H_2O(g)	-228.59	Zn(s)	0.0
H_2O_2(l)	-120.4	ZnO(s)	-318.3
HF(g)	-273.0	$ZnSO_4$(s)	-874.5

الطاقة الحرة والتغير التلقائي Free energy and spontaneous change

لعملية أو تغير يحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين في نظـــام مغلـــق فـــإن التغير التلقائي يكون مصحوبا بنقص في الطاقة الحـــرة إي أن $\Delta G < 0$ أي ΔG تكون إشارتها سالبة وبكلمات أن القوة الدافعة للتفاعل (ΔG) تعتمد على كميتيـــن **الأولى** وهي المسؤولة عن تكسير أو تكوين الروابط **والثانية** حاصل ضرب ($T\Delta S$) التغير في العشوائية ΔS × درجة الحرارة المطلقة T (نلاحظ ΔG تعتمـــد علـــى درجة الحرارة ولو أن ΔS & ΔH لا تعتمد ويكون الجزء من المعادلـــة ($T\Delta S$) لـــه وحـــــدة Joule (جـــول) أو KJ مثـــل وحدة ΔH ويســـمى هـــذا الجـــزء (Organizational energy) للنظام وبذلك تكون وحدة الانتروبي هي (J/K°) .

∴ تلقائية التفاعل الكيميائي هي العملية التي تحدث في نظام ترك لنفسه ولا يعنـــي ذلك سرعة حدوثها لأن العملية التلقائية يمكن أن تحدث ببطء مثل صدأ الحديد حيث أن وصـــلنا الآن إلى شرط التلقائية (criterion of spontaneity)،أن يكـــون ΔG سالبة إي ($\Delta G < 0$)،فهناك 4 حالات لقيم ΔG موجبة أو ســـالبة معتمـــداً علـــى إشارة ΔH & ΔS

الحالة	ΔH	ΔS	ΔG	النتيجة	مثال
(1)	−	−	− +	تلقائية عند درجة الحرارة المنخفضة لا تلقائية عند درجة الحرارة المرتفعة	$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)}$
(2)	+	+	− +	تلقائية عند درجة الحرارة المرتفعة لا تلقائيـــة عنـــد درجـــة الحـــرارة المنخفضة	$2NH_3 \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$
(3)	−	+	−	تلقائية عند كل درجات الحرارة	$N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{(g)} + \frac{1}{2}O_2$
(4)	+	−	+	لا تلقائية عند كل درجات الحرارة	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$

فعند درجة الحرارة المنخفضة تكون ΔH هي العامل الرئيسي في تحديد إشارة ΔG وعند درجة الحرارة المرتفعة تكون ΔS هي العامل الرئيسي في تحديد إشارة ΔG شرط التلقائية تم استنتاجه من إشارة ΔG في الحالات الأربـــع الســـابقة بتطبيـــق المعادلة $(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$

التغير في الطاقة Free energy change(ΔG)

لتحديد إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا استطاع Gibbs تقديم أو إدخال كمية أو دالـة جديدة في الترموديناميكا تسمى طاقة جيبس الحرة (G) والطاقة الحرة لمادة مثـــل الانثالبي والانتروبي هي إحدى خصائص المادة والتغير في الطاقة الحرة لتفـــاعل مثله مثل الانثالبي والانتروبي هو الفرق بين الطاقة الحرة للنواتج والمواد المتفاعلـة إي أن

$$\Delta G = G_{prod} - G_{react}$$

وتمكن جيبس أن يبين أن إشارة ΔG يمكن استخدامها لتحديد تلقائيـــة التفـــاعل وفقاً للقواعد التالية :

(1) إذا كانت قيمة ΔG سالبة كان التفاعل تلقائيا

(2) إذا كانت قيمة ΔG موجبة كان التفاعل غير تلقائي وبدلا مـــن ذلـــك يكـــون التفاعل العكسي تلقائي

(3) وإذا كان قيمة $\Delta G = 0$ كان التفاعل في حالـــة اتـــزان (equilibrium) أي ليست هناك قابلية لحدوث التفاعل في كلا الاتجاهين . أي أنـــه يمكـــن أن تعتـــبر قيمة ΔG كمقياس للقوة الدافعة للتفاعل وعليه يكون اتجاه التفاعلات الكيميائية عنـد ضغط وحرارة ثابتين في الجهة التي تقل فيها الطاقة الحرة للنظام. فإذا كانت نواتج التفاعل لها طاقة حرة أقـــل من المواد المتفاعلة أي $(G_{prod} - G_{react})$ كانت ΔG سالبة فإن التفاعل يحدث في الاتجاه الأمامي (تلقائيا) وإذا كان العكس هـــو الواقـــع ΔG موجبة فإن التفاعل العكسي هو التلقائي وإذا كانت قيمة $\Delta G = 0$ فإنه ليـــس هناك قوة دافعة لكي يسير التفاعل في كلا الاتجاهين

مثال:

إذا خلط غازين $A_{(g)}$ & $B_{(g)}$ مكونا خليط من $A_{(g)} + B_{(g)}$

$$A_{(g)} + B_{(g)} \longrightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = S_{mixture} - \left(S_{A_{(g)}} + S_{B_{(g)}}\right)$$

$$\Delta S > 0$$

تزداد الانتروبي بخلط الغازين حيث إن درجة عدم الترتيب تزداد

مثال:

في التفاعل تحلل (dissolution) لمركب $AB_{(g)} \longrightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$

مثل $I_{2(g)} \longrightarrow I_{(g)} + I_{(g)}$

هل هذا التحلل يصحبه أو يفضل أن يحدث (forced) في درجة حرارة عاليـــة أو منخفضة وهل هو تلقائي نقول التفاعل ينتج نتيجة لتكسير رباط بين المركب

$$AB \longrightarrow A + B$$

وتكسير الرباط دائما يحتاج لطاقة $\therefore \Delta H > 0$ (أو موجبة) ولأن 2.0 مول نتجـــا من 1.0 مول إذن هناك زيادة في الفوضى أو عدم الترتيب

إذن $\Delta S > 0$ (موجبة) أو تزداد

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

نرى أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة يكون الجزء $T\Delta S$ سالبا وعندها يكـــون $\Delta G < 0$ (إي سالبة)

إذن هذا التفاعل يفضل أن يحدث عند درجة حرارة عالية وحيـــث إن $\Delta G < 0$ إذن فالتفاعل تلقائي لأنه لعملية تحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين فـــي نظـــام مغلق فإن التغير التلقائي يكون مصحوبا بنقص في الطاقة الحرة إي $\Delta G < 0$

مثال:

حـــرارة التكويـــن القياســـية الموليـــة لأكســـيد الفضـــة عنـــد $298^{\circ}K$ تســـاوي $-30.59\,KJ/mole$ والطاقة الحرة القياسية المولية لتحطم أكسيد الفضة عند نفـــس الدرجة $298^{\circ}K$ تساوي $+22.43\,KJ/mole$.احسب التغـــير فـــي الانـــتروبي ΔS° لهذا التغير

الحل:

$$2Ag_2O_{(s)} \longrightarrow 4Ag_{(s)} + O_{2(g)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T}$$

نحسب أولاً ΔH°

$$\Delta H^{\circ} = \left[4\,\Delta H_f^{\circ}\,Ag_{(g)} + \Delta H_f^{\circ}\,O_{2(g)}\right] - 2\left[\Delta H_f^{\circ}\,Ag_2O_{(s)}\right]$$

$$\Delta H^{\circ} = [(0+0)] - [2\,(-30.59\,KJ/mole)]$$

$$= +61.18 KJ/mole$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{+61.18 - 22.4\,KJ/mole}{298^{\circ}K} = \frac{38.75\,KJ/mole}{298^{\circ}K}$$

$$= 0.13\,KJ/mole\,K^{\circ} \quad = 0.13\,KJ\,mole^{-1}\,K^{-1}$$

مثال :احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية المولية ΔG° للتفاعل

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{(g)}$$

و هل التفاعل يسير تلقائيا إلى الأمام عند $298^{\circ}K$

الحل:

$$\Delta G^{\circ} = \left|2\Delta G_f^{\circ}\,CO_{(g)} - (\Delta G_f^{\circ}\,C_{(s)} + \Delta G_f^{\circ}\,CO_{2(g)})\right|$$

$$= [2\times -137.28 KJ/mole - (0 + (-394.38 KJ/mole)]$$

$$= -274.56 + 394.38 = +119.82 KJ/mole$$

وقيمة ΔG° الكبيرة والموجبة تعني أن التفاعل لا يسير تلقائيا

مثال :

احسب ΔG للتفاعل $Cu_{(s)}+H_2O_{(g)} \longrightarrow CuO_{(s)} + H_{2(g)}$

عند $500^\circ K$ لحساب ΔH حيث أن

$$\Delta H_f^\circ\, Cu_{(s)} = 0 \qquad \& \qquad \Delta H_f^\circ\, H_{2(g)} = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ\, CuO_{(s)} - \Delta H_f^\circ\, H_2O_{(g)}$$

بالاستعانة بالجدول (1-10)

$$\Delta H_f^\circ\, H_2O_{(g)} = -241.8\,KJ/mole \quad \& \quad \Delta H_f^\circ\, CuO_{(s)} = -155\,KJ/mole$$

$$\Delta H = -155.2\,KJ/mole - (-241\,KJ/mole) = +86.6\,KJ/mole$$

نحسب الأن ΔS° بالإستعانة بالجدول (10-4)

$S^\circ\, Cu_{(s)} = 33.15\,J/K^\circ$ $\qquad$ $S^\circ\, H_{2(s)} = 130.6J/K^\circ$

$S^\circ\, CuO_{(s)} = 42.63\,J/K^\circ$ $\qquad$ $S^\circ\, H_2O_{(g)} = 188.7\,J/K^\circ$

$$\Delta S^\circ = S^\circ\, CuO_{(s)} + S^\circ\, H_{2(g)} - (S^\circ\, Cu_{(s)} + S^\circ\, H_2O_{(g)})$$

$$\Delta S^\circ = 42.6\,J/K^\circ + 130.6\,J/K^\circ - (33.15\,J/K^\circ + 188.7\,J/K^\circ)$$

$$= -48.62\,J/K^\circ = -0.04862\,KJ/K^\circ$$

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

$$= +86.6\,KJ - 500\ K^\circ(-0.04862\ \ KJ/K^\circ)$$

$$= +86.6\,KJ + 24.31 = +110.91\,KJ/mole$$

أذن ΔG موجبة فهذا التفاعل غير تلقائي ولكن التفاعل العكسي يحدث تلقائيا عند 1.0 ضغط جوي وعند $500^\circ K$ أو $(227^\circ C)$ حيث عند هذه الظروف يختزل CuO إلى نحاس (Cu) بتسخينه في تيار من الهيدروجين

مثال : احسب ΔG° لتفاعل في المثال السابق عند $1000^\circ K$

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

$$= +86\,KJ - 1000^\circ K(-0.04862)KJ/K^\circ$$

$$= +86.6\,KJ + 48.62\,KJ = +135.22\,KJ$$

إي أن التفاعـــل مازال غير تلقائياً حتى عند $(1000^\circ K)$ ونلاحظ أن ΔG° تكـــون موجبة عند كل درجات الحرارة .

إذن فالتفاعل غير تلقائي عند 1.0 ضغط جوي مهما كانت درجة الحرارة

مثال : للتفاعل الآتي $H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$

احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الماء السائل وبخاره في حالة اتـــزان عند 1.0ضغط جوي أي عند $(\Delta G = 0)$ علماً أن $\Delta S^\circ = +118.8J/K^\circ$

$$\Delta H = +44\,KJ$$

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

لكي يكون $\Delta G^\circ = 0$ عندها يكون $\Delta H = Tc\,\Delta S^\circ$ حيث Tc درجة الحرارة عنـــد الاتزان

$$Tc = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{44\,KJ}{0.1188KJ/K^\circ} = 370^\circ K$$

إي عند $100^\circ C$ تقريباً

وهذا معقول ومتوقع أن الماء وبخاره يكونان في حالة اتزان عند 1.0 ضغـــط جوي عند $100^\circ C$. عند أقل من $100\,C$ تكون ΔG° موجبة ويتكثـــف تلقائيـــا وعند أعلى من $100^\circ C$ تكون ΔG سالبة ويتبخر الماء السائل عند 1.0 ضغـــط جوي احسب ΔG° لهذا التفاعل عند $71^\circ C$ وعند $135^\circ C$.

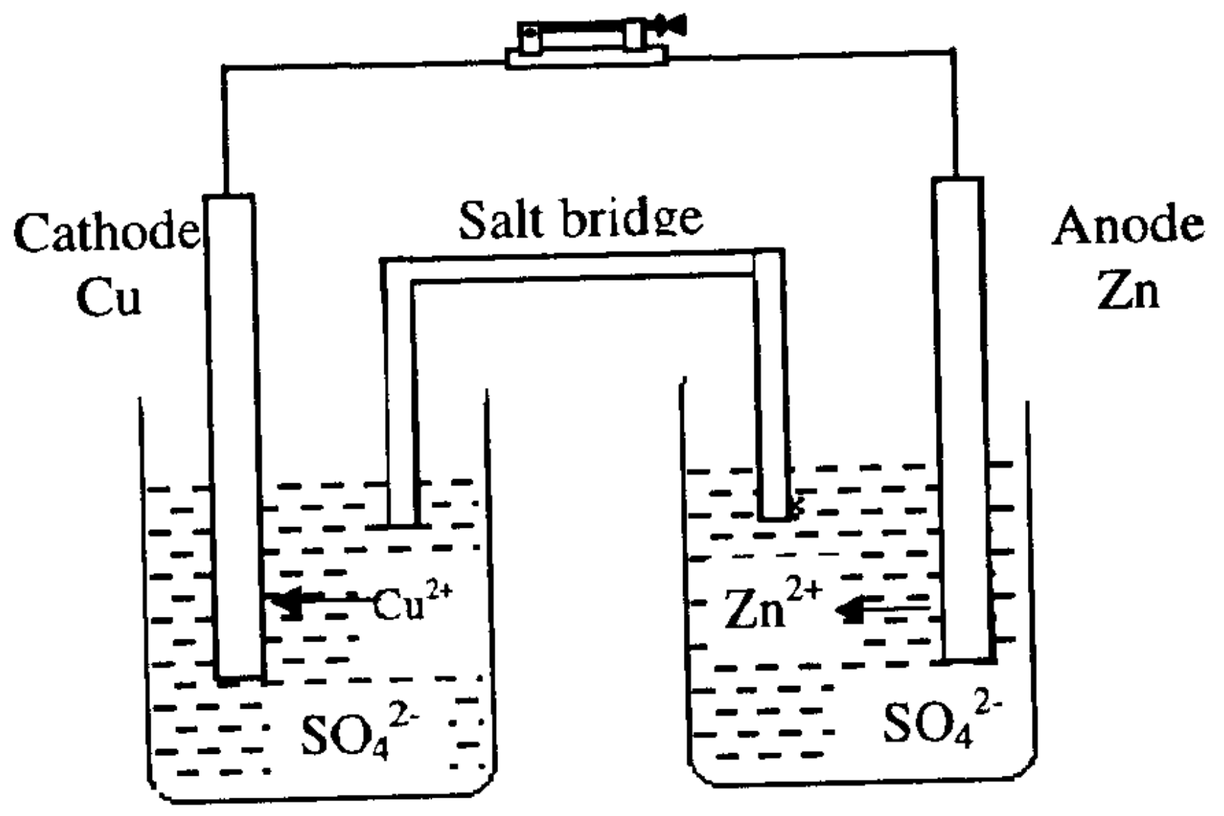
التغير في الطاقة الحرة والشغل (أو التغير في الطاقة الحرة وجهد الخلية)

رأينا كيف نحسب ΔG من قيمة التغير في الانثالبي ΔH ،التغير في الانتروبي ΔS° وهو اتجاه عام ومفيد .ولكن هناك طريقة مباشرة أكثر للحصول على التغير في الطاقة الحرة على الأقل في تفاعلات الأكسدة والاختزال حيث بين جيبس أن التغير في الطاقة الحرة ΔG هو مقياس للشغل المفيد (useful work) الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل أكسدة واختزال. وعمليا الشغل المفيد (الكهربائي) يمكن الحصول عليه بسهولة بقياس الشغل الكهربائي الحاصل من الخلية التي يحدث فيها تفاعل الأكسدة والاختزال ويجب هنا أن نفرق بين حالتين (أ) & (ب)

(أ) تفاعل تلقائي يحدث في خلية فولتية حيث ΔG هنا سالبة ويكون أقصى كمية ممكنة من الطاقة الكهربائية والتي يمكن الحصول عليها من الخلية عدديا تساوي ΔG فمثلا في الخلية الفولتية الممثلة بالشكل التالي حيث يحدث التفاعل التلقائي عند $25^\circ C$.

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{aq1M} \longrightarrow Zn^{+2}_{aq1M} + Cu_{(s)} \qquad \Delta G = -212\,KJ$$

كمية الطاقة الكهربائية تساوي $212\,KJ$ وليس أكثر حيث قيمة ΔG هي القيمة الأعلى أو الحد الأعلى لكمية الطاقة الكهربائية التي يمكن الحصول عليها من التفاعل.



(ب) تفاعل غير تلقائي في خلية الكتروليتية هنا ΔG تساوي كمية موجبة ولكـــــي تجعل التفاعل يحدث لابد من إمداد كمية من الطاقة الكهربائية على الأقل تســـاوي ΔG ومثال لذلك التفاعل الالكتروليتي للماء

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(g),1atm} + \frac{1}{2}O_{2(g)1atm} \qquad \Delta G = +237.2\,KJ$$

إذا لتحليل 1.0 مول من الماء لابد وأن نمد التحليل بمقدار 237.2KJ على الأقـــل من الطاقة الكهربائية ربما من بطارية ونســـتطيع قيـــاس ΔG بقيـــاس الطاقـــة الكهربائية الناتجة من خلية فولتية ولكن يمكن الاستعاضة عن ذلـــك بقيـــاس جـــهد الخلية الذي هو يتناسب مع كمية الطاقة أو بحسابها من المعادلة

$$\Delta G^\circ(\text{in KJ}) = -96.5\,n\,E^\circ$$

حيث ΔG هي الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند $25^\circ C$،، E° الجـــهد القياســـي، n عدد مولات e^- الالكترونات المنقولة في التفاعل

من المعادلة $\Delta G^\circ(KJ) = -96.5\,n\,E^\circ$

إي أن ΔG° & E° لها إشارة موجبة وهذا معقول ومتوقع حيث للتفاعل التلقـــائي ΔG° سالبة، E° موجبة وللتفاعل غير التلقائي ΔG° موجبة ، E° سالبة ولتوضيـح ذلك من التفاعل

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

$$E^\circ = +1.10\,V \;،\; n = 2\,e^-$$

حيث 2 مول من e^- مطلوبة لاختزال 1 مول من Cu^{+2}

2 مول من e^- ينتج من أكسدة 1 مول من Zn

$$Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu^\circ$$

$$Zn^\circ + 2e^- \longrightarrow Zn^{+2}$$

وعليه يكون ΔG°

$$\Delta G^\circ = -96.5(2)(+1.1)\,KJ = -212.3\,KJ$$

إي أنه من السهل الحصول على ΔG° من E° في التفاعل الحاصل في خلية فولتية ومثال للتفاعل

$$Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)} \longrightarrow 2\,Cl^-_{(aq)} + Br_{2(l)}$$

احسب (أ) E°، (ب) ΔG°

(أ) $E^\circ = E^\circ_{red}(Cl_2 \longrightarrow Cl^-) + E^0_{ox}(Br^- \longrightarrow Br_2)$

من الجدول (1-14)

(أ) $E^\circ = +1.36\,V - 1.07\,V = +0.29\,V$

$n = 2e^-$ حيث 2 مول من e^- مطلوبة لاختزال 1 مول من Cl_2 أو أكسدة 2 مول من Br^-

(ب) $\Delta G^\circ = -96.5\,(2)\,(+0.29) = -56\,KJ$

مثال آخر: احسب ΔG° للتفاعل

$$2\,Cl^-_{(aq)} + Br_{2(l)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)}$$

الإجابة $+56\,KJ$

مسائل محلولة في الكيمياء الحرارية

1- ماذا نعني بمصطلح الطاقة الكيميائية ؟

الحـــل : الطاقة الكيميائية عبارة عن اسم خاص يمثل الطاقة الكامنة التي تنتـــج عن قوى التجاذب التي تربط الذرات إلى بعضها البعض في المركبات .

2- كم عدد الجولات الموجودة في 458 k cal،وكذلك كم كيلو جول ؟

الحـــل : $1\ cal \longrightarrow 4.184\ J$

$458\times10^{3}\ cal. \qquad x$

$$x=\frac{(458\times10^{3}\,cal)(4.184\ J)}{1cal}$$

$$=1916.3\times10^{3}\ J=1916.3\ KJ$$

3- أي نوع من المواد تحتاج لطاقة أكثر لتخضع لزيادة فـــي درجـــة حرارتـــها بمقدار خمـــس درجات ؟ المواد ذات السعة الحرارية النوعية العاليـــــة أم المواد ذات السعة الحرارية النوعية المنخفضة،اشرح .

الحـــل :

المواد ذات السعة الحرارية النوعية العالية تحتاج لطاقة أكثر لزيادة درجـة حرارتها وينتج هذا من تعريف السعة الحرارية النوعية،التي هي عبارة عن كميـــة الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجـــة مئوية واحـــدة . فمثلاً :

1 cal يرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة .

1 cal يرفع درجة حرارة جرام واحد من الحديد 10 درجات .

علما أن $C_{H_2O} > C_{Fe}$.

4- وضح لماذا يعتبر الماء ذي السعة الحرارية العالية عامل مساعد في حماية الجسم البشري ضد التغيرات الحرارية في الوسط المحيط به ؟

الحـــل :

من المعلوم أن جسم الإنسان يحتوي في تكوينه على 60% من وزنه ماء تقريباً وحيث إن السعة الحرارية للماء تعد مرتفعة فهي تؤمن له استقرار في التبدلات المفاجئة في الجو المحيط لأن تبخر الماء يحتاج لطاقة كبيرة جداً .

5- ما مقدار الحرارة بواحدة الجول اللازم سحبها من (225 gm) من الماء لتنخفض درجة الحرارته من 25°C إلى 10°C (كأس شراب من الليمون البارد) ؟ .

الحـــل:

$$Q=mC\,(T_2-T_1)$$

$$Q=225\times4.184\,(298.15-283.15)$$

$$=14121\ J=14.121\ kJ$$

6- يحتوي النسيج الدهني على 85% دهناً و15% ماء . إن التكسير التام للدهن وتحويله إلى CO_2 و H_2O يرافقه تحرر طاقة مقدارها 9.0 kcal/gm (من الدهن في النسيج الدهني) ؟ .

آ) كم كيلو كالوري ينطلق من فقدان 1.0 Lb (رطل) من النسيج الدهني (برنامج لإنقاص الوزن - ريجيم) .

ب) شخص يركض (8.0 mils/h) يصرف خلالها 5.0×10^2 kcal من الطاقة الإضافية . ما هي المسافة التي يتوجب على هذا الشخص أن يركضها ليحرق 1.0 Lb من النسيج الدهني .

آ)

الماء	الدهن	بنية النسيج الدهني
15	85	100
	X	453.6 gm (1.0 Lb.)

$$\text{دهن } x=\frac{85\times453.6}{100}=385.56\ \text{gm}$$

1 gm دهن ⟶ 9.0 kcal

385.56 gm y

$$y = \frac{9 \times 385.6}{1} = 3.47 \times 10^3 \quad \text{kcal}$$

ب)

8 miles ⟶ 500 kcal

z 3470 kcal

$$z = \frac{3470 \times 8}{500} = 55.52 \quad \text{miles}$$

7- احسب السعة الحرارية المولية للحديد بواحدة J/mol k إذا علمت أن السعة الحرارية النوعية للحديد 0.4498 J/gm.k،واحسب السعة الحرارية المولية للايثانول بواحدة J/mol.k إذاعلمت أن السعة الحرارية النوعية له تساوي 0.586 cal /gm.k .

الحل :

السعة الحرارية المولية = الكتلة المولية × السعة الحرارية النوعية

$$\text{السعة الحرارية المولية للحديد} = 56 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \times 0.4498 \frac{\text{J}}{\text{gm.k}} = 25.19 \ \text{J/mol.k}$$

$$\text{السعة الحرارية المولية للايثانول} = 46 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \times 0.586 \frac{\text{cal}}{\text{gm.k}}$$

$$= 26.95 \ \text{cal./mol.k} = 112.79 \ \text{J/mol.k}$$

8- ماذا نعني بمفهوم النظام والوسط المحيط ؟ .

الحل :

النظام هو الجزء من العالم الفيزيائي الخاضع لمدى دراستنا . وكل ماعداه يمثل الوسط المحيط .

الوسط المحيط : هو كل شيء يحيط بالنظام ماعدا النظام نفسه .

9- ما هو المصطلح الآخر لإنثالبية النظام،وماذا تعنـــي $H_{initial}$ وH_{final} مـــن أجل نظام يخضع لتغير ما ؟ .

الحـــل :

الإنتالبية هي مقدار الطاقة الكلية للنظام عند ضغط ثابت .

المصطلح الآخر الذي يعبر أيضاً عن الإنتالبية هو المحتوى الحـــراري Heat content

H_{final} – إنتالبي النظام في الحالة النهائية .

$H_{initial}$ – إنتالبي النظام في الحالة الأولية .

$\Delta H = H_{final} - H_{initial}$ تغير الانتالبي المرافق لتحويل النظام من الحالـة الأولية إلى الحالة النهائية .

$\Delta H = H_{prod} - H_{react}$ تغير الإنتالبي المرافق لتفاعل كيميائي

حيث H_{prod} انتالبي المواد الناتجة عن التفاعل الكيميائي

H_{react} إنتالبي المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي .

$\Delta H(+)$ تفاعل ماص للحرارة

$\Delta H(-)$ تفاعل طارد للحرارة

10- ما نوع الدراسة التي يقدمها لنا المسعر الحراري ؟ .

الحـــل :

نحسب بواسطة المسعر الحراري كميات الحـــرارة المرافقـــة للتفـــاعلات الكيميائية سواء المنطلقة أو الممتصة .

11- ما هي أنواع التفاعلات التي يستخدم فيها المسعر الحراري ؟ .

الحـــل :

يستخدم المسعر الحراري غالباً لقياس حرارة احتراق المـــواد العضويـــة الصلبة والسائلة والتفاعلات الغازية عند حجم ثابت .

12- لماذا لا تعتبر حرارة التفاعل المقاسة في المسعر الحراري هي تغير الانتالبيه ΔH؟

الحل :

الإنتالبيه مرتبطة بدراسة كميات الحرارة تحت ضغط ثابت في حين نرى أن كميات الحرارة المقاسة في المسعر الحراري تتم عند حجم ثابت .

13- يتفاعل حمض النيتريك مع هيدروكسيد البوتاسيوم وفق مايلي :

$$HNO_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \longrightarrow KNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

أجرى طالب تجربه بأن أخذ 55 ml من HNO_3 تركيزه 1.3 M ووضعها في وعاء التفاعل في المسعر الحراري،وقد لاحظ أن درجة الحرارة تساوي 23.5 °C،ثم أضاف 55 ml من KOH تركيزه 1.3 M أيضا عند درجة الحرارة نفسها (23.5 °C)، وبعد المزج السريع للمادتين وجد أن درجة الحرارة أصبحت 31.8 °C. احسب حرارة التفاعل الكيميائي بوحدة cal. وبواحدة J،مفترضا أن السعة الحرارية النوعية لكل المحلول تساوي 1.0 cal./gm°C،وأن كثافة المحلول كله تساوي 1.0gm/ ml احسب حرارة التفاعل من أجل 1 مول من الحمض بواحدة k.cal/mol .

الحل :

$$Q = m_1 C_1 (T_2 - T_1) + m_2 C_2 (T_2 - T_1)$$
$$Q = V_1 d_1 C_1 (T_2 - T_1) + V_2 d_2 C_2 (T_2 - T_1)$$

$$Q = 55 \times 1 \times 1 (31.8 - 23.5) + 55 \times 1 \times 1 (31.8 - 23.5)$$
$$= +456.5 + 456.5 = +913 \text{ cal.}$$
$$= +913 \text{cal.} \times (4.184 \frac{J}{\text{cal.}}) = +3820 \quad J$$

1000	ml	تحوي	1.3	mol	0.0715	mol	تعطي	- 913 cal.
55	ml		X		1	mol		Y

$$x=\frac{1.3\times55}{1000}=0.0715 \quad \text{mol}\,(HNO_3)$$

$$y=\frac{-913\times1}{0.0715}=-1277\times10^{3} \quad \text{cal./mol}$$

14- تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري رافقه انطلاق كمية من الحـــــرارة مقدارها 16.44 KJ فإذا علمت أن درجة حرارة المسعر قبل بداية التفاعل كانت 23.518 °C وأن السعة الحرارية للمسعر والنظام 18.56 KJ/°C احسب درجة الحرارة النهائية للمسعر ؟ .

الحل :

$$Q = C\ (T_2 - T_1)$$
$$+16.44 = 18.56\ (T_2 - 23.518)$$
$$+16.44 + 436.49 = 18.56\ T_2 \quad \Rightarrow \quad T_2 = 24.40\ ^{\circ}C$$

15- تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري ورافقه انطلاق كميـــة مـــن الطاقـــة مقدارهـــا 1.05×10^{4} J وقد سببت ارتفاعـــا في درجـــة حرارة المسعر إلي 26.13 °C إذا علمـــت ان الســـعة الحراريـــة (النظـــام) تســـاوي 26.6 KJ/°C، فما هي درجة حرارة المسعر الحراري الابتدائية ؟ .

الحل :

$$Q = C\ (T_2 - T_1)$$
$$10.5=26.6(26.13-T_1)$$
$$0.395=26.13-T_1 \Rightarrow$$
$$T_1=26.13-0.395=25.735\ ^{\circ}C$$

16- محلول من حمض الـــــهيدروكلوريك (HCl) المخفـــف كتلتـــه 610.29 gm يحتوي على 0.33183 mole من (HCl) تعادل بشكل تام في مســـعر حـــــراري بواســـطة محـــلول NaOH كتـــلته 615.31 gm مـــن محـــلول مخـــفف (قـــابل للمقارنة) وقد ارتفعـــت درجـــة الحـــرارة من 16.784 °C إلـــى 20.610°C

إذا كانت السعة الحرارية النوعية لمحلول حمض الهيدروكلوريك 4.031 J/gm°C، والسعة الحرارية النوعية لمحلـــول هيدروكســيد الصوديــوم 4.046 J/gm.°C، والسعة الحرارية للمسعر تساوي 77.99 J /C .

استخدم هذه المعطيات لحساب انتالبية التعادل وفقـــاً للتفـــاعل التـــالي :

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$$

الحـــل :

للمسعر NaOH للحمض HCl

$$Q_{tot.} = m_1 C_1 \Delta T + m_2 C_2 \Delta T + C_3 \Delta T$$
$$= 610.29 \times 4.031 \times 3.826 + 615.31 \times 4.046 \times 3.826 + 77.99 \times 3.826$$
$$= 19.24 \quad KJ$$

حرارة التعادل لتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم من اجـــل كميـــة 0.33182 mol تســـــاوي : $\Delta H = -19.24$ KJ

ومن أجل مول واحد تساوي $\Delta H = -57.97$ KJ / mol

17- لماذا يتوجب علينا دائماً الرجوع إلى الحالات القياسية المرجعيـــة لكـــل مـــن درجة الحرارة والضغط،عندما نريد مقارنـــــة أو دراســـة حـــرارة التفـــاعل من أجل تفاعلات مختلفة .

الحـــل :

لأنه لا يمكن مقارنة تغير انتالبية تفاعلات مختلفـــة مـــع بعضـــها إلا إذا أرجـــعت جميعها إلى شروط قياسية واحدة وهي : درجة الحرارة 25 °C (وهـــي أكبر بمقدار صغير من درجة حرارة الغرفة) والضغط 1 atm. . وهو يقابل تقريباً الضغط الجوي العادي .

18- بماذا نميز المعادلات التيرموكيميائية عن المعادلات الكيميائية العادية ؟ .

الحـــل :

الحـــل :

تميز المعادلات التيرموكيميائية،بإضافة دليل صغير أسفل المادة ليدل علـى الحالة الفيزيائية للمادة المشاركة في التفاعل،كما يذكر الأثر الحراري للتفاعل علـى يمين المعادلة .

19- تفاعل الألمنيوم مع أكسيد الحديد Fe_2O_3 ونتـج بنهايـة التفـاعل أكسـيد الألمنيوم Al_2O_3 وحديد ،وقد وجد أنه من أجل كل مول من الألمنيوم المستخدم انطلقت كمية من الطاقة قدرها 426.9 KJ عند الشروط القياسية .

اكتب المعادلة التيرموكيميائية التي تبين تفاعل 4.0 مول من الألمنيـوم علمـاً أن جميع المواد في الحالة الصلبة .

$$4\,Al_{(s)} + 2Fe_2O_{3_{(s)}} \longrightarrow 2\,Al_2O_{3_{(s)}} + 4Fe_{(s)}$$

$$\begin{array}{lll} 1\ mol\ Al & ---\ \text{انطلق} & \longrightarrow -426.9\ KJ \\ 4\ \ mol & & x \end{array}$$

$$x = \frac{-426.9 \times 4}{1} = -1707.6\ KJ$$

20- تغـير الانتالبيـه القياسـية ΔH_r^o للتفـاعل التـالي(حـرق البـنزين C_6H_6 السائل) يساوي 6542 KJ - وفق المعادلة :

$$2\,C_6H_{6(l)} + 15\,O_{2(g)} \rightarrow 12\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_c^o = -6542\ KJ$$

مقاسة تحت شروط قياسية . ماهي قيمة ΔH_c^o من أجـل حـرق 1.5 mol مـن البنزين السائل ؟ .

الحـــل :

واضح من المعادلة أن كمية الحرارة المنطلقـة تعـادل احـتراق 2 mol مـن البنزين، أي :

$$2\ \text{mol}\ C_6H_6 \longrightarrow -6542\ \text{KJ}$$

$$1.5\,\text{mol} \qquad x$$

$$x=\frac{-6542\ \text{KJ}\times 1.5\ \text{mol}}{2\,\text{mol}}=-4906.5\ \text{KJ}$$

21- تمثل المعادلة الترموكيميائية التالية نزع الماء من هيدروكسيد الكالسيوم من أجل تحضير أكسيد الكالسيوم CaO المادة الموجودة في الأسمنت.

$$Ca(OH)_{2(s)} \longrightarrow CaO_{(s)}+H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^\circ=+65.3\,\text{KJ}$$

وان واحدة من التفاعلات التي تتم في الأسمنت عند إضافة الماء هي عكس المعادلة السابقة . اكتب المعادلة التيرموكيميائية من أجل تفاعل 10 mol من أكسيد الكالسيوم مع الماء عند شروط قياسية .

الحل :

$$CaO_{(s)}+H_2O_{(\ell)} \longrightarrow Ca(OH)_{2(s)} \quad \Delta H^\circ=-65.3\,\text{KJ}$$

$$1\ \text{mol}(CaO)_s \text{ ----انطلاق} \longrightarrow -65.3\ \text{KJ}$$

$$10\ \text{mol} \qquad\qquad x$$

$$x=\frac{-65.3\times 10}{1\,\text{mol}}$$

$$=-653.0\ \text{KJ}$$

22- أرسم المخطط الطاقي الخاص بتغير الانتالبية من أجل تحول عنصر الجرمانيوم $Ge_{(s)}$ إلى أكسيد جرمانيوم $GeO_{2(s)}$ بخطوة واحدة . ومن ثم ارسم تغير الانتالبية عندما يمر التفاعل بمرحلتين حيث يتشكل في المرحلة الأولى $GeO_{(s)}$ ومن ثم $GeO_{2(s)}$،علماً أن التفاعلات الكيميائية التالية تجسد عملية الأكسدة :

$$1)\ Ge_{(s)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\longrightarrow GeO_{(s)}\quad \Delta H_1^o=-254.7\ KJ$$

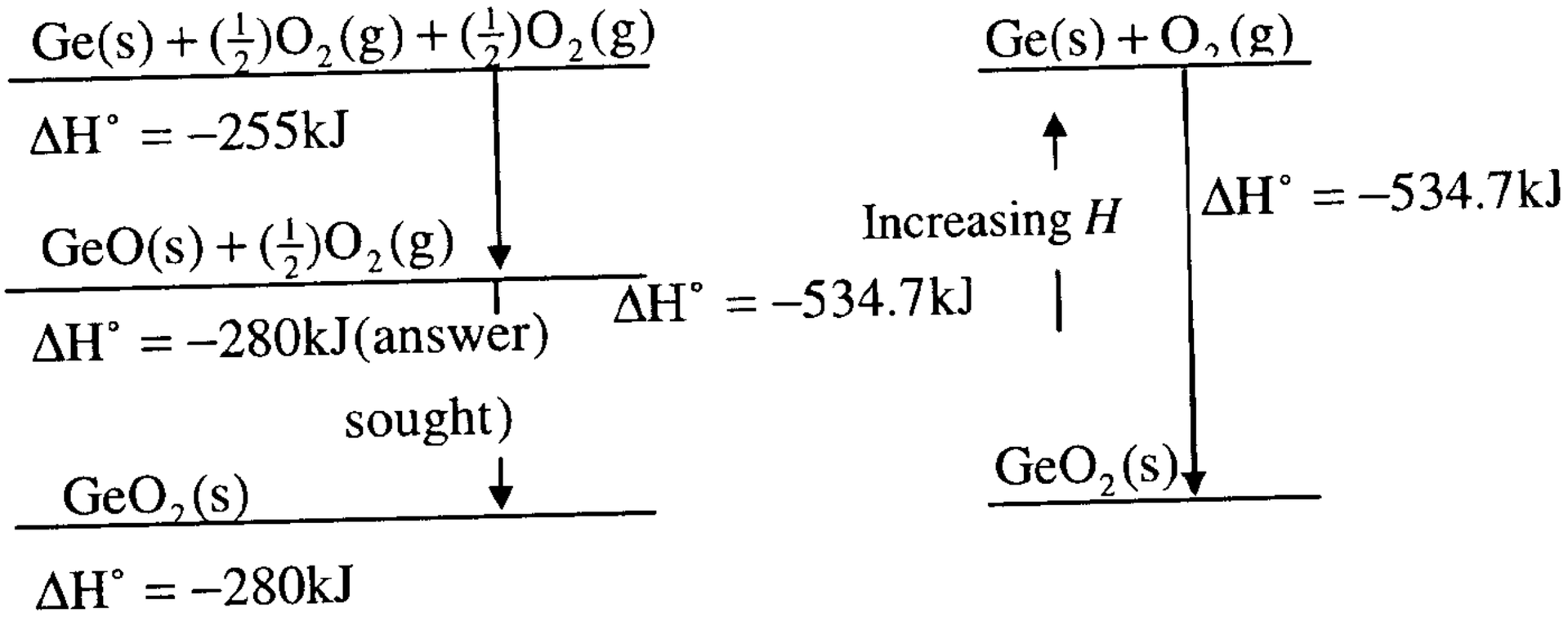
$$2)\ Ge_{(s)}+O_{2(g)}\longrightarrow GeO_{2(s)}\quad \Delta H_2^o=-534.7\ KJ$$

استخدم هذا المخطط لتحديد تغير الانتالبي ΔH_r^o من أجل التفاعل التالي:

$$3)\ GeO_{(s)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\longrightarrow GeO_{2(s)}\quad \Delta H_3^o=?$$

الحـــل :

نضرب المعادلة (1) بـــ (−1) ثم نجمع هذه المعادلة مع المعادلة (2) فنحصل على المعادلة (3) :



$$GeO_{(s)}\longrightarrow \cancel{Ge}_{(s)}+\cancel{\frac{1}{2}}O_{2(g)}\qquad \Delta H_1^o=+254.7\ KJ \qquad (1)$$

$$\cancel{Ge}_{(s)}+O_{2(g)}\longrightarrow GeO_{2(s)}\qquad \Delta H_2^o=-534.7KJ \qquad (2)$$

$$GeO_{(s)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\longrightarrow GeO_{2(g)}\qquad \Delta H_3^o=\Delta H_1^o+\Delta H_2^o \qquad (3)$$

$$=+254.7-534.7=-280.0\ KJ$$

23- عند احتراق (172 gm) من الهكسان العادي السائل $(C_6H_{14})_\ell$ بزيادة من الأكسجين يتكون غاز ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ والماء السائل $H_2O_{(l)}$ وتنطلق كمية من الحرارة مقدارها (8326 KJ -) عند الشروط القياسية .

1 - اكتب معادلة التفاعل الموزونة . 2- احسب الانتالبية القياسية لتكوين الهكسان العادي السائل $\Delta H_f^o(C_6H_{14})_l$، إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5\,KJ/mol\,;\ \Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -285.83\,KJ/mol$$

الحـــل : $C_6H_{14(\ell)} + \frac{19}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 7H_2O_{(\ell)}\ \Delta H_c^o = ?$

$$\Delta H_c^o = \sum \Delta H_f^o(prod.) - \sum \Delta H_f^o(react.)$$

يجب أن ننتبه هنا إلى أن الحرارة المنطلقة عن التفاعل هي من أجل 172gm ولذلك يتوجب حساب هذه الكمية من أجل 1.0 مول من الهكسان :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{172}{86} = 2 \quad mol$$

2 mol C_6H_{14} ----- تطلق → - 8326 KJ

1 mol x

$$x = \frac{-8326}{2} = -4163\ KJ/mole$$

$$\Delta H_c^o = \left[6\,\Delta H^o_{f(CO_2)_g} + 7\,\Delta H^o_{f(H_2O)_l}\right]_{prod.} - \left[\Delta H^o_{f(C_6H_{14})_l} + \frac{19}{2}\,\Delta H^o_{f(O_2)_g}\right]_{react.}$$

$$-4163 = [6\times -393.5 + 7\times -285.83] - [\Delta H^O{}_{f(c_6H_{14})}] + 0$$

$$= -2361 - 2000 - \Delta H^O{}_{f(c_6H_{14})}$$

$$\Delta H^O{}_{f(c_6H_{14})} = -198.81 kj/mole$$

24- احسب حرارة احتراق غاز ثاني كبريتيد الكربون لينتج غـــاز ثـــاني أكســـيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت مع العلم أن حرارة التكوين هي :

$$\Delta H_f^o(SO_2)_g = -296.8\ KJ/mol\ ;\ \Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5\ KJ/mol$$

$$\Delta H_f^o(CS_2)_g = 117.1\ KJ/mol$$

الحـــــل : نكتب أولاً معادلة التفاعل ونوازنها،ثم نحسب انتالبية الاحتراق :

$$CS_{2(g)} + 3O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \qquad \Delta H_c^o = ?$$

$$\Delta H_c^o = [\Delta H_f^o(CO_2)_g + 2\Delta H_f^o(SO_2)_g] - [\Delta H_f^o(CS_2)_g + \Delta H_f^o(O_2)_g]$$

$$= [(-393.5) + 2(-296.8)] - [(117.1) + 0]$$

$$= -987.1 - 117.1 = -1104.2\ KJ/mol$$

25- احسب إنتالبية التكوين لمركب بـــــروم المثيـــل (CH_3Br) .مـــن المعادلـــة التـرموكيميائية الأتية :

$$CH_3Br_{(g)} + H_{2(g)} = CH_{4(g)} + HBr_{(g)} \qquad \Delta H_r^o = -73.55 \quad KJ$$

علماً بأن :

$$\Delta H_f^o(CH_4)_g = -74.81\ KJ\ ;\ \Delta H_f^o(HBr)_g = -36.4\ KJ$$

الحـــــل :

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_f^o(prod.) - \sum \Delta H_f^o(react.)$$

$$\Delta H_r^o = [\Delta H_f^o(CH_4)_g + \Delta H_f^o(HBr)_g] - [\Delta H_f^o(CH_3Br)_g + \Delta H_f^o(H_2)_g]$$

$$\Delta H_f^o(CH_3Br)_g = -74.81 - 36.4 + 73.55 = -37.66\ KJ/mol$$

26- بين كيف يمكن استخدام المعادلات التالية :

$$1)\ N_2O_{4(g)} \longrightarrow 2\,NO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = +57.93 \quad KJ$$

$$2)\ 2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -113.14 \quad KJ$$

لحساب تغير الإنتالبية للتفاعل التالي :

3) $2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H^o = ?$

الحـــل :

المعادلة المطلوبة تحوي N_2O_4 كناتج وNO و O_2 كمواد متفاعلة لذلك فانـــه من الواضح ضرورة قلب المعادلة (1) أي ضرب طرفيها بالعدد (-1) ومـــن ثـم جمعها مع المعادلة (2) فنجد :

1) $2\ NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H^o = -57.93 \quad KJ$

2) $2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)} \qquad \Delta H^o = -113.14 \quad KJ$

$2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H^o = -171.07 \quad KJ$

27- يمكن إنتاج كلوريد الهيدروجين الغازي مـــن تســـخين مزيـــج مـــن حمـــض الكبريتيك وكلوريد البوتاسيوم وفقاً للتفاعل التالي :

$$2KCl_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)} + K_2SO_{4(g)}$$

احسب ΔH_r^o لهذا التفاعل بالاستفادة من المعادلات التيرموكيميائية التالية:

1) $HCl_{(g)} + KOH_{(s)} \longrightarrow KCl_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o = -203.6\ KJ$

2) $H_2SO_{4(\ell)} + 2KOH_{(s)} \longrightarrow K_2SO_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o = -342.4\ KJ$

الحـــل :

نضرب المعادلة (1) بالعدد (-2) ونجمعها إلى المعادلة (2) فنجد مايلي:

1) $2KCl_{(S)} + 2\,H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)} + 2\,KOH_{(s)} \qquad \Delta H^o = -203.6 \times -2$

2) $H_2SO_{4(\ell)} + 2KOH_{(s)} \longrightarrow K_2SO_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H^o = -342.4$

$H_2SO_{4(\ell)} + 2\,KCl_{(s)} \longrightarrow K_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)} \qquad \Delta H^o = 64.8 \quad KJ$

28- يحضر الإيثانول $(C_2H_5OH)_l$ صناعياً من تفاعل الإيثيلين C_2H_4 مـــع المـــاء .

احسب إنتالبية هذا التفاعل بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية :

$$1)\ C_2H_{4(g)}+3O_{2(g)}=2CO_{2(g)}+H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-1411.1\,KJ$$

$$2)\ C_2H_5OH_{(\ell)}+3O_{2(g)}=2CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-1367.1\,KJ$$

الحـــل :

نكتب المعادلة المطلوب حساب الإنتالبية من أجلها وهي :

$$C_2H_{4(g)}+H_2O_{(\ell)}=C_2H_5OH_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=?$$

ونلاحظ أن الإيتانول مادة ناتجة عن التفاعل والإيتلين مـــادة متفاعلـــة،إذن نقـــوم بضرب المعادلة (2) بالعدد (-1) ثم نجمعها مع المعادلة (1) فنجد :

$$1)\ C_2H_{4(g)}+3O_{(g)}=2CO_{2(g)}+2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-1411.1\,KJ$$

$$2)\ 2CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)}=C_2H_5OH_{(\ell)}+3O_{2(g)} \quad \Delta H_r^o=+1367.1\,KJ$$

$$C_2H_{4(g)}+H_2O_{(\ell)}=C_2H_5OH_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-44\ KJ$$

29- باســـتخدام قـــانون هيـــس احســـب حـــرارة احـــتراق (1.0 مـــول) مـــن الأمونيا $(NH_3)_g$ لتكوين ماء $(H_2O)_\ell$ وأكسيد النـــــتريك $(NO)_g$ باســـتخدام المعادلات التالية:

$$1)\ \tfrac{1}{2}N_{2(g)}+\tfrac{1}{2}O_{2(g)}=NO_{(g)} \quad \Delta H_r^o=90.25\ KJ/mol$$

$$2)\ H_{2(g)}+\tfrac{1}{2}O_{2(g)}=H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-285.83\ KJ/mol$$

$$3)\ \tfrac{1}{2}N_{2(g)}+\tfrac{3}{2}H_{2(g)}=NH_{3(g)} \quad \Delta H_r^o=-46.11\ KJ/mol$$

الحـــل :

نكتب أولاً معادلة احتراق الأمونيا ونوازنها كمايلي :

$$2NH_{3(g)}+\tfrac{5}{2}O_{2_{(g)}}=2NO_{(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=?$$

بالتدقيق في معادلة احتراق الأمونيا نجد أن عدد جزيئات NO الناتجة هو (2) مما يستوجب ضرب المعادلة (1) بالعدد (2) وأن عدد جزيئات الماء هو(3) وهو ناتج تفاعل مما يستوجب ضرب المعادلة (2) بالعدد (3)،وكذلك ضرب المعادلة (3) بالعدد (-2) ونعيد كتابة المعادلات وفق ما يلي :

$$1)\ \cancel{N}_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = (90.25)\times 2 \ \ KJ$$

$$2)\ 3\cancel{H}_{2(g)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} = 3H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^\circ = (-285.83)\times 3 \ \ KJ$$

$$3)\ 2NH_{3(g)} = \cancel{N}_{2(g)} + 3\cancel{H}_{2(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = (+46.11)\times 2 \ \ KJ$$

$$2NH_{3(g)} + \tfrac{5}{2}O_{2(g)} = 2NO_{(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?$$

$$\Delta H_r^\circ = (90.25)\times 2 + (-285.83)\times 3 + (46.11)\times 2$$
$$= 180.50 + (-857.49) + 92.22 = -584.77 \ \ KJ$$

, هذه القيمة هي من أجل احتراق (2 مول) :

$$\therefore \quad \Delta H_r^\circ = \frac{-584.77}{2} = -292.39 \qquad KJ/mol$$

30- حاول أن تحسب إنتالبية احتراق 1.7 جرام من الأمونيا من المسألة السابقة.

الحـــل :

نحسب أولاً عدد المولات الموجودة في 1.7 جرام :

$$M(NH_3) = 17\,gm/mol \ ; \ 1\,mol \longrightarrow 17\,gm$$
$$x\,mol \longrightarrow 1.7\,gm$$

$$x = \frac{1.7 \times 1}{17} = 0.1 \quad mol$$

, تساوي حرارة احتراق 1.0 مول من (NH_3) -292.4 KJ

إذن حرارة احتراق 0.1 مول من (NH_3) y

$$y = \frac{(-292.4)\times(0.1)}{1} = -29.4 \ KJ/0.1mol$$

31- احسب حرارة التفاعل التالي :

$$2\,N_{2(g)} + 5\,O_{2(g)} = 2\,N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H_r^o = ?$$

بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية وباستخدام طريقة هيس :

1) $2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -571.5 \quad KJ$

2) $N_2O_{5(g)} + H_2O_{(l)} = 2\,HNO_{3(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -76.6 \quad KJ$

3) $\frac{1}{2}\,N_{2(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} + \frac{1}{2}\,H_{2(g)} = HNO_{3_{(\ell)}} \qquad \Delta H_r^o = -174 \quad KJ$

الحـــل :

لكي نحصل على المعادلة المطلوبة (معادلة تكوين N_2O_5) نلاحـــظ أنـــه يتوجب ضرب المعادلة الأولى بالعدد (-1) والثانية بالعدد (-2) والثالثة بـــالعدد (4) ومن ثم نعيد كتابة المعادلات الثلاثة بعد الإجراء كما يلي :

1) $2\cancel{H_2O}_{(\ell)} = 2\cancel{H}_{2(g)} + \cancel{O}_2(g) \qquad \Delta H_r^o = +571.5 \quad KJ$

2) $4H\cancel{NO}_{3(\ell)} = 2N_2O_{5(g)} + 2\cancel{H}_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = (-76.6)\times(-2) \quad KJ$

3) $2N_{2(g)} + 5\cancel{O}_{2(g)} + 2\cancel{H}_{2(g)} = 4\cancel{H}NO_{3(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = (-174)\times 4 \quad KJ$

$$2N_{2(g)} + 5O_{2(g)} = 2N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H_r^o = ?$$

$$\Delta H_r^o = (571.5) + (-76.6)(-2) + (-174)(4)$$
$$= 571.5 + 153.2 - 696$$
$$= +28.7 \quad KJ$$

32- تطبيقاً لقانون هيس احسب حرارة احتراق 184 جرام من البنزين السائل $C_6H_{6(\ell)}$ حتى تشكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(l)}$ بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية :

1) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -393.52 \ KJ / mol$

2) $H_{2_{(g)}} + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -285.83 \ KJ / mol$

3) $6C_{(s)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{6_{(\ell)}} \qquad \Delta H_r^o = 48.99 \ KJ / mol$

الحـــل : نكتب أولاً معادلة احتراق البنزين :

$$C_6H_{6(\ell)}+\tfrac{15}{2}O_{2(g)}=6CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_c^o=?$$

ندقق في هذه المعادلة ونقارن مع المعادلات المعطاة فنجد أنه يلزم ضرب المعادلة الأولى بالعدد (6) والثانية بالعدد (3) والثالثة بالعدد (-1) ونعيد كتابة المعادلات كما يلي (منتبهين لتطبيق نفس الإجراء على الانتالبيات) .

$$1)\ 6C_{(s)}+6O_{2(g)}=6CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o=(-393.52)\times 6$$

$$2)\ 3H_{2(g)}+\tfrac{3}{2}O_{2(g)}=3H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o=(-285.83)\times 3$$

$$3)\ C_6H_6=6C_{(s)}+3H_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o=-48.99$$

$$C_6H_{6(\ell)}+7.5O_{2(g)}=6CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o=?$$

$$\Delta H_c^o=(-393.52)(6)+(-285.83)(3)+(-48.99)$$
$$=-2361.12-857.49-48.99=-3267.60\ KJ/mol$$

وهي حرارة احتراق 1.0 مول من البنزين، ولحساب حرارة احتراق 184 gm نجد:

$$n=\frac{m}{M}=\frac{184}{78}=2.36\ mol$$

$$\Delta H_c^o=\left(-3267.60\frac{KJ}{mol}\right)(2.36\,mol)=-7711.54\ KJ$$

وهي حرارة احتراق 184 جرام من البنزين .

3.3- احسب الحرارة المتولدة (ΔH_r^o) عن احتراق الكربون $(C)_s$ إلى أول أكسيد الكربون $(CO)_g$،بواسطة قانون هيس .

مستعيناً بالمعادلتين الآتيتين :

$$(i)\ C_{(s)}+O_{2(g)}\longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o=-393.52KJ$$

$$(ii)\ CO_{(g)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o=-283.0KJ$$

الحـــل :

بقلب المعادلة (ii) أو ضربها في (1-) وجمعها مع المعادلة (I) نحصل على :

$$\text{(i)}\ \ C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = +283.0\text{KJ}$$

$$\text{(ii)}\ \ CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -393.52\text{KJ}$$

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad = -110.52\text{KJ}$$

ملاحظة

من المتعذر أن تقاس الحرارة المتولدة عن احـــتراق الكربـــون إلـــى أول أكســـيد الكربون مباشرة($C \rightarrow CO$) لأن عملية الأكسدة لن تتوقف تماماً عند تكـوّن أول أكسيد الكربون لأكسدة الأخير إلى ثاني أكسيد الكربون بسهولة أكبر مـــن أكســـدة الكربون ولكن يمكن قياس الحرارة المتولدة عن احتراق الكربون إلى ثاني أكســـيد الكربون وأيضاً الحرارة المتولدة عن احتراق أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكســـيد الكربون واستخدام قانون هيس كما هو مبين أعلاه . وهذه أحـــد النتـــائج المهمـــة لقانون هيس حيث يمكن جمع وطرح المعادلات الثيرموكيميائية للحصـــول علـــى نتائج لا يمكن الحصول عليها معملياً .

34-آ) احسب انتالبية تفكك الرابطة(N-N) في مركب الـــهيدرازين ($H_2N\text{-}NH_2$) إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^\circ(NH_2)_g = 196\ \text{KJ/mol}\ ;\ \Delta H_f^\circ(N_2H_4)_g = 95.4\text{KJ/mol}$$

ب) إذا علمت أن انتالبية تفكك الرابطة من أجل 1.0مول من النيتروجين الغاز تساوي : $\Delta H_{diss}^\circ(N_2)_g = 945.3\ \text{KJ/mol}$

علل سبب التباين في طاقة تفكك الرابطة بين ذرتي النيتروجين فـــي مركـــب الهيدرازين وغاز النيتروجين ؟

الحـــل :

آ)

$$H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} 2NH_2 \qquad \Delta H_{diss}^\circ = ?$$

$$\Delta H_{diss}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(NH_2) - \Delta H_f^\circ(N_2H_4)$$

$$= 2\times 196 - 95.4 = 296.6\ \text{KJ/mol}$$

ب) $\Delta H^{o}_{diss}=2\Delta H^{o}_{f}(H_2N-NH_2)=296.6\ KJ/mol$

$\Delta H^{o}_{diss}\ (N_2)=945\ .3\ KJ\ /\ mol$

تتفكك رابطة واحدة (N-N) في مركب الهيدرازين بينما تتفكك ثلاثة روابط في مركب النيتروجين $(N\equiv N)$ وهذا هو سبب التباين لأن طاقة تفكك الروابط تتناسب مع عددها .

35- احسب متوسط طاقة تفكك الرابطة في مركب (CF_4) بالاستفادة من إنثالبيات تكوين الذرات التالية :

$\Delta H^{o}_{f}(F)_g\ =78.5\ KJ/mol\ ;\ \Delta H^{o}_{f}(C)_g\ =716.7\ KJ/mol$

$\Delta H^{o}_{f}(CF_4)_g=-925\ KJ/mol$

الحل :

نكتب أولاً معادلة تفكك المركب CF_4 كما يلي على أساس تفكك كل الروابط :

$$CF_{4(g)} \longrightarrow C_{(g)} + 4\ F_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{diss}=?$$

$$\Delta H^{o}_{diss}=\sum\ \Delta H^{o}_{f}(prod.)-\sum\ \Delta H^{o}_{f}(react.)$$

$$=\left[4\Delta H^{o}_{f}(F)_g+\Delta H^{o}_{f}(C)_g\right]-\left[\Delta H^{o}_{f}(CF_4)_g\right]$$

$$=(4\times 78.5+716.7)-(-925)$$

$$=314+716.7+925=1955.7\ KJ$$

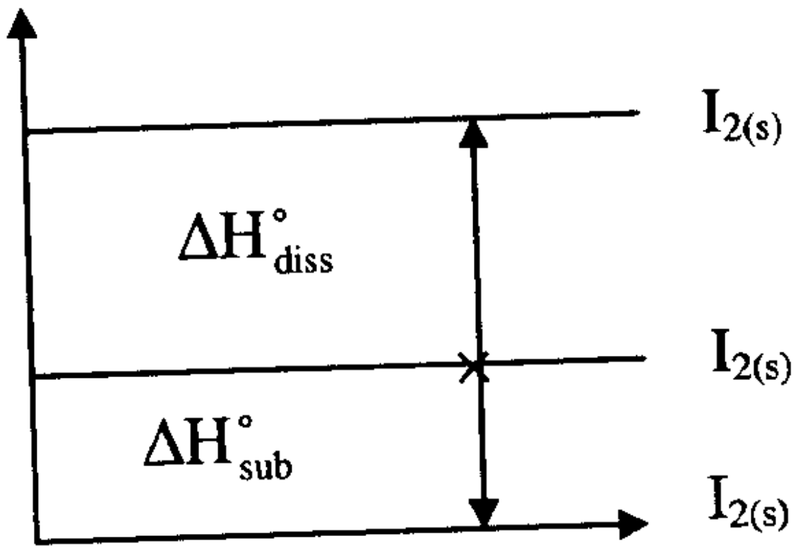
$$\Delta H^{o}_{diss,avg}=\frac{1955.7}{4}=488.93\ KJ$$

36- أوجد انتالبية التصعيد (التسامي) لعنصر (فلز) اليود إذا علمت أن :

$$I_{2(g)} \longrightarrow 2\ I_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{diss} = 152.6 \quad KJ / mol$$

$$I_{2(s)} \longrightarrow 2\ I_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{f} = 106.8 \quad KJ / mol$$

الحـــل : نرسم مخطط الطاقة لعملية تحول اليود الصلـــب $I_{2(s)}$ إلـــى يـــود غازي $I_{2(g)}$ (تصعيد) ومن ثم نفكك إلى ذرات يود غازية $I_{(g)}$ مـــع ملاحظـــة أن جزيء اليود يحوي ذرتين :



انتالبية تكوين ذرة يود = $\frac{1}{2}$ انتالبية التفكك + $\frac{1}{2}$ انتالبية التصعيد

$$1068 = \frac{1}{2}(152.6) + \frac{1}{2}\Delta H^{o}_{sub.}$$

$$\frac{1}{2}\Delta H^{o}_{sub} = 106.8 - \frac{1}{2} \times 152.6$$

$$= 106.8 - 76.3 = 30.50 KJ$$

$$\Delta H^{o}_{sub} = 2 \times 30.5 = 61\ KJ / mol$$

37- احسب إنتالبية تأين فلز(معدن) الصوديوم بوحدة (KJ/mol) مـــع العلـــم أن إنتالبية تأين ذرة الصوديوم تساوي (5.14 eV /atom) .

الحـــل :

$$\Delta H_{ion} = (5.14 \frac{eV}{atom}) \left(\frac{1.602 \times 10^{-22}\ KJ}{1 eV} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23}\ atom}{1\ mol} \right)$$

$$= \left(5.14 \frac{eV}{atom} \right) \left(96.47 \frac{KJ \times atom}{mol \times eV} \right) = 495.6 KJ / mol$$

38- تبلغ إنتالبيـــة تـــأين (2 مـــول) مـــن معـــدن الليثيـــوم (Li) (1040 KJ) . احسب إنتالبية تأين ذرة من الليثيوم بواحدة إلكترون فولت (eV/atom) مـــــع العلم أن : $\left(1\,eV = 1.602\times10^{-22}\ KJ\right)$.

الحـــــل :

$$\Delta H_{ion} = \frac{1040}{2} = 520\ \ KJ/mol$$

$$\Delta H_{ion} = \left(520\frac{KJ}{\cancel{mol}}\right)\left(\frac{1\cancel{mol}}{6.023\times10^{23}\ atom}\right) = 8.6379\times10^{-22}\frac{KJ}{atom}$$

$$\Delta H_{ion} = \left(8.6379\times10^{-22}\frac{\cancel{KJ}}{atom}\right)\left(\frac{1eV}{1.602\times10^{-22}\cancel{KJ}}\right) = 5.39\frac{eV}{atom}$$

39- احسب طاقة الشبكة البلورية لمركب يوديد الروبيديوم (RbI) مع العلـــم أن :

$$\Delta H_f^\circ = -328.4\ \ KJ/mol\ ;\ \Delta H_{a,m} = +85.8\ \ KJ/mol;$$

$$\Delta H_{a,n} = 106.8\ \ KJ/mol\ ;\ \Delta H_{ion} = 403.0\ \ KJ/mol$$

$$\Delta H_{ea} = 295.3\ \ KJ/mol$$

الحـــــل : إن تطبيق دورة بورن هابر على المركب RbI يؤدي إلى :

$$\sum \Delta H_i = 0$$

$$= -\Delta H_f + \Delta H_{a,m} + \Delta H_{a,n} + \Delta H_{ion} + \left(-\Delta H_{ea}\right) + \Delta H_{xtal} = 0$$

$$\Delta H_{xtal} = \Delta H_f - \Delta H_{a,m} - \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ion} + \Delta H_{ea}$$

$$= -328.4 - 85.8 - 106.8 - 403.0 + 295.3 = -628.7\ \ KJ/mol$$

40- تساوي انتالبية تأين الكترون واحد للفضة(7.576 eV/atom)، وتساوي طاقة الشبكة البلورية لمركب كلوريد الفضة AgCl $\left(\Delta H_{xtal} = -915.0\ KJ/mol\right)$.

آ) احسب انتالبية تصعيد فلز الفضة ($\Delta H_{sub} = \Delta H_{a,m}$) . اســـتخرج مـــايلزم من معطيات من الجداول المنشورة .

ب) احســـب طاقـــة الشـــبكة البلوريـــة لمركـــب فلوريـــد الفضـــــة AgF ($\Delta H_f\,(AgF)_{(s)} = -205\ KJ/mol$) بالاستفادة من المعطيـــات المنشـــورة في الجداول ومن طاقة تصعيد الفضة التي حسبتها في (آ) .

الحـــــل :

كما في المسألة السابقة نبحث عن المعلومات اللازمة،وبعد العودة للجداول نجد :

آ) $\Delta H_f\,(AgCl) = -127.07\ KJ/mol\ ;\ \Delta H_{a,n} = 121.3\ KJ/mol$

$\Delta H_{ea} = 348.6 KJ/mol \quad ;\ \Delta H_{a,m} = ?$

$$-\Delta H_f^o + \Delta H_{sub} + \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ea} + \Delta H_{ion} + \Delta H_{xtal} = 0$$

$$+127.07 + \Delta H_{sub} + 121.3 - 348.6 + 731 - 915.6 = 0$$

$$\Delta H_{sub} = (915.6+348.6) - (731+121.3+127.07)$$

$$= 1264.2 - 979.37 = +284.83\ KJ/mol \approx 285\ KJ/mol$$

ب) نحول أولاً إنتالبية التأين بواحدة (eV/atom) إلـــى (KJ / mol) (انظـــر المسألة رقم 37) .

$$\Delta H_{ion} = \left(7.576 \frac{eV}{atom}\right)\left(96.47 \frac{KJ.atom}{mol.eV}\right) = 730.86\ KJ/mol$$

ثم نبحث في الجداول عن باقي المعطيات اللازمة فنجد :

$$\Delta H_f\,(AgF)_s = -205\ \ KJ/mol\ \ ;\ \ \Delta H_{a,n} = 78.5\ \ ;\ \ \Delta H_{ea} = 327.9$$

$$\Delta H_{xtal} = +\Delta H_f - \Delta H_{a,m} - \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ion} + \Delta H_{ea}$$

$$= -205 - 285 - 78.5 - 730.86 + 327.9 = -971.46 \quad KJ/mol$$

41- ماهي أنواع الطاقة المساهمة في الطاقة الداخلية للنظام ؟ ولماذا لا نستطيع أن نقيس أو نحسب الطاقة الداخلية E ؟ .

الحـــل :

يطلق اسم الطاقة الداخلية في التيرموديناميك على كل طاقات النظام،فهي عبارة عن محصلة كل الطاقات الحركية (KE) والكامنة (PE) للجسيمات،أي :

$$E_{system} = KE_{sys.} + PE_{sys.}$$

ولايمكن عملياً معرفة المحصلة الكلية للطاقة،لأن كلاً من الطاقة الحركية والكامنة للنظام تتوقف على سرعة الجزيئات وقوى التجاذب الكائنة بينها،وهو مقدار غير قابل للقياس أو التحديد،من ثم فإننا لا نستطيع حسابه أو قياسه،بل يمكن قياس الفرق بين الطاقة الداخلية للنظام عند حالتين : ابتدائية (initial) ونهائية (final) .

$\Delta E = E_{final} - E_{initial}$ من أجل تحول تيرموديناميكي

$\Delta E = E_{(prod)} - E_{(react)}$ من أجل تفاعل كيميائي

وتأخذ ΔE قيمة موجبة من أجل التحولات الماصة للحرارة،وقيم سالبة من أجل التحولات الطاردة للحرارة .

42- نظام محدد امتص كمية من الطاقة قدرها 500 J ونفذ الوسط المحيط على هذا النظام شغل بمقدار 200 J . ماهو تغير الطاقة الداخلية لهذا النظام . وهل التغير الكلي طارد للحرارة أم ماص للحرارة ؟ .

الحـــل :

$$\Delta E = q + w$$
$$= (500 + 200)\,J = 700\,J$$

العملية كلها ماصة للحرارة،ونلاحظ ازدياد الطاقة الداخلية .

43- إن تغير الطاقة الداخلية من أجل تحول محدد يسلوي J 1250-،خلال عملية التحول امتص النظام J 603 . ماهو مقدار الشغل معبراً عنه بالجول المنفذ من قبل النظام ؟

$$\Delta E = q + w$$
$$-1250 = 603 + w$$
$$w = 1250 - 603 = -1853 \quad J$$

44- ما هي وحدة الشغل ($P\ \Delta V$)،إذا عبرنا عن الضغط بوحدة (Pa) وعن الحجم بوحدة m^3 ؟

الحل :

$$P\Delta V = (\frac{N}{m^2}) \times m^3 = N.m = joule$$

45- إذا عبرنا عن الضغط بوحدة الجو (atm) وعن الحجم بوحدة اللتر،فإن $P\ \Delta V$ تملك وحدة atm .liter،أوجد كم جولاً يوافق 1 atm liter ؟ .

الحل :

$$R = 0.0821 \ \frac{atm.L}{mol\ .k} \approx 8.314 \ \frac{J}{mol}$$

1 x

$$x = \frac{8.314 \times 1}{0.0821} = 101.266 \quad J$$

46- كيف ترتبط كل من ΔH مع ΔE ؟

الحل :

$$H_1 = E_1 + P_1V_1 \quad (1)$$

$$H_2 = E_2 + P_2 V_2 \quad (2)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$
$$= E_2 - E_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1$$
$$= \Delta E + P\Delta V \quad (P=const)$$

47- إذا ترافق تفاعل كيميائي طارد للحرارة بتزايد في عـــدد المـــولات الغازيـــة فأيهما أكبر ΔH أم ΔE ولماذا ؟ .

الحـــــل :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = \Delta E + \Delta n_{gas} RT$$

$$-\Delta H = -\Delta E + \Delta n_{gas} RT$$
$$\Delta H = \Delta E - \Delta n_{gas} RT \Rightarrow \Delta E > \Delta H$$

لأن النظام يطرد حرارة ويقوم بتنفيذ شغل .

48- ماهو الشغل المنجز بواسطة تفاعل كيميائي حصل داخل مسعر حراري ؟ .

الحـــــل :

صفر لأن الحجم ثابت .

49- ماهو الشغل المنفذ من قبل نظام عندما يتفاعل 1 مول من محلول مخفف من $NaHCO_3$ مع محلول مخفف من حمض الخليك CH_3COOH وفق مايلي :

$$NaHCO_{3(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} \longrightarrow CH_3COONa_{(aq)} + H_2O_{(aq)} + CO_{2(g)}$$

مع العلم أن التفاعل حصل عند درجة حرارة $25\,^oC$ وضغط $1\ atm$.

$$1mol\ NaHCO_{(aq)} \text{ ---يطلق} \longrightarrow 1\ mol\ CO_{2(g)}$$

$$PV=nRT \Rightarrow V=\frac{nRT}{P}=\frac{1\times0.0821\times298.15}{1\,atm}=24.48\ liter$$

$$w=-P\Delta V=-P(V_2-V_1)=-1\,atm(24.48-0)=-24.48\ atm.liter$$

50- إن إحدى طرق إنتاج رابع كلوريد الكربون CCl_4 تتم بمفاعلة غاز الميتان CH_4 مع غاز الكلور Cl_2 وينتج كذلك HCl حسب المعادلة :

$$CH_{4(g)} + 4\ Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(g)} + 4\ HCl_{(g)}$$

1- احسب ΔH_r^o أو ΔG_r^o للتفاعل مستفيدا من المعطيات المدونة في الجدول أدناه .

2- احسب انتروبية التفاعل .

المركب	ΔH_f^o KJ/mol	ΔG_f^o KJ/mol
$CH_{4(g)}$	-74.81	-50.84
$CCl_{4(g)}$	-106.69	-64.22
$HCl_{(g)}$	-92.31	-95.30

الحل :

$$\Delta H_r^o=[(-92.31)\times4+(-106.69)]-[(-74.81)+4\times0]$$

$$=(-369.24)-(106.64)+74.81=-401.12 \quad KJ/mol$$

$$\Delta G_r^o=[(-95.30)\times4+(-64.22)]-[(-50.84)+0]=-394.58\ KJ/mol$$

$$\Delta G_r^o=\Delta H_r^o-T.\Delta S_r^o \Rightarrow \Delta S_r^o=\frac{\Delta H_r^o-\Delta G_r^o}{T}$$

$$\Delta S_r^o=\frac{(-401.12\times10^3)-(-394.58\times10^3)}{298}=-21.95\ J/mol.K$$

51- قيست حرارة احتراق البنزين C_6H_6 السائل في مسعر حراري فوجد أنـــها تساوي (-3263.9 KJ/mol) عند الدرجة $25\,^oC$ والضغط 1atm . احسب تغير الانتالبية لهذه العملية .

الحـــــل :

الاحتراق فـــي مســـعر حـــراري يتـــم عنـــد حجـــم ثـــابت ومـــن ثـــم فـــإن: $(\Delta E = -3263.9\ KJ/mol)$ ويتوجب أن نكتب معادلة الإحتراق كما يلي :

$$C_6H_{6(\ell)} + \tfrac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{gas}.RT$$

$$\Delta n_{gas} = (6 - 7.5) = -1.5\ mol$$

$$\Delta H = -3263.9\times10^3(J) + (-1.5)(8.314)(298)(J)$$

$$= -3267.62\times10^3\ J = 3267.62\ KJ$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الحرارية

1- ماهي قيمة تغير الانتالبية ΔH^o لتعديل هيدرو كسيد الليثيوم المخفف بواســـطة حمض الهيدروكلوريك المخفف HCl_{aq} وفق التفاعل التالي :

$$LiOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow LiCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o = ?$$

إذا علمت أن :

$$1)\ Li_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} + \tfrac{1}{2}H_{2(g)} \longrightarrow LiOH_{(s)} \quad \Delta H^o_1 = -487.0\ KJ$$
$$2)\ Li_{(s)} + \tfrac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow LiCl_{(s)} \quad \Delta H^o_2 = -407.5\ KJ$$
$$3)\ LiOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} LiOH_{(aq)} \quad \Delta H^o_3 = -19.2\ KJ$$
$$4)\ HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} HCl_{(aq)} \quad \Delta H^o_4 = -77.0\ KJ$$
$$5)\ LiCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} LiCl_{(aq)} \quad \Delta H^o_5 = -36.0\ KJ$$
$$6)\ \tfrac{1}{2}H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}cCl_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)} \quad \Delta H^\circ_6 = -92.3\ KJ$$
$$7)\ H_2O_{(l)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}O_{2(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta H^\circ_7 = 285.83\ KJ$$

ج: $\Delta H^o = -54\ KJ$

2- أوجد قيمة ΔH^o_r لتفاعل ثالث أكسيد الكبريت ليتشكل حمض الكـــبريتيك وفــق التفاعل التالي : $\Delta H^o_r = ?$

$$SO_{3(g)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_2SO_{4(\ell)}$$

إذا علمت أن :

$$\Delta H^o_f(SO_3)_g = -395.2\ KJ\ ;\ \Delta H^o_f(H_2O)_\ell = -286\ KJ$$
$$\Delta H^o_f(H_2SO_4)_\ell = -811.32\ KJ$$

ج : $\Delta H^\circ_r = -130.12\ KJ$

3- يختزل أكسيد الحديد $Fe_2O_{3(s)}$ إلى حديد معدني بتأثير الكربون الساخن جـــداً. ما هـــي قيمـــة ΔH^o_r مـــن أجـــل التفـــاعل التـــــالي بواحـــــدة KJ .

$$Fe_2O_{3(s)} + 3\ C_{(s)} \longrightarrow 2\ Fe_{(s)} + 3\ CO_{(g)}$$

ج: $\Delta H^\circ_r = 490.7\ KJ$

4- استنتج انتالبية التكوين القياسية للجلوكوز $C_6H_{12}O_{6(s)}$،إذا علمت أن حـــرارة احتراق 1 مول من الجلوكوز تساوي 2820 KJ /mol - وأن

$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.52\,KJ/mol$; $\Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286\,KJ/mol$

ج : $\Delta H_f^\circ = -1257.12$ KJ/mol

5- يعتبر حمض البالمتيك (النخيل) $C_{16}H_{32}O_2$،من المواد النموذجية لتحضـــير الدهون والزيوت .

آ) اكتب المعادلة التيرموكيميائية لاحتراق 1 مول مـــن هذا المركب بشـــكل تام و إنتاج $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(\ell)}$ علماً أن حرارة احتراق 1 مـــــول من هذا المركـــب تساوي 2380- KJ/mol .

ب) استخدم حرارة احتراق حمض البالمتيك لحساب انتالبية تكوينـــة القياســية إذاعلمت أن :

$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.52\,KJ/mol$ ، $\Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286\,KJ/mol$

ج : $\Delta H_f^o = -8492.32\,KJ/mol$

6- وضعت كمية من الميتانول مقدراها 3.2 gm داخل حجرة احـــتراق المســعر الحراري،مع كمية من الأوكسجين بلغ ضغطها 10 atm،ومُلئ الفراغ بين حجرة الاحتراق وجدار وعاء المسعر بكمية من الماء قدرها (300 gm) عند الدرجة $25\,^oC$. صعق المزيج بتيار كهربائي وقيست درجة الحرارة بعد انتهاء التفاعل بشكل كامل فوجد أن درجة حـــرارة المـــاء تســاوي $32.2\,^oC$، فإذا علمت أن وزن حجرة الاحتراق (2100 gm) وســـعتها الحـــــــرارية 0.46 J/gm.k .احسب كمية الحرارة المرافقة لاحتراق 1/مول من الميتانول ؟

ج : $\Delta H_r^\circ = 160$ KJ /mol

7- استخدم قانون هيس لحساب حرارة احتراق 1 مول من غاز الاستيلين $(C_2H_2)_g$ عند الدرجة $25\,^oC$ ليشكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(\ell)}$ علماً أن :

1) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = -393.52 \quad KJ/mol$

2) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_2 = -286 \quad KJ/mol$

3) $2C_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} \qquad \Delta H_3 = 226.7 \quad KJ/mol$

ج : $\Delta H_r^\circ = -1299.74 \quad KJ/mol$

8- ميز بين ΔH_r و ΔH_r^o وكذلك بين ΔH_f^o و ΔH_r^o .

9- احسب ΔH_r^o لتفاعل هدرجة الاستيلين C_2H_2 بالهيدروجين ليشكل الايتان C_2H_6. إذا علمت $\Delta H_f^\circ(C_2H_6)g = -84.68\ KJ/mol$ ، $\Delta H_f^\circ(C_2H_2)g = -226.7\ KJ/mol$

ج : $\Delta H_r^\circ = -311.4 \quad KJ/mol$

10- احسب ΔH_r^o المرافقه لاحتراق 1.0مول من البنزين $C_6H_{6(liq)}$ ليشكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(liq)}$ إذا علمت:

$\Delta H_f^o(C_6H_6)_\ell = 48.99 \ KJ/mol ; \Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.52 \ KJ/mol$

$\Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -285.83 \ KJ/mol$

ج : $\Delta H_r^\circ = -3268 \quad KJ/mol$

11- أيهما يطرد كمية من الحرارة أكبر،حرق واحد جرام من الايتيلين $(C_2H_4)_g$ ،أم حرق واحد جرام من الاستيلين $(C_2H_2)_g$ ، بفرض أن المواد المتفاعلة والناتجة تتواجد عند الحالة القياسية $25\,^oC$.

ج : $\Delta H_r^o(C_2H_4)_g > \Delta H_r^o(C_2H_2)_g$

12- إن الانتالبية القياسية لحرق 1 مول من الاسيتون السائل $C_3H_6O_{(liq)}$ بوجود كمية فائضة من الأكسجين تساوي (-1787.8 KJ) منتجاً $H_2O_{(\ell)}, CO_{2(g)}$ أوجد انتالبية التكوين القياسية للاسيتون إذا علمت أن:

$\Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286 \quad KJ/mol \quad ; \quad \Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5 \quad KJ/mol$

ج : $\Delta H_f^\circ = -250.7 \quad KJ/mol$

13- احسب طاقة تفكك الرابطة NO عند الدرجة $25\,^oC$. لماذا يجب أن تكون المواد الداخلة والناتجة في الحالة الغازية حتى نتمكن من حساب طاقة التفكك للرابطة ؟

ج : $\Delta H_{diss} = 631.55 \quad KJ/mol$

14- من المعلوم أن حرارة التشكل (التكوين) القياسية لذرة الهيدروجين $\Delta H_{f(atom)}^o$ تساوي نصف طاقة تفكك جزيئة الهيدروجين $(H_2)_g$، في حين نرى أن طاقة التشكل القياسية لذرة اليود $\Delta H_f^o(I)_g$ لا تساوي نصف طاقة تفكك جزيئة اليود $(I_2)_g$ علل ذلك .

15- احسب الانتالبية القياسية لتفاعل تفكك 1 مول من الاستيلين $C_2H_{2(g)}$ إلى $C_{(s)}$ و $H_{2(g)}$، ما قيمة الانتالبية القياسية إذا كان الهيدروجين الناتج ذرات بدلاً من جزيئات ؟ .

ج : $\Delta H_r^\circ =$ 1) $-2267 \ KJ$; 2) $209.3 \ KJ/mol$

16- حددت حرارة احتراق 1 مول من الاوكتان العادي السائل $C_8H_{18_{(\ell)}}$ عند درجة حرارة $25\,^oC$ وبوجود كمية فائضة من الاكسجين في

16- حددت حرارة احتراق 1 مول من الاوكتان العادي السائل $C_8H_{18(\ell)}$ عند درجة حرارة 25 °C وبوجود كمية فائضة من الاكسجين في المسعر الحراري فكانت (- 5459.52 KJ/mol) . احسب انتالبية التفاعل القياسية ΔH_r° من أجل حرق 1 مول من الاوكتان العادي .

ج : ΔH_r° = -5470.68 KJ/mol

17- احسب حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) للأوكتان السائل $C_8H_{18(l)}$ من حرارة احتراقه لتكوين $(CO_2)_g$, $(H_2O)_l$ إذا كانت

$\Delta H_f^\circ (H_2O)_l$= -285.83 KJ/mol، $\Delta H_f^\circ (CO_2)_g$= –393.52 KJ/mol

ج = -249.95 KJ

18- يؤدي حرق (0.2 مول) من H_2 مع (0.2 مول) من الأكسجين لإنتاج H_2O السائل في مسعر حراري عند درجة حرارة 25 °C إلى رفع درجة حرارة الجهاز بمقدار (0.88 °C) وعندما يتم حرق (0.01 مول) من مادة التولوين (C_7H_8) في هذا المسعر ترتفع درجة الحرارة بمقدار (0.615 °C) .

احسب ΔE لهذا التفاعل إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^o (H_2O)_\ell = -285.83\ KJ/mol$$

ج : ΔE = - 3945 KJ/mol

الفصل الحادي عشر

الكيمياء الحركية

سرعة التفاعلات الكيميائية

Chemical kinetics - Rate of reactions

إن دراسة حركية التفاعلات الكيميائية وحساب سرعتها تقدم لنا الكثير من التفاصيل حول كيفية حدوث التفاعل ، والطرق التي يسلكها بدءاً من المواد الأولية المتفاعلة حتى المواد النهائية الناتجة ، وهذا يساعد الكيميائيين والمهندسين كثيراً في التحكم بجريان التفاعل مما يؤمن أعلى مردود وأكثر اقتصادية .

1 – **سرعة التفاعل (Reaction rate)** : إن سرعة التفاعل تعتمد على خمسة عوامل أساسية هي :

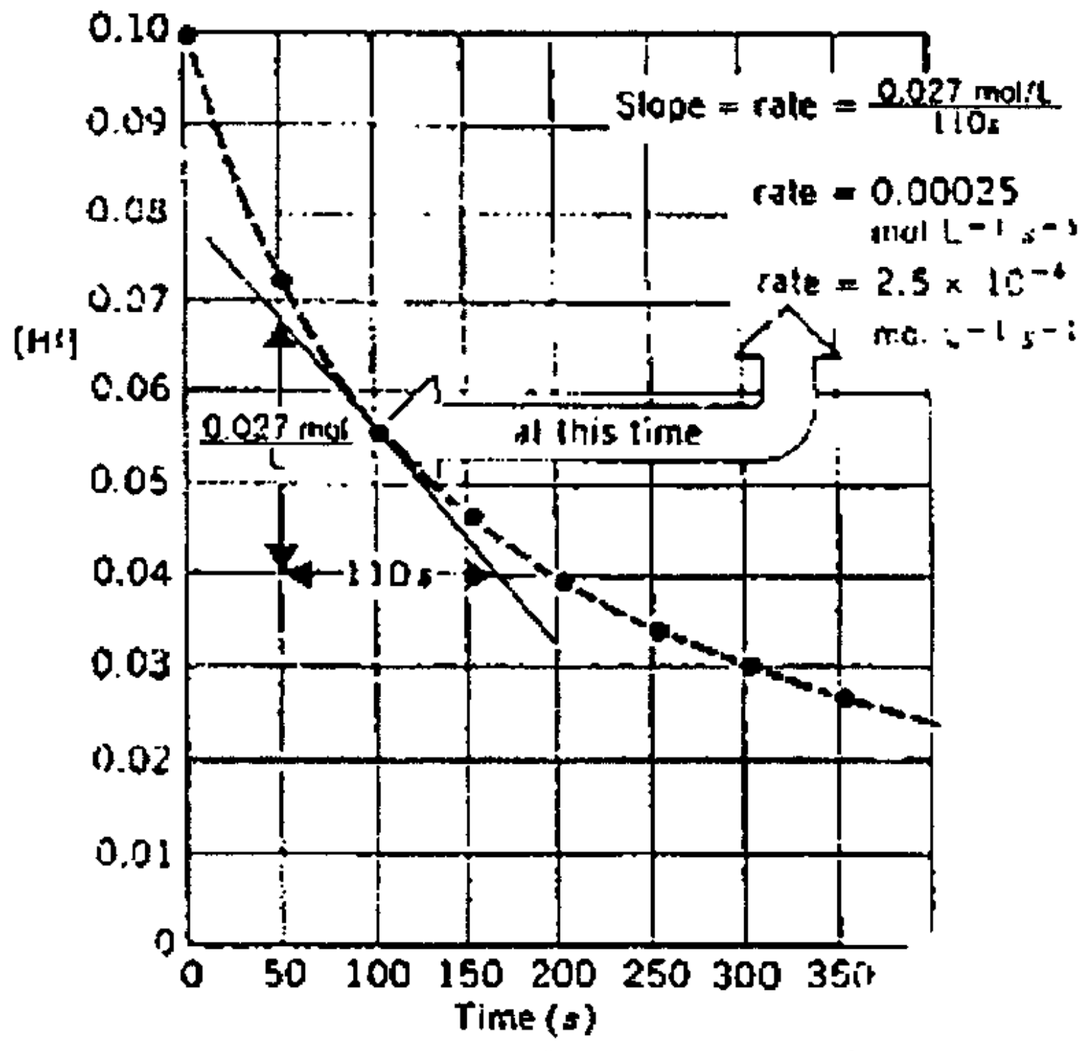
1– طبيعة المتفاعلات .

2– إمكانية تقابل المتفاعلات مع بعضها (التصادم) .

3– تركيز المتفاعلات .

4– درجة حرارة التفاعل .

5– وجود وسيط في التفاعل



الشكل (1 – 11) : تغير تركيز HI مع الزمن وحساب سرعة التفاعل.

وتعتمد سرعة التفاعلات غير المتجانسة بشكل كبير على سطح التماس بين الأطوار أما سرعة التفاعلات المتجانسة فتعتمد على تركيز المتفاعلات .تحسب سرعة التفاعل بقياس تغير تركيز إحدى مواد المتفاعلات أو النواتج مع الزمن وتقاس بواحدة $(mol/L.S)$ أو $(mol\,L^{-1}.S^{-1})$.

يوضح الشكل (1-11) تغير تركيز HI بدلالة الزمن في التفاعل $2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$ إن ميل المماس في كل نقطة يعطي سرعة التفاعل وهكذا نجد أن سرعة التفاعل تتناقص مع تقدم التفاعل .

2- قوانين سرعة التفاعل : Rate laws

تتناسب سرعة التفاعل (r) طرداً مع ناتج ضرب تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مرفوعة لأس ما ، ومن أجل تفاعل من الشكل التالي نجد :

$$A + B \longrightarrow \text{Products}$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} \approx [A]^{\ell}\,[B]^{m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^{\ell}\,[B]^{m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

تدل إشارة (-) التي تسبق d[A] على اختفاء المادة A مثلاً ، كما تدل إشارة (+) على تشكل المادة .

[A] تعبر عن تركيز المادة A مقاساً عند الزمن t (بواحدة مول / لتر) .

[B] تعبر عن تركيز المادة B مقاساً عند الزمن t (بواحدة مول /لتر) .

ℓ, m هي أعداد موجبة تدل على المرتبة (order) التي يساهم فيها المركب في التفاعل .

k ثابت تناسب ويدعى ثابت سرعة التفاعل (rate constant) وتتعلق قيمته بدرجة الحرارة فقط ولا تتعلق بالتركيز ووحداته زمن-1 .

وتحسب مرتبة التفاعل الكلية n كما يلي :

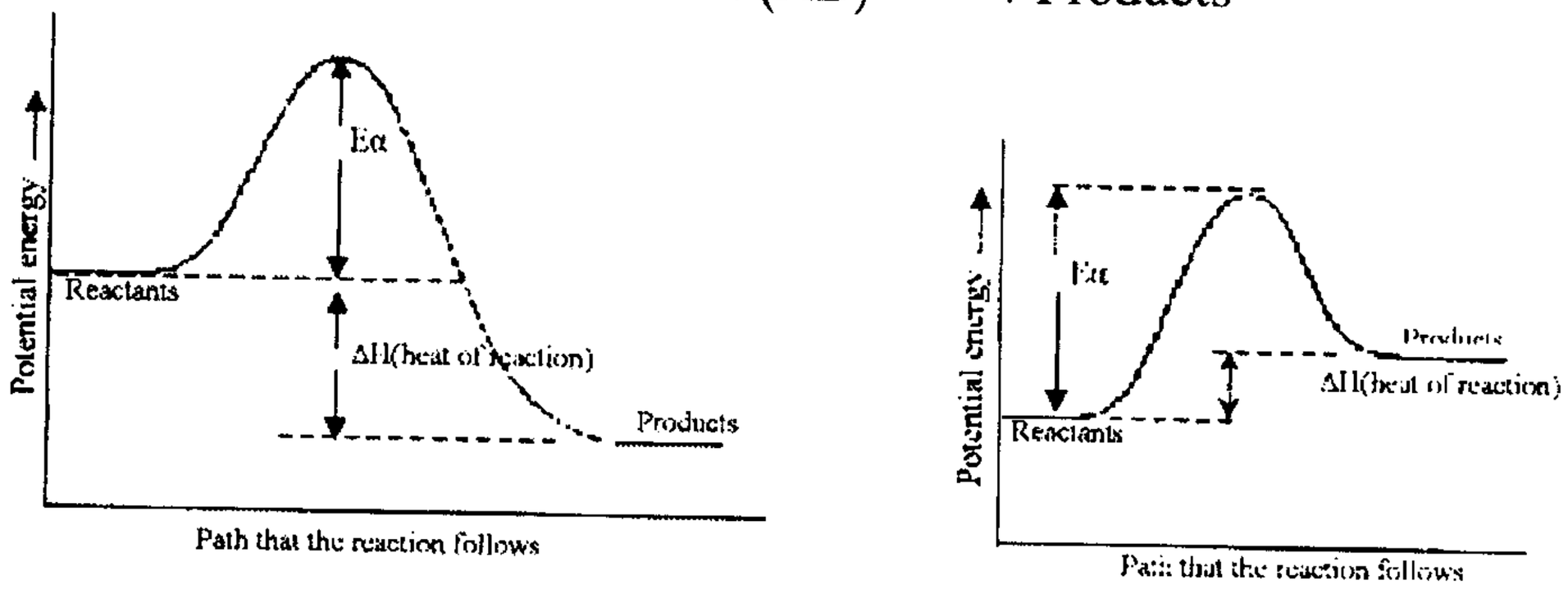
$$n = \ell + m \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

هذا وتتحدد مساهمة كل مركب في مرتبة التفاعل الكلية بالقياس التجريبي وذلك بدراسة أثر تغير التركيز على سرعة التفاعل .

3- نظرية التصادم : Collision theory

إن سرعة التفاعل تعتمد على عدد التصادمات **الفعّالة** في الثانية والتي تكون عادة صغيرة جداً بالمقارنة مع العدد الكلي للتصادمات التي تحدث ، وإن السبب في ذلك ناجم عن ضرورة توجّه الجزيئات بوضع ما في الفراغ ليكون ملائماً للتصادم، بالإضافة إلى ضرورة امتلاك الجزيء لحد أدنى من الطاقة يدعى طاقة التنشيط E_a . بارتفاع درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية ، وإن جزءاً كبيراً من الجزيئات المتفاعلة تكتسب هذه الطاقة اللازمة ولذلك يصبح عدد التصادمات الفعالة أكبر ويغدو التفاعل أكثر سرعة . إن طاقة التنشيط E_a تبدو كحاجز طاقة في مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل وتكون حرارة التفاعل ΔH هي الفرق بين الطاقة الكامنة للمتفاعلات والنواتج كما يوضح ذلك الشكل (2-11) . وعند أعلى قيمة لحاجز الطاقة يتكون معقد منشط $(AB)^*$ يكون قادراً على التحول إلى النواتج إذا كان يمتلك الكمية الكافية من الطاقة التي تزيد قليلاً عن كمية حاجز الطاقة E_a .

$$A+B \longrightarrow (AB)^* \longrightarrow \text{Products}$$



الشكل (2-11): مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل .

a) تفاعل طارد للحرارة . b) تفاعل ماص للحرارة

4- العلاقة بين التركيز والزمن : Concentration and time

تحدد قوانين سرعة التفاعلات العلاقة بين التركيز الابتدائي لمـــادة متفاعلـــة $[A]_o$ أو لمادتين متفاعلتين $[A]_o$ و $[B]_o$ ، والزمن t ، وثابت الســـرعة k ، وزمن نصف عمر المادة المتفاعلة $t_{1/2}$.

آ- تفاعلات المرتبة الأولى : (First order Reactions)

نموذج التفاعل : $A \longrightarrow Products$

معادلة السرعة : $$r = -\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

ونرتبها بالشكل التفاضلي التالي :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k\,.\,dt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

وبتكامل المعادلة (5) بين حدي التكامل $([A]_o,[A])$ و $(0\,,\,t)$ نجد :

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

$$= \frac{2.303}{t}\left(\log\frac{[A]_o}{[A]}\right)$$

حيث :

$[A]_o$ = التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A .المول لكل لتر

$[A]$ = تركيز المادة A عند الزمن t (أي ما يتبقى منها) .

يكمن إعادة كتابة المعادلة (6) بالشكلين التاليين :

$$[A] = [A]_o\ e^{-kt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_o - k.t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

وتبين هاتان المعادلتان أن تركيز المادة A يتناقص أسياً مع الزمن ويوضح ذلك الشكل (1-11) ، كما أن رسم $\ln[A]$ مع t يعطي خط مستقيم .

نعرف : زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (Half - life time) أو نصف التفـــاعل $t_{1/2}$ ، بأنه الزمن اللازم لتفاعل (أو اختفاء) نصف كمية المادة الابتدائية ،وعليه يكون :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o}{\frac{[A]_o}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad = \frac{0.693}{k} \quad \text{.....(9)}$$

ويلاحظ من المعادلة (9) أن $t_{1/2}$ يتعلق بثابت السرعة فقط وليس له علاقة بالتركيز الابتدائي.

ب- تفاعلات المرتبة الثانية : (Second - order reactions)

تشمـــل هذه الفئة من التفاعلات تفاعل مادتين مع بعضـــهما وســـنعتمد الحالـــة المبسطـــــة عندما يكون تركيز المادة A مساوياً لتركيز المـــادة B وإن أمثالهمـــا متساوية وتساوي الواحد .

نموذج التفاعل :

$$A + B \longrightarrow \text{Products}$$

$$2\,A \longrightarrow \text{Products}$$

معادلة السرعة :

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \,.\, [A]^1 \,.\, [B]^1 \quad \text{..... (10)}$$

ونرتبها بالشكل التفاضلي التالي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \,.\, [A]^2 \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \,.\, dt \quad \text{..... (11)}$$

وبتكامل المعادلة (11) بين حدي التكامل $([A]_o, [A])$ و$(0\ ,\ t)$ نجد :

$$t = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right] \quad \text{..... (12)} \quad .$$

أما زمن نصف عمر المادة المتفاعلة فيحسب كما يلي :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} - \frac{1}{[A]_o}\right] \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o} \quad \text{..... (13)}$$

ويلاحظ هنا أن زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (أو زمن نصف التفاعل) يتناسب عكساً مع تركيز المادة الابتدائي $[A]_o$ ومع ثابت السرعة k . إن وحدات k هي $\left(L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}\right)$ وذلك عندما يقاس التركيز بواحدة (مول/لتر) والزمن بالثانية .

يتوجب الملاحظة أنه في التفاعلات السريعة تكون قيمة k كبيرة و $t_{1/2}$ صغيرة (سواءً كان التفاعل مرتبة أولى أم ثانية) .

5- تحديد مرتبة التفاعل :

يمكن ذلك بطرق عديدة ، نذكر منها :

1- امتحان (تجريب) المعادلة الحركية : ويتم ذلك بتعويض المعطيات الحركية التي نحصل عليها بالتجربة في المعادلة الحركية ذات المرتبة المتوقعة فإذا حصلنا على قيم متقاربة جداً لثابت السرعة قلنا إن مرتبة التفاعل تطابق المرتبة التي تحققها المعادلة الحركية .

2 – بالرسم البياني : إن رسم $\ln[A]$ مع t يعطي خطاً مستقيماً إذا كانت مرتبة التفاعل هي الأولى، كما وان رسم $\frac{1}{[A]}$ مع t يعطي خطاً مستقيماً إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية .

3 – طريقة زمن نصف عمر المادة :

$$n = 1 + \frac{\ln\left(t''_{1/2}/t'_{1/2}\right)}{\ln\left([A]'_o/[A]'_o\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

حيث $t`_{1/2}$ زمن نصف التفاعل للمادة A ذات التركيز الابتدائي $[A]`_o$ و

$t``_{1/2}$ زمن نصف التفاعل لنفس المادة A ذات التركيز الابتدائي $[A]``_o$

4- طريقة قانون السرعة التفاضلي :

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n \quad \Rightarrow \quad n=\frac{\ln(r'/r'')}{\ln([A]'/[A]'')} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

حيث `r سرعة التفاعل للمادة A عند التركيز `[A] و

``r سرعة التفاعل لنفس المادة A عند التركيز ``[A] .

6- تحديد طاقة التنشيط : تربط معادلة أرهينـــوس (Arrhenius) بيـــن طاقـــة التنشيط الظاهرية E_a وثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة بالمعادلـــــة الشـــهيرة التالية :

$$k = A \cdot \ e^{-E_a/RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

حيث :

A = ثابت تناسب ويدعى عامل التردد (Frequency factor) .

R = ثابت الغازات العام (R = 8.314 J/mol . k) .

T = درجة الحرارة (كلفن) .

تمكننا المعادلة (16) من حساب طاقة التنشيط E_a لتفاعل ما بعد قياس عدة قيـــم للثابت k عند درجات حرارة مختلفة ، وبرسم $\ln k$ مع $\frac{1}{T}$ نحصل على مستقيم ميله يساوي $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ ، كما تمكننا المعادلة (16) من قياس ثابت السرعة (k_2) عند درجة حرارة أخرى (T_2) فيما إذا عرفنا قيمة هذا الثابت (k_1) عنـــــد درجـــة حرارة ابتدائية (T_1) . حيث يمكن إعادة كتابة المعادلة بالشكل :

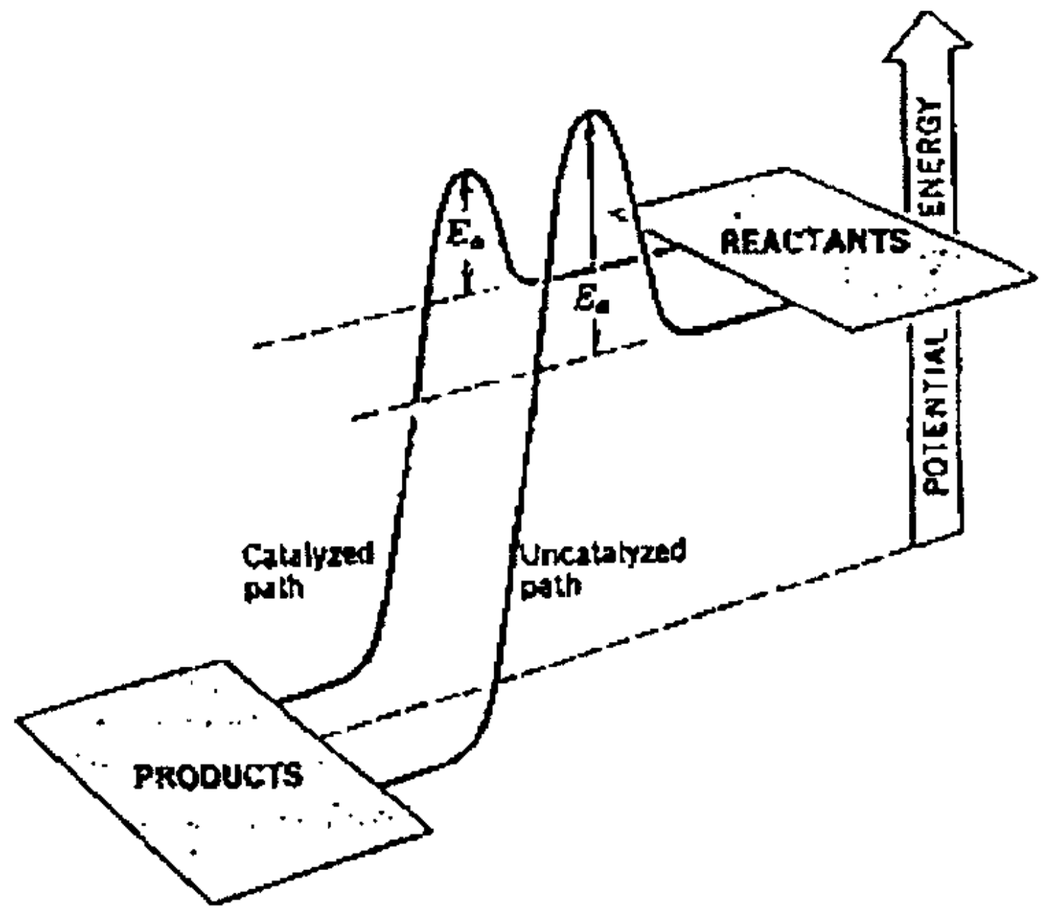
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

7 - **آلية التفاعل** (Reaction mechanism) : إن المراحل التي يمر بها التفاعل العنصري بدءاً من المادة الأولية وانتهاء بالنواتج تدعى آلية التفاعل ، وبما أن المركبات الوسطية التي تتكون عبر هذه المراحل لايمكن كشفها ، فإن آلية التفاعل تبقى مجرد افتراض نظري ولكن يمكن البرهان عليها من خلال حساب قانون السرعة نظرياً ومن مطابقته مع قانون السرعة المحدد تجريبياً ومن الآلية المفترضة . إذا كان التفاعل يمر بعدة مراحل متتابعة ، فإن **أبطأ** هذه المراحل هي التي **تحدد** قيمة سرعة التفاعل الكلية(الإجمالية) .

8- تفاعلات الجذور الحرّه (Free Radical Reactions) : إن الجسيمات ذات الإلكترونات الفردية تميل لأن تكون شديدة الفعالية بسبب بنيتها التي تميل بشدة لمزاوجة الإلكترون الفردي بالارتباط مع جسيم آخر يحوي إلكترون فردي كذلك وتكوّن رابطة مستقرة . تتكوّن الجذور الحرّة بعد تقديم طاقة على شكل حرارة أو ضوء لجسيمات المادة(جزيئات) حيث تزداد طاقة اهتزازها فتبلغ حدها الأقصى بلى تتجاوزه بقليل فتنقطع الرابطة في الجزيء وينتج جذرين يحمل كل منهما إلكتروناً منفردا . إن التفاعلات التي تتم وفق آلية الجذور الحرّة تكون في العادة سريعة جداً وذات طبيعة سلسلية (chain reactions) ، وتكون بعض التفاعلات السلسلية متفرعة (متشعبة) ، كما أن بعضها الآخر ينتج جذوراً حرّة أكثر مما يلزم للاستهلاك في التفاعل ولذلك تدعى تفاعلات انفجارية .

9- الوسيط (catalyst) : الوسيط عبارة عن مادة تضاف إلى التفاعل فتزيد من سرعته (وساطة إيجابية) دون أن تستهلك ونميز منها : **الوسائط المتجانسة** : وهي التي يكون للوسيط فيها نفس طور المواد المتفاعلة (وسيط حمضي H^+والمتفاعلات سائله) ، وهي تقدم طريقاً آخر للتفاعل عبر مراحل انتقالية ذات طاقة تنشيط أقل مما للتفاعل بدون وسيط . ونميز أيضاً **الوسائط غير المتجانسة** : وهي التي يكون فيها الوسيط في طور يختلف عن طور المواد المتفاعلة (وسيط صلب - مواد متفاعلة غازية أو سائلة) وهي تقدم طريقاً آخر

للتفاعل ذي طاقة تنشيط أقل مما للتفاعل بدون وسيط ، وهي تملك ســـطحاً كبــيرا تمتز* المتفاعلات عليه وبذلك فهي تخضع لتفاعل وفق طريق يختلف عن التفــاعل اللاوسيطي الشكل (3-11) .



الشكل (3-11): تأثير الوسيط على التفاعل : يقدم الوسيط طريقاً آخر للتفاعل ذو طاقة تنشيط أقل مـن الطريق الذي يسلكه نفس التفاعل بدون وسيط.

---

* الامتزاز (adsorption) هو ظاهرة ارتباط الجزيئات على المراكز الفعالة (active centres) التي يحويها الجسم الماز (adsrobate) .

مسائل محلولة في الكيمياء الحركية

1- اكتب بعض التفاعلات الأولية التي يمكن أن تتم عندما يتفاعل كلور الهيدروجين مع البروم ليشكل بروميد الهيدروجين وكلوريد البروم . وذلك بفرض أن التصادم يتم بين مركزين أو أربعة مراكز.

الحل :

1) $H - Cl \longrightarrow H + Cl$

2) $Br - Br \longrightarrow Br + Br$

3) $Br + H \longrightarrow Br - H$

4) $Br + Cl \longrightarrow Br - Cl$

$$\begin{matrix} H - Cl \\ Br\text{-}Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} H & \cdots & Cl \\ \vdots & & \vdots \\ Br & \ldots & Br \end{bmatrix} \longrightarrow H - Br + ClBr$$

حالة إنتقالية

2- من أجل كل معادلة أولية في التمرين السابق اقترح الحالة الانتقالية الممكنة .

الحل :

$$H - Cl \longrightarrow [H \ldots\ldots Cl] \longrightarrow H + Cl$$

$$Br - Br \longrightarrow [Br \ldots Br] \longrightarrow Br + Br$$

$$Br + H \longrightarrow [Br \ldots\ldots H] \longrightarrow Br + H$$

$$Br + Cl \longrightarrow [Br \ldots\ldots Cl] \longrightarrow Br + Cl$$

الحالة الانتقالية

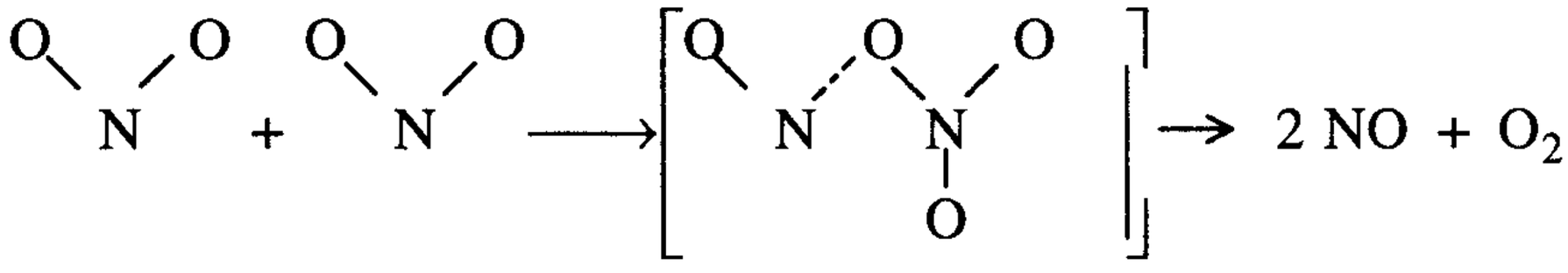
3- إن تفكك ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 إلى أول أكسيد النيتروجين وأكسجين يمكن تفسيره على أساس معادلة أولية واحدة : $2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$

a) كم مركزاً ذرياً يجب أن يتصادما معاً لكي يحدث التفكك (مـــع العلـــم أن NO_2 جزئ غير خطي).

b) اكتب المخطط المحتمل للحالة الانتقالية .

الحـــل :

a) ثلاثة مراكز ذرية .



4- ملئ إناء حجمه 1.0 / L بغاز N_2O_4 عند ضغط 1.0 atm . ما هـــو الحجـــم الكلي للغازات بعد تفكك نصف كمية N_2O_4 عند الضغط 1.0 atmإلى NO_2 ؟ ثم ما هو الحجم الكلي للغازات إذا كانت نسبة التفكك 75% إلى NO_2 ؟

الحـــل :

$$N_2O_4 \longrightarrow 2\ NO_2$$

	النسبة المئوية للتفكك	$P_{N_2O_4}$ atm.	P_{NO_2} atm	P_{tot}. atm.
	0	1.0	0	1.0 atm
a)	% 50	0.5	1.0 atm	1.5 atm
b)	% 75	0.25	1.50 atm	1.75 atm

a) الحجم الكلي للغازات عند ضغط 1.0 atm :

$$P_1\ V_1 = P_2\ V_2 \qquad T = \text{const.}$$

$$(1.50\ \text{atm}) \times (1.0\ \text{L}) = (1.0\ \text{atm}) \times V_2$$

$$V_2 = \frac{1.5}{1.0} = 1.50\ \text{L}$$

b) الحجم الكلي للغازات عند الضغط 1.0 atm :

$$P_1\ V_1 = P_3\ V_3$$

$$(1.75\ \text{atm.}) \times (1.0\ \text{L}) = (1.0\ \text{atm.}) \times V_3$$

$$V_3 = \frac{1.75}{1.0} = 1.75 \quad \text{L}$$

5-اشرح ببعض التفصيل طريقة لتحديد سرعة التفاعل لكل من المعادلات التاليـــة (وإذا كان لاتوجد طريقة بسيطة اشرح ذلك ؟) .

a) $CH_3Cl + KOH \longrightarrow CH_3OH + KCl$

b) $C_2H_5I + HOH \longrightarrow C_2H_5OH + HI$

c) $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ (all are gases)

d) $NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + HOH$

الحـــل :

a) بالنسبة للتفاعـــل الأول (a) يمكن حساب سرعة التفـــاعل الكيميـــائي وفقـــاً للتعريف الأساسي وهي دراسة تغير تركيز إحدى المواد الداخلة فـــي التفـــاعل أو إحدى المواد الناتجة عن التفاعل بدلالة الزمن . ولدراسة ســـرعة التفـــاعل يكفـــي دراسة تغير التركيز لواحدة من المواد وبالنسبة للتفاعل الأول يمكن دراســـة تغـــير تركيز KOH بدلالة الزمن وذلك بمعايرته بمحلول حمضي معلوم العيارية .

b) بالنسبة للتفاعل الثاني (b) يمكن حساب سرعة التفاعل بدراسة تغير تركـــيز HI بدلالة الزمن وذلك بدراسة تغير كمية اليود المتحررة مع الزمن بعـــد مفاعلـــة HI الناتج بمادة ثيوكبريتات $K_2S_2O_3$ ومن ثم نعاير اليود المتحرر باســـتخدام محلـــول عياري من ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ بوجود النشاء كدليل .

c) بالنسبة للمعادلة (c) يمكن حساب سرعة التفاعل من دراسة تغير الضغط الكلي بدلالة الزمن ، حيث إن هذا التفاعل يرافقه تناقص في الضغط الكلي مع الزمن .

d) بالنسبة للمعادلة الرابعة(d) فليس هناك طريقة بسيطة لدراسة سرعة التفاعل .

6- بين العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل. وأياً منها مستخدم في كل مما يلـــي :

آ) مسحوق الزنك يتفاعل بسرعة أكبر مع حمض الكبريتيك من قطعة زنـــك كبيرة مساوية له بالوزن .

ب) الصوديوم يتفاعل بسرعة أكبر مع الماء منه مع الحديد .

ج) أيهما أكثر خطورة أن تلقي عود ثقاب مشتعل في صفيحة بنزين مفرغة حديثاً أم في صفيحة بنزين ممتلئة ؟ .

د) تحترق الأغصان المشتعلة بسرعة في يوم ريحي منه في يوم ساكن .

الحـــل :

آ) يعود ذلك إلى أن سطح التماس بين المسحوق وحمض الكبريتيك أكبر بكثير من سطح التماس المتاح بين الحمض وقطعة الزنك .

ب) جهد الاختزال للصوديوم أكبر من جـــهد الاخـــتزال للحديـــد . لذلـــك فـــإن الصوديوم يزيح الهيدروجين من الماء بشكل أسرع من الحديد .

ج) ان الأكثر خطورة هو إلقاء عود ثقاب مشتعل في صفيحة مفرغـــة حديثـــاً لأن الأبخرة الموجودة تكون أكثر قابلية للاشتعال من السائل .

د) السبب في ذلك يعود إلى استبدال CO_2 بالأكسجين .

7-التفاعل ذو طاقة التنشيط العالية يتم بسرعة أكبر عندما ترتفع درجة الحـــرارة. أعط سببين لذلك .

الحـــل :

1) إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية ومن ثم يزداد عـــدد التصادمات بين الجزيئات في وحدة الزمن . 2) يزداد عدد الجزيئات المالكة للحـــد الأدنى من الطاقة اللازمة لتكوين المعقد المنشّط ، الأمر الـــذي يســـمح للجزيئـــات بتجاوز حد الطاقة والانتقال بسهولة إلى المواد الناتجة عن التفاعل .

8- في تفاعل تفكك الأمونيا NH_3 إلى N_2 و H_2 التالي :

$$2\ NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\ H_2$$

آ) اكتب علاقة السرعة الوسطية لتناقص تركيز الأمونيا والسرعة الوسطية لزيادة الهيدروجين والنيتروجين .

ب) بين العلاقة بين هذه السرع الثلاث .

الحـــل : آ)

	$2\ NH_3$	$\longrightarrow$	N_2	+	$3\ H_2$
$=0$	C°		0		0
$=\infty$	$(C^\circ - 2C)$		C		3 C

$$= -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[NH_3]}{dt} = k\,[NH_3]^2 = -\frac{1}{2}\,\frac{d(C^\circ - 2C)}{dt} = \frac{2\,dC}{2\,dt} = \frac{dC}{dt}$$

$$r = \frac{d[N_2]}{dt} = k\,[N_2] = \frac{dC}{dt}$$

$$r = \frac{1}{3}\,\frac{d[H_2]}{dt} = k\,[H_2] = \frac{1}{3}\frac{d(3C)}{dt} = \frac{3dC}{3dt} = \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \quad \frac{-\,d\,(C^\circ - 2C)}{2\,dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{d\,(3C)}{3\,dt}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{d\,[NH_3]}{dt} = \frac{d\,[N_2]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d\,[H_2]}{dt}$$

9- تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $r = k[N_2O_5]$ احسب ثابت سرعة تفكك خامس أكسيد النيتروجين :

$$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$$

آ) من أجل محلول تركيزه (0.040 M) إذا كانت السرعة الآنية تساوي 1.4×10^{-6} mole $L^{-1} . s^{-1}$.

ب) تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $r = k[NO_2]^2$ ، احسب ثابت السرعة k

من أجل تفكك ثاني أكسيد النيتروجين : $2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$

من أجل محلـــول تركـــيزه (0.040 M) إذا كـــانت الســـرعة تســـاوي $3.0\times10^{-13}\ mol\ L^{-1}.s^{-1}$

ج) لماذا ترتبط سرعة التفاعل في الحالة الثانية بمربع التركيز في حيـــن أنـــها في الحالة الأولى لا تخضع للتربيع ؟ .

الحـــل :

آ) $2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$

$$r = k\ [N_2O_5]$$

$$1.4\times10^{-6} = k\ [0.04] \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1.4\times10^{-6}\ \ mol\!L^{-1}s^{-1}}{0.04\ \ mol/L} = 3.5\times10^{-5}\ \ sec^{-1}$$

ب)

$$r = k\ [NO_2]^2$$

$$3\times10^{-13} = k\ [0.04]^2 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{3.0\times10^{-13}\ mol\,L^{-1}\,s^{-1}}{[0.04\ mol/L]^2}$$

$$= 0.1875\times10^{-9}\ \ L/mol.sec$$

ج) تفاعل تفكك NO_2 من المرتبة الثانية في حين أن تفاعل تفكـــك N_2O_5 مـــن المرتبة الأولى .

10- ادرس تفاعل تفكك الماء الأكسجيني بروكسيد الهيدروجين (تفاعل من المرتبة الأولى) إلى ماء وأكسجين .

آ)- اكتب ووازن معادلة هذا التفاعل .

ب)- لنفرض أنك قادر على متابعة تفكك H_2O_2 عند درجة حرارة معينة بمتابعـــة زيادة تركيز $[O_2]$ بدلالة الزمن وجمعت المعطيات التالية :

t , sec	$[O_2]$ mol / L
20	0.15
140	0.45

احسب $\Delta[O_2]/\Delta t$ و $\Delta[H_2O]/\Delta t$ و $\Delta[H_2O_2]/\Delta t$ من أجل المجـــال 20 ثانية حتى 140 ثانية .

الحـــــل :

	H_2O_2	$\longrightarrow$	H_2O	+	$\frac{1}{2}O_2$
$t=0$	1.0		0		0
Δ	$-x$		$+x$		$+\frac{1}{2}\times x$
	-0.30		$+0.30$		$+\frac{1}{2}\times 0.30$
$t_1=20$ sce.	$(1.00-0.30)=0.70$		0.30		$\frac{1}{2}\times 0.30$
$t_2=140$ sec.	$(1.00-0.90)=0.10$		0.90		$\frac{1}{2}\times 0.90$

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\frac{1}{2}\Delta t}$$

$$-\frac{\Delta(0.10-0.70)}{140-20} = \frac{\Delta(0.90-0.30)}{(140-20)} = \frac{2\,(0.45-0.15)}{(140-20)}$$

$$\frac{0.6}{120} = \frac{0.6}{120} = \frac{2\times 0.30}{120}$$

$$5\times10^{-3} \qquad 5\times10^{-3} \qquad 5\times10^{-3}$$

11- في التفاعل العام التالي : $2\ A + B_2 \longrightarrow 2\ AB$

والمعطيات التجريبية التالية . اكتب معادلة سرعة التفاعل الأكثر احتمالاً.

التجربـــــة	[A]	[B_2]	rate , $mol\,L^{-1}.s^{-1}$
1	0.50	0.5	1.6×10^{-4}
2	0.5	1.00	3.2×10^{-4}
3	1.00	1.00	3.2×10^{-4}

الحـــــل :

$$2\ A\ +\ B_2 \longrightarrow 2\ AB$$

نلاحظ أنه لدى مضاعفة تركيز B_2 فإن السرعة تتضاعف ، وبمضاعفة تركـيز A فإن السرعة لا تتغير وينتج عن ذلك أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلـــى B_2 وصفر بالنسبة إلى A ويمكن برهان ذلك بحساب ثابت السرعة من العلاقة :

$$r = k\ .\ [A]^{\ell}\ .\ [B_2]^{m}$$

$$k_1 = \frac{r}{[A]^{\ell}\,[B_2]^{m}} = \frac{1.6\times10^{-4}}{[0.5]^{0}[0.5]^{1}} = 3.2\times10^{-4}\ \ sec^{-1}$$

$$k_2 = \frac{r}{[A]^{\ell}\,[B_2]^{m}} = \frac{3.2\times10^{-4}}{[0.5]^{0}[1.0]^{1}} = 3.2\times10^{-4}\ \ sec^{-1}$$

$$k_3 = \frac{r}{[A]^{\ell}\,[B_2]^{m}} = \frac{3.2\times10^{-4}}{[1.0]^{0}[1.0]^{1}} = 3.2\times10^{-4}\ \ sec^{-1}$$

$$\therefore\quad r = k\ .\ [A]^{0}\ .\ [B_2]^{1} = k\ .\ [B_2]^{1}$$

تفاعل من المرتبة صفر بالنسبة للمركب A ومن المرتبة (1) بالنســـبة للمركـب $[B_2]$ والمرتبة الكلية للتفاعل هي الأولى .

12-تفاعل أكسيد النيتروجين NO مع الهيدروجين H_2 فنتج عنه N_2 و H_2O وفقاً للتفاعل التالي :

$$2\ NO\ +\ 2\ H_2 \longrightarrow N_2\ +\ 2\ H_2O$$

ادرس المعطيات التالية ، ومن ثم اكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً .

التجربة	$[NO]\ mol/L$	$[H_2]\ mol/L$	$rate\ ,\ mol.L^{-1}\ sec^{-1}$
1	0.20	0.20	3.20×10^{-3}
2	0.40	0.20	12.8×10^{-2}
3	0.20	0.40	6.40×10^{-3}

الحـــــل :

لدى مضاعفة تركيز H_2 فإن السرعة تتضاعف ولدى مضاعفة تركيز NO فـإن السرعة تزداد بمقدار أربعة أمثالها .

∴ واضح أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى H_2 ومن المرتبـــــة الثانيـــة بالنسبة إلى NO .

$$\frac{r}{[NO]^{n_1}[H_2]^{n_2}} = \frac{3.2\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.2]^{n_2}} = \frac{1.28\times10^{-2}}{[0.4]^{n_1}[0.2]^{n_2}} = \frac{6.4\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.4]^{n_2}}$$

I II III

بمساواة العلاقة (I) مع (II) نجد أن :

$$\frac{3.2\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}} = \frac{12.8\times10^{-3}}{[0.4]^{n_1}}$$

$$\Rightarrow \quad [0.4]^{n_1}\times3.2\times10^{-3} = [0.2]^{n_1}\times12.8\times10^{-3}$$

$$n_1\ln(0.4) + \ln(3.2) = n_1\ln(0.2) + \ln(12.8)$$

$$n_1\left[\ln(0.4) - \ln(0.2)\right] = \ln(12.8) - \ln(3.2)$$

$$n_1\ln(\frac{0.4}{0.2}) = \ln(\frac{12.8}{3.2}) \quad \Rightarrow \quad n_1\ln(2) = \ln(4)$$

$$n_1\times(0.6931) = 1.3863 \quad \Rightarrow \quad n_1 = \frac{1.3863}{0.6931} = 2$$

وبمساواة العلاقة I مع III نجد :

$$\frac{3.2\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.2]^{n_2}} = \frac{6.4\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.4]^{n_2}}$$

$$[0.4]^{n_2}\times3.2\times10^{-3} = [0.2]^{n_2}\times6.4\times10^{-3}$$

$$n_2\ln(0.4) = n_2\ln(0.2) + \ln(2) \Rightarrow n_2\left[\ln(\frac{0.4}{0.2})\right] = \ln 2$$

$$n_2\ln(2) = \ln(2) \quad \Rightarrow \quad n_2 = 1$$

∴ معادلة السرعة هي : $r = k\,.\,[NO]^2\,.\,[H_2]^1$

13- في تفاعل المرتبة الثانية التالي :

$$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$$

حددت سرعة تفكك NO_2 عند درجة حرارة معينة فكانت $1.4\times10^{-3}\ mol/L^{-1}\ min^{-1}$ عند تركيز $0.5\ M$. ما قيمة سرعة التفكك عندما يكون تركيز NO_2 مساوياً $0.25\ M$ ، وعندما يكون تركيزه مساوياً $0.125\ M$ ؟ .(افترض أن درجة الحرارة بقيت ثابتة خلال التفكك) .

الحل :

نحسب ثابت سرعة التفاعل أولا ، ومن ثم نحسب سرعة التفاعل :

a) $r = k\ .\ [NO_2]^2$

$$r = 1.4\times10^{-3} = k\ .\ [0.5]^2 \quad \Rightarrow \quad k = 5.6\times10^{-3} \quad L.mol^{-1}\ min^{-1}$$

b) $$r = k.[NO_2]^2 = 5.6\times10^{-3}\times[0.25]^2 = 0.35\times10^{-3} \quad mol\ L^{-1}\ min^{-1}$$

c) $$r = k.[NO_2]^2 = 5.6\times10^{-3}\times[0.125]^2 = 8.75\times10^{-5} \quad mol L^{-1}\ min^{-1}$$

14- يعد تفاعل تفكك كلوريد الايثيل C_2H_5Cl إلى اتيلين C_2H_4 و HCl عند الدرجة $200°C$ ، من المرتبة الأولى :

$$C_2H_5Cl \longrightarrow CH_2=CH_{2(g)} + HCl_{(g)}$$

بفرض أنه تفكك 25% من كلوريد الإيثيل عند الدرجة $200°C$ وضغط ثابت مقداره $1.0\ atm$ وأنك حددت ثابت سرعة التفاعل k وزمن نصف التفاعل وسرعة التفاعل ماهو التأثير الذي يمكن أن يحصل فيما لو ضاعفنا الضغط إلى $2.0\ atm$ بدلا من $1.0\ atm$ على كل من :

آ) ثابت السرعة k . ب) زمن نصف العمر . ج) سرعة التفاعل من أجل تفكك 25% من كلوريد الإيثيل عند الدرجة $200°C$.

الحـــــل :

آ) ثابت السرعة k لا يعاني أي تغير عندما يتضاعف الضغط ، وذلك لكون درجة الحرارة ثابتة ، ولأن هذا الثابت لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة .

ب) $t_{1/2}$ لا يعاني أي تغير عندما يتضاعف الضغط لأن $t_{1/2}$ لا يتعلق بـــالتركيز الابتدائي لتفاعل من المرتبة الأولى . (تذكر أن $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$)

ج) $r = k\,[A]$ (at 1.0 atm)

$r` = k \,.\, 2 \,.\, [A] = 2\,k \,.\, [A] = 2\ r$ (at 2.0 atm.)

يلاحظ أن السرعة تتضاعف .

15- لديك المعطيات التجريبية المدونة في الجدول أدناه من أجل التفاعل التالي :

$$A \longrightarrow B + C$$

تجربة أولى $[A]_o = 0.50\,M$		تجربة ثانية $[A]_o = 1.0\,M$	
t ، h	[A]	t ، h	[A]
0.00	0.500	0.00	1.00
1.00	0.250	1.00	0.500
2.00	0.125	2.00	0.250
3.00	0.0625	3.00	0.125

آ) فـــي التجربة الأولى ، كـــم هـــو الزمـــن الـــلازم لتفاعـــل نصـــف التركيـــز الابتدائي (أي زمن نصف التفاعل) ؟ وما هـــو الزمـــن الـــلازم لتفاعل ثلاثة أرباع التركيز الابتدائي ؟

ب) أعد الطلب الأول من أجل التجربة الثانية .

جـــ) ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟

د) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل k .

هـــ) ماهي قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 1.0 h و 2.0 h و 3.0 h من أجل التجربة الأولى والزمن 1.0 h و 2.0 h و 3.0 h من أجـــل التجربة الثانية ؟

و) هل توجد أية علاقة بين سرعة التفاعل في كلتا التجربتين ؟

الحـــل :

$$A \longrightarrow B + C$$

(آ

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{1} \ln \frac{(0.5)}{(0.25)}$$

$$= 2.303 \log 2$$

$$= 0.693 \ h^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.693} = \frac{0.693}{0.693} = 1 \quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{4}[A]_o} = \frac{1}{0.693} \ln 4 = 2 \quad h$$

(ب

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{1} \cdot \ln \frac{(1.00)}{(0.50)} = 0.693 \quad h^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.693} = 1 \quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{4}[A]_o} = \frac{\ln 4}{0.693} = 2.0 \quad h^{-1}$$

جـــ) نقوم باختبار قانون السرعة للمرتبة الأولى ..... $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]}$

1) من أجل معطيات التجربة الأولى :

$$k_1 = \frac{1}{1}.\ln \frac{(0.50)}{(0.25)} = \frac{1}{1} \ln 2 = 0.693\ h^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2}.\ln \frac{(0.50)}{(0.125)} = \frac{1}{2} \ln 4 = 0.693\ h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3}.\ln \frac{(0.50)}{(0.0625)} = \frac{1}{3} \ln 8 = 0.693\ h^{-1}$$

بما ان القيم متقاربة جدا ، إذن التفاعل من المرتبة الأولى وقيمة ثابت الســـرعة تساوي ($k = 0.693\ \ h^{-1}$) .

2) من أجل معطيات التجربة الثانية :

$$k_1 = \frac{1}{1}\ \ln \frac{(1.00)}{(0.5)}\ = \frac{1}{1}\ \ln 2 = 0.693\ \ h^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2}\ \ln \frac{(1,00)}{(0,25)} = \frac{1}{2}\ \ln 4 = 0.693\ \ h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3}\ \ln \frac{(1.00)}{(0.125)} = \frac{1}{3}\ \ln 8 = 0.693\ \ h^{-1}$$

بما أن قيم k متقاربة جدا ، إذن فالتفاعل هو من المرتبـــة الأولـــى لانطبـــاق المعادلـــة الحركيـــة مـــن المرتبـــة الأولـــى علـــى نتـــائج التجربـــة وأن قيمـــة ($k = 0.693\ h^{-1}$) .

د) تم حساب المطلوب في الفقرتين (آ و ب) .

هـــ) حساب السرعة الآنية :

تجربة أولى

$$r_1 = k[A] = 0.693[0.250] = 1.73\times10^{-1}\ mol L^{-1}.h^{-1}$$

$$r_2 = k[A] = 0.693[0.125] = 8.66\times10^{-2}\ mol.L^{-1}h^{-1}$$

$$r_3 = k[A] = 0.693[0.0625] = 4.33\times10^{-2}\ mol.L^{-1}h^{-1}$$

$$r_1' = k[A] = 0.693[0.500] = 3.46\times10^{-1}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$$

تجربة ثانية $r_2' = k[A] = 0.693[0.250] = 1.73\times10^{-1}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$

$$r_3' = k[A] = 0.693[0.115] = 8.66\times10^{-2}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$$

و) من أجل نفس الزمن تكون السرعة $r' > r$ أو $(r' = 2r)$. ويلاحـــظ أن السرعة في كلتا التجربتين تتساوى من أجل التركيز نفسه .

16- يعد التفاعل الكيميائي التالي : $A+B \longrightarrow C+D$ من المرتبـــة صفـــر بالنسبة للمادة B . ادرس المعطيات التجريبية الواردة في الجـــدول المـــدون أدناه من أجل هذا التفاعل ثم أجب على الأسئلة التي تليه.

t ، h	[A] mol /L	t ، h	[A] mol / L
0.00	1.00	0.00	2.00
1.00	0.800	1.00	1.33
4.00	0.500	2.00	1.00
12.00	0.250	6.00	0.500

آ) ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟

ب) ماهو الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة الابتدائية ؟ وما هو الزمن اللازم لتفاعل 3/4 كمية المادة الابتدائية في كل تجربة ؟

ج) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل التفاعل k .

د) ماهي السرعة الآنية من أجل التجربة الأولى عند الزمن 4.0h و 12.0 h؟

و ماهي السرعة الآنية من أجل التجربة الثانية عند الزمن 2.0 h و 6.0 h؟

هـــ) هل توجد علاقة بين سرعة التفاعل في التجربة الأولى والتجربة الثانية ؟

الحـــــل :

آ) أولاً نقوم باختبار المعادلة الحركية من المرتبة الأولى ومن ثم المعادلة الحركية من المرتبة الثانية في كل تجربة ، لنتبين مرتبة التفاعل بالنسبة للمركب A حيـث افترضت المسألة أن مرتبة التفاعل بالنسبة للمركب B هي الصفر ، وكما يلي :

المعادلة الحركية من المرتبة الأولى	المعادلة الحركية من المرتبة الثانية
$= \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]}$	$k = \frac{1}{t} [\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}]$
$_1 = \frac{1}{1} \ln \frac{(1.00)}{(0.80)} = 0.223 \quad h^{-1}$	$k_1 = \frac{1}{1} [\frac{1}{0.80} - \frac{1}{1.00}] = 0.250 \quad mol^{-1} L\, h^{-1}$
$_2 = \frac{1}{4} \ln \frac{(1.00)}{(0.50)} = 0.173 \quad h^{-1}$	$k_2 = \frac{1}{4} [\frac{1}{0.50} - \frac{1}{1.00}] = 0.250 \quad mol^{-1}.L\, h^{-1}$
$_3 = \frac{1}{12} \ln \frac{(1.00)}{(0.25)} = 0.116 \quad h^{-1}$	$k_3 = \frac{1}{12} [\frac{1}{0.25} - \frac{1}{1.00}] = 0.250 \quad mol^{-1}.L\, h^{-1}$

يلاحظ عدم تقارب (تطابق) ثوابت السرعة المحسوبة من المعادلة الحركية للمرتبة الأولى أي أن التفاعل ليس من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A ، أما المعادلة الحركية من المرتبة الثانية فقد أظهرت تطابقاً مع المعطيات الحركية مما يدل على أن التفاعل هو من المرتبة الثانية وأن ($k = 0.250\ h^{-1}$) . وبناء على ما تقدم فإن مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A هي الثانية ، وهذا ينطبق على التجربتين لأن التفاعل نفسه .

ب) : من أجل التجربة الأولى نجد :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o} = \frac{1}{(0.250 h^{-1} mol^{-1}.L)(1.00 mol/L)} = 4 \quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{\frac{1}{4}[A]_o} - \frac{1}{[A]_o}\right] = \frac{3}{k[A]_o} = \frac{3}{(0.250)(1.00)} = 12 h$$

ومن أجل التجربة الثانية نجد :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o} = \frac{1}{(0.250)(2.00)} = 2 \quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{3}{k[A]_o} = \frac{3}{(0.250)(2.00)} = 6 \quad h$$

ج) تم حساب ثابت السرعة في الطلب آو يساوي($k = 0.250 \ \ mol^{-1}.Lh^{-1}$)..

د) معادلة السرعة الآنية هي : $r = k.[A]^2.[B]^0 = k.[A]^2$

التجربة الأولى:

$$t_1 = 4 \ h \Rightarrow r_1 = (0.25.mol^{-1}.Lh^{-1})\ (0.50 mol/L)^2$$
$$= 0.0625 \ \ mol/L.h$$

$$t_2 = 12 h \Rightarrow r_2 = (0.25)\ (0.25)^2 = 0.016$$

التجربة الثانية:

$$t_1 = 2 \ \ h \Rightarrow r_1' = (0.25)\ (1.00)^2 = 0.25 \ \ mol\,L^{-1}.h^{-1}$$
$$t_2 = 6 \ \ h \Rightarrow r_2' = (0.25)\ (0.5)^2 = 0.063 \ \ mol\,L^{-1}.h^{-1}$$

هـ) إن $r' > r$ بشكل عام ويكون ($r' = 4\ r$) .

17- إن تفكك H_2O_2 بوجود وسيط إلى ماء وأكسجين معروف كتفاعل من المرتبة الأولى . إن ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة محددة يساوي $2.40\times10^{-4}\ sec^{-1}$.

آ) احسب زمن نصف التفاعل بالثانية .

ب) كم هو الزمن اللازم لتفكك 75% من H_2O_2 ($\frac{3}{4}$ الكمية الابتدائية)؟

جـ) كم هو الزمن اللازم لتفكك 87.5% من H_2O_2 ($\frac{7}{8}$ الكمية الابتدائية) ؟

د) ماهي العلاقة الكائنة بين $t_{1/2}, t_{3/4}, t_{7/8}$ ؟

الحل :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}.\ \ln 2 = \frac{1}{2.4\times10^{-4}}\ .\ \ln 2 = 2.89\times10^{3} \ \ sec.$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{4}[A]_o} = \frac{1}{2.4\times10^{-4}} \ln \frac{100}{(100-75)} = 5.78\times10^{3} \quad \text{sec.}$$

$$t_{7/8} = \ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{8}[A]_o} = \frac{1}{2.4\times10^{-4}} \ln(8) = 8.66\times10^{3} \quad \text{sec.}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2}\, t_{3/4} = \frac{1}{3}\, t_{7/8} \qquad \therefore$$

18 – يعتبر التفاعل الكيميائي التالي $A \longrightarrow B + C$ من المرتبة الأولى فإذا بدأنا التفاعل بمقدار (10 g) من A ، فما هي الكمية المتبقية بعد $t_{1/2}$ 3 و بعد $t_{1/2}$ 6 و بعد $t_{1/2}$ 10 ؟

الحل :

$$k = \frac{1}{t} \ln 2$$

	A	⟶	B	+	C
t = 0	10 gm				
1) $t_{1/2}$	5				
2) $t_{1/2}$	2.5				
3) $t_{1/2}$	1.25				
4) $t_{1/2}$	0.625				
5) $t_{1/2}$	0.3125				
6) $t_{1/2}$	0.1563				
7) $t_{1/2}$	0.0781				
8) $t_{1/2}$	0.0391				
9) $t_{1/2}$	0.0195				
10) $t_{1/2}$	9.76×10^{-3}				

∴ الكمية المتبقية بعد $t_{1/2}$ 3 هي 1.25 gm وبعد $t_{1/2}$ 6 هي 0.1563 gm وبعد $t_{1/2}$ 10 هي 9.76×10^{-3} gm .

19-استنتج معادلة لحساب النسبة المئوية المتبقية بدون تفاعل لتفاعل ما بعد n من نصف التحول .

الحـــل :

مسلسل	0	1	2	3	4	.....	10
t	0	1 $t_{1/2}$	2 $t_{1/2}$	3	4 $t_{1/2}$	.....	10 $t_{1/2}$
الكمية المتبقية	100	50	25	12.5	6.25	.....	9.76×10^{-3}

∴ المعادلة هي التالية ، ونجربها عند قيم مختلفة للزمن .

$$C_x = \left[\frac{1}{2^n}\right].100$$

$$C^1_{t_{1/2}} = \frac{1}{2^1}\times100 = 50 \; ; \; C^5_{t_{1/2}} = \left[\frac{1}{2^5}\right].100 = 3.125$$

$$C^{10}_{t_{1/2}} = \left[\frac{1}{2^{10}}\right].100 = 0.09766$$

20- إن زمن نصف التفاعل (التحول) $t_{1/2}$ لتفكك NH_2NO_2 إلى N_2O وماء يساوي 123 min عند الدرجة 15 °C ، وهو من المرتبة الأولى .

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

آ) ما هي قيمة ثابت السرعة k ؟

ب) كم هو الزمن اللازم من أجل تفكك 2 gm من NH_2NO_2 حتى يتبقى (0.2gm) ثم حتى يتبقى (0.02gm) ؟

الحـــل :

آ) $$k = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 = \frac{1}{123} \ln 2 = 5.635\times10^{-3} \quad min^{-1}$$

ب)

$$t_1 = \frac{1}{k} \ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{5.636\times10^{-3}} \ln\frac{2/M}{(2-1.8)/M} = 408.62 \quad min$$

$$t_2 = \frac{1}{k} \ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{5.636\times10^{-3}} \ln\frac{2/M}{(2-1.98)/M} = 8.17.24 \quad min$$

21 - ادرس المعطيات التالية من أجل التفاعل : $A \longrightarrow B + C$ ، ثم حدد مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A .

t، min.	[A] mol/L
0	1.50
10	1.20
100	0.15
1000	0.00

الحـــل :

نختبر أولا المعادلة الحركية من المرتبة الأولى ونحدد قيمة ثابت السرعة k مـــن أجل عدة قيم معطاة في الجدول .

$$k_1 = \frac{1}{10} \ln\frac{(1.5)}{(1.2)} = \frac{1}{10} \ln\frac{(1.5)}{(1.2)} = 0.0223 \quad min^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{1}{100} \ln\frac{(1.5)}{(0.15)} = 0.0230 \quad min^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{t} \ln\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{1}{90} \ln\frac{(1.2)^*}{(0.15)} = 0.0231 \quad min^{-1}$$

واضح أن التفاعل من المرتبة الأولى ($n = 1$) و ذلك لتطابق المعادلة الحركيـــة من المرتبة الأولى مع المعطيات (النتائج التجريبية).

ملحوظة*: يمكن افتراض أي مرحلة من مراحل التفاعل كنقطة بداية له ، والمهم هو معرفة تغير التركيز بدلالة الزمن .

22- إن تفاعل تفكك كلوريد الايتيل إلى اتيلين وكلوريد الهيدروجين يعد من المرتبة الأولى :

$$C_2H_5Cl_{(g)} \longrightarrow CH_2 = CH_{2(g)} + HCl_{(g)}$$

فإذا علمت أن زمن نصف التفاعل عند الدرجة $200\,^{o}C$ يساوي $90.0\ min$.

آ) احسب ثابت السرعة k .

ب) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75% من كلوريد الايثيل .

الحـــل :

$$k = \frac{1}{t}\ln 2 = \frac{1}{90.0}\ln 2 = 7.7 \times 10^{-3} \quad min^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{7.7 \times 10^{-3}}\ln\frac{100}{(100-75)} = 180.04 \quad min$$

23-يتفكك فوق أكسيد النيتروجين إلى أكسيد نيتريك وأكسجين (هو تفاعل من المرتبة الثانية)، فإذا كان ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة معينة يساوي : $k = 2\times10^{-8} \quad L.mol^{-1}s^{-1}$ وكان التركيز الأولي $0.5\ M$، فما هو الزمن اللازم لتفاعل NO_2 حتى يصبح تركيزه $0.125\ M$.

الحـــل :

$$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$$

بما أن التركيز الابتدائي متساوٍ ، فإننا نجد :

$$t=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_o}\right]=\frac{1}{2\times10^{-8}}\left[\frac{1}{0.125}-\frac{1}{0.5}\right]=3\times10^{8}\ sec\ .$$

24- إن تفاعل الهيدروجين H_2 مع اليود I_2 لإنتاج HI يخضع لمعادل سرعة من الشكل التالي : $r = k[H_2][I_2]$. إذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة محددة يساوي : 2.0×10^{-6} $L.mol^{-1}.sec^{-1}$

آ) إذا كان التركيز الابتدائي لكل من الهيدروجين واليود متساوي ويساوي 0.5 M ، فما هو زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ؟ .

ب) ماهو الزمن اللازم لتفاعل 75% من المادة الأولية ($t_{3/4}$) ؟ .

جـ) ما هي العلاقة بين $t_{3/4}, t_{1/2}$ ؟ .

الحل :

$$[A]_o \neq [B]_o$$

آ)
$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,[A]_o} = \frac{1}{(2\times10^{-6})\times(0.5)} = 1.0\times10^{6} \quad \text{sec.}$$

ب)
$$t\frac{3}{4} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right] = \frac{1}{2\times10^{-6}}\left[\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.5}\right] = 3.0\times10^{6}\ \text{sec}$$

ج)
$$t_{3/4} = 3\ t_{1/2}$$

25- تتميأ * أسيتات (خلات) الاتيل في وسط قاعدي وفق التفاعل التالي:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

إن زمن نصف التفاعل يساوي 925 sec عند الدرجة 30.0 °C ، عندما يكون التركيز الابتدائي لكل من ايتيل الاسيتات و OH^- متساوياً ويساوي 0.10 M ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75% من ايثيل الاسيتات ؟ .

الحل :
$$k = \frac{1}{t_{1/2}[A]_o} = \frac{1}{(925)\times(0.1)} = 0.0108 \quad L.mol^{-1}\ sec^{-1}$$

---

* التميؤ :تعريب لكلمة Hydrolysis وذلك حسب معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا ج2، ص1538، الصادر عن معهد الإنماء العربي طرابلس -ليبيا

$$t = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right] = \frac{1}{0.0108}\left[\frac{1}{0.025} - \frac{1}{0.10}\right] = 2.78\times10^{3}\ \text{sec}\ .$$

26- بينت النتائج التجريبية أن تفـــاعل $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ يعـــد مـــن المرتبة الثالثة . وأن معادلة سرعة هذا التفاعل هـــي : $r = k[NO]^2[O_2]$

فإذا حسبنا سرعة التفاعل بوحدة $mol\,L^{-1}\,sec^{-1}$ ، فما هي وحدة k ؟ .

الحـــل :

$$k = \frac{r}{[NO]^2[O_2]} = \frac{mol\ L^{-1}\ sec^{-1}}{(\frac{mol}{L})^2.(\frac{mol}{L})} = mol^{-2}\ L^2\ sec^{-1}$$

27- احسب قيمة k ثابت سرعة التفاعل $A \longrightarrow B + C$

من المعطيات التجريبية التالية :

t , min	[A]	t , min	[A]
0	0.80	60.0	0.40
15.0	0.63	120.0	0.20
30.0	0.57		

الحـــل :

نختبر المعادلة الحركية من المرتبة الأولى و نحسب k من أجل كل نقطـــة ، أو نرسم ln[A] بدلالة t (المعادلة 8) فاذا حصلنا على مستقيم دل ذلك علـــى أن التفاعل من المرتبة الأولى ، و ميل المسقيم يساوي (k -) .

ln [A]	- 0.223	- 0.462	- 0.362	- 0.916	-1.609
t	0	15	30	120.0	120

ملحوظة : جرب رســـــم هذه المعطيات على ورق رسم بياني واحسب ميـــــل المستقيم الناتج ، ويتوجب الانتباه إلى أنك لن تحصل على نفس قيمة k_{mean} المحسوبة أدناه وذلك بسبب أخطاء الحساب ، الأمر الذي يستوجب معالجة النتائج بالطرق الإحصائية .

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]}$$

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{0.8}{0.63} = 0.0159 \quad min.^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{30} \ln \frac{0.8}{0.57} = 0.0113 \quad min.^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{60} \ln \frac{0.8}{0.4} = 0.0116 \quad min.^{-1}$$

$$k_4 = \frac{1}{20} \ln \frac{0.8}{0.2} = 0.0117 \quad min.^{-1}$$

$$k_5 = \frac{1}{40} \ln \frac{0.57}{0.2} = 0.0117 \quad min.^{-1}$$

$$k_{mean} = 1.16 \times 10^{-2} \quad min^{-1}$$

ونلاحظ هنا أن قيم ثابت السرعة تعد متساوية ضمن حدود الأخطاء التجريبية .

28- يتفكك ثلاثي الأوكسان (triaxane) عند الدرجة $260\ ^oC$ إلى فورمالدهيد وفقا للتفاعل التالي :

$$C_3H_6O_{3_{(g)}} \rightarrow 3CH_2O_{(g)}$$

وقد سجلت المعطيات التجريبية التالية :

time h	ضغط الغاز P_t ، mm Hg
0.00	100.0
1.00	173.0
2.00	218.0
3.00	248.0
4.00	266.0
∞	300.0

آ) ما هي مرتبة التفاعل ؟

ب) ما هي قيمة k ثابت السرعة ؟

جـ) ما هي قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ؟

د) ما هي قيمة الضغط الكلي عند الزمن $t_{1/2}$ ؟

الحـــل :

آ) نختبر المعادلة الحركية من المرتبة الأولى :

$$C_3H_6O_{(3_g)} \longrightarrow 3\,CH_2O_{(g)}$$

$t=0 \quad P^o \qquad 0$

$\Delta \quad -P \qquad +3P$

$t=\infty \quad (P^o-P) \qquad 3P$

$$P_t=(P^o-P)+3P=P^o+2P \implies P=\frac{P_t-P^o}{2}$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{t}\ln\frac{P^o}{P^o - P} = \frac{1}{t}\ln\frac{P^o}{P_A}$$

$$[A]_o=P^o \implies [A]=P^o-P=P^o-\frac{(P_t-P^o)}{2}=\frac{3P^o-P_t}{2}$$

نحسب الضغوط الجزئية لثلاثي الأوكسان عند الفترات الزمنية المختلفة ، وم
ثم نعيد إنشاء الجدول :

t , h	0.00	1.00	2.00	4.00	3.00	∞
P_t mmHg	100.0	173.0	218.0	266.0	248.0	300.0
$P_{C_3H_6O}$	100.0	63.50	41.0	17.0	26.0	0

$$k_1 = \frac{1}{1.00} \ln \frac{(100)}{(63.5)} = 0.4541 \ h^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2.00} \ln \frac{(100)}{(41.0)} = 0.4458 \ h^{-1} \qquad \bar{k} = 0.4480 \ h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3.00} \ln \frac{(100)}{(26.0)} = 0.4490 \ h^{-1}$$

$$k_4 = \frac{1}{4.00} \ln \frac{(100)}{(17.0)} = 0.4430 \ h^{-1}$$

∴ التفاعل من المرتبة الأولى (n=1)

ب) ثابت السرعة يساوي $\bar{k} = 0.4480 \ h^{-1}$

جـ) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{0.4480 \ h^{-1}} = 1.55 \ h$

د) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]}$; $0.4480 = \frac{1}{1.55} \ln \frac{(100)}{P_A} \Rightarrow [A] = 50 \ mmHg$

$$[A] = \frac{3P^o - P_t}{2} \Rightarrow 50 \times 2 = 3 \times 100 - P_t \Rightarrow P_t = 200 \ mmHg$$

29- إن التفكك الحراري لمركب الاسيتون ينتج عنه CH_4 و $(CH_2=C=O)$ $C_2H_2OKetere$ ويعد التفاعل من المرتبة الأولى . بفرض أن درجة الحرارة ثابتة وأن الضغط الابتدائي يساوي 0.10 atm . بعد مرور 60 sec ، ازداد الضغط إلى 0.16 atm. (الحجم ثابت)

آ) اعتمـــادا علـــى هـــذه المعطيـــات احســـب ثـــابت ســـرعة التفـــاعل k .

ب) كم ثانية يلزم حتى يصبح الضغط الكلي مساويا 0.180 atm و.0.195 atm.

الحـــــل : آ)

$$CH_3 - CO - CH_{3(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + CH_2 = C = O_{(g)}$$

t=o	0.10 atm	0	0
t=60sec	(0.10−P)	P	P

$$Ptot = 0.10 - P + P + P = 0.16 \quad atm. \quad \Rightarrow \quad P = 0.06 \quad atm$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P^{o}}{(0.1 - p)} = \frac{1}{60} \ln \frac{(0.1)}{(0.04)} = 0.0153 \quad sec^{-1}$$

ب)

$$P_t = 0.10 + P = 0.180 \quad \Rightarrow \quad P = 0.08$$

$$P_t = 0.10 + P = 0.195 \quad \Rightarrow \quad P\# = 0.09$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{0.0153} \ln \frac{(0.10)}{(0.1 - 0.08)} = 105.25 \text{ sec}.$$

$$t = \frac{1}{0.0153} \ln \frac{(0.10)}{(0.10 - 0.09)} = 150.50 \text{ sec}.$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الحركية

1- اذكر خمسة عوامل تؤثر في سرعة التفاعلات الكيميائية

2- ماهو التفاعل المتجانس ؟ وما هو التفاعل غير المتجانس ؟ اذكر مثالاً عن كل منهما .

3 - ما تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ؟

4 – ما هو الوسيط ؟

5 - يعد تفاعل تفكك SO_2Cl_2 إلى SO_2, Cl_2 من المرتبة الأولى ، وإن زمن نصف التفاعل عند الدرجة $320\,^oC$ يساوي $8.75\ h$.

آ) احسب ثابت السرعة k ؟

ب) إذا بدئ بكمية $2.5\,gm$ من SO_2Cl_2، فما هي الكمية المتبقية بعد $3\ h$ ؟

ج : $[A] = 197\ \ gm\ \ ;\ \ k = 0.0792\ \ h^{-1}$

6 - يعطى قانون السرعة للتفاعل التالي : $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ بالعلاقة :

$r = k[NO_2]^2[O_2]$ عند الدرجة $25\,^oC$. ويساوي ثابت السرعة $7.1\times10^9\ \ L^2\,mol^{-2}s^{-1}$ ماسرعة التفاعل عند التركيزين :

$[NO_2] = 0.0010\ mol/L$ و $[O_2] = 0.034\ mol/L$.

ج : $r = 2.4\times10^2\ \ mol\ L^{-1}.S^{-1}$

7- يعطى قانون السرعة للتفاعل التالي : $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$ بالعلاقة: $r = k[NO][O_3]$.ما مرتبة التفاعـــل لكل مادة متفاعلة ؟ وما هي مرتبـــة التفاعل الكلية ؟

ج : الأولى بالنسبة للمركب NO والأولى بالنسبة للأوزون O_3 والثانية بالنسبة للتفاعل الإجمالي.

8- سجلت النتائج التجريبية التالية في الجدول المدون أدناه للتفاعل :

$$M + N \longrightarrow P + Q$$

آ) ماهو قانون السرعة للتفاعل ؟ . ب) ماقيمة ثابت السرعة ؟ .

التركيز الابتدلئي (mol / L)		السرعة
[M]	[N]	$(mol\ L^{-1}s^{-1})$
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.020	0.010	5.0×10^{-3}
0.020	0.030	4.5×10^{-2}

ج : أ) $r=k[M][N]^2$ ب) $k=2.5\times10^{3}\ L^2 mol^{-2}s^{-1}$

9- يتفاعل أيون اليود مع أيون الهيبوكلوريت (الذي يوجد في السائل المبيض مثل الوركينا) وفق المعادلـــة : $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$ وهو تفاعل سريع ، وقد سجلت المعطيات التجريبية التالية :

التركيز الابتدائي (mol/L)		السرعة
$[OCl^{-1}]$	$[I^-]$	$(mol\ L^{-1}.s^{-1})$
1.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.75×10^{4}
3.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}	3.50×10^{4}
1.7×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.50×10^{4}

آ) ما هو قانون السرعة للتفاعل ؟ ب) حدد قيمة ثابت السرعة k ؟ .

ج : آ) $r = k\,[OCl^-]\,[I^-]$; ب) $k = 6.1 \times 10^9\ \ L\,mol^{-1}\,s^{-1}$

10- في التفاعل التالي :

$$2\ NO + Cl_2 \longrightarrow 2\ NOCl$$

اكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً من المعطيات التجريبية التالية :

التجربة	$[NO]mol/L$	$[Cl]mol/L$	$r, mol.L^{-1}.s^{-1}$
1	0.380	0.380	5.0×10^{-3}
2	0.760	0.760	4.0×10^{-2}
3	0.380	0.760	1.0×10^{-2}

ج : $r = k[NO]^2\,[Cl]$

11- يتفكك المركب SO_2Cl_2 وفق المعادلة :

$$SO_2Cl_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

والتفاعل من المرتبة الأولى وله ثابت سرعة $k = 2.2\times10^{-5}\ s^{-1}$ عند الدرجة $320\,^oC$. إذا كان التركيز الابتدائي لمركب SO_2Cl_2 في وعاء التفاعل يساوي (0.0040 M) فما هو تركيزه : آ) بعد ساعة واحدة .

ب) بعد يوم واحد .

ج : آ) 3.7×10^{-3} M . ب) 6.0×10^{-4} M .

12- يتفكك HI وفق المعادلة : $2HI_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$

والتفاعل هو من المرتبة الثانية وله ثابت سرعة $k = 1.6\times10^{-3}\ L\,mol^{-1}\,s^{-1}$ عند الدرجة $700\,^oC$. ماهو التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين في هذه التجربة ؟

ج : 3.2×10^{-4} M

13- يعبر عـن تركيز الدواء في الجسـم غالبـاً بواحـدة mg لكـل kg مـن وزن الجسـم . يسـاوي التركـيز الابتـدائي لـدواء مـا فـي جسـم حيـوان 30.0mg/kg مـن وزن جسـمه . بعـد سـاعتين انخفض التركيز إلى 10 mg/kg من وزن الجسم . فإذا كان استهلاك الدواء حيوياً يتـم بعمليـة مـن المرتبـة الأولـى ، فمـا هو ثابت السرعة بواحدة min^{-1} ؟

ج : $k = 9.17\times10^{-3}\ min^{-1}$

14- تفاعل من المرتبة الأولى له ثابت سرعة يساوي $k = 106 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.
ما هو زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (زمن نصف التفاعل) ؟ .

ج : $t_{1/2} = 4.3\times10^{2}\ sec.$

15- إن زمن نصف التفاعل لتفاعل ما من المرتبة الأولى يساوي 15 دقيقة ، ما الجزء الذي يبقى من الكمية الابتدائية بعد ساعتين ؟

ج : $\frac{1}{256}$

16- يتفكك NOCl وفق المعادلة $2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$ ويسـاوي ثابـت السرعة $k=9.3\times10^{-5}\ Lmol^{-1}s^{-1}$ عنـد الدرجـة 100 °C ويسـاوي $k = 1.0\times10^{-3}\ L\,mol^{-1}\ S^{-1}$ عند الدرجة 130 °C. ماهي قيمة طاقة التنشـيط ؟
E_a بواحدة kJ/ mol ، ثم استخدم المعطيات عند 100 °C لحساب الثابت A .

ج : $E_a = 99\ KJ/mol$; $A = 6.8\times10^{9}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$

17 - يتفاعل ثاني أكسيد الكربون CO_2 مع الماء ويشكل حمض الكربونيك

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(aq)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

وللتفاعل ثابت سرعة يساوي $k = 2.1 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ عند الدرجة $0\,^oC$.

ما هي قيمة طاقة التنشيط E_a بواحدة KJ/mol ؟

ج : $E_a = 78\ \ kJ/mol$

18- سرعة الكثير من التفاعلات تتضاعف كلما ارتفعت درجة الحرارة بمقدار $(10\,^oC)$.افترض أنك بدأت تفاعلا ما عند الدرجة $25\,^oC$ ، فما قيمة طاقة التنشيط E_a إذا كانت سرعة التفاعل تتضاعف بارتفاع درجة الحرارة إلى $35\,^oC$ ؟

ج : $E_a = 52.9\ kJ/mol$

19- عند الدرجة $35\,^oC$ يساوي ثابت التفاعل التالي : $k = 6.2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$$\underset{\text{سكروز}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{فركتوز}}{C_6H_{12}O_6}$$

وتساوي طاقة تنشيط التفاعل $E_a = 108\ \ kJ/mol$. ماقيمة ثابت السرعة للتفاعل عند الدرجة $25\,^oC$ ؟

ج : $k = 2.3 \times 10^{-4}\ \ s$

20- في طبقات الجو العليا توجد طبقة الأوزون O_3 التي تحمي الأرض من وصول الأشعة فوق البنفسجية الضارّة ، يتولد الأوزون وفق التفاعلات :

($h\nu$ طاقة ضوئية – أشعة فوق البنفسجية)

$$O_2 + h\nu \longrightarrow 2\ O \quad ; \quad O + O_2 \longrightarrow O_3$$

إن إصدار مركبات الفلوروكربون المستخدمة في المرذذات (aerosols) البخاخات وموائع التبريد مثل (الفريون –12) (CCl_2F_2) ، إلى الجو تتناثر وتصل بالنهاية إلى طبقة الأوزون فتخربها بالتفاعلات التالية (تذكّر ثقب الأزون الذي حدث بفعل هذه التفاعلات) .

$$CCl_2F_2 \longrightarrow CClF_2 + Cl \quad (1)$$

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \quad (2)$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \quad (3)$$

بين كيف تعمل هذه التفاعلات على تخريب طبقة الأوزون .

ج : يلاحظ أن التفاعلين (2) و (3) هما تفـــاعلان متسلســلان ، فالتفــاعل (2) يستهلك وبكميات هائلة جداً جزيئات O_3 النافعة بينما يستهلك التفـــاعل (3) ذرات الأكسجين التي تعد أحد المواد الداخلة في إنتاج الأوزون ، وإن ذرة الكلور الناتجــة في التفاعل (3) تعود فتتفاعل من جديد في التفاعل (2) وتنتـــج ClO الآكلـــــة لذرات O وهكذا تلاحظ أنه يكفي مبدئياً إنتاج ذرة واحدة من الكلـــور التـــي إذا وصلت لطبقة الأزون بدأت على الفور تفاعلاً متسلسلاً يستهلك الكثيــر الكثير مــن جزيئات O_3 وذرات O وهذا ما حدث في ثقب الأزون الـــذي رصدتــه الأقمــار الصناعية ، وقد حرمت اتفاقية ريودي جـــانيرو عـــام (1992) دولياً إنتـــــاج واستهلاك مثل هذه المواد (الفريون-12) وماشابهها حماية للحيـــاة علـــى الكــرة الأرضية لأن الأشعة البنفسجية (ذات الطاقة العالية نسبياً) إذا وصلت إلـــى الأرض فإنها تخرب الحياة وتحدث أمراضاً سرطانية للكائنات الحية .

21- ماهو الوسيط المتجانس والوسيط غير المتجانس ؟ وكيف يعمل كل منـــهما ؟ اذكر مثالاً عن كل منهما .

22- ما الفرق بالمعنى والمفهوم بيـــن الامــتزاز (adsorption) والامتصـــاص (absorption) ؟ .

الفصل الثاني عشر

الاتزان الكيميائي

Chemical Equilibria

1- الاتزان الديناميكي :

هو حالة يصلها النظام الذي يحوي تفاعلاً ما بعد فترة ما من الزمن (تختلف من تفاعل لآخر) ، وعندها يحدث التفاعل في الاتجاهين المباشر والمنعكس بنفس السرعة ، ولذلك يكون النظام في حالة توازن ديناميكي (حركي) وتبقى تركيز المتفاعلات (reactants) والنواتج (products) ثابتة مع الزمن وموجودة مادام الاتزان قائماً ، وتكون طاقة النظام في حدها الأدنى (وهو وضع مفضل) لذلك يستتب الاتزان .

2- قانون الاتزان :

ويدعى قانون فعل الكتلة ، وينص على " يساوي ثابت الاتزان K_c ناتج ضرب تركيز النواتج مرفوعة لأمثالها في المعادلة الموزونة مقسومة على ناتج ضرب تركيز المتفاعلات مرفوعة لأمثالها في المعادلة الموزونة ". ونعبر عن ذلك من أجل التفاعل التالي ، كما يلي :

$$a\ A + b\ B = c\ C + d\ D \quad \ldots\ldots (1)$$

متفاعلات جهة يسرى — نواتج جهة يمنى

$$K_c = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} \quad \ldots\ldots (2)$$

يدل الدليل c في K_c على أن ثابت الاتزان حسب بدلالة التركيز (مول/لتر) وهو الحرف الأول من كلمة (تركيز = Concentration) ويحسب K_c من أجل التفاعلات التي تحوي مواد سائلة أو غازية . أما إذا كان التفاعل غازياً

فيمكن أن نعبر عـــن التركيز بـــدلالة الضغوط الجزئية ونرمز لثابت الاتزان فـــي هذه الحالة K_p :

$$K_p = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} \quad \text{.....} \quad (3)$$

كما ونحسب ثابت الاتزان الكسري K_x (من أجل تفاعلات تحوي مواد ســـائلة أو غازية) عندما نعوض في قانون فعل الكتلة عن التركيز بالكسور المولية x .

$$K_X = \frac{X_C^c . X_D^d}{X_A^a . X_B^b} \quad \text{.....} \quad (4)$$

ويمكن الوصول إلى حالة الاتزان وفق إحدى الطرق التالية :

1 - نضع المواد المتفاعلة فقط في وعاء التفـــاعل ومـــن ثـــم نحقـــق شـــروط التفاعل (من حرارة وضغط) وبعدها ننتظر حتى الوصول إلى حالة الاتزان (ثبات التركيز مع الزمن وتكوّن النواتج) .

2- ننجز نفس التفاعل بوضع النواتج فقط في وعاء التفاعل وبنفـــس الطريقـــة ننتظر حتى ثبات الاتزان حيث تتكون كمية من المتفاعلات .

3- نضع في وعاء التفاعل مزيجاً من المتفاعلات والنواتج عند نســـب غـــير توازنية ، ومن ثم ننتظر حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان .

إن قيمة ثابت الاتزان تعكس مدى انزياح الاتزان جهـــة النواتـــج أو المتفـــاعلات ونميزه كالتالي:

- **عندما يكون K كبيراً** : يدلّ ذلك على أن التفاعل منزاح كثيراً جهة النواتـــج أي أن تركيز النواتج يفوق كثيراً تركيز المتفاعلات ويقترب التفاعل من التمام .
- **عندما يكون $K \approx 1$** : تكون تركيز النواتج والمتفاعلات متساوية تقريبـــاً عنـــد الاتزان .
- **عندما يكون $K << 1$** : يكون الاتزان منزاح كثيراً جهة المتفـــاعلات ويكـــون تركيز النواتج صغيرا جدا بالمقارنة مع تركيز المتفاعلات .

3- العلاقة بين ثوابت الاتزان : K_x , K_p , K_c

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta ng} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Δn_g هي تغير عدد المولات الغازية وتساوي : عدد المـــــولات الغازيـــة للنواتـــج مطروحا منها عدد المولات الغازية للمتفاعلات ، وتحسب للتفاعل (1) كما يلي :

$$\Delta n_g = \Sigma n_g (\text{Products}) - \Sigma n_g (\text{reacants})$$
$$\Delta n_g = (c+d) - (a+b) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

$$K_p = K_x . P_t^{\Delta ng} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

P_t= الضغط الكلي (Total Pressure) المطبق على التفاعل المتوازن .

لاحظ انه إذا كان $\Delta n_g = 0$ فإن : $(K_p = K_x)$ و$(K_p = K_c)$.

ولإثبات العلاقة $K_c = K_p (\frac{1}{RT})^{\Delta n}$

للنظام المتزن على صورة

$$a\ A + b\ B = c\ C + d\ D$$

متفاعلات الجهة يسرى — نواتج الجهة يمنى

نجد أن $K_c = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}$

و $K_p = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}$

من القانون العام للغازات نجد أن $P_X = n_X RT$

وحيث أن التركيز $[X] = \frac{n_X}{V}$

$$P_X = \frac{n_X}{V} RT, \quad P_X = [x]RT$$

$$[x] = \frac{P_X}{RT}$$

وبالتعويض عن قيمة Kc في المعادلة السابقة $K_c = \frac{(\frac{P_c}{RT})^c (\frac{P_D}{RT})^d}{(\frac{P_A}{RT})^a (\frac{P_B}{RT})^b}$

بأخذ $(\frac{1}{RT})$ عامل مشترك

$$K_p = \frac{P_C^c . P_D^{\ d}}{P_A^{\ a} . P_B^{\ b}} \times (\frac{1}{RT})^{(c+d)-(a+b)}$$

وحيث أن $\Delta n = (c+d)-(a+b)$

$$\boxed{K_c = K_p (\frac{1}{RT})^{\Delta n}}$$

4- حساب ثابت الاتزان K :

تتبع الخطوات التالية عند حساب ثابت الاتزان :

1-تحدد قيم التركيز الابتدائية* للمواد المتفاعلة من قبل المجرب الذي ينفذ التفاعل بمزج المواد المتفاعلة مع بعضها (ويعد هذا مبدأ للزمن حيث $t = 0$).

2- يحدد التغير في التركيز (Δ) مع الزمن : و يحسب من الفرق في التركيز بين الحالة الابتدائية والحالة التوازنية ، بالاستفادة من العلاقة المولية الكائنة بين المواد المتفاعلة والناتجة في معادلة التفاعل الموزونة.

3- تحدد التركيز عند الاتزان : ونحدد هنا ما تبقى من تركيز المواد المتفاعلة وما نتج من تركيز في المواد الناتجة عند الاتزان .

4- نعوّض القيم المحسوبة في (1 , 2 ,3) في علاقة ثابت الاتزان فنحصل على المطلوب (انظر المسائل المحلولة) .

---

*يمكن استخدام عدد المولات أو الضغوط الجزئية بدلاً من التركيز .

5 – مبدأ لوشاتيليه : Le chatieliers principle

وينص على " إذا أثرنا على تفاعل متزن بمؤثر خارجي أي بتغير في (التركيز- الضغط- الحرارة) فإن الاتزان ينزاح إلى الجهة التي تعاكس هذا الأثر وتبطل مفعوله " . من الضروري التمييز بين حالة الاتزان وبين قيمة ثابت الاتزان ، إن الأولى وضع حركي يتأثر بأي من المتغيرات التي ذكرناها(الحرارة-الضغط- التركيز) ، أما الثانية فيمثل ثابت الاتزان فيها نسبة (انظر تعريف ثابت الاتزان)، و نذكر الملاحظات التالية التي توضح مبدأ لوشاتيليه (تذكر معادلة التفاعل 1) :

1- إن إضافة أي مادة متفاعلة أو ناتجة إلى مزيج التفاعل المتزن تجعل الاتزان يختل ويحاول التفاعل من تلقاء نفسه إيجاد وضع توازني جديد تكون طاقة التفاعل عنده أقل ما يمكن و يحافظ التفاعل على قيمة ثابت الاتزان ولكن تركيز المتفاعلات والنواتج تتغير (تذكر أن ثابت التوازن هو نسبة) ، فينزاح إلى الجهة التي تستهلك هذه الزيادة ، أي ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين عند إضافة متفاعلات (التفاعل 1) ، وينزاح من اليمين إلى اليسار عند إضافة مواد ناتجة .

2- إن نزع إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من وعاء التفاعل المتزن تجعل الاتزان يختل ومن ثم يحاول إيجاد وضع توازني جديد تتغير خلاله تركيز المتفاعلات والنواتج إلا أن قيمة ثابت الاتزان تبقى نفسها مادامت درجة الحرارة لم تتغير، فينزاح إلى الجهة التي تعوّض النقص.

3- إن زيادة الضغط الكلي (P_t) (بإنقاص الحجم) يدفع التفاعل(يزيحه) إلى الجهة ذات عدد الجزيئات الأقل .

4-لا يؤثر الضغط على التفاعلات المتوازنة في الحالة السائلة أو الصلبة أو كليهما .

5- إن تسخين التفاعل المتزن يدفعه إلى الاتجاه الماص للحرارة (والعكس صحيح) .

6 –إن العامل الوحيد الذي يؤثر في قيمة ثابت الاتزان هو الحـــرارة ويبقـى ثابت الاتزان ثابتاً مادامت درجة الحرارة T ثابتة .

7– لا يؤثر استخدام وسيط في تفاعل ما على قيمة ثابت الاتزان لأنـه يسـرّع كلا التفاعلين المباشر والمنعكس بنفس القيمة .

6 – الثرموديناميك و الاتزان :

يمكن حساب ثابت الاتزان بمعرفة تركيز المواد المشاركة فـي التفاعـل عند الاتزان أو من المعطيات الثرموديناميكية ΔG° باستخدام العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

حيث :

R ثابت الغازات العام = (8,314 J/mol k)

T درجة الحرارة بدرجات كلفن = (298 k)

$(K_c = K)$ للتفـاعلات المتزنة في حالة المحـاليل

$(K_p = K)$ للتفاعلات المتزنة في الحالة الغازية

وتعطي العلاقة (8) ثابت الاتزان عند الدرجة القياسية 25°C .

وإذا أردنا حساب ثابت الاتزان عند درجة أخرى غير الدرجـة القياسـية 25°C ، نستخدم العلاقة التالية :

$$\Delta G' = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

$$\Delta G' = -RT \ln K \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

حيث :

$\Delta G'$: هي تغير طاقة جيبس الحرّه للتفاعل عند الدرجة T *

7- الاتزان غير المتجانس : Heterogenous equilibria

إذا وجد في مزيج التفاعل المتزن أكثر من طور واحد ، فندعو هذا بـــالاتزان غير المتجانس .

مثال :

تفكك (بيكربونات) الصوديوم بالحرارة .

$$2NaHCO_{3(S)} = Na_2CO_{3(S)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$K = \frac{[Na_2CO_{3(S)}]\,[H_2O_{(g)}]\,[CO_{2(g)}]}{[NaHCO_{3(S)}]^2}$$

$$[H_2O_{(g)}]\,[CO_{2(g)}] = \frac{K[NaHCO_{3(S)}]^{\cancel{2}}}{[Na_2\cancel{C}O_{3(S)}]} = K_C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(11)$$

والنتيجة هي : إذا حوى التفاعل غير المتجانس مواد صلبة نقية أو مواد سائلة نقية فإننا نعد تركيزها مساوية الواحد .

مثال :

$$2Hg_{(\ell)} + Cl_{2(g)} = Hg_2Cl_{2(S)} \qquad K_C = \frac{1}{[Cl_2]}$$

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(S)} \qquad K_C = \frac{1}{[NH_{3(g)}]\,[HCl_{(g)}]}$$

مسائل محلولة في الاتزان الكيميائي

1- اكتب ثابت الاتزان للأنظمة المتزنة التالية :

1) $2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} = 2NOCl_{(g)}$

2) $2NO_{2(g)} = O_{2(g)} + 2NO_{(g)}$

3) $3O_{2(g)} = 2O_{3(g)}$

4) $2SO_{3(g)} = 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$

الحـــل :

1) $K_c = \frac{[NOCl_{(g)}]^2}{[NO_{(g)}]^2 \ [Cl_{2(g)}]}$

2) $K_c = \frac{[NO_{(g)}]^2 \ [O_{2(g)}]}{[NO_{2(g)}]^2}$

3) $K_c \frac{[O_{3(g)}]^2}{[O_{2(g)}]^3}$

4) $K_c = \frac{[SO_{2(g)}]^2 \ [O_{2(g)}]}{[SO_{3(g)}]^2}$

2- اكتب التفاعلات الكيميائية المرافقة بمعرفة ثوابت الاتزان التالية :

1) $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \ [H_2]^3}$

2) $K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$

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

4) $K_c = \frac{[HCl]^2}{[Cl_2] \ [H_2]}$

الحـــل :

1) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

2) $2NO_2 = N_2O_4$

3) $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$

4) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

3- أوجد العلاقة الرياضية التي تربط بين ثوابت الاتزان للتفاعلين التاليين :

1) $2\,O_3 = 3\,O_2$

2) $3\,O_2 = 2\,O_3$

الحـــــل :

نوجد ثابت الاتزان للتفاعل (1) .

$$K_{c_1} = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} \qquad (1)$$

ثم نوجد ثابت الاتزان للتفاعل (2) .

$$K_{c_1} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \qquad (2)$$

نلاحظ أن ثابت الاتزان للتفاعل (2) = مقلوب ثابت الاتزان للتفاعل (1) .

$$K_{c_1} \times K_{c_2} = \quad K_{c_1} = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} \times \quad K_{c_1} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = 1$$

4- أوجد التركيز المولاري M في الحالات التالية :

آ) غاز الهيدروجين (H_2) تحت ضغط 10 جو(atm) وعند درجة $0^{\circ}C$.

ب) 10.0 جرام من غاز الـــهيدروجين(H_2) فـــي دورق حجمـــه 1.0 لـــتر وعند درجة حرارة $0^{\circ}C$.

ج) 10.0 جرام من غاز الأمونيا (NH_3) في دورق حجمه 2,0 لتر وعند درجة حرارة $0\ ^{\circ}C$

الحـــــل :

آ) من القانون العام للغازات نجد .

$$P\,V = n\,R\,T \quad \Rightarrow \quad C = \frac{n}{V} = \frac{P}{R\,T}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{(10\ atm)}{(0.0821 \frac{atm\,.L}{mol\,K}) \times (273.16\,K)} = 0.45 \quad M = 0.45\ mol/L$$

ب) من العلاقة ($n = \frac{m}{M}$) أي عدد المولات = $\frac{\text{الكتلة}}{\text{الوزن الجزئيي}}$.

عدد مولات الهيدروجين = $\frac{10\text{جرام}}{2.0\frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 5.0 مول .

التركيز المولاري = $\frac{n}{V} = \frac{5.0\text{مول}}{1.0\text{ لتر}} = 5.0$ مول/لتر .

ج) عـــــدد مولات الأمونيا = $\frac{10.0\text{ جرام}}{17.0\frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.59$ مول .

التركيز المولاري = $\frac{n}{V} = \frac{0.59\text{ مول}}{1.0\text{ لتر}} = 0.59$ مول/لتر .

5- درس التفاعل الكيميائي التالي عند درجة حرارة ما :

$$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)}$$

وتبين أنه يحوي 0.6 مول مـــن SO_2 و 0.3 مول مـــن NO_2 و 1.1 مـــول من SO_3 و 0.80 مول من NO في وعاء سعته 1 لتر .

آ) اكتب ثابت اتزان التفاعل . ب) احسب ثابت الاتزان .

ج) إذا وضعت الكميات السابقة في وعاء حجمه 2.0 لتر فـــهل يؤثـــر ذلـــك في ثابت الاتزان ؟

الحـــــل :

آ)

$$K_c = \frac{[SO_3]\,[NO]}{[SO_2]\;\;[NO_2]}$$

ب)

$$K_c = \frac{\left[\frac{1.1}{1.0}\right]\;\left[\frac{0.8}{1.0}\right]}{\left[\frac{0.6}{1.0}\right]\;\left[\frac{0.3}{1.0}\right]} = 4.89$$

ج) بما أن : عدد المولات المتفاعلة = عدد المولات الناتجة أي أن :

$\Delta n = 0$. إذن ليس للحجم تأثير على قيمة ثابت الاتزان K_c .

6 - لدينا النظام الكيميائي الغازي المتزن التالي : $A + B \rightleftharpoons C + D$

إذا كان التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة (A) ، (B) هو 1.0 M، 2.0 M على التوالي، وبلغ تركيز المادة (B) عند الاتزان 1.5 M . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظام .

الحـــــل :

	A	+	B	⇌	C	+	D	
t = o	1.00		2.00		0		0	التركيز الابتدائي
Δ	- x		- x		+ x		+ x	
at eq.	(1.00 - x)		(2. 00 -x)		x		x	التركيز عند الاتزان
	0.5		1.50		0.5		0.5	التركيز عند الاتزان

ولكي نستطيع إيجاد قيمة K_c لهذا النظام لابد من معرفة قيمة (x) وحيث إنه من المعطيات وجد أن تركيز المادة (B) عند الاتزان = 1.5 فإننا نجد :

$$2.00 - x = 1.50 \quad \Rightarrow \quad x = 2.00 - 1.50 = 0.5$$

$$K_c = \frac{[5.0]\ [0.5]}{[0.5]\ \ [1.5]} = \frac{0.5}{1.5} = 0.33$$

7- عند خلط 0.2 مول من المادة A مع 1.0 مول من المادة B و 2.0 مول من المادة C في إناء حجمه 1.0 لتر حدث التفاعل الغازي المتجانس واستقرت حالة الاتزان التالية :

$$2\ A \rightleftharpoons 3\ B + C$$

وقد أظهرت نتيجة تحليل الخليط المتزن عن وجود 0.6 مول من المادة A في وعاء التفاعل . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

الحـــــل :

من المعلومات المتوفرة لدينا نلاحظ زيادة المادة A حيـــث إن كميتـــها كانت 0.2 مول وعند الاتزان أصبحت 0.6 مول . وهذا يعني زيادة مقدارهـــا (0.6 - 0.2 = 0.4 مول) و يدل هذا على أن التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار ونلخص الموقف كما يلي :

	$2\,A$	$\rightleftharpoons$	$3\,B$	$+$	C
التركيز في بداية التفاعل	0.20		1.00		2.00
$t = 0$	0.20		1.00		2.00
Δ	$+ 2x$		$-3x$		$- x$
at eq.	$(0.20 + 2x)$		$1.00 - 3x$		$2.00 - x$

المعادلة توضح أنه كلما تفاعل 1.0 مول من المادة C مع 3 مول من المادة B يتكون لدينا 2.0 مول من المادة A .

لنفرض أنه تفاعل x مول من المادة C فتحتاج إلى 3 x مـــن المـــادة B لتكوين 2 x من المادة A . وحيث أن المادة (A) زاد تركيزها من 0.2 مـــول إلى 0.6 مول ، فيمكن القول إن :

$$0.20 + 2x = 0.6 \quad \therefore \quad 2x = 0.6 - 0.2 \quad \therefore$$

$$X = \frac{0.4}{2} = 0.2 \text{ mol} \quad \therefore$$

.

ونلخص الموقف الآن في صورته النهائية :

	$2\,A$	$\rightleftharpoons$	$3\,B$	$+$	C
البداية	0.2		1.00		2.00
$t = 0$	0.2		1.00		2.00
عند الاتزان	$(2x + 0.2)$		$(1.00 - 3x)$		$(2.00 - x)$
at eq.	0.6		$1.00 - 0.6$		$2.00 - 0.2$
	0.6		0.40		1.80

$$K_c = \frac{[B]^3[C]}{[A]^2} = \frac{[0.4]^3[1.80]}{[0.6]^2} = \frac{0.1152}{0.36} = 0.32$$

8-التفاعل المتوازن الآتي عند درجة حرارة 700 م° له ثابت إتزان $K_c=16$.

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

فإذا وضعنا 2.00 مول من كل من غاز H_2 وغاز I_2 في وعاء حجمه 500 سم^3 وسخن الخليط إلى الدرجة 700 م° حتى استقرت حالة الاتزان . احسب تركيز المواد عند الاتزان .

الحـــــل :

حيث أن عدد المولات المتفاعلة = عدد المولات الناتجة .

أي أن $\Delta n = 0$ ، ∴ ليس للحجم تأثير على الاتزان .

نلاحظ من معادلة الاتزان أن 1.0 مول من غاز I_2 يتحد مع 1.0 مول من غاز H_2 لتكوين 2.0 مول من غاز HI .

لنفرض أن ماتفكك من كل من H_2 , I_2 = x مول ، ∴ ما يتكون من HI = 2 x مول ، ونلخص الموقف في الآتي :

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	⇌	$2\,HI_{(g)}$	
t = 0	2.00		2.00		0	التركيز الابتدائي
Δ	- x		-x		+ 2 x	
at eq.	2.00 - x		2.00 - x		2 x	عند الاتزان

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow 16 = \frac{(2\,x)^2}{(2.00-x)(2.00-x)}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين نجد أن :

$$\frac{2x}{2.00-x} = 4 \quad \Rightarrow \quad 0.8-4x = 2x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{8}{6} = 1.33$$

∴ عند الاتزان $[I_2] = [H_2] = 2.00\text{-}x = 2.00 - 1.33 = 0.67$ mol

$$[HI] = 2x = 2 \times 1.33 = 2.66 \text{ mol}$$

9- في إحدى التجارب لدراسة الاتزان في النظام

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,SO_{3(g)}$$

عند درجة حرارة 1100° K وجد أنه تفاعل 2.0 مول من SO_2 مع واحد مول O_2من في إناء حجمه 500 سم^3 ونتج 1.60 مول منSO_3 . احسب ثابت الاتزان K_c مع افتراض عدم وجود SO_3في بداية التفاعل .

الحـــــل :

من معادلة الاتزان نلاحظ أن :

عدد المولات المتفاعلة ≠ عدد المولات الناتجة ، وأن $\Delta n \neq 0$

∴ للحجم تأثير على الاتزان .

∴ يتوجب إيجاد تركيز كل من المواد الداخلة والمواد الناتجة في حجم الإناء وهو 500 سم^3 .

∴ $[O_2] = \frac{\text{1.0 مول}}{\text{0.5 لتر}} = 4.0$ مول/لتر .

$[SO_2] = \frac{\text{2.0 مول}}{\text{0.5 لتر}} = 2.0$ مول/لتر .

$[SO_3] = \frac{\text{1.6 مول}}{\text{0.5 لتر}} = 3.2$ مول/لتر .

$$K_c = \frac{[SO_2]}{[SO_2]^2[O_2]}$$

	$2\,SO_{2(g)}$	+ $O_{2(g)}$ ⇌	$2\,SO_{3(g)}$	
t = 0	2.00 M	1.00 M	0	بداية التفاعل
Δ	- x	- x	+ 2 x	التغير
at eq.	2.00 - 2 x	1.00 – x	2 x	عند الاتزان

وحيث إنه عند الاتزان وجد أن عدد مولات SO_3 المتكونة = 1.6 مول ومنها نستطيع إيجاد قيمة x حيث : $1.6 = 2\,x \quad \Rightarrow \quad x = 0.8$

∴ نجد عدد المولات عند الاتزان :

∴

$2\,SO_{2\,(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,SO_{3(g)}$

عند الاتزان	1.6	$1.00 - 0.8$	$2.00 - 1.6$
	1.6	0.2	0.4
∴ التركيز عند الاتزان	$\frac{1.6}{0.5} = 3.2$	$\frac{0.2}{0.5} = 0.4$	$\frac{0.4}{0.5} = 0.8$

بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان فإننا نجد قيمة K_c :

$$K_c = \frac{[3.2]^2}{[0.8]^2\ [0.4]} = \frac{10.24}{0.256} = 40$$

10- ثنائي أكسيد النيتروجين NO_2 غاز بني محمر، و عندما تنخفض درجة حرارته فإنها تساعد على التفاعل لإعطاء رابع أكسيد النيتروجين N_2O_4 وهو غاز عديم اللون ، والتفاعل هو :

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

وضعت كمية مقدارها 0.235 جرام من ثنائي أكسيد النيتروجين في دورق محكم الإغلاق حجمه 100 سم^3 وتركت لفترة زمنية عند درجة حرارة 55 م° حتى استقرت حالة الاتزان ووجد أن ماتبقى في الدورق من غاز NO_2 يزن 0.115 جرام . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

الحـــل :

في هذه المسألة الكميات المتفاعلة والمتبقية بعد حصول الاتزان أعطيت بوحدة الجرام ، و لحساب ثابت الاتزان يجب أن تكون الكميات معبراً عنها بوحدة المول ، لذلك يتوجب تحويل الوزن بالجرامات إلى مولات .

∴ عدد المولات عند بداية التفاعل من $NO_2 = \frac{0.235 \text{ جرام}}{\frac{46 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 0.0051$ مول

∴ عدد المولات عند الاتزان من $NO_2 = \frac{0.115 \text{ جرام}}{\frac{46 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 0.0025$ مول

والفرق بينها يعطى ماتم تحويله من NO_2 إلى $N_2O_4 = 0.0026$ مول

ونلخص الموقف كما يلي :

	$2\ NO_{2(g)} \rightleftharpoons$	$N_2O_{4(g)}$
بداية التفاعل	0.0051 M	0
$t = 0$		

	$2\,x$	$+\,x$	
Δ			
عند الاتزان			
at eq.	$0.0051 - 2\,x$	x	

ويمكن إيجاد قيمة x حيث أن : $0.0026 = 2\,x$

$$\therefore \quad x = \frac{0.0026}{2} = 0.0013$$

وحيث إن حجم الوعاء = 0.1 لتر .

$$\therefore \text{ تركيز } [NO_2] = \frac{0.0025}{0.1} = 0.025 \quad M$$

$$\text{تركيز } [N_2O_4] = \frac{0.0013}{0.1} = 0.013 \quad M$$

$$\therefore K_c = \frac{(0.013)}{(0.025)^2} = \frac{0.013}{0.000625} = 20.8$$

11- لدى دراسة النظام المتزن التالي .

$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضعت كمية من NO_2 في دورق تحت ضغط بلغ 1.00 جو (atm) وبعد استقرار حالة الاتزان أصبح الضغط داخل الدورق 1.40 جو (atm) .

احسب K_p لهذا النظام .

الحـــــل :

نلخص الموقف كمايلي :

	$2\ NO_{2(g)}$	$\rightleftharpoons\ 2\ NO_{(g)}$	$+\ O_{2(g)}$
بداية التفاعل	1.0 atm.	0	0
$t = 0$			
Δ	$-2\,P$	$+2\,P$	$+P$
عند الاتزان	$1.00 - 2\,P$	$+2P$	$+P$
at eq.			

من قانون دالتون للضغوط الجزئية نجد :

$$P_t = P_{NO2} + P_{NO} + P_{O2}$$

وحيث إن الضغط الكلي للخليط في الوعاء = 1.40 جـــو . فإننـــا نجـــد قيمـــة P بالتعويض في العلاقة أعلاه :

$$\therefore \quad 1.4 = (1.00 - 2P) + (2P) + (P) \quad \text{جو (atm.)}$$

$$\therefore P = 0.4 \text{ atm} \quad \text{جو}$$

$$K_P = \frac{(P_{NO})^2(P_{O2})}{(P_{NO_2})^2} = \frac{(0.8)^2(0.4)}{(0.2)^2} = \frac{0.256}{0.04} = 6.40$$

12- ليكن التفاعل التالي :

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

عند خلط N_2 , H_2 بنسبة مولية(1 : 3) و عند ضغط يبلغ 100 جو (atm) ودرجة حرارة تبلغ 300 م° ، كانت النسبة المئوية الحجمية للأمونيا 52.0 % عند الاتزان .

آ) كم تبلغ الضغوط الجزئية لكل من NH_3 N_2 , H_2 عند الاتزان .

ب) احسب K_p, K_c لهذا النظام .

الحـــــل :

الضغط الكلي للخليط = مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكوّنة للخليط

وطبقا لقانون دالتون نجد أن : $P_t = P_{NH3} + P_{N2} + P_{H2}$

وحيث إن النشادر يشغل 52% حجما يكون :

$\therefore$ ضغط النشادر الجزئي = 100جو $\times \frac{52}{100} = 52$ جو

$\therefore$ الضغط الجزئي لغازي N_2 , H_2 = الضغط الكلي – الضغط الجزئي للنشادر

= 100 – 52 = 48 جو .

ونظراً إلى أن نسبة الجزيئات ($N_2 : H_2 = 3 : 1$)، يكون الكسر المولي للـهيدروجين $\frac{3}{4}$ وللنيتروجين $\frac{1}{4}$ (لأن مجموع عدد المولات يساوي أربعة) .

$\therefore$ الضغط الجزئي $H_2 = 48$جو $\times \frac{3}{4} = 36$ جو.

$\therefore$ الضغط الجزئي $N_2 = 48$جو $\times \frac{1}{4} = 12$ جو .

ب) $$K_p = \frac{(P_{NH3})^2}{(P_{N2})(P_{H2})^3} = \frac{(52)^2}{(12)(36)^2} = \frac{2704}{559872} = 4.83\times10^{-3}$$

$$K_c = K_P \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta ng} \quad ; \Delta n_g = 2 - (1+3) = -2$$

ومن معادلة ثابت الاتزان نجد :

$$K_c = 4.83\times10^{-3}\left(\frac{1}{0.0821\times573}\right)^{-2} = 10.7$$

13- تستقر حالة الاتزان التالية :

$$NH_2CO_2NH_{4(s)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)} + CO_{2(g)}$$

عندما توضع كاربامات الأمونيوم في إناء مفرّغ ، وعند درجة حـــرارة مـــا بلغ الضغط الكلي للنظام 150 جو (atm) عند الاتزان .

آ) ماهي الضغوط الجزئية لكل من NH_3 , CO_2.

ب) احسب K_P لهذا النظام .

ج) إذا حدث الاتزان عند درجة 127 م° احسب K_c.

الحـــل :

آ) هذا النظام المتزن نظام غير متجـــانس حيـــث إن المـــواد متواجـــدة فـــي طورين غازي وصلب ، فإن ثابت الاتزان يعبر عنه كما يلي

$$K_p = (P_{NH_3})_g^2 (P_{CO_2})_g$$

وبما أن قانون دالتون ينص على أن : الضغط الكلي يساوي مجمـــوع الضغـــوط الجزئية للغازات المكونة للنظام وتتحدد قيمة كل منها بنسبة عـــدد جزيئاتـــه فـــي الخليط الغازي .

$$\Delta n_g = 1 + 2 = 3$$

∴ الضغط الجزئي لغاز NH_3 = 150جو $\times \frac{2}{3}$ = 100 جو

الضغط الجزئي لغاز CO_2 = 150جو $\times \frac{1}{3}$ = 50 جو

ب)

$$K_P = (100)^2(50) = 5.0\times10^5$$
$$K_c = K_P(\frac{1}{RT})^{\Delta ng} = 5.0\times10^5(\frac{1}{0.0821\times400})^3$$
$$K_c = 5.0\times10^5(\frac{1}{32.84})^3 = 13.5$$

14- يساوي ثابت الاتزان($K_p = 4.40$) للنظام الغازي المتزن التالي :

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

عندما كانت درجة الحرارة 2000° K . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظـــام عند درجة الحرارة نفسها .

الحـــل :

بمعلومية K_P نستطيع أن نجد قيمة K_c من خلال العلاقة :

$$K_C = K_P(\frac{1}{RT})^{\Delta ng} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

و حيث أن $\Delta n_g = 0$ نجد .

$$\therefore \quad K_c = K_P(\frac{1}{RT})^{\circ}$$
$$K_c = K_P = 4.40$$

15- للتفاعل المتزن الآتي :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

كان التركيز عند الاتزان لكـــل مـــن $(CO)_g$ ، $H_2O_{(g)}$ ، (0.1mol/L) وتركـــيز، $CO_{2(g)}$ ، (0.4 mol/L) وتركيز $(H_2)_g$ = 0.1 mol/L . = 0.1 mole/L فـــإذا أضيف 0.3 مول من $(H_2)_g$ لوعـــاء حجمـــه 1.0L. احســـب التركـــيز الجديـــد لـــ$(CO_2)_g$ عندما تعود حالة الاتزان .

	$CO_{(g)}$	+ $H_2O_{(g)}$ ⇌	$CO_{2(g)}$	+ $H_{2(g)}$	
عند الاتزان (I)	0.1	0.1	0.4	0.1	Mol/L
بعد الإضافة	0.1	0.1	0.4	0.4	
عند الاتزانII	(0.1+x)	(0.1+x)	(0.4-x)	(0.4-x)	

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

$$K_C = \frac{(0.4-x)(0.4-x)}{(0.1+x)(0.1+x)} = \frac{(0.4-x)^2}{(0.1+x)^2} = 4$$

بأخذ الجذر التربيعي للطرفين

$$\therefore 2 = \frac{(0.4-x)}{(0.1+x)} \quad 0.2 + 2x = 0.4 - x$$

$$\therefore 3x = 0.4 - 0.2 = 0.2 \qquad \therefore x = \frac{0.2}{3} = 0.07$$

$$\therefore [H_2] = [CO_2] = 0.4 - 0.07 = 0.33 \text{ mol/L}$$

16-عند درجة حرارة 600° K وجد أن ثابت الاتزان للتفـــاعل التـــالي يســـاوي K_c= 302 للتفاعل المتوازن التالي .

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

فإذا وضع 0.4 مول من كل من CO_2, H_2O , CO, H_2 في وعـــاء ســـعته 2.0 لتر عند درجة حرارة 600 ° K ، فكم يكـــون تركـــيز كـــل مـــن هـــذه الغازات عند حصول الاتزان عند نفس الدرجة من الحرارة .

الحـــل :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

عند بداية التفاعل 0.4 0.4 0.4 0.4

نحسب تركيز كل من هذه الجزيئات في الوعاء الذي سعته 2.0 لتر كما يلي :

التركيز = $\frac{0.4 \text{ مول}}{2.0 \text{ لتر}} = 0.2$ مول / لتر .

نفرض أن x مول تتفاعل من كل من $CO_{(g)}$ ، H_2O ويتكون x مول من كـــل من $CO_{2(g)}$ ، $H_{2\,(g)}$.

نلخص الموقف في الآتي :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

عند الاتزان $0.2 + x$ $0.2 + x$ $0.2 - x$ $0.2 - x$

و بالتعويض في قيمة K_c نجد :

$$302 = \frac{(0.2+x)(0.2+x)}{(0.2-x)(0.2-x)} = \frac{(0.2+x)^2}{(0.2-x)^2}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين نجد :

$$17.378 = \frac{0.2+x}{0.2-x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{3.2756}{18.378} \therefore x = 0.178$$

$$[CO] = [H_2O] = 0.2 - x = 0.2 - 0.178 = 0.022 \therefore$$

$$[CO_2] = [H_2] = 0.2 + x = 0.2 + 0.178 = 0.378$$

17-وجد أن K_p للنظام الكيميائي غير المتجانس والمتزن التالي يساوي (0.11) :

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

عند درجة حرارة $77\ ^\circ F$. احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظام عند نفس درجة الحرارة .

الحـــــل :

بما أن النظام غير متجانس ومكون من طورين غاز وصلب ، نجد .

$$K_c = [NH_{3(g)}]\ [H_2S_{(g)}]$$

$$t_c = \frac{F-32}{18} = \frac{77-32}{18} = \frac{45}{1.8} = 25^\circ C \quad ; \quad \Delta n_g = 2-0 = 2 \text{ مول}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \quad K$$

و لإيجاد قيمة K_c نعوض في العلاقة التالية :

$$K_c = K_P(\frac{1}{RT}) = 0.11(\frac{1}{0.0821 \times 298})^2 = 0.11(\frac{1}{24.4658})$$

$$K_c = 0.11(0.04)^2 = 1.76 \times 10^{-4}$$

18- خليط من N_2O_4 ، NO_2 في حالة اتزان عند الدرجة ^oC 25 وضغط كلي يساوي 85.50 KPa، فإذا كان ضغط N_2O_4 الجزئي يساوي 57.0 KPa للتفاعل التالي :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_{2(g)}$$

فاحسب : آ) K_p . ب) K_c. ج) ΔG° بالكيلو جول .

الحـــل :

آ) إيجاد قيمـــة K_p : يتوجـــب أولا حســـاب قيمـــة الضغـــط الجزئـــي لغـــاز NO^2 ومن ثم نعوض في علاقة ثابت الاتزان :

$$P_t = PN_2O_4 + PNO_2$$

$$85.5\ Kpa = 57.0\ KPa + PNO_2$$

$$PNO_2 = 85.5 - 57.0 = 28.5\ KPa$$

بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان التالية نجد قيمة K_p :

$$\therefore \quad K_p = \frac{(PNO_2)^2}{(PN_2O_4)} = \frac{(28.5)^2}{(57.0)} = 14.25$$

ب) إيجاد قيمة K_c : بالتعويض في العلاقة التالية :

$$K_c = K_P(\frac{1}{RT})^{\Delta ng} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta n_g = 2-1 = 1.0$$

$$K_c = 14.25(\frac{1}{0.0821\times 298})^1 = 0.582$$

ج) لإيجاد قيمة ΔG° نعوض في العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT\ \ln\ K_p$$

$$\Delta G^\circ = -2.303\ RT\ \log\ K_p$$

$$= -2.303\times 8.314\times 298\times \log 14.25$$

$$= -6584.55\ J/mol = -6.584\ KJ/mol$$

19- يوجد في وعاء سعته 10.0 لتر خليط من 0.10 مول H_2 ، و0.10 مـــول I_2 ، و 0.74 مول من HI في حالة اتـــزان عنـــد درجـــة 425 م° . فـــإذا أضيف إلى هذا النظام المتوازن 0.50 مـــول مـــن HI فمـــاهي تركـــيز كل من H_2، I_2، HI عند الاتزان في الحالة الثانية .

الحـــــل :

أولا نحسب تركيز كل الغازات في الوعاء الذي سعته 10 لتر فيكون :

$$\text{تركيز}[H_2] = [I_2] = \frac{0.10 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.01 \text{ مول/لتر .}$$

$$\text{وتركيز}[HI] = \frac{0.74 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.074 \text{ مول/لتر .}$$

إن اتزان النظام في الحالة الأولى يكون على الصورة التالية :

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

عند الاتزان الأول 0.074 0.01 0.01

ومنها نحسب K_c لهذا النظام عند هذه التركيز .

$$K_c = \frac{(0.01)(0.01)}{(0.074)^2} = 1.821\times10^{-2}$$

وعند إضافة كمية جديدة من HI يصبح عدد المولات كما يلي :

عدد مولات $HI = 0.74 + 0.5 = 1.24$ مول

$$\text{وتركيزها الجديد} = \frac{1.24 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.124 \text{ مول/لتر .}$$

وعند زيادة تركيز HI فإن النظام سوف تحدث فيه عملية انزياح وعـــدم اســـتقرار الأمر الذي يؤدي إلى تفكك HI إلى H_2 ، I_2 ويستتب الاتزان من جديـــد وبذلـــك تصبح التركيز الجديدة كما يلي :

$$[HI] = 0.124 - 2x$$
$$[H_2] = [I_2] = 0.01 + x$$

إن قيمة K_c هي نفسها في الحالتين لعدم تغير درجة الحرارة .

∴ نعوض في معادلة ثابت الاتزان التالية لإيجاد قيمة x .

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

$$1.82\times10^{-2} = \frac{(0.01+x)(0.01+x)}{(0.124-2x)^2}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة وبعد حل المعادلة الناتجة نجد :

$$0.135 = \frac{0.01+x}{0.124-2x} \quad \Rightarrow \quad x = 0.0053$$

∴ تركيز الاتزان الجديدة هي كالآتي :

$$[HI] = 0.124 - 2x = 0.124 - 0.0106 = 0.1134 \text{ M}$$

$$[H_2] = [I_2] = 0.01 + x = 0.01 + 0.0053 = 0.0153 \text{ M}$$

20- وضـــــع ملـــح صلب من $NH_4HS_{(s)}$ في وعاء وتحلـــل بـــالحرارة إلـــى $NH_{3(g)}$ ، $H_2S_{(g)}$ على صورة النظام المتزن التالي :

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

ونتج عنه ضغط كلي مقداره 0.659 جو (atm) . فإذا أضيفت كمية مـــن NH_3 إلى الخليط يصبح الضغط الكلي للخليط عند الاتـــزان مســـاويا 1.250 جو (atm) . كم يكون الضغط الجزئي الجديد لغاز H_2S عند الاتزان ؟

الحـــل :

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S})$$

الضغط الكلي في الحالة الأولى = مجموع الضغوط الجزئية للغازات فقط في الخليط وتكون قيمة كل منها متناسبة مع عدد مولاتها في الخليط .

∴ الضغط الجزئي $$P_{NH_3} = P_{H_2S} = \frac{0.659}{2} = 0.3295 \text{ atm}$$

وبالتعويض نجد قيمة K_p $$\therefore \quad K_p = (0.3295)(0.3295) = 0.1286$$

عندما يتغير الضغط الكلي نتيجة لزيادة ضغط NH_3 الناجم عن إضافتها، فـــإن:

الضغط الناجم عن زيادة الأمونيا NH_3 = 1.250 − 0.659 = 0.591 جو

وعليه يصبح : ضغط الأمونيا الجديد 0.5910 + 0.3295 = 0.9205 جو .

و يحافظ النظام على قيمة ثابت الاتزان لأن درجة الحرارة لم تتغير .

∴ بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان نوجد قيمة الضغط الجديد الناتج بافتراض أن $x = P_{H_2S}$ ، و نجد :

$$0.1286 = (0.9052)(x) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{0.1286}{0.9205} = 0.1397 \quad \text{atm}$$

21- نظام كيميائي متزن على صورة :

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

في بداية التفاعل وضع 0.01 مول من الأمونيا في وعاء ســـعته 1.0 لـــتر وبعد حدوث الاتزان نتج 0.056 جرام من $N_{2(g)}$. احسب تركـــيز كـــل من N_2 , H_2 , NH_3 عند الاتزان واحسب K_c . إذا حـــدث الاتـــزان عنـــد درجة حرارة 100°C ، فما هي قيمة K_p ؟

الحـــل : لكي نحسب قيمة K_c نعوض في العلاقة :

$$K_c = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

وعليه يجب أن نحسب التركيز عند الاتزان وحيث إن وزن النيتروجين الناتج عنـــد الاتزان معلوم ، ∴ نوجد عدد المولات ثم نحسب التركيز .

عدد مولات (N_2) عند الاتزان $= \frac{0.056 \text{ جرام}}{28 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.002$ مول

التركيز $= \frac{0.002 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.002$ مول

ونلخص الموقف في الآتي :

$$2\ NH_{3(g)} \quad \Leftrightarrow \quad N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

بداية التفاعل t = 0	0.01	0	0
Δ	- 2 x	+x	+3x
عند الاتزانat eq.	0.01 - 2 x	+x	+ 3 x

وحيث إن قيمة x = تركيز N_2 في الوعاء عند الاتزان

$0.01 - 0.002 \times 2$ 0.002 ∴ 3 (0.002)

التركيزعند الاتزان	0.006	0.002	0.006

نعوض في العلاقة (1) :

$$K_c = \frac{[0.002][0.006]^3}{[0.006]^2} = 1.2\times10^{-5}$$

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 4-2 = 2$$

$$T = 273+100$$

$$K_P = 1.2\times10^{-5}(0.0821\times373.15)^2 = 1125.34\times10^{-5}$$

22- إذا تفاعل 0.5 مول من الهيدروجين H_2 مع 127.0 جرام من اليود I_2 عند 448 م° في وعاء سعته 2.64 جالون (سبق تفريغه) وعند هذه الدرجة كان ثابت الاتزان $K_c = 50$. احسب :

1) قيمة ثابت الاتزان K_p . 2) الضغط الكلي في الوعاء .

3) عدد مولات I_2 غير المتفاعلة عند الاتزان .

4) الضغط الجزئي لكل مكونات الخليط عند الاتزان .

الحـــل :

نقوم أولا بإجراء التحويلات المناسبة

عدد مولات (I_2) $= \frac{127.0 \text{ جرام}}{254.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} =$ 0.5 مول

حجم الوعاء = 2.64 جالون $\times \frac{3.79 \text{ لتر}}{\text{جالون}} = 10.0$ لتر

درجة الحرارة $T = 273 + 448 \quad C \quad = 721 \quad K$

معادلة التفاعل تكون على الصورة التالية :

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

1) لإيجاد قيمة K_p نعوض في العلاقة :

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Rightarrow \quad \Delta n = 2 - 2 = 0$$

حيث أن

$$K_P = K_c = 50 \qquad \therefore$$

2) لإيجاد الضغط الكلي للخليط : $P \; V \; = \; n \; R \; T$

$$\therefore P_t \times 10 \not{L} = 1.0 \not{mol} \times 0.0821 \frac{atm. \not{L}}{\not{mol} \not{k}} \times \quad 721 \not{k}$$

$$P_t = \frac{1.0 \times 0.0821 \times 721}{10} = 5.92 \quad atm.$$

3) لحساب عدد مولات I_2 غير المتفاعلة نجد :

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \; HI_{(g)}$	
$t = 0$	0.5		0.5	0 بداية التفاعل
Δ	-x		-x	+2x
at eq.	0.5 -x		0.5-x	2x عند الاتزان

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0.5 - x)^2} = 50 \qquad \therefore 707 = \frac{2x}{0.5 - x}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة: H_2

$$7.07 = \frac{2x}{0.5 - x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{3.535}{0.07} = 0.389$$

∴.عدد مولات I_2 المتبقية (غير المتفاعلة) عند الاتزان :

$$0.5 - x \; = \; 0.5 \; - 0.389 \; = \; 0.11 \quad mol$$

عدد المولات عند الاتزان :

$$H_2 \; = \; I_2 \; = \; 0.11 \quad mol$$

$HI = 2x = 2 \times 0.389 = 0.778$ mol

وحيث إن الضغط الكلي للخليط = 5.92 (atm) فإن الضغوط الجزئيـــة تتـــوز
بنسبة عدد مولاتها ، ونجد بالحساب أن :

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{0.11}{1.0} \times 5.92 = 0.65 \quad atm$$

$$P_{HI} = \frac{0.778}{1.0} \times 5.92 = 4.6 \quad atm$$

23- وضع 3.4 جرام من غاز الأمونيا (NH_3) في وعاء سعته 1.0 لتر عنـــد درجة حرارة قدرها 100 م° ، بفرض أنه لا يحدث تفكك .

أ-احسب الضغط داخل الوعاء للخليط معبراً عنـــه بواحـــدة (KPa) . إذا تغـــيرت درجة الحرارة وحدث تفكك لغاز الأمونيا طبقاً للمعادلة التالية :

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

وعند الاتزان وجد أن غاز النيتروجين يزن 0.84 جرام .

ب- احسب درجة الحرارة (معبراً عنها بالدرجة المئوية) التي يحدث عندها التفكـك إذا علم أن $K_p = 1.197$.

الحـــل :

أ- قبل التفكك $n = \frac{m}{M} = \frac{3.4}{17} = 0.2 \quad mol(NH_3)$

ونعوض في القانون العام للغازات : $P\ V = n\ R\ T$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.2mol \times 0.0821 \frac{atmL}{molK} \times 373K}{1.0\ L} = 6.12 \quad atm$$

$$= 6.12\ atm \times 101.5 \frac{KPa}{atm} = 622 \quad KPa$$

ب- (i) عدد مولات $N_2 = \frac{0.84 \text{ جرام}}{28 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.03 \text{ مول} = x$

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

بداية التفاعل	0	0	0.2	t=0
التغير	+3x	+x	-2x	Δ
عند الاتزان	3x	x	0.2 -2x	at equi
عند الاتزان	0.09	0.03	0.2 – 0.06	
	0.09	0.03	0.14	

عدد المولات الكلية = 0.09 + 0.03 + 0.14 = 0.26 مول

(ii) حيث إن حجم الوعاء = 1.0 لتر ، فإن :

∴ تركيز

$[N_2] = 0.03$ mol/L

$[H_2] = 0.09$ mol / L

$[NH_3] = 0.14$ mol/ L

$$\therefore \quad K_c = \frac{(0.03)(0.09)^3}{(0.14)^2} = 1.12 \times 10^{-3}$$

(iii) درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك تحسب كما يلي :

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = 4 - 2 = 2$$

$$1.197 = 1.12 \times 10^{-3}(0.0821 \times T)^2$$

$$T = 398.19 \quad K \quad \Rightarrow \quad t = 125 \quad ^\circ C$$

24 – يتفكك رابع أكسيد النيتروجين طبقا للمعادلة التالية :

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

عند درجة حرارة وضغط كلي قدره 10.0 جو (atm) ، كانت نسبة تفكك غـاز $N_2O_{4(g)}$ تساوي 40 % . وبفرض أن حجم الوعاء يساوي 1 لتر .

1) احسب K_p لهذا النظام .

2) إذا كانت $K_c = 0.3$ ، فاحسب درجة الحـــرارة معـــبراً عنـــها بســـلم الدرجات المئوية التي يحدث عندها التفكك .

3) إذا كتب تفاعل النظام المتزن على إحدى الصورتين التاليتين :

$$2 \quad N_2O_{4(g)} \quad = \quad 4 \; NO_{2(g)} \; \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; (I)$$

$$NO_{2(g)} \quad = \quad \tfrac{1}{2} N_2O_{4(g)} \; \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II)$$

فاحسب قيمة K_c في كلتا الحالتين .

الحـــــل :

1) نفرض أن مقدار ما يتفكك = $\propto$

معادلة الاتزان :

$$N_2O_{4(g)} \quad = \quad 2 \; NO_{2(g)}$$

بداية التفاعل	1.0	0
	$t = 0$	
	Δ	$-x$
عند الاتزان	at eq.	$1-x$
الكسر المولي	$\frac{1-x}{1+x}$	$\frac{2x}{1+x}$
المولات الكلية	$n_t = 1-x$	$+ 2x = 1+x$
الضغط الجزئي	$\frac{1-x}{1+x} P_t$	$\frac{2x}{1+x} P_t$

$$Pt \; = \; 10 \text{ atm} \qquad \text{ضغط} = 10 \text{ atm} \times \frac{40}{100} = 4$$

$$K_P = \frac{(P_{NO_2})}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(P_t \frac{2\alpha}{1-\alpha})^2}{(P_t \frac{1-\alpha}{1+\alpha})} = \frac{P_t.4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_P = \frac{P_t 4\alpha^2}{(1-\alpha^2)} = \frac{10\times4\times16}{1-0.16} = 7.62$$

$$\Delta n_g = 2-1=1$$

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

$$7.62 = 0.3(0.0821\times T)$$

$$T = \frac{7.62}{0.3\times0.0821} = 309.76 \quad K$$

$$t \quad ^\circ C = 309.76 - 273 = 36.76 \quad ^\circ C$$

(2

$k_c^{'} = (k_c)^2 = (0.3)^2 = 0.09$.....(I) الحالة الأولى

$k_c^{''} = \sqrt{\frac{1}{k_c}} = \sqrt{\frac{1}{0.3}} = 1.823$.....(II) الحالة الثانية

25 – تفكك (تحلل) 6.8 جرام من غاز الأمونيا NH_3 طبقاً للمعادلة التالية :

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

عند درجة حرارة معينة وضغط كلي قدره 10.0 جو كانت النسبة المئوية للتفكك 30% احسب :

1) ثابت الاتزان K_p .

2) اذا كان $K_c = 4.3 \times 10^{-3}$ ، فاحسب درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك بواحدة (F°) .

3) أوجد قيمة K_C للتفاعل اذا كتبت معادلته بالشكل .

$$NH_{3(g)} = \frac{1}{2} N_{2(g)} + 1\frac{1}{2} H_{2(g)}$$

الحـــل :

1) من قانون دالتون نجد :

$$P_t = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$$

$$P_{NH_3} = 10 \text{ atm} \times \frac{30}{100} = 3.0 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} + P_{H_2} = 10 \text{ atm} - 3.0 \text{ atm} = 7.0 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 7.0 \text{ atm} \times \frac{1}{4} = 1.75 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = 7.0 \text{ atm} \times \frac{3}{4} = 5.25 \text{ atm}$$

لإيجاد قيمة K_p نعوض في العلاقة :

$$K_P = \frac{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}{(P_{NH_3})^2} = \frac{(1.75)(5.25)^3}{(3.0)^2} = 28.137$$

2) لإيجاد قيمة T نعوض في العلاقة :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = (1+3) - 2 = 2$$

$$28.137 = 4.5 \times 10^{-3}(0.082 \times T)^2$$

$$28.137 = 3.033 \times 10^{-5} T^2$$

$$T^2 = \frac{28.137}{3.033 \times 10^{-5}} = 927695.35 \Rightarrow T = \sqrt{92769535} = 965.24K$$

$$t \ ^\circ C = 965.24 - 273 = 690 \ ^\circ C$$

ولإيجاد القيمة على مقياس F نعوض في العلاقة :

$$t \ ^\circ F = \frac{9}{5} t \ ^\circ C + 32 = \frac{9}{5} \times 690 + 32 = 1274 \ ^\circ F$$

$$K'C = \sqrt{Kc} = 6.55\times10^{-2} \qquad (3$$

26) لديك التفاعل المتزن التالي :

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

حيث (Kp = 7.13) عند درجة الحرارة 25 م° .احسب ΔG° لـــــهذا التفـــاعل بالكيلوجول .

الحـــــل :

باستخدام العلاقة $\Delta G^\circ = -R\ T\ \ln K_P$

نستطيع أن نجد قيمة ΔG° بتطبيق العلاقة مباشرة :

ثابت الغاز $R = 8.314\ J.\ mole^{-1}\ K^{-1}$

$$T = 273+25 = \quad 298K$$

نعوض في العلاقة

$$\Delta G^\circ = -(8.314\frac{J}{mol.K}\times298K)\ \ln 7.13$$

$$= -4832.8 \quad J/mol$$

$$= -4832.8 \quad J\times\left(\frac{1\ \ KJ}{1000\ J}\right) = -4.870 \quad KJ/mol$$

27) تفاعل متزن على صورة :

$$2\ SO_{2(g)} \ + \ O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ SO_{3(g)}$$

إذا علم أن ΔG° عنـــــد الدرجـــة 727 م° تســـاوي (-10.36 kJ/mol) ، فما قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_p عند درجة الحرارة نفسها .

الحـــــل :

$$\Delta G^\circ = -RT \quad \ln \ KP$$

$$-10.36\times10^{3}\,J/mol = -(8.314\,\frac{J}{mol.K})\times(1000\,K) \quad \ln \ K_p$$

$$10360 \quad \not{J}/\not{m}ol = -(8314\,\frac{\not{J}}{\not{m}ol}) \quad \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{10360}{8314} = 1.246$$

$$K_p = \text{anti} \ \log \frac{1.246}{2.303} = \text{anti} \ \log \ 0.541$$

$$K_p = 3.47$$

28) وضعت كمية من غاز NO_2 في وعـــاء عنـــد ضغـــط قـــدره (atm .0
ودرجة حرارة T كلفـــــــن . وبعد أن وصل التفاعل إلى حالة الاتزان و
أن الضغط الكلي يساوي (1.4 atm)، فإذا كان التفاعل قد تم وفق المعادلة :

$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons \quad 2\ NO_{(g)} \quad + \quad O_{2(g)}$$

احسب مايلي :

1) قيمة ثابت الاتزان K_p عند الدرجة T .

2) أحسب درجة الحرارة (بواحدة F°) التي تم عندها الاتـــــزان إذا علمـــ
أن ($K_C = 0.075$) .

3) أوجد قيمة طاقة جيبس القياسية (ΔG°) لهذا التفاعل .

4) حدد جهة انزياح التفاعل المتوازن السابق :

آ) عند زيادة الضغط الكلي المطبق على النظام .

ب) عند إضافة كمية من الأكسجين للتفاعل الكيميائي المتزن .

5) إذا كانت قيمة ($\Delta H_r^\circ = 114.1\ KJ$) للتفـــاعل الســـابق فاحســـب قيمـــة
ΔE_r° التي تمثل كمية الحرارة تحت حجم ثابت .

الحـــــل :

	$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2\ NO_{(g)}$	$+$	$O_{2(g)}$	(i
t = 0	P°	0		0	
Δ	- 2 P	+ 2P		+P	
ateq.	$P^\circ - 2P$	2 P		P	
at eq.	0.2 atm	0.8 atm		0.4 atm	

حيث تم حساب الضغط عند الاتزان من قانون دالتون :

الضغط الكلي = مجموع الضغوط الجزئية

$$P_t = (P^\circ - 2P) \; + \; 2P + P$$

$$P_t = P^\circ + P = 1.40 \quad \text{atm} \quad \Rightarrow P = 1.40 - 1.0 = 0.4 \quad \text{atm}$$

$$K_P = \frac{(P_{O_2})(P_{NO})^2}{(P_{NO_2})^2} = \frac{(0.4)(0.8)^2}{(0.2)^2} = 6.40$$

ii) من العلاقة التالية نحسب درجة الحرارة :

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = 3 - 2 = 1$$

$$6.40 = 0.075(0.0821 \times T)^1$$

$$\therefore T = 1039.4 \; K \Rightarrow t = 1039.4 - 273 = 766.4 \; ^\circ C$$

iii) حساب طاقة جيبس القياسية :

$$\Delta G^\circ = -RT \; \ln \; K_P$$

$$= - (8.314) \; (1039.4) \quad \ln \; 6.4 \; = \; - 16.041 \quad KJ/mol$$

iv) آ) زيادة الضغط الكلي : بما أن $\Delta n > 0$

فالتفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار (أي إلى جهة المواد الأولية) .

ب) زيادة كمية الأكسجين إلى النظام المتزن تجعل التفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار (أي باتجاه اليسار).

v)

$$\Delta H = \Delta E \; + \; \Delta \; n_{gas} \; RT$$

$$114.1 \quad KJ \; = \; \Delta \; E + (1) \; (8.314) \quad \times 10^{-3} \times \; 1039.4$$

$$\therefore \Delta \; E \quad = \; 105.46 \quad KJ$$

29) إن قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الكيميائي التالي عند الدرجة 460 م° تساوي

$$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)} : K_C = 85$$

في بداية التفاعل وضع0.5 مول من كل من SO_2 , NO_2 في وعـــاء حجمـــه 1.0 لتر .

1) ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان .
2) هل تزداد قيمة K_c أم تنقص أم لاتتغير إذا وضعنا الكميـــــات الموافقـــة لحالة الاتزان في وعاء حجمه 2.0 لتر بدلا من 1.0 لتر ولماذا .
3) أضفنا للنظام المتزن كمية من NO تساوي 0.155 mol (للحالة 1)

ثم مالبث النظام أن أدركته حالة الاتزان ثانية عند الدرجة نفسها 460 م°

ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان الجديد ؟

الحـــــل :

	$SO_{2(g)}$ +	$NO_{2(g)}$ ⇌	$SO_{3(g)}$ +	$NO_{(g)}$
t= 0	0.5	0.5	0	0
Δ	-x	-x	+x	+x
t = eq	0.5 – x	0.5 –x	+x	+x

وحيث أن الحجم = 1.0 لتر ∴ عدد المولات = التركيز .

بالتعويض في قانون ثابت الاتزان نجد :

1)

$$K_c = \frac{[SO_3][NO]}{[SO_2][NO_2]}$$

$$85.0 = \frac{(x)(x)}{(0.5-x)(0.5-x)} = \frac{x^2}{(0.5-x)^2}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين :

$$9.22 = \frac{x}{0.5-x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{4.6}{10.22} = 0.45 \quad \text{mol}$$

∴ تركيز المواد عند الاتزان :

$$SO_2 + NO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

0.05 M 0.05 M 0.45 M 0.45 M

2) لاتتغير قيمة K_c إذا وضعت المواد كلها في وعاء حجمه 2.0 لـــتر لأن ثابت الاتزان يبقى ثابتا ولا تتغير قيمته وهو يتعلق بدرجة الحـــرارة فقـــط وكذلك لأن : عدد المولات الناتجة = عدد المولات المتفاعلة

∴ ليس للحجم تأثير على ثابت الاتزان .

3)

	SO_2	+ NO_2 ⇌	SO_3	+ NO
t = 0	0.05	0.05	0.45	0.45
Δ	+x	+x	-x	-x
t = eq	0.05 +x	0.05 + x	0.45-x	0.605-x

$$K_c = \frac{(0.45 - x)(0.605 - x)}{(0.05 + x)(0.05 + x)} = 85$$

$$K_c = \frac{(90.45 - x)(0.605 - x)}{(0.05 + x)^2} = 85$$

$$0.273 - 0.45 - 0.605\ x + x^2 = 85\ (0.0025 + 0.1x + x^2)$$

$$x^2 - 1.055\ x + 0.2723 = 85\ x^2 + 8.5\ x + 0.213$$

$$84\ x^2 + 9.555\ x - 0.06 = 0$$

$$x^2 + 0.1138\ x - 7.14 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \qquad (x = -0.1144 \text{ مرفوض})$$

$$[SO_2] = [NO_2] = 0.05 + x = 0.0512 \quad M$$

$$[SO_3] = [NO] = 0.45 - x = 0.449 \quad M \quad [V = 1.00\ L]$$

30) وضع (15.3 gm) من غاز الأمونيا NH_3 في مفاعل درجـــة حرارتــه T مما أدى إلى تفككه إلى هيدروجين ونيتروجين وفق التفاعل :

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

وجد أن كمية H_2 عند الاتزان تساوي (0.72 gm) احسب مايلي :

i) ثابت الاتزان K_p لهذا التفاعل عند الدرجة T ، إذا علمت أن الضغط الكلـــي للمزيج المتفاعل عند الاتزان يساوي ($P_t = 3.18\ atm$) .

ii) أوجد درجـــة الحرارة التي تم عندها التفكك إذا علمت أنه عنـــد درجـــة الحرارة ذاتها كانت قيمة : $K_c = 5.8 \times 10^{-5}\ (mol/L)$.

iii) احسب قيمة تغير طاقة جيبس القياسية ΔG° لهذا التفاعل .

iv) حدد جهة انزياح التفاعل الكيميائي (يميناً أم يساراً) :

آ) إذا نقص الضغط الكلي عند الاتزان .

ب) إذا زاد تركيز الهيدروجين عند الاتزان .

v) إذا كانت ($\Delta H_r = 46\ KJ/mol$) للتفاعل السابق فاحسب قيمة ΔE_r .

الحـــل :

(i

$$\frac{0.72}{2} = 0.36 = 3\ x \Rightarrow x = 0.12 \quad mol$$

	$2\ NH_{3(g)}$	$\rightleftharpoons$	$N_{2(g)}$	+	$3\ H_{2(g)}$
t = 0	$\frac{15.3}{17} = 0.9$ mol		0		0
Δ	- 2 x		+ x		+ 3 x
t = t eq	(0.90 - 2 × 0.12)		(0.12)		(3× 0.12)
	0.66 mol		0.12 mol		0.36 mol nt =1.14 mol

الكسر المولي	$\frac{0.66}{1.14}=0.579$	$\frac{0.12}{1.14}=0.105$	$\frac{0.36}{1.14}=0.316$
الضغط الجزئي	$0.579 \times P_t$	$0.05 \times P_t$	$0.32 \times P_t$
	1.841 atm	0.334 atm	1.004 atm

$$K_P=\frac{P_{H_2}^2 \times P_{N_2}}{P_{NH_3}^2}=\frac{(1)^3 \times (0.334)}{(1.84)^2}=0.0997$$

(ii

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} \Rightarrow \Delta n = 4-2 = 2$$

$$0.0997 = 5.8\times10^{-5}(0.0821\times T)^2$$

$$T^2=\frac{0.0997\times10^5}{5.8(0.0821)^2}=33256.67 \Rightarrow T=576.6 \quad K$$

(iii $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = -8.314\times576.6\times\ln \ 0.0997$

$= 11052.6$ KJ التفاعل غير تلقائي

iv) آ) إذا نقص الضغط الكلي عند الاتزان : فان التفاعل ينزاح من اليسار إلى اليمين أي باتجاه تشكيل المزيد من النواتج .

ب) إذا زاد تركيز الهيدروجين عند الاتزان فإن التفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار أي باتجاه تشكيل المزيد من NH_3 .

(v

$$\Delta H_r = \Delta E_r + \Delta n_g .\ RT$$

$$46 = \Delta E_r + 2\times(8.314\times10^{-3})(576.6)$$

$$\Delta E_r = 36.41 \quad KJ/mol$$

31) ليكن التفاعل المتوازن التالي :

$$2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ SO_{3(g)}$$

أوجد قيمة K_p للتفاعل إذا علمت أنه في البداية وضع SO_3 النقي فقط في وعاء التفاعل ثم سخن إلى الدرجة T وكان الضغط الكلي 300 atm .

وجد عند الاتزان أن SO_3 يشكل 76.9% من الضغط الكلي . فإذا كان

$K_c = 88.76\ (mol/L)$ لنفس التفاعل وعند الدرجة ذاتها ، فاحسب الدرجة التي ثم عندها الاتزان .

الحـــل :

$$2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ SO_{3(g)}$$

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 . P_{O_2}}$$

$$P_{SO_3} = (\frac{76.9}{100})(300) = 230.7 \quad atm$$

$$P_{(SO_2+O_2)} = 300 - 230.7 = 69.3 \quad atm$$

$$P_{O_2} = (\tfrac{1}{3})(69.3) = 23.1 \quad atm$$

$$P_{SO_2} = (\tfrac{2}{3})(69.3) = 46.2 \quad atm$$

$$K_P = \frac{(230.7)^2}{(46.2)^2(23.1)} = \frac{53222.49}{49305.56} = 1.079$$

$$K_c = K_P(\frac{1}{RT})^{\Delta n_g} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = (2-3) = -1$$

$$K_c = K_P(\frac{1}{RT})^{-1} = K_P.RT$$

$$T = \frac{K_c}{K_P.R} = \frac{88.76}{(1.079)(0.082)} = 1003.18K$$

32) سخن غاز الفوسجين $(COCl_2)_g$ في وعاء حجمه 2L حتى تم التوصل إلى الاتزان الآتي

$$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإذا كان تركيز غاز الفوسجين $(COCl_2)_g$ في الخليط المتزن (0.4mol/L) . وبعدها أضيف زيادة من غاز الفوسجين إلى وعاء التفاعل حتى وصل تركيزه عند الاتزان (0.6mol/L) بين كيف يتغير تركيزه $(CO)_g$, $Cl_{2(g)}$.

الحل :

	$COCl_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$CO_{(g)}$	+	$Cl_{2(g)}$	
بداية	a		0		0	
عند الاتزان	$(a-x)$		x		x	
عند الاتزان الأخير	1.6		x'		x'	

للاتزان الأول $K_C = \dfrac{(x)(x)}{0.4} = \dfrac{(x')^2}{1.6}$

$$\frac{(x')^2}{(x)^2} = \frac{1.6}{0.4} = 4$$

$$\therefore \frac{x'}{x} = 2$$

∴ يتضاعف تركيز كل من $(Cl_2)_g$, $CO_{(g)}$ إلى x' من x

أي $2 = \dfrac{x'}{x}$

33) وضع في إناء حجمه 3 لتر (14.85 gm) من غاز الفوسجين ($COCl_2$) ثـم سخن الوعاء ومحتوياته إلى الدرجة T حتى استتب الاتزان التالي :

$$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

بينت نتائج التحليل أنه يوجد عند الاتزان (6.39 gm) من الكلور . فإذا كان $Kp = 4.00$ لهذا التفاعل عند الدرجة T ، فاحسب الدرجة التي تم عندها التفكك

الحـــل :

التركيز $COCl_2 = \dfrac{14.85}{99} = \dfrac{0.015}{3} = 0.05mol$

التركيز $Cl_2 = \dfrac{6.39}{71} = \dfrac{0.09}{3} = 0.03mol$

	$COCl_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$CO_{(g)}$	+	$Cl_{2(g)}$
t = 0	0.05		0		0
Δ	-x		+ x		+x
= eq.	(0.05 - x)		x		x
	(0.05 - 0.03)		0.03		0.03
	0.02		0.03		0.03

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{(0.03)(0.03)}{(0.02)} = 0.045$$

$$K_c = K_p(\frac{1}{RT})^{\Delta n_g} \quad ; \quad \Delta n_g = 2-1 = 1$$

$$K_c = K_p(\frac{1}{RT})^1 \Rightarrow \quad K_c.RT \quad = K_P$$

$$T = \frac{K_p}{K_c.R} = \frac{4.00}{(0.045)(0.0821)} = 1082.7 \ K$$

$$t = 809.7 \quad ^\circ C$$

34) ليكن التفاعل الكيميائي الغازي المتجانس والمتوازن التالي :

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

فإذا علمت أنه في البدء وضع في وعاء تفاعلي حجمه 2 لتر عند الدرجة T (0.6 mol) من NH_3 مع (1.4 mol) من H_2 و (2.4 mol) من N_2 ، وأظهر التحليل أن عدد مولات الأمونيا عند الاتزان يساوي (1.2 mol) .

آ) احسب قيمة ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

ب) احسب درجة الحرارة T التي تم عندها الاتزان إذا علمت أن (Kp = 72) عند نفس الدرجة من الحرارة .

ج) احسب تغير طاقة جيبس القياسية ΔG° لهذا التفاعل عند الشروط المذكورة أعلاه .

د) حدد جهة انزياح التفاعل السابق من أجل الحالات التالية :

1) إذا زاد الضغط الكلي المطبق على النظام .

2) إذا أضيفت كمية من النيتروجين إلى التفاعل الكيميائي المتزن .

الحـــل : آ)

	$2\,NH_{3(g)}$	$\rightleftharpoons$	$3\,H_{2(g)}$	+	$N_{2(g)}$
t = 0	0.6 mol		1.4		2.4
Δ	+2x		- 3 x		-x
at eq.	0.6 + 2x		1.4 – 3x		2.4 – x
x = 0.3	1.2		1.4 – 3x		2.4 – 0.3
	1.2		1.4 –3 x 0.3		2.4 – 0.3
التركيز عند الاتزان	$\frac{1.2}{2}$		$\frac{0.5}{2}$		$\frac{2.1}{2}$
(mol/L)	0.60		0.25		1.05

علما أن :

$$0.6 + 2\,x = 1.2$$

$$2\,x = 1.2 - 0.6 = 0.6$$

$$x = 0.6/2 = 0.3$$

$$K_c = \frac{[H_2]^3[N_2]}{[NH_3]^2} = \frac{(0.25)^3(1.05)}{(0.06)^2} = 0.0456$$

ب) $K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g}$; $\Delta n_g = 4 - 2 = 2$

$$72 = (0.0456)\quad (0.0821\ .\ T)^2$$

$$T = 484.2\ K \Rightarrow t = 211.2\ ^\circ C$$

ج) $\Delta G^\circ = -RT\ \ln\ K_p = -(8.314)\ (484.2)\ (\ln 72)$

$$= -17.22\ KJ$$

د) 1) ينزاح التفاعل من اليمين إلى اليسار (باتجاه عدد المولات الأقل).

2) ينزاح التفاعل من اليمين إلى اليسار (لاستهلاك الزيادة من N_2).

مسائل غير محلولة في الاتزان الكيميائي

1- اكتب ثابت الاتزان K_c للتفاعلات التالية :

a) $2\ ClO_{(g)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + O_{2(g)}$

b) $2\ NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NOCl_{(g)}$

c) $2\ NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{(g)} + O_{2(g)}$

d) $3\ O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ O_{3(g)}$

e) $2\ O_{3(g)} \rightleftharpoons 3\ O_{2(g)}$

ج :

$$a)K_c = \frac{[Cl_2]\,[O_2]}{[ClO]^2} \quad ; \quad b)K_c = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2\,[Cl_2]}$$

$$c)K_c = \frac{[NO]^2\,[O_2]}{[NO_2]^2} \quad ; \quad d)K_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \quad ; \quad e)\ K_c = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2}$$

2) اكتب ثابت الاتزان K_p للتفاعلات أعلاه في (b , c) :

ج :

$$b)K_p = \frac{P^2_{NOCL}}{P^2_{NO}.P_{Cl2}} \quad , \quad c)K_p = \frac{P^2_{NO}.P_{O2}}{P^2_{NO2}}$$

3) وضح العلاقة الرياضية بين ثوابت الاتزان للتفاعلين (d , e) في السؤال الاول .

ج : أحدهما مقلوب الآخر وناتج ضربهما يساوي الواحد .

4) عند الدرجة 225 °C فإن $Kp = 6.3 \times 10^{-3}$ للتفاعل التالي :

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

هل تتوقع أن يسير هذا التفاعل حتى التمام تقريبا ؟

ج : بالطبع لا ، لأن قيمة ثابت الاتزان أصغر من الواحد .

5) اكتب العلاقة بين K_p و K_c ، وما هو تعريف Δn_g .

6) اكتب ثابت الاتزان K_c و K_p للتفاعل التالي :

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

بين باستخدام واحدة (mol / L) للتركيز و atm للضغط الجزئي وبعملية اختصار الواحدات أن القيمة الوحيدة للثابت التي يمكن أن تستخدم في المعادلة (5) هي $(R = 0.0821 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K})$.

7) للتفاعل المتزن الأتي :

$$CO_{(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$$

كان ثابت الاتزان (K_c) عند درجة حرارة ضعيفة = 4 فإذا كان التركيز الابتدائي لكل من $H_{2(g)}$ ، $H_2O_{(g)}$ هو 0.6 مول في وعاء حجمه .4 مول احسب تركيز كل من $(H_2)_g$ ، $(CO_2)_g$ عند الاتزان .

ج: تركيز كل من $(CO_2)_g$ ، $H_{2(g)}$ هو 0.4 مول .

8) يساوي ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي 3-10 × 6.3 عند الدرجة ^oC 225.

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

ما قيمة K_c عند هذه الدرجة من الحرارة ؟

ج : $K_c = 10.5$

9) $K_c = 0.40$ للتفاعل التالي عند الدرجة ^oC 773 .

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

ما قيمة K_c عند هذه الدرجة من الحرارة ؟

ج : $K_p = 5.4 \times 10^{-5}$

10) تساوي طاقة جيبس القياسية (-50.745 KJ) لتفاعل تحويل الفحم إلى غـــاز الميتان (الغاز الطبيعي) .

$$C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)}$$

ما قيمة K_p لهذا التفاعل عند الدرجة $25\ ^oC$ ؟ هل تعد طريقة دراسة هـــذا التفاعل بحساب K_p مفيدة من أجل انتاج الغاز الطبيعي ؟ .

ج : $K_p = 8.0\times10^8$ نعم ، لأن التفاعل يسير حتى التمام تقريبا .

11) ما قيمة ثابت اتزان تفاعل له ($\Delta G' = 0$)؟

ج : $K = 1.00$

12) يعد الميتانول مصدر وقود هـــام ، ويمكن تصنيعه مـــن غـــاز التصنيـــع (synthesis gas) (CO و H_2) . وفق التفاعل :

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

وله $K_p = 6.25\times10^{-3}$ عند الدرجة 500 K ، احسب $\Delta G'$ لهذا التفاعل .

ج : $\Delta G' = 21.067$ KJ /mol

13) احسب $\Delta G'$ للتفاعل التالي عند الدرجة $500\ ^oC$ واستخرج ما يلزمك مـــن معلومات من الجداول الترموديناميكية المنشورة في الكتاب .

$$2\ NO_{(g)} + 2\ CO_{(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2\ CO_{2(g)}$$

وما قيمة K_p لهذا التفاعل .

ج : $K_P = 1.22 \times 10^{40}$.

14) كيف يتأثر الاتزان التالي :

$$CH_{4(g)} + 2\ H_2S_{(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)} + 4\ H_{2(g)} \quad + \text{حرارة}$$

آ) بإضافة CH_4 إلى وعاء التفاعل .

ب) بإضافة H_2 إلى وعاء التفاعل .

ج) بإزالة CS_2 من وعاء التفاعل ؟

د) بنقصان حجم وعاء التفاعل ؟

هـ) بزيادة الحرارة ؟

15) وضع 0.5 mol من بروميد الهيدروجين HBr في وعاء سعته (1.00 لتر)، وسمح له بالتفكك عند درجة مرتفعة من الحرارة إلى مكوناته وفق التفاعل :

$$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$$

وعند الاتزان قيس تركيز Br_2 فوجد أنه يساوي (0.130 M) ، ماقيمة K_c لهذا التفاعل عند تلك الدرجة من الحرارة ؟

ج : K_c=0.293.

16) تبلغ قيمة ($K_c = 0.500$) للتفاعل التالي :

$$SO_3 + NO_{(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)} + SO_{2(g)}$$

عند درجة ما من الحرارة :

آ) تم وضع (0.300 مول) من SO_3 مع (0.300 مول) من NO في وعاء سعته 2 لتر وتفاعلت حتى استتب الاتزان . ماهو التركيز الاتزاني لكل غاز ؟ .

ب) تكرر التجربة عند نفس الشروط بوضع (1.00 مول) من SO_3 مع (0.200 مول) من NO ويسمح لها بالتفاعل والوصول إلى التوازن . ماهو تركيز NO_2 وSO_2 في هذه الحالة ؟ .

ج : آ) $[NO] = [SO_3] = 0.088$ M ; $[NO_2] = [SO_2] = 0.0621$ M

ب) $[NO_2] = [SO_2] = 0.0621$ M.

17) يساوي ثابت التوازن $K_c = 3.2\times10^{-34}$ عند الدرجة 25 C للتفاعل التالي :

$$2\ HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإذا حوى وعاء التفاعل في البدء (2.00 مول/لتر) من HCl وسمح له بالتحلل حتى الوصول إلى التوازن ، فما هو تركيز كل من H_2 و Cl_2؟

ج : $[H_2] = [Cl_2] = 3.6\times10^{-17}$.

18) ليكن التفاعل غير المتجانس التالي :

$$2\,HCl_{(g)} + I_{2(s)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

يساوي ثابت الاتزان ($K_c = 1.6\times10^{-34}$) عند الدرجة $25^\circ C$. افترض أنه وضع في البدء (1.00 مول) من كل من HCl وI_2 الصلب في وعاء سعته (1.00 لتر) . ماهو التركيز التوازني لكل من HI و Cl_2في الوعاء ؟.

ج : $[Cl_2] = 3.4\times10^{-12}\,M$; $[HI] = 6.8\times10^{-12}\,M$

19) يساوي ثابت الاتزان $K_c = 0.33$ عند الدرجة $760^\circ C$ للتفاعل التالي :

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

يحتوي وعاء التفاعل عند الاتزان على 1.29×10^{-3} مول/لتر من PCl_5 وعلى 1.87×10^{7} مول/لتر من Cl_2 . احسب التركيز التوازني لمادة PCl_3 في الوعاء .

ج : $[PCl_3] = 0.230\ M$

20) 0.00125جم من الهيدروجين $(H_2)_g$ وضعت للتفاعل مع 12سم^3 من غاز اليود(I_2) ونتج 20سم^3 من غاز (HI) عند الاتزان فإذا كان كل من $(H_2)_g$ ، $(HI)_g$ مقاسا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP).احسب K_C، K_p لتكون $(HI)_g$.

ج: $K_c=K_p=50$

21) في نظام كيميائي غازي متزن على صورة :

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

إذا وضع 2.00 مول من $HI_{(g)}$ في وعاء حجمه 1.0 لتر عند درجة حرارة 490 ^oC ، ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان إذا علمت أن ثابت الاتزان لهذا النظام $K_c = 45.9$ عند نفس الدرجة من الحرارة ؟

ج : $[H_2] = [I_2] = 0.228\ M$; $[HI] = 1.544\ M$

22) ليكن التفاعل المتوازن التالي :

$$2\ NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضعت كمية من NO_2 في وعـــاء عند درجة ما من الحرارة وكـــــان ضغطـــها (1.00 atm) وبعد التفكك والوصول إلى التوازن إزداد الضغط إلـــى (1.40 atm) احسب K_p لهذا التفاعل عند تلك الدرجة من الحرارة .

ج : $Kp = 6.4$

23) ليكن التفاعل غير المتجانس والمتوازن التالي :

$$C_{(s)} + S_{2(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)}$$

عند الدرجة $1000\ ^oC$ والضغـــط (10.0 atm) يشـــكل $S_{2(g)}$ 14.50% مول في النظام الغازي .

آ) احسب K_p .

ب) ما النسبة المئوية لمركب $S_{2(g)}$ إذا كان الضغط الكلي (30.0 atm) .

ج : آ) 5.90 ، ب) 14.5%

24) تساوي طاقة جيبـــــس الحرة لتكويـــــن $NO_{2(g)}$ و $N_2O_{4(g)}$ على التوالـــــي (51.3 و 97.82 كيلوجول / مول) عنـــد الدرجـــة $25\ ^oC$. احســـب K_p للنظام الغازي المتوازن التالي :

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

الفصل الثالث عشر

الاتزان الأيوني

Ionic equilibria

عندما نذيب مادة كيميائية ما في مذيب (الماء مثلاً) ، فهي إما أن تذوب وتبقى بنيتها الكيميائية كما هي (السكر مثلاً) ، وإما أن تعاني تحولاً بنيوياً بالتأين إلى الأيونات المرافقة (مثل ملح كلوريد الصوديوم) وهنا نميز بين صنفين من هذه المواد القابلة للتأين :

آ- **مواد تامة التأين** : وهي التي تتأين بالكامل عندما تذاب في مذيب قطبي كالماء ومنها كل الأحماض القوية (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) والقواعد القوية ($NaOH$, KOH ...) والأملاح الناتجة عن تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية ($NaCl$, Na_2SO_4 , KNO_3.....) ولايحدث فيها اتزان أيوني ولا يبقى منها جزء غير متأين .

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H^+ + SO_4^{--}$$

$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$

$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\ Na^+ + SO_4^{--}$$

ب- **مواد جزئية التأين** : وهي التي تكون بعض جزئياتها متأينة فقط في المحلول وباقي الجزيئات تبقى كما هي ، ولذلك يحدث اتزان فيما بينها مثل : حمض الخليك - حمض ضعيف ، هيدروكسيد الأمونيوم - قاعدة ضعيفة ... الخ .

$$CH_3CO\ OH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

1- مفهوم درجة الحموضة (pH) والتأين الذاتي للماء :

يتفاعـل المـاء مع نفسه منتجاً بعضاً من أيونات H^+ و OH^- (آثار لكـن بتراكيز متساوية) ويبلغ تركيزها في محلول متعادل $(1.0\times10^{-7}\ mol/L)$ عنـد الدرجة $25\ ^oC$.

إن حاصل ضرب تركيزي H^+ و OH^- يدعى بثـابت تـأين المـاء ، K_w ، وبغض النظر عن مصدر أيونات H^+ و OH^- فإن حاصل ضرب تركيزهما فـي محلول متعادل يساوي دوماً 1.0×10^{-14} عند الدرجة $25\ ^oC$.

$$K_w = [H^+][OH^-]$$
$$= (1.0\times10^{-7})(1.0\times10^{-7}) \quad \ldots\ldots (1)$$
$$= 1.0\times10^{-14}$$

يستخدم الكيميائيون مفهوم **درجة الحموضة** pH لوصف وتحديد تركيز أيونـات H^+ في محلول ما ، ولذلك عرّف بأنه **اللوغارتم العشري السالب لتركيز أيونـات H^+ (تركيز مولاري)** .

$$pH = -\log[H^+] \quad \ldots\ldots (2)$$

وهو بشكل عام رقم يأخذ القيم ($0 \leftarrow 14$) . وبشكل مماثل يمكن تعريـف pOH على أنه درجة القاعدية أي :

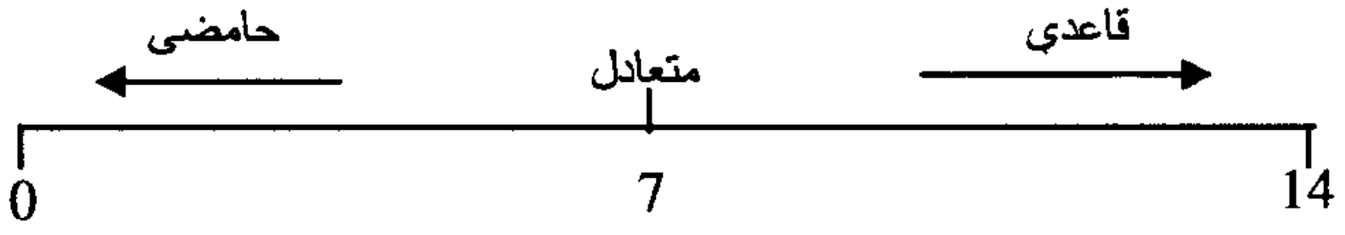
$$pOH = -\log[OH^-] \quad \ldots\ldots (3)$$

وعند الدرجة $25\ ^oC$ يكون :

$$pH + pOH = 14 \quad \ldots\ldots (4)$$

يعد المحلول حامضياً عندما تكون قيمة ($pH<7$) وقاعدياً إذا كان ($pH>7$) .

كلما صغرت قيمة pH دلّ ذلك على ارتفاع تركيز أيونـات H^+ فـي المحلـول وانخفاض تركيز أيونات OH^- ، ويوضح التدريج الآتي درجة pH ·



2- ثابت تأين الحمض الضعيف K_a والقاعدة الضعيفة K_b:

محاليل الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة يستتب فيها اتزان أيوني ونستطيع وصف الحموضة النسبية للحمض الضعيف بحساب ثابت تأين الحمض K_a :

$$\underset{\text{حمض ضعيف}}{HA} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{بروتون (حمض)}}{H_3^+O} + \underset{\text{قاعدة مرافقة}}{A^-}$$

$$K_a = \frac{[H^+][\text{القاعدة المرافقة}]}{[\text{الحمض}]} = \frac{[H_3^+O][A^-]}{HA} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

حيث $[H^+]$ تعبر عن تركيز أيونات H^+ عند الاتزان ، $[A^-]$ تعبر عن تركيز القاعدة المرافقة عند الاتزان و $[HA]$ هو تركيز الحمض المتبقي عند الاتزان (وهو التركيز الابتدائي مطروحا منه مقدار ما تأين منه) .

وبشكل مماثل نعبر عن ثابت تأين القاعدة الضعيفة K_b آخذين في الحسبان أن التراكيز الداخلة في K_b هي تراكيز عند الاتزان .

$$\underset{\text{قاعدة ضعيفة}}{B} + \underset{\text{مذيب}}{H_2O} = \underset{\text{حمض مرافق}}{BH^+} + \underset{\text{أيون هيدروكسيل}}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][\text{الحمض المرافق}]}{[\text{القاعدة}]} = \frac{[OH^-]\,[BH^+]}{[B]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

كلما كـــانت قيمة K_a (أو K_b) صغيرة كلـما كـــــان الحمـــض أكـــثر ضعفـــاً (كحمض برونشتد) (أو قاعدة برونشتد) . لكي نقارن القـــوة النســـبية للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة مع بعضها نستخدم اللوغارتم العشري السالب للمقدار K_a أو K_b وندعوه pK_a أو pK_b أي :

$$pK_a = -\log K_a \quad , \quad pK_b = -\log K_b \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

وبسبب طبيعة اللوغارتم يجب أن نتذكر أنه كلما كانت قيمة pK_b صغـيرة دلّ ذلك على أن الحمـــض أقوى ، يمكـــن استخدام قيم pK_a لحســـاب قيمـــة pK_b (عند $25\ ^oC$) من أجل القاعدة المرافقة للحمض ، ذلك لأن :

$$pK_a + pK_b = 14.00 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

إن المعادلة التي تربط بين K_a و K_b هي :

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

3- المحلول المنظم (Buffer solution)

هو المحلول الذي يحتوي على حمض ضعيف وأحد أملاحه (مثل حمض الخليـــك وخلات الصوديوم) أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها (مثل الأمونيا وكلوريد الأمونيوم) وله القدرة على مقاومة التغير في قيمة pH عند إضافة كمية قليلة من حمض قـوي أو قاعدة قوية .أو بمعنى آخر إذا لم يتأثر تركيز $[H^+]$ أو قيمة pH لمحلول تـأثيراً كبيراً أو ملحوظاً بإضافة كمية صغيرة من حمض قوي أو قاعدة قوية فإنه يطلـــق على هذا المحلول ثابتاً (pH) أو محلولاً منظماً.

بعض أزواج المحاليل المنظمة

(i) CH_3COOH , (CH_3COO^-)

(ii) NH_3 , (NH_4^+)

(iii) H_2CO_3 , (HCO_3^-)

(iv) $H_2PO_4^-$, $(HPO_4^{=})$

فمثلاً إذا أضفنا قليلاً من حمض الهيدروكلوريك (HCl) لمحلول منظم يحتـــوي حمض الخليك (CH_3COOH) وخلات الصوديـــوم (CH_3COONa) فـــإن أيـــون الخلات تتفاعل مع (H^+) مكوناً حمضاً ضعيفاً هو حمض الخليك لا يؤثر كثيراً فـــي قيمة pH عندما يتأين مرة أخرى إلى (H^+) ، (CH_3COO^-)

$$CH_3COOH \rightleftharpoons (H^+) + (CH_3COO^-)$$

وإذا أضفنا قليلاً من هيدروكسيد الصـــوديوم (NaOH) فإن أيونات الهيدروكســيد (OH^-) لهذه القاعدة القوية تتحد مع كمية مكافئة من حمض الخليك المكون للمحلـول المنظم مكوناً مزيداً من أيون الخلات (CH_3COO^-) .

$$(OH^-) + (CH_3COOH) \rightleftharpoons (CH_3COO^-) + H_2O$$

وأيضاً للمحلول المنظم القاعدي (NH_4Cl , NH_3) إذا أضفنـــا لـــهذا المحلـــول المنظم قليلاً من الحمض القوي (HCl) فإنه يتفاعل مع NH_3 مكوناً NH_4Cl

$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$$

وإذا أضفنا قليلاً من NaOH فإنها تتفاعل مع (NH_4^+)

$$(NH_4^+) + OH^- \longrightarrow NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

وبذلك لا يتغير قيمة pH بصورة ملحوظة .

ودائماً يكون هناك حاجة إلى محلول له قيمة pH ثابتة يخزن لوقـــت الحاجـــة ولكن ليس لوقت طويل . حيث غالباً ما يكون حفظ هذا المحلول عنـــد pH معينـــة أصعب من تحضيره لأنه إذا تعرض هذا المحلول للهواء فإنه يمتص CO_2 مكونـــاً H_2CO_3 ومن ثم يكون أكثر حمضية وإذا خزن هذا المحلول في وعاء زجاجي فإن شوائب قاعدية تمتز من الزجاج مغيرة pH المحلول .

وكمثال لمحلول منظم مهم هو دم الإنسان حيث الحمض (H_2CO_3) والأنيون هو (HCO_3^-) فعند دخول زيادة من (H^+) لمجرى الدم فإن مفعوله يلغى بسبب التفاعل التالي

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$$

وعند دخول زيادة من (OH^-) فإنها تمتص أو يلغي مفعولها بسبب التفاعل التالي

$$OH^- + H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$$

ويبقى pH دم الإنسان قريباً من القيمة 7.4 أي قليل القاعدية .

ولحساب pH المحلول المنظم المكون من حمض ضعيف (HA) وملحه (A^-) وأيضاً لحساب نسبة $\left(\frac{\text{الحمض}}{\text{الملح}}\right)$ المطلوبة لتحضير محلول منظم عند pH معينة تستخدم المعادلة المهمة الآتية

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

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

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

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

بأخذ لوغاريتم الأساس 10 لطرفي المعادلة والضرب في(ـ)

$$-\log[H^+] = -\log Ka + \log\left[\frac{(A^-)}{(HA)}\right]$$

من تعريف pH ، pKa نجد أن

$$pH = pka + \log\left[\frac{(anion)}{(Acid)}\right]$$

ويطلق على هذه المعادلة اسم معادلة هندرسون (Henderson – Hasselblach) .

فـــإذا كان الحمض وملحه في المحـــلول المنظم متســـاويين فـــي التركـــيز أي أن $[HA] = [A^-]$ تكون

$$\log\left(\frac{A^-}{HA}\right) = \log 1.0 = 0.0$$

وبذلك تكون pH المحلول المنظم $pH = pKa$.

وبالمثل للمحلـــول المنظم القاعـــــدي المكون من قاعدة ضعيفة (NH_3) وملحها (NH_4^+)

فإن المعادلة الموافقة هي $$pOH = pK_b + \log\left[\frac{cation}{base}\right]$$

حيث [cation] هو التركيز المولاري للحمض المرافق للقاعدة مثـــــلاً (NH_4^+) و[Base] هو التركيز المولاري للقاعدة مثلاً (NH_3).

نلاحظ أنه كلما كان المحلول المنظم يحتوي على تركيز متساو لحمض ضعيف وملحه كلما كان الكسر $\left(\frac{A^-}{HA}\right) = 1$ يكون pH المحلول المنظم = pka للحمـــــض ولذلك نحاول أن نجد محلولاً منظماً يكون pH = pka أو تركيز (H^+) المطلوب .

وبالمثل لو كان المحلول المنظم يحتوي على تركيز متســـــاو لقـــاعدة ضعيفـــة وملحها يكون $pOH = pK_b$

ونجد أيضاً أن من أبسط وأدق طرق تعيين ثابت تأين حمـــــض ضعيـــف هـــو تحضير محلول منظم يحتوي على تركيز متساو من الحمض الضعيـــف وقاعدتـــه القرينة وتتلخص هذه الطريقة في الآتي :

(i) عينة من الحمض الضعيف حمض الخليك (CH_3COOH) مثلاً تذاب في الماء لتكون محلولاً حجمه 50سم^3 .

(ii) يقسم هذا المحلول إلى نصفين متساويين (25سم^3 لكل قسم) .

(iii) يعادل أحد هذين النصفين مع ($NaOH$) ويخلط مع النصف الأخر غير المتعادل أي أن نصف الحمض تحول إلى خلات صوديوم والنصف الأخر بقى كما هو . وبذلك يكون تركيز الحمض والقاعدة القرينة أصبحا متساويين وبذلك يكون $pH = pka$

وبقياس pH المحلول الناتج يكون هو pka الحمض .

فإذا كان pH المحلول النهائي للمحلول المنظم = 4.0 مثلاً فإن $Ka = 10^{-4}$ وميزه هذه التجربة أنه ليس من الضروري معرفة تركيز الحمض في المحلول الأصلي .

4- الأحماض متعددة البروتونات : Polyprotiec Acids

الأحماض متعددة البروتونات لها قيم متعددة لثابت التأين K_a لكل مرحلة من مراحل التأين التي يتم فيها تحرير بروتون واحد (H^+) .

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a_1} = 4.5\times10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{-2} + H^+ \qquad K_{a_2} = 4.7\times10^{-11}$$

$$K_{a_1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \; ; \; K_{a_2} = \frac{[CO_3^{-2}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

الفرق في قيم K_a للمرحلة الأولى والثانية من التأين يبلغ حوالي $(10^5 - 10^4)$ وإن إحدى نتائج هذه الخاصية هي إمكانية حساب Ph المحلول المخفف لحمض متعدد البروتونات من قيمة K_a فقط طالما أن الحمض هو المذاب الوحيد .

وإذا كان الحمض ثنائي البروتون (H_2A) فإن قيمة K_{a_2} تساوي عددياً التركيز المولاري للأيون (A^{-2}) مادام المذاب الوحيد هو الحمض .

5- تميؤ الأيونات* : Hydrolysis of Ions

عندمـــا يتفاعل المـــاء مع أحد أيونات الملح المذاب فإن التوازن بين H^+ و OH^- يختل ، ومثـل هذا التفاعل يدعى تميؤ الأيونات .

إذا تميـأت الكاتيونات (cations) يصبح المحـلول حامضيـاً . أيونـات الفلزات (المعادن) الحـاملة لشحنتين أو ثـلاث شحنات موجبـة ، تتميأ بشـكل عام ، أما أيونات الفلزات من المجموعة (I A , II A) (عـدا Be) فـهي لاتتميـأ . الكاتيونات أمثال NH_4^+ تعد مانحة لبروتون (H^+) وهي تتميأ معطية محلـولاً قليـل الحموضة عندما يحوي المحلول ملحاً شقه السالب (الانيون) ناتج عن حمض ضعيـف فهو يدعى قاعدة برونشتد (Bronsted Base) ويكون قوياً بما فيه الكفايـة كـي يتميـأ محـرراً أيونات OH^- ويغدو محلول الملح قليل القاعدية أو قاعدياً ضعيفاً

عندما لايتميأ أيّ من الأيونين الناتجين عن الملح فإن المحلول يبقى متعـادلاً ، أما إذا كان شقا الملح قابلين للتميأ (كأن يكونا ناتجين عن حمض ضعيف وقـاعدة ضعيفة) فإن مثل هذه الحالات تدرس كل على حدة لاستبيان مفعول التميؤ .

نحسب pH محـلول الملح القـابل للتميأ باستخدام قيمـة K_a أو K_b لحمـض برونشتد المرافق أو القاعدة الموجودة ، أما إذا كان الأنيون الناجم عن الملح أصلـه من حمض متعدد البروتونات فسيكون pH الوسط محدداً بعدد التوازنـات القائمـة وفي هذه الحالة تبسّـط الحسابات بافتراض أن تغيرات pH ناتجة فقـط عـن الأنيونات التي يحررها الملح .

6- تفاعلات الحمض والقاعدة (المعايرة) والأدلة

Reactions of acid –base (Titration) and Indicators

تعتمد قيمة pH نقطة التعادل في معايرات (حمض – قـاعدة) علـى طبيعـة أيونات الملح ومدى قابليتها للتميؤ ، ولذلك يتوجب اختيار الدليل الذي يغـير لونـه

---

*مصطلح تميؤ المرادف لكلمة Hydrolysis معتمد في معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا . معهد الإنماء العربي – وقد درج البعض على استخدام كلمة تميه مرادفاً لها

عند pH مطابق لنقطة التعادل أو بالقرب منها ما أمكن ذلك ، ويمكن عادة اســتخدام دليل له pK_{Ind} بفارق وحدة واحدة عن قيمة pH المحلول عند نقطة التعادل .

أنواع تفاعلات الحمض والقاعدة

A) تفاعلات الأحماض القوية مع القواعد القوية

إذا أخذنا في الاعتبار تفــاعل الحمــض القــوي (HCl) &(HNO_3) &(H_2SO_4) مع قاعدة قوية مثل (NaOH) وبدراسة هذه المعايرة بشـــيء من التفصيل لنأخذ معايرة 50 سم^3 من حمـــض الــهيدروكلوريك (HCl) تركيزه 0.1 مولاري مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزهـــا 0.1 مولاري وسيكون هناك تفاعل تعادل .

$$(H^+)_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow H_2O$$

$$K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

وندرسها في أربع مراحل

أ) قبل إضافة القاعدة .

ب) بعد إضافة 10 سم^3 من القاعدة .

ج) بعد إضافة 50 سم^3 من القاعدة (نقطة التكافؤ)

د) بعد إضافة 60 سم^3 من القاعدة (بعد نقطة التكافؤ)

أ) قبل إضافة القاعدة

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

ويكون تركيز $[H^+]$ في دورق المعايرة هو 0.1 مولاري ويكون pH المحلول

$$pH = -\log [H^+] = -\log(0.1) = 1.0$$

ب) بعد إضافة 10 سم^3 من هيدروكسيد الصوديوم

ستتعادل مع مثيلها من الحمض ويتبقى في دورق المعايرة 40 سم^3 من حمـــض HCl غير متعادلة ويكون تركيز $[H^+]$ في محلول حجمه = 60 سم^3.

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 40}{60} = 6.66 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 6.66 \times 10^{-2}$$

$$= 1.18$$

ج) بعد إضافة 50 سم^{3}من الحمض

نصل إلى نقطة التكافؤ وحيث أن كلاً من الحمض والقـــاعدة الكتروليتـــان قويـــان والاتزان الوحيد هو اتزان الماء

$$(H^+)_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow H_2O \quad K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

حيث تعادل كل الحمض مع القاعدة المضافة ويكون pH المحلول يساوي (7.0)

د) بعد إضافة 60 سم^3 من (NaOH) تركيزها (0.1M)

سيكون المحلول في الـــدورق قاعديـــاً يحتـــوي علـــى 10 ســـم^3 مـــن NaOH تركيزها (0.1M) غير متفاعلة في حجم نهائي للمحلول = 110 سم^{3}ويكون تركـــيز $[OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{0.01 \times 0.1}{0.11} = \frac{0.001}{0.11} = 9.09 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log 9.09 \times 10^{-3}$$

$$= 3.0 - \log 9.09 = 3.0 - 0.96$$

$$pOH = 2.04$$

$$pH = 14 - 2.44 = 11.96$$

ونرى من الجدول (1–13) قيمة pH بعد كل إضافة من NaOH تّـــم حسابها وفقاً لماء جاء أعلاه .

وبرسم التغير في قيمة pH مع الحجم المضاف من القاعدة بيانياً نحصل على منحنى المعايرة كما هو موضح في الشكل (1–13)

جدول (1–13)

حجم NaOH المضافة	00	10	20	30	40	50	60	70	80
pH	1	1.18	1.37	1.6	1.96	7	11.96	12.22	12.36

شكل (1–13)

في البداية أن المنحنى يبـــدأ في الصعود التدريجي ببطء مـــــع زيـــادة الحجـــم المضاف من المادة المعايرة وعند الاقتراب مـــن نقطة التكافؤ يبدأ المنحنـــــى فـــي الصعود الحاد بين (pH = 4.0 ⟵10.0) بعد ذلك يبدأ المنحنى في الزيـــــادة ببطء (أنظر الشكل 1-13) .

ونلاحظ أن في مثل هذه المعايرة يمكن استخدام أحد الأدلة التالية للكشف على نقطة النهاية والأدلة هي الميثيل البرتقالي – بروموثيمول الأزرق – الفينولفثالين .

B) معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

لنأخذ الآن معايرة حمض ضعيف (CH_3COOH) حجمه 50 سم^3 وتركيزه (0.1M) مع هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (0.1M) .

أ) قبل إضافة القاعدة

$$CH_3COOH \quad \rightleftharpoons \quad H^+ + CH_3COO^-$$

$[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$ حيث C_a تركيز الحامض

$$= \sqrt{1.8\times10^{-5}\times0.1} = \sqrt{1.8\times10^{-6}} = 1.34\times10^{-3}\,M$$

$$pH = -\log\ 1.34\times10^{-3} = 3.0 - 0.13 = 2.87$$

ب) بعد إضافة 10 سم^3 ($NaOH$) تركيزها (0.1M) إلى 50 سم^3 CH_3COOH تركيزها (0.1M) سيكون هناك محلول منظم يتكون من

$$CH_3COOH + NaOH \quad \rightleftharpoons \quad CH_3COO^-Na + H_2O$$

مولات متوفرة	0.005	0.001		
مولات متفاعلة	0.001	0.001	0.001	
مولات متبقية	0.004	صفر	0.001	

و بتطبيق معادلة هندرسون

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.74 + \log(\tfrac{1}{4})$$

$$= 4.74 + 0.6 = 5.34$$

ج)عند نقطة التكافؤ بإضافة 50 سم^3 من NaOH تركيزها (0.1M)

يكون كل الحمض في دورق المعايرة قد تعادل وأعطي 0.005 مول من أستيات الصوديوم في حجم 100 سم^3 من المحلول

$$H_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COO\text{-}Na + H_2O$$

مولات متوفرة	0.005	0.005	
مولات متفاعلة	0.005	0.005	0.005

$$[CH_3COO^-Na] = \frac{0.05}{\frac{100}{1000}} = 0.05\,M$$

وسيتميأ هذا التركيز من أسيتات صوديوم في الماء وفق المعادلة التالية

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

0.05 M	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$\therefore \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(x)(x)}{0.05}$$

$$x^2 = 0.05 \times 5.56 \times 10^{-10} = 0.278 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = [OH^-] = \sqrt{27.8 \times 10^{-12}} = 5.27 \times 10^{-5}$$

$$pOH = -\log 5.27 \times 10^{-6} = 6.0 - \log 5.27$$

$$= 6.0 - 0.72 = 5.28$$

$$pH = 14.0 - 5.28 = 8.72$$

ونلاحظ أن نقطة التكافؤ في هذه المعايرة لا تحدث عند pH = 7

د) بعد إضافة 60 سم^3 من القاعدة (0.1M)

يكون المحلول قاعدياً في دورق المعايرة ويحتوي على 10 سم^3 (NaOH) تركيزها (0.1M) لم تتفاعل في حجم نهائي للمحلول = 110 سم^3

$$[OH^-] = \frac{0.01 \times 0.1}{0.11} = \frac{0.001}{0.11} = 9.09 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log 9.09 \times 10^{-3}$$

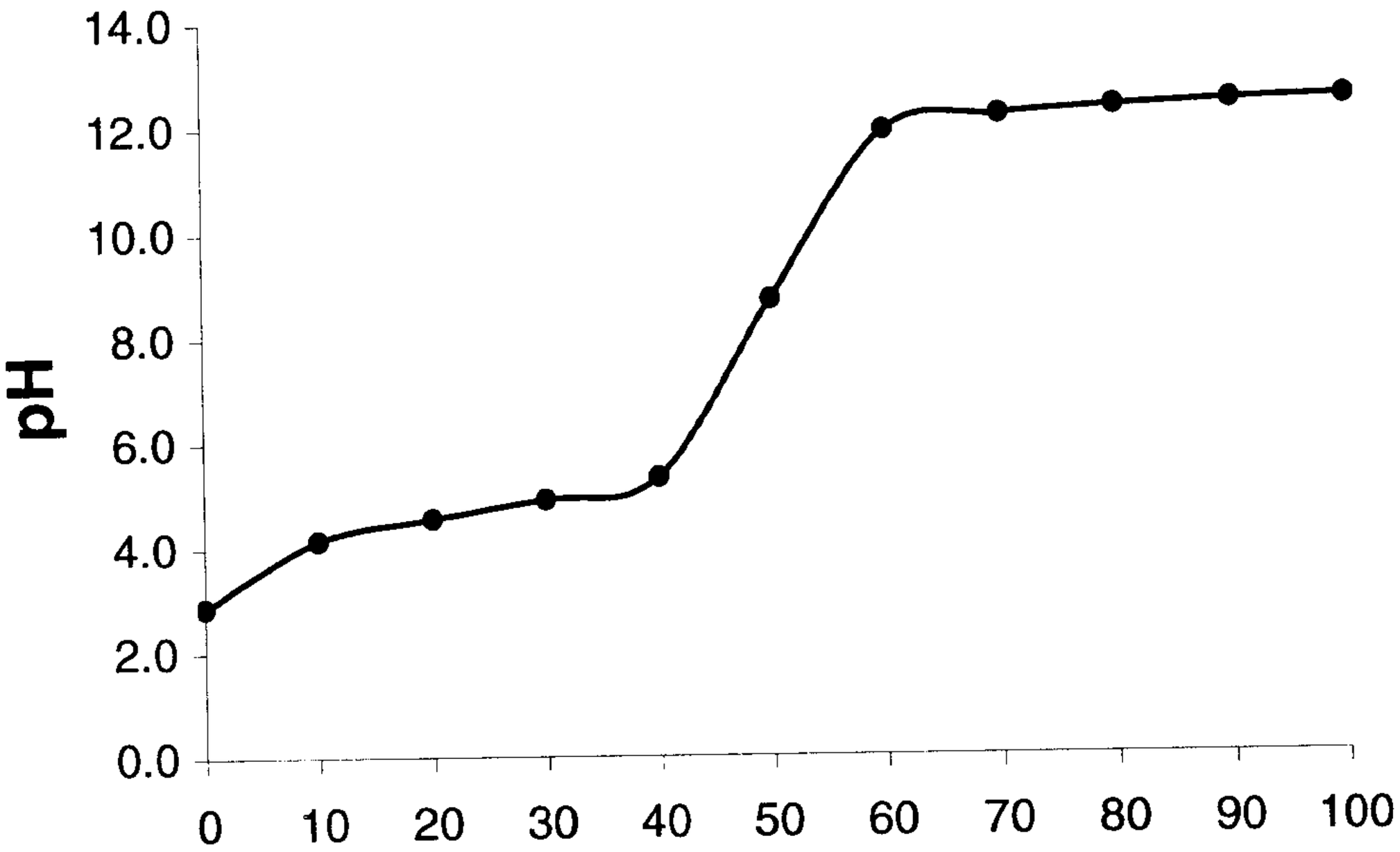
$$= 3.0 - 0.96 \qquad = 2.04$$

$$pH = 14.0 - 2.04 = 11.96$$

وبرسم التغير في قيمة pH مع إضافة حجوم معينة القاعدة بيانياً نحصل على منحنى المعايرة الموضح بالشكل (2-13) ويوضح الجدول رقم (2-13) قيمة pH بعد كل إضافة من القاعدة

جدول (2-13)

حجم NaOH المضافة	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
pH	2.87	4.14	4.56	4.92	5.34	8.72	11.92	12.22	12.36	12.46	12.52



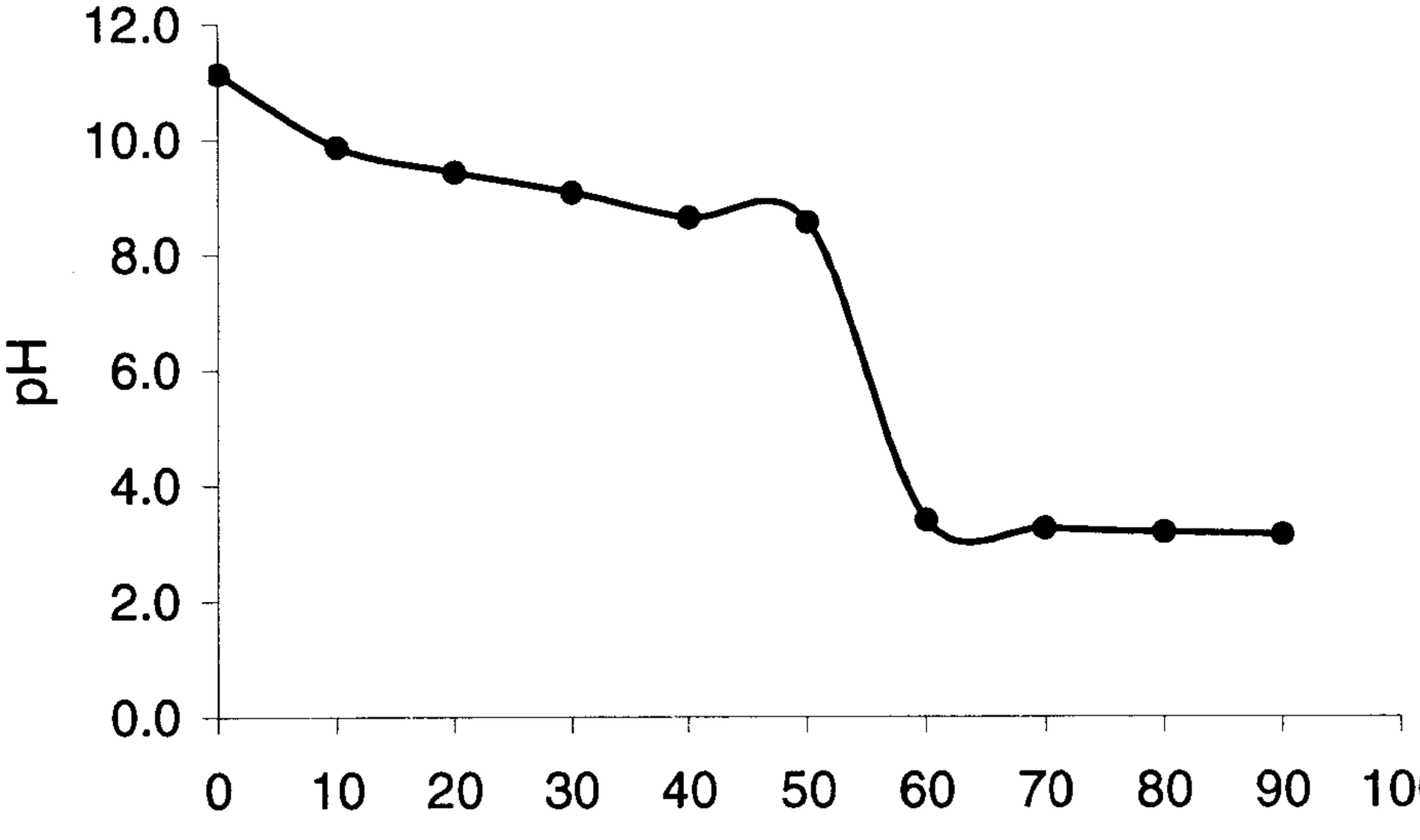
شكل (2 -13)

C) معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

نأخذ الآن معايرة حمض قوي (HCl) تركيزه (0.1M) مع قاعدة ضعيفة (NH_3) حجمها 50 سم^3 وتركيزها (0.1M) وبنفس الطريقة السابقة نجد قيم pH مع كل إضافة من الحامض كما هو موضح بالجدول (3–13) ونرسم العلاقة بين قيمة pH والحجم المضاف نحصل على منحنى المعايرة كما في موضح بالشكل (3–13)

جدول (3–13)

حجم HCl المضاف	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90
pH	11.13	9.86	9.43	9.08	8.65	8.56	3.40	3.26	3.19	3.14



الشكل (3–13)

ونرى أن دليل الميثيل البرتقالي هو الدليل المناسب لهذا النوع من المعايرة

D) معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

حيث إن كل من الحمض والقاعدة الكتروليتان ضعيفان وعادة لا تجري معـــايرة من هذا النوع

مثال :

- احسب تركيز $[OH^-]$ لمحـــلول تكون بخلط 200 ســـم^3 مـــن(HNO_3) تركـــيزه (0.5M) مع 300 سم^3 من هيدروكسيد الصوديوم تركيزها (0.5M) .

الحـــــل :

- بخلط المحلولين سيحدث تفاعل تعادل كالأتي :

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O$$

عدد مولات $[H^+]$ في المحلول = $V_L \times M = \frac{200}{1000} \times 0.5 = 0.1$ مول

عدد مولات $[OH^-]$ في المحلول = $\frac{300}{1000} \times 0.5 = 0.15$ مول

باعتبار 1.0 مول من الحمض سيتعادل مع 1.0مول من القاعدة وفقاً معادلة التعادل

H^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	H_2O
0.1		0.15		
0.1		0.1		0.1
صفر		0.05		في حجم نهائي = 500 سم^3

$$[OH^-] = \frac{0.05}{\frac{500}{1000}} = \frac{0.05}{0.5} = 0.1M$$

7- الذوبانية وثابت حاصل ضرب الذوبانية :

Solubility and Solubility product constant

معظم المواد الكيميائية تذوب في مذيباتها ولكنها تتفاوت في درجة الذوبان فمنها مركبات تذوب بسرعة في المذيب ويطلق عليها مواد سريعة الذوبان مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء ومنها ماهو شحيح الذوبان أي أن كمية بسيطة جداً تذوب والباقي يبقى في حالة اتزان ديناميكي مع أيوناته في المحلول مثل فلوريد الفضة (NaF) في الماء ومفهوم حاصل ضرب الذوبانية يتعلق مبدأ ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث أن الأملاح شحيحة الذوبان تعمل على تشبع المحلول بأيونات الملح وينشأ في المحلول حالة من الاتزان غير المتجانس بين الملح الصلب غير الذائب وأيوناته الذائبة في المحلول المشبع .

مثال : كلوريد الفضة

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان نحصل على

$$K_c = \frac{[Ag^{+}][Cl^{-}]}{[AgCl_{(s)}]}$$

وحيث إن التركيز المولاري للملح الصلب $[AgCl_{(s)}]$ = الوحدة

$$K_c \cdot x \ [AgCl_{(s)}] = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

$$K_{sp} = [Ag^{+}]\ [Cl^{-}]$$

ويطلق على قيمة الثابت ناحية اليسار بثابت حاصل ضرب الذوبانية(K_{sp}) بينما يطلق على حاصل ضرب $[Cl^-]$ $[Ag^+]$ جهة اليمين بالحاصل الأيوني . ويعـــرف K_{sp} بأنه حاصل ضرب الذوبانية لكلوريد الفضة عند درجة حرارة ثابتة وعلى ذلك يمكن تعريف حاصل ضرب الذوبانية لملح شحيح الذوبان " **بأنه حـــاصل ضـــرب تركيز الأيونات التي توجد في حالة الاتزان مع الملـــح (الصلـــب) غـــير الذائـــب مرفوعة لأس معاملها في معادلة الاتزان**" من هذا التعريف يتضـــح أن الأمـــلاح شحيحة الذوبان يكون حاصل ضرب إذابتها صغيراً نسبياً ومن ثم يمكن ترســـيبها بسهولة من المحلول أما الأملاح السهلة الذوبان فيكون حاصل ضرب الذوبانية لـــها كبير ويصعب ترسيبها من المحلول .

عندما يكون الملح شحيح الذوبان أحادي – أحادي الأيون مثل كلوريـــد الفضـــة يمكن تمثيل اتزانه كما يلي :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$\therefore K_{sp(AgCl)} = [Ag^+]\ [Cl^-]$$

وإذا رمزنا (لذوبانيته Solubility) (أي عدد المولات منه التي تذوب أو تشـــبع لتراً واحد من المحلول) بالرمز (S mol/L)، فإن تركيز كل من أيونـــات الفضـــة وأيونات الكلور في المحلول المشبع هو (S gm-ion/L) وتكون العلاقة بين حـــاصل الإذابة لكلوريد الفضة وذوبانيته كالأتي :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$\therefore K_{s.p(AgCl)} = S \times S = S^2$$

$$\therefore S = \sqrt{K_{s.p(AgCl)}}$$

من ذلك يتضح أن ملح شحيح الذوبان ولكن أحادي – أحادي الأيون (أي يعطـــي أيونين فقط في المحلول) مثل كلوريد الفضة (AgCl) أو كبريتيد النحاس (CuS) أو

كبريتات الرصاص ($PbSO_4$)، يمكن حساب "الذوبانية" بمعرفة قيمة حاصل الإذابة للملح والعكس صحيح .

ففي حالة كلوريد الفضة مثلاً تكون قيمة ذوبانيته :

$$(S) = \sqrt{1.8\times10^{-10}} = 1.3\times10^{-5} \text{ جم مول / لتر}$$

وبالمثل ، فإن ذوبانية كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) تكون :

$$(S) = \sqrt{1.0\times10^{-8}} = 1.0\times10^{-4} \text{ جم مول / لتر} \quad \text{وهكذا .}$$

أما إذا كان الملح شحيح الذوبان ولكن أحادي – ثنائي الأيـــون (أي يعطـــي 3 أيونات في المحلول) مثل كلوريد الرصاص ($PbCl_2$) فيمكن تمثيل اتزانه الأيونـــي كما يلي :

$$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{++} + 2\ Cl^{-}$$

$$\therefore K_{s.p}(PbCl_2) = [Pb^{++}]\ [Cl^{-}]^2$$

وإذا رمزنا لذوبانية كلوريد الرصاص في الماء بالرمز (S mol/L) يكون تركيز أيون الرصاص في المحلول المشبع (S gm-ion/L) ويكون تركيز أيون الكلور فـي المحلول المشبع (2 S gm-ion/L) وتكون العلاقة بين حـــاصل الإذابـــة لكلوريـــد الرصاص وذوبانيته على الوجه الآتي :

$$\therefore K_{s.p}(PbCl_2) = [Pb^{++}]\ [Cl^{-}]^2$$
$$= (S) \times (2S)^2$$
$$= 4S^3$$
$$\therefore \text{Solubility } (S) = \sqrt[3]{K_{sp}./4}$$

وبالنسبة إلى الملح شحيح الذوبان ثنائي – ثلاثي الأيون (أي يعطي 5 أيونات في المحلول) مثل كبريتيد البزموت Bi_2S_3 ويمثل الاتزان الأيوني في المحلول المشـــبع للملح ، والعلاقة بين حاصل الإذابة والذوبانية كما يلي :

$$Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2\ Bi^{+++} + 3\ S^{--}$$
$$\therefore K_{s.p}(Bi_2S_3) = [Bi^{+++}]^2\ [S^{--}]^3$$
$$= (2S)^2 \times (3S)^3$$
$$= 108\ S^5$$
$$S = \sqrt[5]{108}$$

وتتضح أهمية مبدأ حاصل الإذابة من خلال استخداماته المفيدة لمعرفة ترســـيب المواد الشحيحة الذوبان (الرواسب) من المحلول والتي هي هدف أساسي من أهداف التحليل الكيميائي النوعي ، إذ يمكن بمعرفة قيمة حاصل الإذابة ($K_{s.p}$) لمادة معينـــة وحساب قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة لهذه المادة ، فإنه يمكن التنبـؤ بسهولة عن إمكانية ترسيب هذه المادة من عدمه .

فإذا كانت قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أقل مـــن حـــاصل الإذابة لا تترسب المادة مطلقاً .

أما إذا كانت قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حـــاصل الإذابة للمادة، فإن القدر الزائد من هذه المادة يترسب فوراً . وبعد الترسيب فـــإن

المحلول سوف يبقى مشبعاً بالأيونات التي قيمة حاصل ضرب تركيزهـــا يســاوي تماماً قيمة حاصل الإذابة للمادة المعينة .

وكقاعدة عامة يمكن القول إن " **أي مادة لا تترسب مـــن المحلــول إلا إذا زاد حاصل ضرب تركيز أيوناته في المحلول عن حاصل الإذابة لهذه المـــادة** " ويتبـــع ذلك أن المواد الشحيحة الذوبان والتي حاصل إذابتها صغير للغاية يمكن ترســـيبها من المحلول بسهولة ، أما المواد السهلة الذوبان التي لها حاصل إذابة كبـــير فإنـــه يصعب ترسيبها من المحاليل .

ويتضمن الجدول (7–13) قيم حاصل إذابة لبعض الأمـــلاح غـــير العضويـــة الشحيحة الذوبان عند درجة 25م .

8- تأثير الأيون المشترك : The common ion effect

عرفنا في الباب الثاني عشر(الاتزان الكيميائي) مبدأ لوشاتليه والذي ينص علـــى أنه إذا تأثر نظام في حالة اتزان بمؤثر خارجي (**تركيز ، ضغط ، حـــرارة**) فـــإن الاتزان ينزاح إلى الجهة التي تعاكس هذا الأثر وتبطل مفعوله .

إذا أخذنا محلولاً لحمض الخليك تركيزه 0.1 مولاري وكشفنا عليه بدليل الميثيل البرتقالي (methyl orange) فإنه يعطي لوناً أحمر وإذا أضفنا إليه محلولاً لخـــلات الصوديوم فإن لونه يتحول إلى الأصفر مبيناً أن إضافة خلات الصوديوم قللت مـــن تركيز حمض الخليك وهذه الملاحظة المعملية يمكن شرحها وفقاً لقاعدة لوشـــاتليه فحمض الخليك المتزن وخلات الصوديوم المتزنة توضح كالأتي

$$CH_3COOH \rightleftharpoons \boxed{CH_3COO^-} + H^+$$

$$CH_3COONa \rightleftharpoons \boxed{CH_3COO^-} + Na^+$$

أيون مشترك

نلاحظ انحياز الاتزان عند إضافة خلات الصوديوم ناحية اليسار ونقص تبعاً لذلك أيون $[H^+]$ لوجود أيون الخلات $(CH3COO^-)$ كأيون مشترك يعمل على تقليل تركيز أيون $[H^+]$ في المحلول وبذا تقل الحامضية ويتغير لون الدليل .

تتأين الإلكتروليتات الضعيفة تأيناً جزئياً في المحلول (أي تتحول بعض الجزئيات غير المتأينة إلى أيونات) ويمكن تمثيل هذا التأين باعتبار تأين هيدروكسيد الأمونيوم (قاعدة ضعيفة) كما يلي :

$$\underset{\text{الجزئيات غير المتأينة}}{NH_4OH} \rightleftharpoons \underset{\text{الأيونات}}{NH_4^+ + OH^-}$$

وحيث إن الجزيئات والأيونات في حالة اتزان ديناميكي ، فإن تركيز الأيونات والجزيئات غير المتأينة في المحلول يخضع لقانون فعل الكتلة .

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

حيث K_b هو ثابت التأين أو ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة . وبإضافة الكتروليت قوي يحتوي على أيون مشترك إلى هذا المحلول وذلك مثل محلول كلوريد الأمونيوم ، فإن هذا الملح الأخير يتأين كلية ليعطي أيونات الأمونيوم وأيونات الكلوريد ويمكن تمثيل الاتزان الأيوني في المحلول على الوجه الآتي:

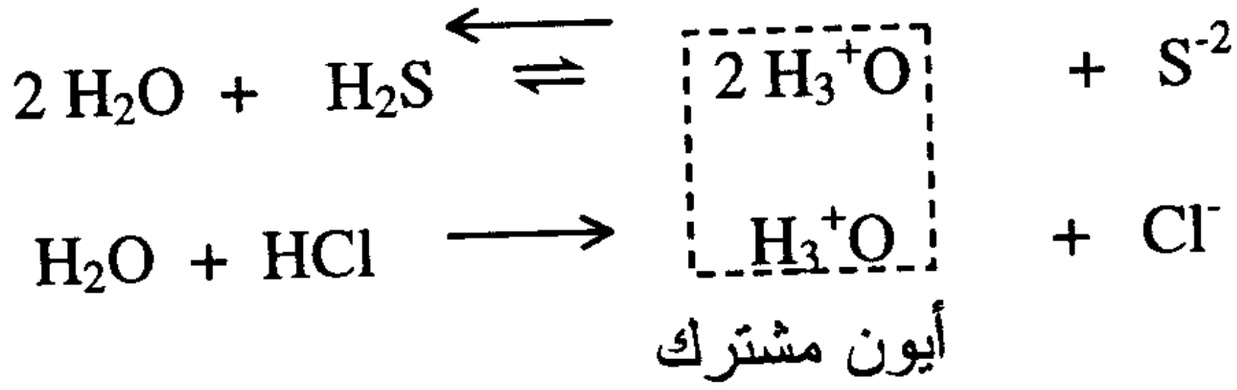
$$\begin{array}{lcll} NH_4OH & \rightleftharpoons & NH_4^+ & + OH^- \\ NH_4Cl & \longrightarrow & NH_4^+ & + Cl^- \end{array}$$

أيون مشترك

ويعرف أيون الأمونيوم (NH_4^+) حينئذ ((بالأيون المشترك)) (Common Ion) لأنه يكون فعلاً مشتركاً بين الالكتروليت الضعيف والالكتروليت القـــوي، وتؤثـــر زيادة تركيزه في المحلول الناتجة عن التأين الكامل لكلوريد الأمونيوم تأثيراً مباشراً على الاتزان الأيوني لهيدروكسيد الأمونيوم إذ تدفعه في اتجاه عدم التأين للأخـــير أي في آتاه اليسار كما هو موضح بالسهم العلوي ويزداد حينئذ تركـــيز الجزئيـــات غير المتأينة و بذا تسبب إضافة كلوريد الأمونيوم في النهاية في كبت تأين القـــاعدة الضعيفة . وتعرف هذه النتيجة الأخيرة بتأثير أو (فعل الأيون المشـــترك) ويمكـــن التعبير عن هذه القاعدة بصفة عامة على الوجه الآتي "**إضافة الكتروليت قوي إلـــى الكتروليت ضعيف بينهما أيون مشترك يعمل على تقليل تركيز الأيـــون المشـــترك للالكتروليت الضعيف**"

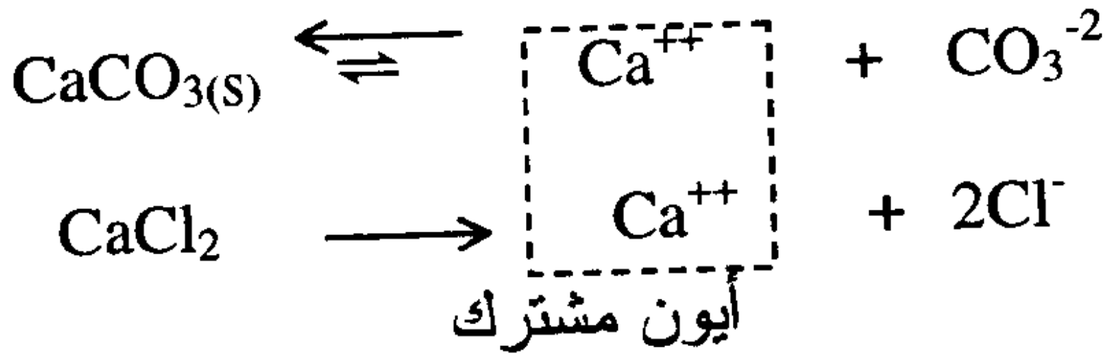
ويبدو تأثير وفعل الأيون المشترك واضحاً في الكشف على المجموعة الثالثة في الشق القاعدي والمرسب العام لها هو خليط من كلوريد الأمونيوم ، وهيدروكســـيد الأمونيوم وسيفهم الطالب في هذه المرحلة أن فائدة كلوريد الأمونيوم هـــي لتقليـــل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول والتحكم فيه بفعل الأيون المشترك كمـــا تـــم توضيحه بالمثال السابق .

ومثال آخر لفعل الأيون المشترك واستخدامه في عملية فصل العناصر والتحكـــم في تركيز الأيونات في عملية التحليل النوعي هو استخدام حمض الـــهيدروكلوريك المخفف لكبت تأين كبريتيد الهيدروجين في المحلول . وهذا الخليط يستخدم لترسيب عناصر المجموعة الثانية في الشق القاعدي . فكـــبريتيد الـــهيدروجين الكـــتروليت ضعيف يتأين جزئياً في المحلول ليكون أيونات الهيدروجين وأيونات الكبريت، أمـــا حمض الهيدروكلوريك فهو الكتروليت قوي، ويتأين كلية في المحلول إلى أيونـــات الهيدروجين وأيونات الكلور وينشأ في المحلول الاتزان الآتي :



ويكون أيون الهيدرونيوم = أيون الهيدروجين هو (الأيون المشـــترك) . وتتســبب زيادة تركيزه في المحلول نتيجة لإضافة حمض الهيدروكلوريك إلى توجيـــه الاتــزان ناحية اليسار حسب اتجاه السهم العلوي وكبت تأين كبريتيد الهيدروجين . أي أن إضافــة الكتروليت قوي مثل حمض الهيدروكلوريك إلى الكــتروليت ضعيــف مثــل كــبريتيد الهيدروجين تقلل من تركيز أيون الكبريت في المحلول حسب قاعدة الأيون المشترك.

مثال آخر يوضح فعل الأيون المشترك يتعلق بتفسير أو تعليــل اختــلاف ذوبانيــة الأملاح شحيحة الذوبان في الماء وفي محاليل الالكتروليتات وقد وجد أن ذوبانيـــة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) في الماء وهو ملح شحيح الذوبـــان (0.0067gm/L) أكبر منها في محاليل الالكتروليتات المحتوية على أيون مشترك مع هذا الملح مثــل كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ ويمكن تفسير ذلك بتعليق الملح الصلب $CaCO_{3(S)}$ فـــي محلول كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ يكون الأيون المشترك هو أيــون Ca^{++} ويمكــن تمثيل الاتزان كما يلي :



نلاحظ أن الاتزان سوف ينحرف ناحية اليسار أي في الاتجاه الذي يقلل من ذوبـــان كربونات الكالسيوم (في اتجاه السهم العلوي) وبذا تكون ذوبانية كربونات الكالسيوم فـــي هذا المحلول أقل من ذوبانيتها في الماء النقي نتيجة لفعل الأيون المشترك .

9- متى يتكون الراسب :

يتكون الراسب في المحلول إذا كان :

حاصل الضرب الايوني > K_{sp} (محلول فوق مشبع) } **يتكون راسب**

ولايتكون راسب في المحلول إذا كان :

حاصل الضرب الايوني = Ksp (محلول مشبع) } **لن يتكون راسب**

حاصل الضرب الايوني < Ksp (محلول غير مشبع) }

جدول (4-13) : قيم ثابت تأين بعض المركبات الحامضية K_a عند الدرجة 25 °C

Name	Formula	K_a (25 °C)
Perchloric acid	$HClO_4$	Large كبير
Hydriodic acid	HI	Large كبير
Hydrobromic acid	HBr	Large كبير
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large كبير
Hydrochloric acid	HCl	Large كبير
Nitric acid	HNO_3	Large كبير
Hydronium ion	H_3O^+	---
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.2×10^{-2}
Hydogen sulfate ion	HSO^-_4	1.0×10^{-2}
Phosphoric acide	H_3PO_4	7.1×10^{-3}
Citric acid	$H_3C_6H_5O_7$	7.1×10^{-4}
Nitrous acid	HNO_2	7.1×10^{-4}
Hydrofluoric acid	HF	6.8×10^{-4}
Formic acid	$HCHO_2$	1.8×10^{-4}
Barbituric acid	$HC_4H_3N_2O_3$	9.8×10^{-5}
Ascorbic acid	$H_2C_6H_6O_6$	7.9×10^{-5}
Acetic acid	$HC_2H_3O_2$	1.8×10^{-5}
Carbonic acid	H_2CO_3	4.5×10^{-7}
Hydrogen sulfide (aq)	H_2S	9.5×10^{-8}
Hydrogen sulfite ion	HSO^-_3	6.6×10^{-8}
Dihydrogen phosphate ion	$H2PO^-_4$	6.3×10^{-8}
Hypochlorous acid	HOCl	3.0×10^{-8}
Hydrogen cyanide (aq)	HCN	6.2×10^{-10}
Ammonium ion	NH^+_4	5.7×10^{-10}
Bicarbonte ion	HCO^-_3	4.7×10^{-11}
Monohydrogen phosphte ion	HPO^{2-}_4	4.5×10^{-13}
Hydrogen Sulfide ion	SH^-	1.3×10^{-14}

INCREASING ACID STRENGTH

جدول (5-13) : قيم ثابت تأين بعض المركبات القاعدية K_b عند الدرجة 25 °C

K_b Values for Bases[a]

	Name	Formula	K_b (25 °C)
INCREASING BASE STRENGTH	HYDROXIDE ION	OH^-	—
	Sulfide ion	S^{2-}	$7.7X10^{-1}$
	Phosphate ion	PO_4^{3-}	$2.2X10^{-2}$
	Carbonate ion	CO_3^{2-}	$2.1X10^{-4}$
	Ammonia	NH_3	$1.8X10^{-5}$
	Cyanide ion	CN^-	$1.6X10^{-5}$
	Hypochlorite ion	ClO^-	$3.3X10^{-7}$
	Monohydrogen phosphate ion	HPO_4^{2-}	$1.6X10^{-7}$
	Sulfite ion	SO_3^{2-}	$1.5X10^{-7}$
	Hydrogen sulfide ion	SH^-	$1.1X10^{-7}$
	Bicarbonate ion	HCO_3^-	$2.6X10^{-8}$
	Acetate ion	$C_2H_2O_3^-$	$5.7X10^{-10}$
	Hydrofluoric acid	$HC_6H_6O_6^-$	$1.3X10^{-10}$
	Barbiturate ion	$C_4H_3N_2O_3^-$	$1.0X10^{-10}$
	Formate ion	CHO_2^-	$5.6X10^{-11}$
	Fiuoride ion	F^-	$1.5X10^{-11}$
	Citrate ion	$H_2C_6H_5O_7^-$	$1.4X10^{-11}$
	Nitrite ion	NO_2^-	$1.4X10^{-11}$
	Dihydrogen phosphate ion	$H_2PO_4^-$	$1.4X10^{-12}$
	Sulfate ion	SO_4^{2-}	$9.8X10^{-13}$
	Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	$8.1X10^{-13}$
	WATER	H_2O	—
INCREASING BASE STRENGTH	Nitrate ion	NO_3^-	Very small صغير
	Chloride ion	Cl^-	Very smal صغير
	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	Very small صغير
	Bromide ion	Br^-	Very small صغير
	Iodide ion	I^-	Very small صغير
	Perchlorate ion	ClO_4^-	Very small صغير

جدول (13-6) : قيم K_a و PK_a لبعض الحموض متعددة البروتونات عند 25 °C

K_a and pK_a Values for Polyprotic Acids

Acid	H^+	K_a	pK_a
Ascorbic acid, $H_2C_6H_6O_6$	1st	$7.9X10^{-5}$	4.10 (24 °C)
	2nd	$1.6X10^{-12}$	11.79 (16 °C)
Carbonic acid, H_2CO_3	1st	$4.5X10^{-7}$	6.35
	2nd	$4.5X10^{-11}$	10.33
Citric acid $H_3C_6H_5O_7$	1st	$7.1X10^{-4}$	3.15 (18 °C)
	2nd	$1.7X10^{-5}$	4.77 (18 °C)
	3rd	$6.3X10^{-6}$	5.19 (18 °C)
Hydrogen sulfide, H_2S	1st	$9.5X10^{-8}$	7.02
	2nd	$1.3X10^{-14}$	13.89
Phosphoric acid, H_3PO_4	1st	$7.1X10^{-3}$	2.15
	2nd	$6.3X10^{-8}$	7.20
	3rd	$4.5X10^{-13}$	12.35
Sulfuric acid, H_2SO_4	1st	Large	
	2nd	$1.0X10^{-2}$	2.00
Sulfurous acid, H_2SO_3	1st	$1.2X10^{-2}$	1.92
	2nd	$6.6X10^{-8}$	7.18

جدول (7-13) ثابت حاصل ضرب الذوبانية K_{sp} لبعض الأملاح عند الدرجة 25 °C

Solubility Product Contants[a]

Type	Salt	Ions of Salt	K_{sp} (25 °C)
Halides	CaF_2	$\rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$	$3.9X10^{-11}$
أملاح	PbF_2	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^-$	$3.6X10^{-8}$
الهالوجينات	AgCl	$\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$1.8X10^{-10}$
	AgBr	$\rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	$5.0X10^{-13}$
	AgI	$\rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$8.3X10^{-17}$
	$PbCl_2$	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$	$1.7X10^{-5}$
	$PbBr_2$	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-$	$2.1X10^{-6}$
	PbI_2	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$	$7.9X10^{-9}$
Hydroxides	$Al(OH)_3$	$\rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$	$3X10^{-34}$ (b)
أملاح	$Ca(OH)_2$	$\rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$	$6.5X10^{-6}$
الهيدروكسيدات	$Fe(OH)_2$	$\rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$	$7.9X10^{-16}$
	$Fe(OH)_3$	$\rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	$1.6X10^{-39}$
	$Mg(OH)_2$	$\rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$	$7.1X10^{-12}$
	$Zn(OH)_2$	$\rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$	$3.0X10^{-16}$(c)
Sulfides	Ag_2S	$\rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{2-}$	$8X10^{-51}$
أملاح	CdS	$\rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	$1X10^{-27}$
الكبريتيدات	CoS	$\rightleftharpoons Co^{2+} + S^{2-}$	$5X10^{-22}$(d)
	CuS	$\rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	$8X10^{-37}$
	FeS	$\rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-}$	$8X10^{-19}$
	HgS	$\rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$	$5X10^{-54}$(e)
	NiS	$\rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$	$4X10^{-20}$(f)
	PbS	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$	$3X10^{-28}$
	SnS	$\rightleftharpoons Sn^{2+} + S^{2-}$	$1.3X10^{-26}$
	ZnS	$\rightleftharpoons Zn^{2+} + S2-$	$3X10^{-23}$(g)
Carbonates	Ag_2CO_3	$\rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-}$	$8.1X10^{-12}$
أملاح	$CaCO_3$	$\rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$4.5X10^{-9}$(h)
الكربونات	$SrCO_3$	$\rightleftharpoons Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	$9.3X10^{-10}$
	$BaCO_3$	$\rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	$5.0X10^{-9}$
	$CoCO_3$	$\rightleftharpoons Co^{2+} + CO_3^{2-}$	$1.0X10^{-10}$
	$NiCO_3$	$\rightleftharpoons Ni^{2+} + CO_3^{2-}$	$1.3X10^{-7}$
	$ZnCO_3$	$\rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	$1.0X10^{-10}$
Chromates	Ag_2CrO_4	$\rightleftharpoons 2Ag^{2+} + CrO_4^{2-}$	$1.2X10^{-12}$
أملاح الكرومات	$PbCrO_4$	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	$1.8X10^{-14}$(i)
Sulfates	$CaSO_4$	$\rightleftharpoons CaSO^4 + SO_4^{2-}$	$2.4X10^{-5}$
أملاح	$SrSO_4$	$\rightleftharpoons Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	$3.2X10^{-7}$
الكبريتات	$BaSO_4$	$\rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$1.1X10^{-10}$
	$PbSO_4$	$\rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	$6.3X10^{-7}$

مسائل محلولة في الاتزان الأيوني

1- احسب ثابت تأين حمض الخل K_a إذا علمت أن تركيزه الابتدائي (0.1 mol/L) وأن نسبة تأينه تساوي (1.34%) ؟ .

الحـــل :

لما كانت نسبة التأين 1.34% فهذا يعني أن :

كل 100 مول يتأين منها 1.34 مول

إذن كل 0.1 مول يتأين منها x

كمية الحمض المتأينة $x = \frac{1.34 \times 0.1}{100} = 0.00134$

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+ H^+$
1) **عند البدء**	0.10		0	0
2) **التغير** Δ	-0.00134		+0.00134	+0.00134
3) **عند الاتزان**	(0.10–0.00134)		0.00134	0.00134

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.00134)(0.00134)}{(0.10-0.00134)} = 1.82 \times 10^{-5}$$

2- تبلغ قيمة ثابت تأين حمض الخل ($K_a = 1.85 \times 10^{-5}$) عند الدرجة 25 °C ، احسب التركيز المولي لايونات H^+ والنسبة المئوية المتأينة من الحمض إذا علمت أن تركيزه الابتدائي يساوي (0.50 مول/لتر) .

	CH_3COOH	$= CH_3COO^- +$	H^+
1) **عند البدء**	0.50	0	0
2) **التغير**	Δ -x	+x	+x
3) **عند الاتزان**	(0.5 –x)	x	x

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(0.50-x)} = \frac{x^2}{(0.50-x)}$$

$$1.85\times10^{5} = \frac{x^2}{(0.50-x)}$$

يتوجب حل هذه المعادلة وهي من المرتبة الثانية لنحصل على قيمة x ، ولكـــن يمكن تبسيط الحـــل إذا علمنا أنه في المحاليل الضعيفة التأين تكون x صغيرة جـــداً إذا ما قورنت مع التركيز الابتدائي (0.50) ولذلك يمكن إهمال x مقـــابل 0.50 أي أن ($x << 0.50$)، وسوف نعتمد معياراً لمدى إمكانية إهمال x وهو:

إذا كان : $\frac{K_a}{[HA]} < 2.5\times10^{-3}$ **فيمكن إهمال قيمة x** مقابل تركيز [HA] .

وفي مثالنا نجد أن: $\frac{1.85\times10^{-5}}{(0.50)} < 2.5\times10^{-3}$ ولذلك نهمل x في المقام :

$$1.85\times10^{-5} = \frac{x^2}{0.50} \quad \Rightarrow \quad x^2 = 9\times10^{-6}$$

$$[H^+] = x = 3\times10^{-3} \quad mol/L$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{كمية الحمض المتأينة}}{\text{كمية الحمض الابتدائية}} \times 100 = \frac{3\times10^{-3}}{0.5} \times 100 = 0.6\ \%$$

ملحوظة: من مقارنة نتائج المسألتين السابقتين نلاحظ أثر التخفيف على التأين :

المسألة	تركيز الحمض الابتدائي (مول/ل)	النسبة المئوية للتأين
1	0.1	1.34
2	0.5	0.6

أي أنه **بازدياد تخفيف** المحلول **يزداد تأين** الحمض الضعيف .

3 – ثابت التأين K_b يساوي 1.8×10^{-5} عند الدرجة 25 °C لمحلول غاز الأمونيا في الماء . احسب تركيز أيونات H^+ و pH المحلول ، إذا علمت أن التركيز الابتدائي يساوي (0.50 مول/لتر) .

الحل :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

	NH_4OH	NH_4^+	OH^-
1) t=0	0.50	0	0
2) Δ	−x	+x	+x
3) at eq.	(0.50−x)	x	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(x)(x)}{(0.50-x)}$$

يجوز إهمال x مقابل 0.50 لأن : $2.5\times10^{-3} < \frac{K_b}{[HB]}$ ومنه :

$$x^2 = (0.50)(1.8\times10^{-5}) \Rightarrow x = [OH^-] = 3\times10^{-3} \ \text{mol/L}$$

وبمعلومية :

$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ نجد أن :

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{3\times10^{-3}} = 3.3\times10^{-12} \ \text{mol/L}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log[3.3\times10^{-12}]$$

$$= 12 - \log 3. = 12 - 0.519 = 11.48$$

4-بماذا تختلف معادلة ثابت تأين الماء K_w عن ثابت الاتزان الذاتي للماء K_c ؟

الحـــــل :

ثابت الاتزان الذاتي للماء K_c هو ثابت كيميائي يدخل فيه تركـــيز المـــاء غير المتأين ، أما ثابت تأين الماء فهو ثابت آخر يساوي ثابت الاتزان الذاتي للمـــاء مضروباً بالرقم (55.6)، أي (55.6 التركيز المولاري للماء) :

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \Rightarrow K_c \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_c \cdot [55.6]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\therefore \quad K_w = K_c \cdot [55.6]^2$$

5- كيف نعرّف المحاليل الحامضية ، والقاعدية ، والمتعادلة في الماء :

آ) بمفهوم $[H^+]$ و $[OH^-]$. ب) بمفهوم pH .

الحـــــل :

- **المحلول الحامضي : يكون فيه :**

$$[OH^-] < [H^+] \text{ أو } [H^+] > 10^{-7}$$

$$[H^+] > [OH^-] \text{ أو } [OH^-] > 10^{-7}$$

$$7 > pH$$

- **المحلول القاعدي : يكون فيه :**

$$[H^+] < [OH^-] \text{ أو } [OH^-] > 10^{-7}$$

$$[OH^-] > [H^+] \text{ أو } [H^+] < 10^{-7}$$

$$7 < pH$$

- **المحلول المتعادل : يكون فيه :**

$$[H^+] = [OH^-] \text{ أو } [OH^-] = [H^+] = 10^{-7}$$

$$pH = 7$$

6- تزداد قيمة K_w للماء بارتفاع درجة الحرارة .

آ) ما هو تأثير ارتفاع درجة الحرارة على pH المـــــاء النقي ؟ (هل يزداد أم ينقص ، أم يبقى دون تغير) ؟ .

ب) هل يصبح الماء النقي أكثر حموضة أم قاعدية بارتفاع درجة حرارته أم يبقى معتدلاً ؟

جـــ) فسر أو اشرح أجوبتك في آ ، ب .

الحـــــل :

آ) بارتفاع درجة الحرارة تزداد قيمة K_w بمقادير صغيرة (نظـــراً لضعـــــف تأين الماء) ومن ثم يزداد ناتج ضرب المقداريـــن $[H^+]$ و $[OH^-]$، ولمـــا كـــان الاتزان الذاتي للماء ينزاح نحو اليمين بارتفاع درجة الحـــــرارة ويعطـــي مقـــادير متساوية من أيونات H^+ و OH^- ، لذلك فإن pH سوف يزداد ، ويزداد بالمقـــابل pOH ويزداد كذلك pK_w .

ب) يبقى الماء النقي متعادلاً بارتفاع درجة الحرارة نظراً لازدياد تركيز كل مـــــن أيونات H^+ و OH^- بنفس المقدار .

7- عند درجة حرارة جسم الإنسان $37\ ^oC$ تبلغ قيمة ثابت تأين الماء $K_w = 2.4 \times 10^{-14}$. احسب تركيز أيونات H^+ و OH^- و pH ، pOH و pK_w . ما العلاقة بين pH ، pOH و pK_w عند تلك الدرجة .

الحـــــــل :

إن تركيز H^+ و OH^- متساويان ، ولنفرض أن قيمة كل منهما تســـاوي x (مول/لتر) .

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$2.4\times10^{-14} = (x)(x) = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{2.4\times10^{-14}} = 1.549\times10^{-7}$$

$$x = [H^+] = [OH^-] = 1.549\times10^{-7} \quad \text{mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (1.549\times10^{-7}) = 7 - \log 1.549 = 6.81$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1.549\times10^{-7}) = 7 - \log 1.549 = 6.81$$

$$pK_w = -\log [K_w] = -\log (2.4\times10^{-14}) = 14 - \log 2.4 = 13.62$$

$$pK_w = pH + pOH$$

$$13.62 = 6.81 + 6.81$$

تبقى العلاقة pK_w تساوي مجموع قيمتي PH ، pOH صحيحة عند درجـــة حرارة جسم الانسان .

8- بافتراض أن HCl في محلول مخفف يكون متأينا بنسبة 100 %. ما هـــو pH محلول تركيزه (0.01 M) ؟

الحـــل :

حمض الهيدروكلوريك هو حمض قوي يكون متأينا بالكـــامل (100 %) فـــي محلول مخفف ولذلك نجد :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

0.01 M 0.01 M 0.01 M

$$[H^+] = 0.01\,M = 1.0\times10^{-2}\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log (1.0\times10^{-2}) = 2-\log (1.0) = 2.00$$

9- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم بإذابة (6.0 gm) من NaOH في لتر من المحلول . بافتـــراض أن التأيـــن تام (100 %) ، ما قيمة pOH وpH المحلول

الحـــــل : نحسب تركيز المحلول مقدرا بعدد المولات المذابة في لتر منه :

$$n = \frac{m}{M} = \left(\frac{6.0\ gm}{40\ gm/mol}\right) = 0.15\ \ mol$$

هذه الكمية أذيبت في كمية من الماء ثم زيد الحجم إلى لتر واحد ، وهكـــذا يكـــون تركيز هيدروكسيد الصوديوم هو 0.15 M أي (مولاري) .

$$NaOH \longrightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

$$0.15\ M \qquad 0.15\ M \qquad 0.15\ M$$

$$[OH^{-}] = 0.15 M = 15\times10^{-2}$$

$$pOH = -\log [OH^{-}] = -\log \left(15\times10^{-2}\right) = 2-\log 15 = 0.82$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 0.82 = 13.18$$

10- يساوي pK_a لأجل HCN 9.21 ، ويساوي لأجل HF 3.17 ، أيهما قاعدة برونشتد الأقوى CN^{-} أم F^{-} .

الحـــل :

تذكر أن العلاقة بين pK_a وقوة الحمض عكسية أي أن الحمض ذو قيمـــة pK_a الأكبر هو الأضعف .

إذن حمض HCN هو الأضعف من حمض HF .

وتذكر أيضاً أن الحمض الأضعف يرافقه قاعدة أقوى وأن الحمض الأقوى يرافقـــه قاعدة أضعف ، لذلك يكون CN^{-} هي القاعدة الأقوى .

11- يعد حمض فوق اليود HIO_4 (بيرايوديك)عامل أكسده وحمض متوسط القوة ، ويساوي تركيز H^{+} $(3.8\times10^{-2}\ mol/L)$ في محلول (0.10 M) ، احسـب K_a و PK_a لهذا الحمض .

الحـــل :

$$HIO_4 \rightleftharpoons H^{+} + IO_4^{-}$$

$$\left(0.10-3.8\times10^{-2}\right) \qquad 3.8\times10^{-2} \qquad 3.8\times10^{-2}$$

$$K_a = \frac{[H^+][IO_4^-]}{[HIO_4]} = \frac{(3.8\times10^{-2})^2}{(0.10-3.8\times10^{-2})} = \frac{1.44\times10^{-3}}{0.062} = 0.023 = 2.3\times10^{-2}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log\left(2.3\times10^{-2}\right) = 2 - \log 2.3 = 1.64$$

12- يعد بـــارا أمينو حمض البنزويك (PABA) مادة فعالة للحماية مـــــن أشـــعة الشمس ، وتستخدم أملاحه بكثرة في صناعة المراهم التي تحمي من أشعة الشمس . الحمض الذي سنرمز له (H-Paba) هو حمض ضعيف لـــه $pK_a = 4.92$ عنـــد $25\ ^oC$. ما قيمة $[H^+]$ و pH لمحلول تركيزه (0.03 M) مـــن هـــذا الحمض .

الحـــــل :

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow \log K_a = -PK_a$$

$$\log K_a = -4.92 \quad \Rightarrow \quad K_a = 1.20\times10^{-5}$$

	H – Paba	⇌	H^+ +	$Paba^-$
t=0	0.03		0	0
Δ	- x		+ x	+ x
at eq.	(0.03 - x)		x	x

$$K_a = \frac{[H^+][Paba^-]}{[H-Paba]} = 1.2\times10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.03-x)} = \frac{x^2}{(0.03-x)}$$

يمكن إهمال x مقابل 0.03 وذلك لأن $\frac{K_a}{[HA]} < 2.5\times10^{-3}$ ولذلك نجد :

$$1.2\times10^{-5} = \frac{x^2}{0.03} \Rightarrow x^2 = 1.2\times10^{-5}\times0.03 = 3.6\times10^{-7}$$

$$x = [H^+] = 6.0\times10^{-4} \quad mol/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log\left(6.0\times10^{-4}\right)$$

$$= 4 - \log(6.0) = 3.22$$

13- مركب ايثل أمين $CH_3CH_2NH_2$ ، له رائحة نفاذة مثل الامونيا ، إنه قاعدة برونشتد . محلول تركيزه $(0.10\ M)$ له $PH = 11.86$ ، احسب K_b و pK_b ثم أوجد pK_a للحمض المرافق $CH_3CH_2NH_3^+$.

الحـــل :

$$pOH = 14 - pH = 2.14$$

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow \log[OH^-] = -POH = -2.14$$

$$[OH^-] = 7.24\times10^{-3}$$

	$CH_3CH_2NH_2$	+ H_2O =	$CH_3CH_2NH_3^+$	+	OH^-
1) t = 0	0.10 M		0		0
2) Δ	-7.24×10^{-3}		$+7.24\times10^{-3}$		$+7.24\times10^{-3}$
3) at eq.	$(0.10-7.24\times10^{-3})$		7.24×10^{-3}		7.24×10^{-3}

$$K_b = \frac{\left[CH_3CH_2NH_3^+\right]\left[OH^-\right]}{\left[CH_3CH_2NH_2\right]}$$

$$K_b = \frac{\left(7.24\times10^{-3}\right)^2}{\left(0.10-7.24\times10^{-3}\right)} = \frac{5.248\times10^{-5}}{0.0928} = 5.65\times10^{-4}$$

$$pK_b = -\log K_b = -\log\left(5.65\times10^{-4}\right) = 3.25$$

$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_a = 14 - pK_b$$

$$pK_a = 14 - 3.25 = 10.75$$

14- الكودئين دواء ممتاز للسعال يستخلص من الحشيش الخـــام ، وهـو قـاعدة ضعيفة له $pK_b = 5.79$. مـا درجة حموضة محلول من الكودئين تركـيزه $(0.02\ M)$ ؟ (استخدم رمزاً لصيغة الكودئين) .

الحـــل :

$$pK_b = -\log K_b$$

$$\log K_b = -PK_b = -5.79 \Rightarrow K_b = 1.62\times10^{-6}$$

	Cod	+ H_2O	$\rightleftharpoons$ $CodH^+$	+ OH^-
1) t=0	0.02		0	0
2) Δ	$-x$		$+x$	$+x$
3) at eq.	$(0.02-x)$		x	x

$$K_b = \frac{[CodH^+][OH^-]}{[Cod]} = 1.62\times10^{-6} = \frac{x^2}{(0.02-x)}$$

$\therefore \left(\frac{K_b}{[Cod.]} < 2.5\times10^{-3}\right)$ نظراً لصغرها ولأن (0.02) يمكن إهمال x مقابل

$$1.62\times10^{-6}\times0.02 = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1.8\times10^{-4} \quad mol/L$$

$$[OH^-] = 1.8\times10^{-4} \quad mol/L$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log\left(1.8\times10^{-4}\right) = 3.75$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3.75 = 10.25$$

15- عقاقير كثيرة هي قاعدة برونشتد وتحضر محاليلها بإذابة أملاحها لأنها أكـــثر ذوبانية مع الأحماض القوية . المورفين عقار يزيل الألم وهو ضعيف الانحلالية في الماء ولكن ملحه نترات المورفين يذوب كلياً ، سوف نمثل المورفين بـــالرمز Mor والحمض المرافق له $(HMor^+)$. يساوي pK_b للمورفين 5.79 ، ما قيمـــة pK_a للحمض المرافق وكم ستكون درجة الحموضـــة المحســـوبة مـــن أجـــل محلـــول $(HMor^+)$ تركيزه (0.2 M) ؟

الحـــل :

$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_a = 14 - pK_b$$

$$pK_a = 14 - 5.79 = 8.21 = -\log K_a$$

$$\log K_a = -8.21 \Rightarrow K_a = 6.17\times10^{-9}$$

	$HMor^+$	=	H^+	+	Mor^-
1) t=0	0.20		0		0
2) Δ	- x		+ x		+ x
3) at eq.	(0.20 - x)		x		x

$$K_a = \frac{[H^+][Mor^-]}{[HMor^+]} = 6.17\times10^{-9} = \frac{x^2}{(0.20-x)}$$

$$x^2 = 1.23\times10^{-9} \Rightarrow x = [H^+] = 3.51\times10^{-5} \quad mol/L$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (3.51\times10^{-5}) = 4.46$$

16- محلول مائي مشبع بمركب H_2S تركيزه حوالي (0.10 M) ، إذا علمـــت أن $K_{a_1} = 1.1\times10^{-7}$ وأن $K_{a_2} = 1.0\times10^{-14}$ ، احسب تركيز كل الأيونـــات الموجودة في المحلول .

الحـــل :

	H_2S	⇌	H^+	+	HS^-	K_{a1}
1) t=0	0.10 M		0		0	
2) Δ	- x		+ x		+ x	
3)ateq.	(0.10 - x)		x		x	

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.1\times10^{-7} = \frac{x^2}{(0.10-x)}$$

بما أن $\frac{K_{a1}}{[H_2S]} < 2.5\times10^{-3}$ فيمكن إهمال x في المقام مقـــابل 0.10 بســبب صغرها :

$$x^2 = 1.1\times10^{-7}\times0.10 = 1.1\times10^{-8} \quad \Rightarrow \quad x = 1.05\times10^{-4}$$

$$\left[H^+\right] = \left[HS^-\right] = 1.05\times10^{-4} \ \text{mol/L}$$

تعد هذه التراكيز كتراكيز ابتدائية للمرحلة الثانية من الاتزان :

	HS^-	$\rightleftharpoons$	H^+	$+ S^{--}$	K_{a2}
at start	1.05×10^{-4}		1.05×10^{-4}		0
Δ	-y		+y		+y
at eq	$(1.05\times10^{-4}-y)$		$(1.05\times10^{-4}+y)$		y

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = 1.0\times10^{-14} = \frac{(1.05\times10^{-4}+y)(y)}{(1.05\times10^{-4}-y)}$$

نلاحظ هنا أنه يمكن إهمال y مقابل 1.05×10^{-4} ، نظراً لصغرها ولذلك فـــهي تهمل في البسط والمقام ، نجد بعد ذلك :

$$y = \left[S^{--}\right] = 1.0\times10^{-14} \qquad \text{mol/L}$$

وتكون تراكيز كل الايونات في المحلول بعد استقرار الاتزانين الأول والثـــاني كما يلي :

$$\left[S^{--}\right] = 1.0\times10^{-14}$$

$$[H^+] = (1.05\times10^{-4} + 1.0\times10^{-14}) \approx 1.05\times10^{-4}$$
$$[HS^-] = (1.05\times10^{-4} - 1\times10^{-14}) \approx 1.05\times10^{-4}$$
$$[H_2S] = (0.1 - 1.05\times10^{-4}) \approx 0.10$$

لاحظ أن معظم التراكيز الأساسية للأيونات تأتي من التوازن الأول أما الثاني فمساهمته ضعيفة في قيمة التراكيز وهذا واضح من كون $K_{a_1} >> K_{a_2}$.

17- لدى احتراق الفحم أو النفط أو أحد مشتقاته الحاوية على الكـــبريت ، يتشـــكل ثاني أكسيد الكبريت SO_2 الذي ينحـــل فـــي مـــاء المطـــر (أو الرطوبـــة) ويتفـــاعل مـــع قســـم منـــه ليشـــــكل حمـــــض الكـــــبريتوز (H_2SO_3) وفق التفاعل التالي : (يطلق على هذه الظاهر اسم الأمطار الحامضية) :

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

آ) هل يعد هذا الحمض ضعيف أو متوسطاً أو قوياً ؟ .

ب) اكتب تعبير K_{a1} و K_{a2} .

جـــ) ثاني أكسيد الكربون ينتج كذلك من احتراق الفحم أو مشـــتقات النفـــط ، ويتفاعل بشكل مشابه مع الماء معطياً حمض الكربونيك ، اكتب التفـــاعل المتوازن وتعبير K_a لمرحلتي الاتزان .

د) أي الحمضين أقوى : حمض الكربونيك أم الكبريتوز ؟ .

الحـــــل :

آ) بالتدقيق في قيم ثوابت التأين لحمض الكبريتوز نجد أن :

$$K_{a1} = 1.2\times10^{-2} \qquad Ka_2 = 6.6\times10^{-8}$$

وهذا يدل على أن الحمض متوسط .

ب)

1) $$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} \rightleftharpoons \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]}$$

2) $$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{--} + H^+$$

$$K_{a2} \rightleftharpoons \frac{[SO_3^{--}][H^+]}{[HSO_3^-]}$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad (\rightarrow$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a1}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{--} + H^+ \qquad K_{a2}$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad ; \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{--}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

د) قوة الحمض تتناسب طرداً مع قيمة K_a ولدى مقارنة K_a للحمضين نجد :

$$K_{a1}(H_2SO_3) = 1.2\times10^{-2} \quad ; \quad K_{a1}(H_2CO_3) = 4.5\times10^{-7}$$

إذن حمض الكبريتوز أقوى من حمض الكربونيك .

18–احسب تركيز H^+ و SO_3^{--} في محلول حمض الكبريتوز الذي حضّر بإذابة (5.0 gm) من غاز SO_2 في كمية كافية من الماء ليصبح الحجم النهائي للمحلول (1 لتر) .

نحسب أولاً كتلة الحمض الناتج :

$$\underset{5}{\frac{SO_2}{64\ gm}} + H_2O = \underset{x}{\frac{H_2SO_3}{82\ gm}}$$

كتلة حمض الكبريتوز الناتج :

$$x = \frac{5\times82}{64} = 6.41\ gm$$

عدد مولات الحمض الناتج :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6.41}{82} = 0.08 \quad mol$$

تركيز حمض الكبريتوز الناتج:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0.08\ mol}{1\ L} = 0.08 \quad mol/L$$

بما أن حمض الكبريتوز ضعيف فإنه يتأين على مرحلتين ، ومن الجدول (4–13) نجد أن :

$$K_{a_1} = 1.2\times10^{-2} \; ; \; K_{a_2} = 6.6\times10^{-8}$$

1)

	H_2SO_3	$\rightleftharpoons$	HSO_3^-	+	H^+
t=0	0.08		0		0
Δ	− x		+ x		+ x
at 1 eq.	(0.08 - x)		x		x

$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]} = 1.2\times10^{-2} = \frac{x^2}{0.08 - x}$$

$$x^2 = 1.2\times10^{-2}(0.08-x) = 9.6\times10^{-4} - 1.2\times10^{-2}\,x$$

$$x^2 + 1.2\times10^{-2}\,x - 9.6\times10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-b \mp \sqrt{b^2-4ac}}{2a} = \frac{-1.2\times10^{-2} \mp \sqrt{1.44\times10^{-4} + 3.98\times10^{-3}}}{2}$$

$$= \frac{-1.2\times10^{-2} \mp 0.064}{2} \Rightarrow x_1 = -0.038 \; ; \; x_2 = 0.026 \approx 0.03$$

$$[H^+] = [HSO_3^-] = 0.03$$

2)

	HSO_3	=	SO_3^{--}	+	H^+
at start	0.03		0		0.03
$\Delta\ \Delta$	-y		+y		+y
at2eq.	(0.03-y)		y		(0.03+y)

$$K_{a2} = \frac{[SO_3^{--}][H^+]}{[HSO_3^-]} = 6.8\times10^{-8} = \frac{(y)\,(0.03+y)}{(0.03-y)}$$

تهمل y مقابل 0.03 في كل من البسط والمقام ، لذلك تبسط المعادلة إلى :

$$6.8\times10^{-8} = \frac{(y)\,(0.03)}{(0.03)} = y$$

$$\left[SO_3^{--}\right] = 0.03 \quad mol/L$$

$$\left[H^+\right] = 0.03 + 6.8\times10^{-8} \approx 0.03 \quad mol/L$$

$$\left[HSO_3^-\right] = 0.03 \quad mol/L$$

19- يساوي K_{b1} لمركب ثنائي اتيـــل أميـــن $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 3.6×10^{-4} ويساوي $K_{b2} = 5.4\times10^{-7}$ ، ولأجل مركب الـــهيدرازين (H_2H-NH_2) يساوي $K_{b1} = 9.8\times10^{-7}$ ويساوي $K_{b2} = 1.3\times10^{-15}$.

آ) من مقارنة قيم K_{b1} لكل مركب ، بين أي المركبين قاعدة أقوى ، وبكم مرة ؟

ب) اشرح سبب الفرق في القاعدية بين المركبين ؟

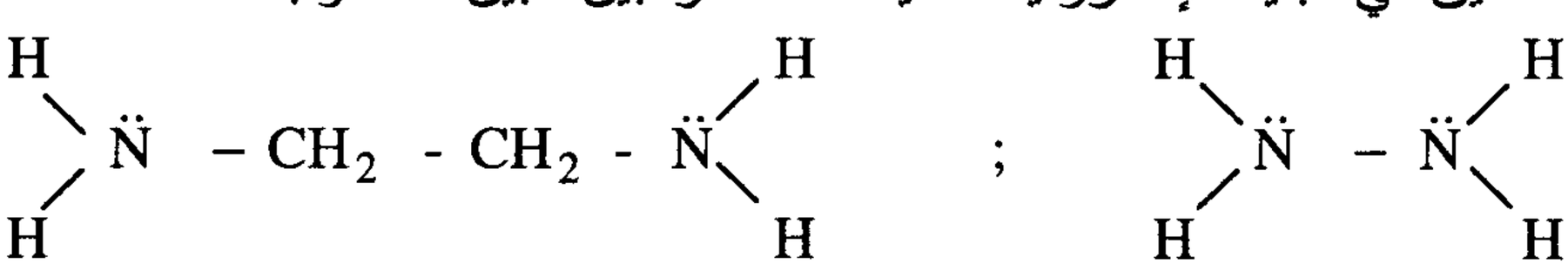
ج) بين بكـــم مرة يكـــون K_{b1} أكبر بالمقارنـــة مـــع K_{b2} ولأجل كـــل مركب فســـر السبب في الفرق بقيم K_{b1} و K_{b2} .

الحـــــل :

آ) كلما زادت قيمة K_b دلّ ذلك على قوة أكبر للقاعدة ولذلك من مقارنة قيـــم K_{b1} لكل من ثنائي اثيل أمين والهيدرازين نجد أن ثنائي اتيل أمين هو القاعدة الأقـــوى ، ولكي نتبين بكم مرة ننسب قيم K_b إلى بعضها فنجد :

$$\frac{K_{b1}(H_2NCH_2CH_2NH_2)}{K_{b1}(H_2N-NH_2)} = \frac{3.6\times10^{-4}}{9.8\times10^{-7}} = 367.3 \quad \text{مره}$$

ب) بالتدقيق في البنية الإلكترونية التالية لكلا المركبين نتبين المطلوب :



قاعدة لويس هي الذرة المانحة لزوج من الإلكترونات وان مجموعة CH_2 تعـــد دافعة للإلكترونات ممـــا يزيد الكثافة الإلكترونية فوق ذرتي N ، وعلـــى العكـــس

تكون الكثافة الإلكترونية أقل في ذرتي N في مركب الهيدرازين ممـــا يجعلـه قاعدة أضعف .

جـ) $H_2NCH_2CH_2NH_2$ $\frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{3.6\times10^{-4}}{5.4\times10^{-7}} = 6.7\times10^{2}$

H_2N-CH_2 $\frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{9.8\times10^{-7}}{1.3\times10^{-15}} = 7.5\times10^{8}$

20- محلول يحوي حمض النمليك (HCOOH) تركيزه (0.90 M) كما يحوي نملات الصوديوم (HCOONa) بتركيز (1.10 M) .

آ) احسب pH المحلول علماً أن $\left(K_a = 1.8\times10^{-4}\right)$ لحمض النمليك .

ب) أضفنا (10 سم^3) من محلول HCl ذو التركيز (1.0 M) إلى (100 سم^3) من محلول (حمض النمل – نملات الصوديوم)، ما قيمـــة pH بعـد اسـتتباب التوازن ؟

الحـــل :

آ) $HCOONa \rightleftharpoons HCOO^- + Na^+$

1.10 M 1.10 M 1.10 M

$pK_a = -\log K_a = 3.745$

$pH = pK_a + \log\frac{[anion]}{[acid]} = 3.745 + \log\frac{[1.10]}{[0.90]}$

$= 3.745 + 0.087 = 3.83$

ب) نحسب عدد مولات كل من حمض النمليك والنملات فـــي (100سـم^3) مـن المحلول قبل إضافة HCl ، كما نحسب عدد مولات HCl المضافة فنجد :

$$\text{HCOOH} \ : (100\ \text{ml}) \times \frac{0.90}{1000} = 0.090\ \ \text{mol}$$

$$\text{HCOONa} : (100\ \text{ml}) \times \frac{1.0}{1000} = 0.1\ \ \text{mol}$$

$$\text{HCl} \ \ : (10\ \text{ml}) \times \frac{1.0}{1000} = 0.01\ \ \text{mol}$$

إن إضافة 1.0سم^3 من HCl يكافئ إضافة (0.01 مول) من H^+ وهذه الكمية سوف تتفاعل مع كمية مكا $\rightleftharpoons$ $HCOO^-$ لتشكل (0.01 مـــول) مـــن حمـــض النمليك وفق المناقشة التالية :

	H^+	+	$HCOO^-$	=	HCOOH
at start	0.01		0.10		0.09
Δ	-0.01		-0.01		+0.01
at eq.	0.0		0.09		0.10

إن إضافة 10 سم^3 من HCl إلى 100 سم^3 من المحلول يجعـــل حجـم المحلول (110 سم^3) لذلك تصبح التراكيز عند الاتزان :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{0.10\ \text{mol}}{0.110\ \text{L}} = 0.909\ \ \text{M}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{0.09\ \text{mol}}{0.110\ \text{L}} = 0.818\ \ \text{M}$$

$$\text{pH} = 3.745 + \log \frac{0.818}{0.909} = 3.745 - 0.045 = 3.7$$

21- ما هو pH محلـــول حضـــر بمـــزج (100 ســـم^3) مـــن NaOH تركـــيزه (0.001 M) مع (900سم^3) من HCl تركيزه (0.20 M) ؟

الحـــل :

عدد مولات NaOH المضافة $\frac{100}{1000}\times 0.001 = 1.0\times10^{-4}\ \text{mol}$

$$[\text{NaOH}] = \frac{1.0\times10^{-4}\ \text{mol}}{1.0\,\text{L}} = 1.0\times10^{-4}\ \ \text{mol/L}$$

$$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^{+} + \text{OH}^{-}$$

$$1.0\times10^{-4} \qquad 1.0\times10^{-4} \qquad 1.0\times10^{-4}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 1.0\times10^{-4}\ \ \text{mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(\text{OH}^{-}) = -\log(1.0\times10^{-4}) = 4.0$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.0 = 10.0$$

22 –أراد طالب تحضير (250 سم^3) من محلول منظم لـــه (pH = 9.00) ، كـــم جراماً من كلوريد الامونيوم يتوجب إضافتها إلـــى (250 ســـم^3) مـــن NH_3 تركيزه (0.2 M) للحصول على مثل هذا المحلول المنظم ؟ .

الحـــل :

لكـــي يكـــون للمحـــلول المنـــظم pH = 9.00، فـــإن ذلك يعنـــي أن (pOH = 5.00) وباستخدام هذه القيمة مع تركيز القاعدة المعطى (0.2 M) علمـــاً أن pK_b نجدها من الجداول وهي تساوي (4.74) .

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log\frac{[\text{cation}]}{[\text{base}]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log\frac{[\text{cation}]}{[0.20]}$$

$$\log\ \frac{[\text{cation}]}{[0.20]} = 0.26 \ \Rightarrow\ \ \frac{[\text{cation}]}{[0.20]} = 10^{0.26}$$

$$[\text{cation}] \ \ = 1.8\times(0.20) = 0.36\ \ \text{mol}\ \text{NH}_4^{+}/\text{L}$$

وهكذا فإن تركيز NH_4^+ في المحلول المنظم يجب أن يكـــون 0.36 M لكـــي يثبت pH المحلول على القيمة 9.00 ، وبما أن المطلوب تحضـير (250 ml) مـــن المحلول ، ولأن NH_4^+ تنتج عن NH_4Cl ذو الوزن الجزيئـــي (53.5 gm) فـــإن وزن كلوريد الأمونيوم اللازم يحسب كما يلي :

الوزن = الوزن الجزيئي × التركيز × الحجم

$$250\,\text{ml}\times\frac{0.36\,\text{mol}}{1000\,\text{ml}}\times\frac{53.5\,\text{gm}}{1\,\text{mol}}=4.8\ \text{gm}$$

وهكذا بإذابة (4.8 gm) من كلوريد الأمونيوم في (250 سم^3) مـــن محلـــول الأمونيا تركيزه (0.2 M) فإن المحلول الناتج يضمن تنظيم pH عند (9.00) .

23- يتأين الهيدرازين في الماء وفق التفاعل المتوازن التالي :

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$$

يساوي pH محلول من الهيدرازين (8.30) عندما يكون تركيز N_2H_4 (2.0 M) وتركيز $N_2H_5^+$ (1.0 M) . احسب K_b للهيدرازين N_2H_4.

الحـــل :

$$pOH = 14 - pH = 14 - 8.30 = 5.70$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[\text{cation}]}{[\text{base}]}$$

$$5.70 = pK_b + \log\frac{[1.0]}{[2.0]} = pK_b - 0.30$$

$$pK_b = 5.70 + 0.30 = 6.0$$

$$pK_b = -\log K_b \Rightarrow \log K_b = -pK_b = -6.0$$

$$K_b = 1.0\times10^{-6}$$

24- الأسبرين هو الملح الصوديومي لحمض الساليسيليك (حمض ضعيف أحادي البروتون له $K_b = 3.27\times10^{-4}$) ، هل سيكون محلول الأسبرين في الماء حامضياً أو قاعدياً أو معتدلاً ؟ وما هي قيمة pH محلول منه يحوي (0.10 M) من هذا الملح ؟

الحل :

لنرمز لحمض الساليسيليك SAH فيكون الملح الصوديومي هو SA-Na ومن الواضح أن هذا الملح هو ناتج تفاعل هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) مع حمض الساليسيليك (ضعيف) وبما أن Na^+ لاتتفاعل مع الماء فإن القاعدة المرافقة تفعل ذلك .

$$SA^- + H_2O \rightleftharpoons SAH + OH^-$$

ولذلك سيكون محلول الأسبرين في الماء قاعدياً :

لحساب pH المحلول نحتاج إلى K_b للقاعدة المرافقة للحمض ونحسبه من :

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.27\times10^{-4}} = 3.06\times10^{-11}$$

نعيد كتابة معادلة الاتزان لعملية تميؤ SA^- وفق الآتي :

	SA^-	$+ H_2O$	$=$	SAH	$+ OH^-$
1) t=0	0.10			0	0
2) Δ	− x			+ x	+ x
3) at eq.	(0.10 - x)			x	x

$$K_b = \frac{[SAH][OH^-]}{[SA^-]} = 3.06\times10^{-11} = \frac{x^2}{(0.10-x)}$$

بما أن ($x << 0.10$) تهمل x في المقام ونجد :

$$x^2 = 3.06\times10^{-12} \Rightarrow x = [OH^-] \rightleftharpoons 1.75\times10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1.75\times10^{-6}) = 5.76$$

$$pH = 14 - POH = 14 - 5.76 = 8.24$$

إذن المحلول قاعدي ضعيف .

25- لديك المركبات التالية :

$NaI\ ,\ KF\ ,\ (NH_4)_2SO_4\ ,\ KCN\ ,\ KC_2H_3O_2\ ,\ CsNO_3\ ,\ KBr$

افترض أن لديك محاليل منها ويساوي تركيز كل منـــــها (0.5 M) ، اكتـــب الصيغ التي ستكون محاليلها : آ) حامضية ، ب) قاعدية ، جـــ) متعادلة .

الحـــــل :

يتوجب النظر إلى كل ملح بشكله المتأين في المحلول ثم معرفـــة مدى قوة كل أيون وهل سيكون قابلا للتميؤ أم لا ومن ثم الحكم على طبيعة المحلول الناتج :

1) $NaI \rightarrow Na^+ + I^-$

Na^+ ناتجة عن قاعدة قوية و I^- عن حمض قوي (وسط متعادل)

2) $KF \rightarrow K^+ + F^-$

K^+ ناتجة عن قاعدة قوية F^- ناتجة عن حمض ضعيف (وسط قاعدي)

$$F^- + H_2O \rightarrow HF + OH^-$$

3) $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{--}$

SO_4^{--} ناتجة عن حمض قوي أما NH_4^+ فناتجة عن قاعدة ضعيفة

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$ (وسط حامضي)

4) $KCN \rightarrow K^+ + CN^-$

CN^- ناتجة عن حمض ضعيف و K^+ ناتجة عن قاعدة قوية

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$ (وسط قاعدي)

5) $K\,C_2H_3O_2 \rightarrow K^+ + C_2H_3O_2^-$

$C_2H_3O_2^-$ ناتجة عن حمض الخليك الضعيف و K^+ ناتجة عن قاعدة قوية

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$ (وسط قاعدي)

6) $CsNO_3 \rightarrow Cs^+ + NO_3^-$

NO_3^- ناتجة عن حمض قوي و Cs^+ ناتجة قاعدة قوية

وهما غير قابلين للتميؤ لذلك فالوسط متعادل .

7) $KBr \rightarrow K^+ + Br^-$

K^+ ناتجة عن قاعدة قوية و Br^- ناتجة عن حمض قوي غير قابلة للتميؤ ولذلـــك فالوسط متعادل .

إذن نصنف المواد السابقة كما يلي :

آ) $(NH_4)_2SO_4$ حامضي

ب) $KF , KCN , KC_2H_3O_2$ قاعدي

جـ) $NaI , CsNO_3 , KBr$ متعادل

26 –احسب pH محلول (0.10 M) من KNO_2 مع العلم أن $K_b = 1.4\times10^{-11}$ لإيون NO_2^- .

الحـــل :

KNO_2 ملح ناتج عن قاعدة قوية (KOH) وحمض ضعيف HNO_2

لذلك نجد :

$$KNO_2 \longrightarrow K^+ + NO_2^-$$

0.10 M 0.10 M 0.1 M

$$NO_{2(aq)}^- + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons HNO_{2(aq)} + OH^-$$

1) t=0	0.10	0	0
2) Δ	−x	+x	+x
3) at eq.	(0.10-x)	x	x

$$K_b = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{(0.10-x)} = 1.4\times10^{-11}$$

بما أن $(x << 0.10)$ لذلك نهمل x في المقام ونجد :

$$x^2 = 1.4\times10^{-11}\times0.10 = 1.4\times10^{-12}$$

$$x = [OH^-] = 1.18\times10^{-6} \quad mol/L$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1.18\times10^{-6}) = 5.93$$

$$pH = 14 - 5.93 = 8.07$$

27- كم جراماً من NH_4Br يتوجب إذابتها في لتر من الماء عند $25\ ^oC$ لنحصل على محلول له $pH = 5.15$ ، علماً أن $K_b = 1.8\times10^{-5}$ للأمونيا (NH_3) .

الحل :

لاحظ أن NH_4Br هو بروميد الأمونيوم وينتج عن حمض قوي هو (HBr) وعن قاعدة ضعيفة (NH_3) يحدث لها تميؤ في الماء ونحصل على وسط حامضي ،ولذلك فالحساب يبدأ من حساب تركيز $[H^+]$ أو $[H_3O^+]$:

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow \log[H^+] = -pH = -5.15$$
$$[H^+] = 7.08\times10^{-6} \quad mol/L$$

ثم نحسب K_a بمعلومية K_b و K_w :

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \Rightarrow \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56\times10^{-10}$$

		NH_4^+	+ H_2O	$\rightleftharpoons$ H_3O^+	+ NH_3
1) $t=0$		m		0	0
2) Δ		- x		+ x	+ x
3) at eq.		(m - x)		x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{(m-x)} = \frac{x^2}{(m-x)} = 5.56\times10^{-10}$$

بما أن $(m >> x)$ لذلك نهمل x مقابل m في المقام علماً أنه عند الاتزان يكون :

$$x = [H^+] = 7.08\times10^{-6} \quad mol/L$$
$$5.56\times10^{-10} \times m = (7.08\times10^{-6})^2 = 5.01\times10^{-11}$$
$$m = 0.09 \quad mol/L$$

NH_4Br	$\longrightarrow$	NH_4^+	+	B_r^-
0.09 M		0.09 M		0.09 M

إذن يتوجب إضافة (0.09 M) من NH_4Br إلى لتر من المـــاء لنحصـــل علـــى المحلول المطلوب وبالجرامات يكون :

$$\frac{0.09\,\text{mol}}{1\,\text{L}}\times\frac{97.9\,\text{gm}}{\text{mol}}=8.81 \quad \text{gm/L}$$

28- عند معايرة 50 سم3 من محلول HF تركيزه (0.20 M) بمحلول NaOH تركيزه (0.10 M) ، ماقيمة pH في كل من الحالات التالية :

آ) بعد إضافة 5.0 سم^3 من القاعدة .

ب) عند تعادل نصف كمية HF .

ج) عند نقطة التكافؤ .

الحـــل :

يعد HF حمض ضعيف و NaOH قـــاعدة قويـــة ، لذلـــك نحســـب pH المحلول وتركيز حمض HF قبل إضافة القاعدة .

	HF	⇌	H+	+	F-
1) عند البدء	0.2M		0		0
2) Δ	-x		+x		+x
3) at eq.	(0.20-x)		x		x

$$K_a = 6.5\times10^{-4} = \frac{x^2}{(0.20\text{-}x)} \quad \Rightarrow \quad (x << 0.20)$$

$$x^2 = 1.3\times10^{-4} \;\Rightarrow\; x = [H^+] = [F^-] = 0.011 \quad \text{mol/L}$$

$$pH = 1.94$$

آ) بعد إضافة 5.0 سم^3 من القاعدة NaOH (0.1 M) يتحول المزيد مـــن حمـــض HF إلى أيونات F^- وفق التفاعل .

$$HF + OH^- \longrightarrow H_2O + F^-$$

والمحلول يحتوي الآن على حمض HF المتبقي وأيون F^- ، فهو محلول منظم لذلك نحسب كم سيتبقى من HF بعد إضافة القاعدة ؟

$$n_{NaOH} = 5 \times \frac{0.10}{1000} = 5\times10^{-4}\ \text{mol} = [OH^-]$$

وهذا المقدار من أيونات OH^- سوف يتفاعل مع كمية مماثلة من HF وينتـــج المزيد من F^- لذلك نجد :

$$n_{HF}\ (\text{الابتدائية الأصلية}) = 50 \times \frac{0.20}{1000} = 0.01 \quad \text{mol}$$

وما يتبقى من HF هو :

$$\left(0.01 - 5 \times 10^{-4}\right) = 9.5 \times 10^{-3} \quad \text{mol}$$

$$[HF]\ \text{المتبقي} = \frac{9.5 \times 10^{-3}}{0.055} = 0.173 \qquad \text{mol / L}$$

$$\left[F^-\right] = 0.011 + 9.5 \times 10^{-3} = 0.0205 \quad \text{mol/L}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]}$$

$$= -\log (6.5 \times 10^{-4}) + \log \left(\frac{0.0205}{0.173}\right)$$

$$= 3.187 - 0.926 = 2.26$$

ب) عندما تتفاعل نصف كمية HF يلزم ضعف الحجم من القاعدة أي أن 25 ســم^3 من HF يلزمها 50 سم^3 من NaOH ولذلك يصبح الحجم الكلي 100 سم^3 .

$$n_{HF} = 25 \times \frac{0.20}{1000} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[HF] = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.100} = 5 \times 10^{-4} \quad \text{mol/L}$$

$$n_{NaOH} = 50 \times \frac{0.1}{1000} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[NaOH] = \left[OH^-\right] = \left[F^-\right] = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.1000} = 5 \times 10^{-4} \quad \text{mol/L}$$

$$pH = 3.187 + \log \frac{(5 \times 10^{-4})}{(5 \times 10^{-4})} = 3.187$$

جـــ) عند نقطة التكافؤ يجب أن يتفاعل كل HF مع NaOH ولــذلك فإن 50ســـم^3 من HF (0.2 M) يلزمها 100 سم^3 من NaOH (0.1 M) ويكون الحجم الكلـــي 150سم^3 ولأن HF حمض ضعيف فسوف يتميأ ونجد :

$$n_{HF} = 50 \times \frac{0.2}{1000} = 0.01 \text{ mol}$$

$$n_{NaOH} = 100 \times \frac{0.1}{1000} = 0.01 \text{ mol}$$

$$[HF] = \frac{0.01}{0.150} = 6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

	$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$		
1) t=0	6.67×10^{-2}	0	10^{-7}
2) Δ	$-x$	$+x$	$+x$
3) ateq.	$(6.67\times10^{-2}-x)$	x	$(x+10^{-7})$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{14}}{6.5\times10^{4}} = 1.54\times10^{11}$$

$$K_b = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]}$$

$$1.54\times10^{-11} = \frac{(x)(x+10^{-7})}{(6.67\times10^{-2}-x)}$$

ولأن $6.67\times10^{-2} >> x >> 10^{-7}$ نجد :

$$x^2 = 1.54\times10^{-11}\times6.67\times10^{-2} = 1.03\times10^{-12}$$

$$x = [OH^-] = 1.01\times10^{-6}$$

$$pOH = 5.99 \Rightarrow pH = 8.01$$

29- احسب التغير في pH الناتج عن إضافة (0.1mol) من هيدروكسيد الصوديوم الصلب إلى كل من المحاليل المنظمة التالية :

آ) 500 سم^3 من حمض الخل (1.0 M) وخلات الصوديوم (1.0 M) .

ب) 500 سم^3 من حمض الخل (0.5 M) وخلات الصوديوم (0.5 M) .

ج) 500 سم^3 من حمض الخل (0.30 M) وخلات الصوديوم (0.70 M) .

د) 500 سم^3 من حمض الخل (0.20 M) وخلات الصوديوم (0.80 M) .

هـ) 500 سم^3 من حمض الخل (0.10 M) وخلات الصوديوم (0.90 M) .

الحـــل :

آ) نحسب أولاً pH المحلول المنظم قبل إضافة القاعدة .

$$n_{CH_3COOH} = \frac{500\times1.0}{1000} = 0.5 \quad mol$$

$$n_{CH_3COONa} = \frac{500\times1.0}{1000} = 0.5 \quad mol$$

$$[CH_3COOH] = \frac{0.50}{0.500} = 1.0 \quad mol/L$$

$$[CH_3COONa] = \frac{0.50}{0.500} = 1.0 \quad mol/L$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[anion]}{[cation]} = -\log(1.8\times10^{-5}) + \log(\frac{1.0}{1.0})$$

$$\therefore pH_i = 4.745$$

بعد إضافة (0.10 مول) من القاعدة NaOH الصلبـــة (يفـــترض عـــدم تغـــير الحجم الكلي) تتفاعل القاعدة مع كمية مكافئة من حمض الخل لذلك يكون :

$$[CH_3COOH] = \frac{(0.50-0.10)}{0.500} = \frac{0.40}{0.500} = 0.80 \ mol/L$$

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.50+0.10)}{0.500} = \frac{0.60}{0.500} = 1.20 \ mol/L$$

$$pH_f = PK_a + \log\frac{[anion]}{[cation]} = 4.745 + \log(\frac{1.20}{0.80})$$

$$pH_f = 4.745 + 0.176 = 4.92$$

$$\therefore \ \Delta pH = pH_f - pH_i = 4.92 - 4.74 = 0.18$$

ب) لاحظ أن التغير في درجـــة الحموضـــة ســـيكون معـــادلاً لقيمـــة المقـــدار $\log\frac{[anion]}{[cation]}$ مادام عدد مولات القاعدة المضافة أقـــل مـــن عـــدد مـــولات حمض الخل الموجود ، وأن pH_f في كل فقرة سيكون pH_i للتي تليها .

$$[CH_3COOH] = \frac{(0.25\text{-}0.10)}{0.500} = 0.30 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.25+0.10)}{0.500} = 0.70 \text{ mol/L}$$

$$pH_f = 4.745 + \log\left(\frac{0.70}{0.30}\right) = 4.745 + 0.37 = 5.11$$

$$\therefore \quad \Delta pH = pH_f - pH_i = 0.37$$

ج) بنفس الطريقة الموضحة في (ب) نحصل على :

$$pH_f = 5.70 \quad \therefore \Delta pH = 5.70 - 5.11 = 0.59$$

د) في هذه الحالة (وخلافاً للحالات السابقة) القاعدة المضافة تتعادل بالكامل مع كل كمية الحمض الموجودة في المحلول ولذلك نجد :

$$\left.\begin{aligned} [CH_3COOH] &= \frac{500\times0.20}{(1000)} = 0.10 \text{ mol/L} \\ [CH_3COONa] &= \frac{500\times0.80}{1000} = 0.40 \text{ mol/L} \end{aligned}\right\} pH_i = 5.35$$

$$[CH_3COOH] = \frac{(0.10-0.10)}{0.500} = 0$$

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.40+0.1)}{0.50} = 1.0 \text{ mol/L}$$

بما أن خلات الصوديوم موجودة لوحدها في المحلول ، فإن أيون الخلات يتمياً (أما أيون الصوديوم فلا) ولذلك فإن pH المحلول يتحدد بتركيز OH^- الناتج :

	CH_3COO^-	+ H_2O	⇌	CH_3COOH	+ OH^-
t=0	1.0			0	10^{-7}
Δ	− x			+x	+x
at eq.	(1.0-x)			x	$(x+10^{-7})$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56\times10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$5.56\times10^{-10} = \frac{(x)(x+10^{-7})}{(1-x)}$$

بإهمال x لصغرها نجد :

$$x^2 = 5.56\times10^{-10}$$

$$x = [OH^-] = 2.36\times10^{-5} \quad ; \quad POH = 4.63$$

$$pH_f = 9.38 \quad \therefore \quad \Delta pH = 9.37 - 5.35 = 4.03$$

هـ) لاحظ أن pH_i لهذا المحلول قبل إضافة القاعدة سيكون معادلاً بالضبط إلى pH المحلول في الفقرة (جـ) بعد أن أضيفت إليه القاعدة ، ونحسب pH_i لهذه الحالة كما يلي :

$$pH_i = 4.745 + \log(\frac{0.90}{0.10}) = 5.70$$

إن إضافة 0.1 مول من NaOH تعدل كل الحمض ويزيد من القاعدة نصفها (0.05 مول) وتكون التراكيز بعد الإضافة كما يلي (حمض الخل يتحول بالكامل إلى خلات) :

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.45+0.05)}{0.500} = 1.0 \quad mol/L$$

$$[NaOH] = \frac{(0.10+0.05)}{0.500} = 0.10 \quad mol/L$$

(NaOH) قاعدة قوية وتامة التأين :

	CH_3COO^-	+ H_2O	⇌	CH_3COOH	+	OH^-
t=0	1.0			0		0.10
Δ	- x			+x		+x
at eq.	(1.0-x)			x		(x + 0.10)

$$K_b = 5.56\times10^{-10} = \frac{(x)(x+0.10)}{(1.0-x)}$$

بفرض أن ($0.1 >> x$) تبسط العلاقة إلى :

$$5.56\times10^{-10} = 0.10\,x$$

$$x = 5.56\times10^{-9}$$

$$[OH^-] = 0.10 + 5.56\times10^{-9} \approx 0.10 \ \text{mol/L}$$

$$pOH = 1.00 \ ; \quad pH = 13.00$$

$$\Delta pH = 13.00 - 5.70 = 7.30$$

30- مبيض الكلور السائل (الوركينا) هو محلول هيبوكلوريت الصوديوم (NaOCl) ويحتوي عادة على (NaOCl 5 %) بالكتلة . وجد أن عينة معينة من المبيض تحتوي على (0.67 mol/L) من NaOCl . احسب pH المحلول ، علماً أن $K_a = 3.10\times10^{-8}$.

الحل :

يتأين هذا الملح وفق المعادلة : $NaOCl \longrightarrow Na^+ + OCl^-$

والأيون OCl^- ضعيف لذلك يتميأ بالماء .

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.1\times10^{-8}} = 3.23\times10^{-7}$$

	OCl^-	+ H_2O	⇌	$HOCl$	+	OH^-
t=0	0.67			0		10^{-7}
Δ	− x			+ x		+ x
at eq.	(0.67-x)			x		$(x+10^{-7})$

$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]} = \frac{(x)(x+10^{-7})}{(0.67-x)} = 3.23\times10^{-7}$$

بفرض أن ($0.67 >> x >> 10^{-7}$) نجد :

$$x^2 = 0.67\times3.23\times10^{-7} = 2.16\times10^{-7}$$

$$x = [OH^-] = 4.65\times10^{-4} \Rightarrow pOH = 3.33$$

$$pH = 10.68$$

31- اكتب تعبير K_{sp} للمركبات التالية :

آ) AgI ب) CoS جـ) $PbCrO_4$

د) $Al(OH)_3$ هـ) $ZnCO_3$ و) Sb_2S_3 .

الحـــل :

آ) يوديد الفضة :

$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-]$$

ب) كبريت الكوبالت :

$$CoS \rightleftharpoons Co^{++} + S^{--}$$

$$K_{sp} = [Co^{++}][S^{--}]$$

جـ) كرومات الرصاص :

$$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + CrO_4^{--}$$

$$K_{sp} = [Pb^{++}][CrO_4^{--}]$$

د) هيدروكسيد الألومنيوم :

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+++} + 3OH^-$$

$$K_{sp} = [Al^{+++}][OH^-]^3$$

هـ) كربونات الزنك :

$$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{++} + CO_3^{--}$$

$$K_{sp} = [Zn^{++}][CO_3^{--}]$$

و) كبريتيد الانتمون :

$$Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2\ Sb^{+++} + 3\ S^{--}$$

$$K_{sp} = [Sb^{+++}]^2 [S^{--}]^3$$

32- يساوي K_{sp} لمركب LiF $\left(1.7\times10^{-3}\right)$ عند الدرجة $25\ ^{o}C$ ، ويساوي لمركب BaF_2 $\left(1.7\times10^{-6}\right)$ عند ذات الدرجة من الحرارة . أي الملحين أكثر ذوبانية في الماء بوحدة (مول/لتر) ؟ ، ثم احسب ذوبانية كل ملح بنفس الوحدة .

الحل :

نفرض أن الذوبانية x فيكون :

1) $$LiF \rightleftharpoons Li^+ + F^-$$

$$x \qquad x \quad x$$

$$K_{sp} = [Li^+][F^-] = (x)(x)$$

$$= x^2 = 1.7\times10^{-3}$$

$$x = 0.041 \quad mol/L$$

2) $$BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{++} + 2F^-$$

$$x \qquad x \quad 2x$$

$$K_{sp} = [Ba^{++}][F^-]^2 = (x)(2x)^2$$

$$= 4x^3 = 1.7\times10^{-6}$$

$$x^3 = 4.25\times10^{-7} \qquad x = 0.034 \quad mol/L$$

نلاحظ أن : $x_{LiF} > x_{BaF_2}$

وهكذا فإن فلوريد الليثيوم يذوب أكثر من فلورريد الباريوم بحوالي :

$$\left(\frac{0.041}{0.034} = 1.21 \text{ مرة}\right)$$

33- تبلغ ذوبانية ملح فوسفات الفضة Ag_3PO_4 (1.8×10^{-5} مول/لتر) ، احسب K_{sp} لهذا الملح .

الحـــل :

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3\,Ag^{+} + PO_4^{-3}$$
$$x \qquad 3x \qquad x$$

$$K_{sp} = [Ag^{+}]^3[PO_4^{-3}]$$
$$= (3x)^3\ (x)$$
$$= 27\ x^4$$
$$K_{sp} = 27\ (1.8\times10^{-5})^4$$
$$= 2.83\times10^{-18}$$

34- يساوي $K_{sp} = 2.0\times10^{-10}$ لملح له الصيغة MX ، ما قيمة K_{sp} لملح آخر قليل الذوبان صيغته MX_3 إذا كان للملحين نفس الذوبانية ؟

الحـــل :

نفرض أن الذوبانية لكل ملح هي x (مول/لتر) فنجد :

$$MX \rightleftharpoons M^{+} + X^{-}$$
$$x \qquad x$$

$$K_{sp} = [M^{+}][X^{-}] = (x)\ (x) = x^2 = 2.0\times10^{-10}$$
$$x = 1.41\times10^{-5}\ \text{mol/L}$$

$$MX_3 \rightleftharpoons M^{+3} + 3\,X^{-}$$
$$x \qquad 3x$$

$$K_{sp} = [M^{+3}][X^{-}]^3 = (x)\ (3x)^3 = 27\ x^4$$

$$K_{sp} = 27\ (1.41\times10^{-5})^4$$
$$= 27\times3.95\times10^{-20}$$
$$= 1.07\times10^{-18}$$

35- تبلغ ذوبانية فوسفات الباريوم $Ba_3(PO_4)_2$ $(8.414\times10^{-7}\ g/100\ ml)$ ، احسب K_{sp} .

الحـــــل :

يتوجب أولاً تحويل الذوبانية من وحدة (gm/100 ml) إلى (mol/L) مع العلـم أن الكتلة المولية لفوسفات الباريوم هي (601gm/mol) .

$$x=\left(8.414\times10^{-7}\times\frac{1}{100}\ \frac{gm}{ml}\right)\left(\frac{1\ mol}{601\ gm}\right)\left(\frac{1000\ ml}{1\ L}\right)=1.4\times10^{-8}\ mol/L$$

$$Ba_3(PO_4)_2 \quad = \quad 3Ba^{+2} + 2PO_4^{-3}$$
$$3x \qquad\qquad 2x$$

$$K_{sp}=\left[Ba^{++}\right]^3\left[PO_4^{---}\right]^2$$
$$=(3x)^3\ (2x)^2$$
$$=\left(27\ x^3\right)\ \left(4\ x^2\right)$$
$$=108\ x^5=108\ \left(1.4\times10^{-8}\right)^5$$
$$=5.81\times10^{-38}$$

36- عنـد الـدرجة 25 °C يسـاوي $K_{sp}=1.0\times10^{-97}$ لمركـب كـبريت البزموت Bi_2S_3 .احسـب كم جراماً يذوب من هذه المادة في(100 سم^3 مـاء نقي)

الحـــل :

$$Bi_2S_3 \quad \rightleftharpoons \quad 2B_i^{+3} + 3S^{-2}$$
$$x \qquad\qquad 2x \qquad 3x$$
$$K_{sp}=\left[Bi^{+3}\right]^2\left[S^{-2}\right]^3$$
$$=(2x)^2\ (3x)^3$$
$$=108.x^5=1.0\times10^{-97}$$
$$x^5=9.26\times10^{-3}\times10^{-97}$$
$$=9.26\times10^{-100}$$

$$5\ \log x = (-100) + \log (9.26) = -100 + 0.9666 = -99.033$$

$$\log x = -19.80$$

$$x = 1.56 \times 10^{-20} \quad \text{mol/L}$$

$$x = \left(1.56\times10^{-20}\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{514\,\text{gm}}{1\,\text{mol}}\right)\left(\frac{1\,\text{L}}{1000\,\text{ml}}\right)(100\,\text{ml})$$

$$x = 8.02\times10^{-19}\ \text{gm}$$

37- هل يترسب كلوريد الرصاص $PbCl_2$ عندما نـــذيب (0.01 mol) من نترات الرصاص و $Pb(NO_3)_2$ و (0.01 mol) من كلوريد الصوديوم NaCl في لتر من المحلول مع العلم أن $K_{sp} = 1.7\times10^{-5}$ لكلوريد الرصاص عند $25\ ^oC$ ؟

الحـــــل :

الحجم الكلي هو لتر واحد ، لذلك نحسب تركيز كل ملح والأيونات الناتجة عنه مـــع ملاحظة أن الملحين تاماً التأين .

$$[Pb(NO_3)_2] = \frac{0.01\ \text{mol}}{1\ \text{L}} = 0.01\ \text{M}$$

$$[NaCl] = \frac{0.01\ \text{mol}}{1\ \text{L}} = 0.01\ \text{M}$$

$$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Pb^{++} + 2\,NO_3^-$$

$$0.01 \qquad\qquad 0.01 \qquad (2\times0.01)$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$0.01 \qquad 0.01 \qquad 0.01$$

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2\ Cl^-$$

$$K_{sp} = \left[Pb^{++}\right]\left[Cl^-\right]^2$$

نحسب حاصل ضرب تركيزي Cl^- و Pb^{++} نجد :

$$\left[Cl^-\right]^2\ \left[Pb^{++}\right] = (0.01)^2(0.01) = 1.0\times10^{-6}$$

ولما كان حاصل الضرب الأيوني أصغر من قيمة K_{sp} لذلك لايترسب كلوريد الرصاص .

38- ما الذوبانية المولارية لمركب Ag_2CrO_4 في محلول (0.10 M) من $AgNO_3$ عند الدرجة $25\ ^oC$ مع العلم أن $K_{sp} = 1.2\times10^{-12}$ لكرومات الفضة ؟ قارن هذه القيمة مع ذوبانية الملح في لتر من المحلول قبل إضافة نترات الفضة ؟

الحـــل :

$$AgNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

$$0.10 \qquad 0.10 \qquad 0.10$$

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

$$2x \qquad x$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2\ [CrO_4^{-2}] = (2x)^2\ (x)$$

$$= 4\ x^3 = 1.2\times10^{-12}$$

$$x^3 = 3.0\times10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{3.0} \times \sqrt[3]{10^{-12}} = 1.44\times10^{-4} \qquad mol/L$$

بعد إضافة نترات الفضة إلى المحلول بالتركيز (0.10 M) فإنه حسب مبدأ لوشاتيليه ينزاح الاتزان نحو اليسار ويتشكل المزيد من $Ag_2CrO_{4(s)}$ الصلب أي تنقص الذوبانية وذلك لزيادة تركيز أيونات Ag^+ مما يستوجب نقصان تركيز أيون CrO_4^{-2} لكي يحافظ K_{sp} على قيمته الثابتة ، والذوبانية في هذه الحالة تساوي تركيز CrO_4^{-2} أي إلى (x) لذلك نجد :

$$x = \frac{K_{sp}}{(Ag^+)^2} = \frac{1.2\times10^{-12}}{(0.10)^2} = 1.2\times10^{-10} \qquad mol/L$$

نلاحظ انخفاضاً شديدا في الذوبانية يعادل (12×10^5 مرة) .

39- احسب الذوبانية المولارية لملح فلوريد الكالسيوم CaF_2 في المحاليل التالية .

أ) ماء نقي ب) $0.01M\ CaCl_2$

ج) $0.01M\ NaF$ إذا علم أن حاصل ضرب الذوبانية لفلوريد الكالسيوم $Ksp = 4.0\times10^{-11}$ (يهمل تميؤ أيون F^-)

الحل :

أ) في الماء النقي

ملح فلوريد الكالسيوم يتأين كالأتي

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2F^-$$
$$X \qquad 2X$$

$$\therefore [Ca^{+2}] = x \ , \ [F^-] = 2x$$

$$K_{sp} = [Ca^{+2}]\,[F^-]^2$$

$$4\times10^{-11} = (x)(2x)^2$$

$$4\times10^{-11} = 4x^3$$

$$x = 2.1\times10^{-4}\,mol/L$$

نفرض أن x هي الذوبانية المولارية لملح CaF^2

ب) محلول $0.01M\ CaCl_2$

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$$

$$[Ca^{++}] = 0.01 + x$$

$$[F^-] = 2x$$

$$Ksp = (0.01 + x)\,(2x)^2 = 4\times10^{-11}$$

وحيث إن قيمة x صغيرة جداً بالنسبة لتركيز (0.01M) فهي تهمل

$$4x^2 = 4\times10^{-9}$$

$$x = 3.2 \times 10^{-5}\ mol/L$$

ج)محلول 0.01M NaF

$$NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$$
$$0.01 \qquad 0.01 \quad 0.01$$

$$[Na^+] = x$$

$$[F^-] = 0.01+2x$$

$$Ksp = (x)\,(0.01 + 2x)^2 = 4x10^{-11}$$

وحيث إن قيمة x صغيرة جداً بالنسبة لتركيز 0.01M فهي تهمل

$$\therefore\ x = 4.0\times10^{-7} \quad mol/L$$

نلاحظ هنا انخفاض الذوبانية لملح فلوريد الكالسيوم في الحالة (ب) ،(ج) بسبب ظاهرة الأيون المشترك.

مسائل غير محلولة في الاتزان الأيوني

1- أذيب (6.0 gm) من هيدروكسيد الصوديوم الصلب بقليل من الماء ثم أكمل الحجم إلى (1000 ml) . بافتراض أن الهيدروكسيد يكون متأيناً بنسبة 100% ، احسب pH ، pOH هذا المحلول .

ج : $pH = 13.18 \quad , \quad pOH = 0.82$

2- بافتراض أن حمض الهيدروكلوريك (HCl) يكون متأيناً بنسبة 100% في محلول له pH = 2.0 ، احسب تركيز أيونات Cl^- وH^+ في المحلول .

ج : $[H^+] = [Cl^-] = 0.01 \quad mol/L$

3- حضّر محلول من هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ، بإذابة (0.837 gm) من مسحوق هيدروكسيد الباريوم الجاف في الماء النقي بحيث كان الحجم النهائي (100 ml) . فإذا كان التأين تاماً ، فما هو pH و pOH المحلول .

ج : $pH = 12.99 \quad ; \quad pOH = 1.01$

4- حمض البنزوئيك (C_6H_5COOH) ، مركب عضوي يستخدم ملحه الصوديومي (C_6H_5COONa) منذ مدة طويلة كمادة حافظة تضاف للمواد الغذائية والمشروبات لمنع نمو الخمائر والبكتيريا ، وهو حمض أحادي البروتون ، أكتب معادلة ثابت تأين الحمض K_a .

ج : $$K_a = \left[C_6H_5COO^-\right]\left[H^+\right] / \left[C_6H_5COONa\right]$$

5- يعد حمض أحادي كلور الخل حمضاً أقوى من حمض الخل ، وتبلغ درجة حموضته pH = 1.96 في محلول من هذا الحمض تركيزه (0.1 M) ،احسب K_a و pK_a .

ج : $pK_a = 2.87 \quad K_a = 1.35 \times 10^{-3}$

6- حمض الباربيتوريك (H-Ba) اكتشف من قبل (Adolph Von Baeyer) (ويحمل اسمه أسبرين باير المشهور) إنه مركب أصلي ، يستخدم بكثرة كعقار منوم كبابيتوريت ، يساوي pK_a لهذا الحمض 4.01 ،ما تركيز H^+ و pH لمحلول (0.05 M) من هذا العقار .

ج : $pH = 2.66 \quad , \quad [H^+] = 2.21\times10^{-3} \ mol/L$

7- استخدم مركب الهيدرازين (N_2H_4) كوقود للصواريخ ، وهو مثل الامونيا قاعدة برونشتد . محلول منه تركيزه (0.15 M) له pH = 10.70 ماقيمة K_b، pK_b للهيدرازين ، ثم احسب pK_a للحمض المرافق ؟

ج : $pK_a = 5.78 \quad ; \quad pK_b = 8.22 \quad ; \quad K_b = 1.68\times10^{-6}$

8- يعد مركب هيدروكسيل أمين مشتق هيدروكسي للأمونيا (NH_2OH)، وهو قاعدة ضعيفة له $pK_b \rightleftharpoons 3.04$ ما درجة حموضة (pH) محلول تركيزه (0.25 M) . إنه يتفاعل مع الماء حسب المعادلة.

$$NH_2OH \ + \ H_2O \rightleftharpoons \ NH_3OH^+ \ + \ OH^-$$

ج : $pH = 9.68$

9- حمض الفسفوروز وصيغته H_3PO_3 هو حمض ثلاثيالبروتون ولكن يعد عملياً ثنائي البروتون ، فإذا كان $K_{a_1} = 1.0\times10^{-2} \quad K_{a_2} = 2.6\times10^{-7}$ ، ما قيمة $[H^+]$ و pH و $[HPO_3^{--}]$ في محلول يحوي (0.1 M) من الحمض ؟

ج : $[H^+] = 0.1 \ mol/L \quad , \quad pH = 1.0 \quad , [HPO_3^{-2}] = 2.6\times^{-7} \ mol/L$

10- حضّر محلول حمض H_2SeO_4 بإضافة (1.00 مول) منه إلى كمية كافيـــة من الماء ليصبح الحجم النهائي لتراً واحداً . التركيز الكلـــي للأيونـــات فـــي المحلول وجد أنه يساوي (0.208 M) . احسب التركيـــز المولي لأيونات H^+ ، SeO_4^- في المحلول ، واحسب K_a لأجل $HSeO_4^-$ ؟ .

ج : $pK_a = 3.15$, $[HSeO_4^-] = 0.0693\,mol/L$, $[H^+] = 0.138\,mol/L$

11- إذا أضفنا (1.0 سم^3) من هيدروكسيد الصوديوم (5.0 M) إلى (99 ســـم^3) من الماء . ما قيمة pH المحلول الناتج ؟

ج : $pH = 12.70$

12- ما نسبة التركيز المولاري للمركبين NH_4Cl و NH_3 التـــي تجعـــل pH المحلول المنظم يساوي 9.25 ؟ .

ج : $[NH_3]/[NH_4Cl] = 1.0$

13- أكتب المعادلات الأيونية التي توضح كيف تعمـــل أزواج المركبـــات التاليـــة كمنظمات للمحلول .

a) H_2CO_3 , $NaHCO_3$ (الكربونات تعمل كمنظم في الدم)

b) NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 (الفوسفات تعمل كمنظمات في خلايا الجسم)

c) NH_4Cl , NH_3

ج :

a) لمعالجة الزيادة في OH^- :

$$HCO_{3(aq)}^- + OH_{(aq)}^- \rightarrow H_2O + CO_{3\,(aq)}^{-2}$$

ولمعالجة الزيادة في H^+ :

$$CO_{3(aq)}^{-2} + H_{(aq)}^+ \longrightarrow HCO_{3(aq)}^-$$

b) لمعالجة الزيادة في OH^- :

$$H_2PO_{4(aq)}^- + OH_{(aq)}^- \longrightarrow H_2O + HPO_{3\,(aq)}^{-2}$$

ولمعالجة الزيادة في H^+ :

$$HPO^{-2}_{4(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow H_2PO^-_{4(aq)}$$

c) لمعالجة الزيادة في OH^- :

$$NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O + NH_{3(aq)}$$

ولمعالجة الزيادة في H^+ :

$$NH_{3(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O + NH_{3(aq)}$$

14- تمت معايرة (15.0 ml) من محلول HNO_3 (0.020 M) بمحلول (0.010M) من KOH .

آ) ما قيمة pH عند نقطة التكافؤ ؟

ب) ما حجم القاعدة اللازم إضافتها للوصول إلى نقطة التكافؤ ؟

ج) ما قيمة pH بعد إضافة (10 ml) من محلول KOH ؟

د) ما قيمة pH بعد إضافة (35 ml) من محلول KOH ؟

ج : آ) pH = 7.00 ب) V = 30. ml

جـ) pH = 2.10 د) pH = 11.00

15- محلول (0.10 M) لملح صوديومي لحمض ضعيف أحادي البروتون له pH = 9.35 ، ما قيمة K_a للحمض الضعيف ؟ .

ج : $K_a = 2.0\times10^{-6}$

16- يوجد هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ على شكل سائل حليبي يدعى (Magnesia) وله ذوبانية تساوي (7.05×10^{-3} gm/L) عند 25 °C .

آ) ما هي ذوبانية الهيدروكسيد بوحدة (مول/لتر) ؟

ب) ما تركيز Mg^{++} و OH^- بوحدة (مول/لتر) ؟

جـ) احسب K_{sp} لهيدروكسيد المغنيسيوم .

ج : آ) $1.21\times10^{-4}\ \frac{mol}{L}$ ،

ب) $[Mg^{+2}]=1.21\times10^{-4}\ ,[OH^-]=2.42\times10^{-4}\ mol/L$

جـ) $K_{sp}=7.09\times10^{-12}$

17- يساوي K_{sp} لمركب سيانيد الفضة $(AgCN)\ 2.2\times10^{-16}$ ويساوي لمركب سيانيد الزنك $Zn(CN)_2\ 3\times10^{-16}$.

أي الملحين يذوب أكثر في الماء بوحدة (gm /100 ml) ؟

ج $x_{AgCN}=1.98\times10^{-7}\ gm/100ml\ ;x_{Zn(CN)_2}=1.29\times10^{-5}\ gm/100\ ml$

إن سيانيد الزنك يذوب أكثر بحوالي 55 مرة .

18- ملح صيغته M_2X_3 وله $K_{sp}=1.0\times10^{-20}$ و ملح آخر صيغته M_2X ما هي قيمة K_{sp} له إذا كانت ذوبانيته تساوي ضعف ذوبانية الملح الأول M_2X_3 .

ج : $K_{sp}=1.47\times10^{-12}$

19- الطباشير هو كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، وعند الدرجة $25\,^{\circ}C$ يساوي ثابت حاصل ضرب الذوبانية $K_{sp}=4.5\times10^{-9}$. ما قيمة الذوبانية المولاريه لهذا الملح ؟ ، وكم جراماً من $CaCO_3$ يذوب في (100 ml) من الماء ؟

ج : $x=6.71\times10^{-5}\ mol/L\ ;\ x=6.71\times10^{-4}\ gm/100\ ml$ الذوبانية

20- ما قيمة الذوبانية المولاريه لمركب $Mg(OH)_2$ في محلول (0.10 M) من $NaOH$ ؟ علماً أن حاصل ضرب الذوبانية لهيدروكسيد المغنيسيوم $K_{sp}=7.1\times10^{-12}$.

ج : $x=7.10\times10^{-10}\ mol/L$ الذوبانية .

الفصل الرابع عشر

الكيمياء الكهربائية

ELECTROCHEMISTRY

الكهروليتات والخلايا الجلفانية

Electrolytes and Galvanic Cell

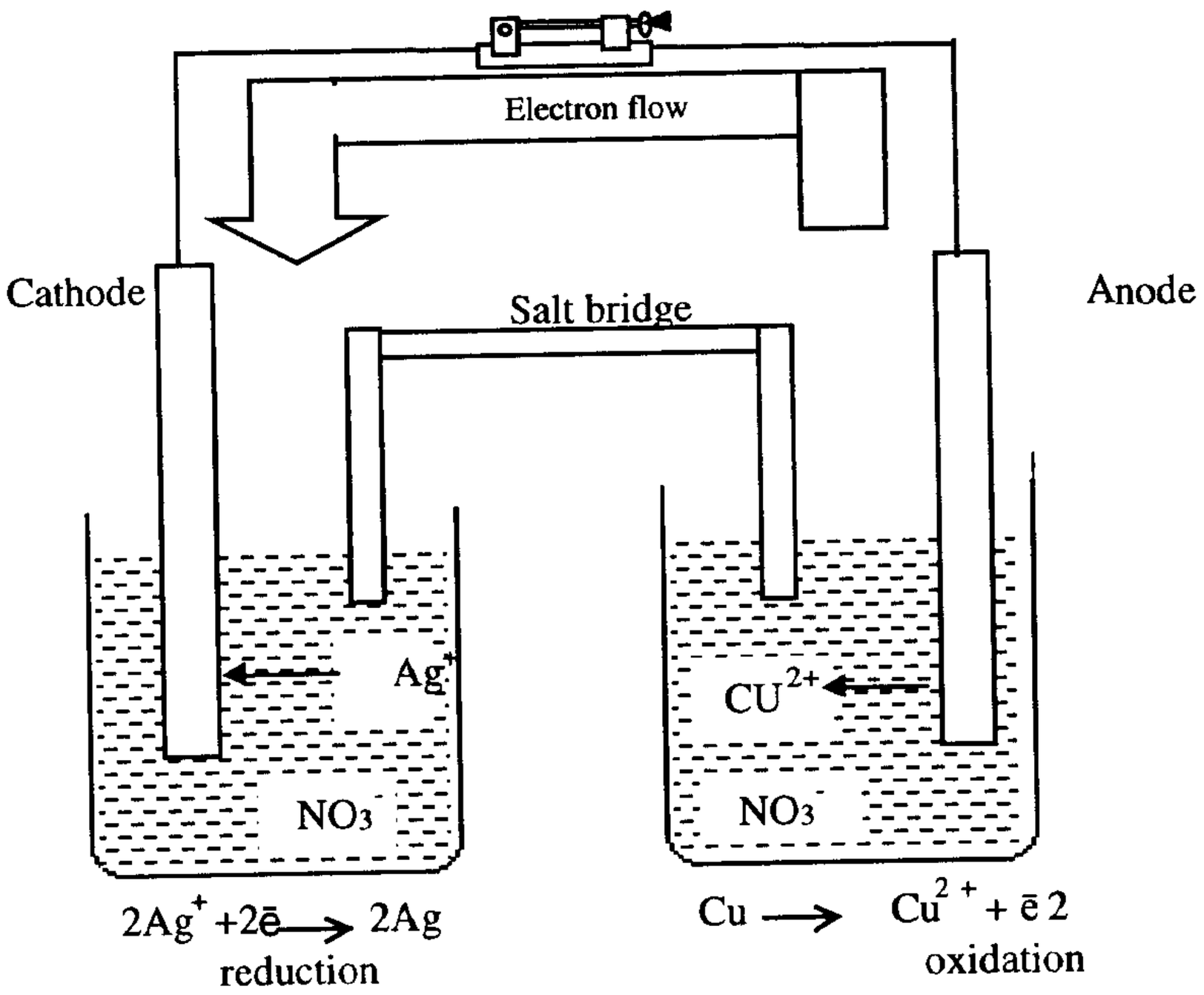
تستخدم الخلايا الكهربائية بكثرة في أيامنا هذه ، وقد تعـــددت طـــرق صنعـــها ومجالات استخدامها . تحدث في التفاعلات الكهروليتية تفاعلات (أكسدة – اختزال) يمكنها أن تولد التيار الكهربائي (خلية جلفانية) أو أن يحدث تغير كيميائي بداخلـــها ينتج مادة أو مركباً مرغوباً به بفعل تيار كهربائي خارجي يطبق على قطبيها. ينتقل التيار الكهربائي في النواقل المعدنية (الأسلاك) بفعل حركة الإلكترونات أمـــا فـــي الخلايا الكهروليتية فينتقل بواسطة حركة الأيونات الموجبة والسالبة .

1- الخلايا الجلفانية :Galvanic cells

وهي خلايا صممت لتوليد التيار الكهربائي الذي ينتج عن تفـــاعلات كيميائيـــة تلقائية (أكسدة – اختزال) ، ومنها المدخرة الرصاصية (النضيدة) المســـتخدمة فـــي السيارات ، والنضيدة (نيكل – كادميوم) وهي قابلـــــة للشـــحن ، بالإضافـــة إلـــى البطاريات الصغيرة الترانزستور (زنك – كربون) وتلك المستخدمة في الســـاعات الإلكترونية (زنك – أكسيد زئبق) و (زنك– فضة) .

تتألف الخلية من نصفي خلية (أو قطبين electrodes) كل منهما ينجز تفـــاعلاً محدداً ، ويرتبطان مع بعضهما بواسطة جسر ملحي (Salt bridge) ويشكلان معاً خلية جلفانية تدفع الإلكترونات للجريان عبر دائرتها الخارجية بعد إنجاز تفـــاعلات عند كل نصف خلية ، ويكتسب القطب شحنة موجبة (+) إذا تمت عنده تفاعلات

الاختزال ويدعى عندها " المهبط * " (Cathode) كما يكتسب القطب الآخر شحنة سالبة (–) إذا تمت عنده تفاعلات الأكسدة ويدعى عندها المصعد (Anode) . ويتوجب إغلاق الدارة الخارجية للخلية (عبر ربط مصباح أو مقاومة مثلاً) حتى يجري التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية ونستفيد منه ، كما أن الجسر الملحي يكمل الدارة الداخلية ويحافظ على التعادل الكهربائي داخل الخلية. إن نصف الخلية (Half cell) ذا جهد الاختزال الأكبر يحدث عنده تفاعل الاختزال وبذلك فهو يجبر النصف الثاني للخلية لأن يقوم بتفاعل أكسدة . إن جهد الاختزال لنصف خلية لا يمكن قياسه منفصلاً أو معزولاً ولكن القيم المقاسة إنما حددت باستخدام نصف خلية آخر يحوي قطب هيدروجيني وعدّ جهد اختزاله مساوياً الصفر (0.00 V).



A galvanic cell

الشكل (1-14) : نموذج خلية جلفانية

---

* حسب معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا ، ج 1صفحة 487 ، الصادر عن معهد الإنماء العربي – طرابلس – ليبيا

إن فرق الجهد بين طرفي خلية جلفانية والذي سندعوه اختصاراً "جهد الخليـــــة" يسمى القوة الدافعة الكهربائية (ق د ك أو emf) : يساوي جهد الخلية القياسي E° الفرق بين جهد الاختزال لنصفي الخلية عندما تكون كل الأيونات عند وحدة التركيز (1 mol/L) وعند الدرجة 25 °C ويحسب كما يلي :

E°_{cell} =(جهد الاختزال القياسي للمادة التي تتأكسد)-(جهد الاختزال القياسي للمادة التي تختزل)

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{red} - E^{\circ}_{oxd} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

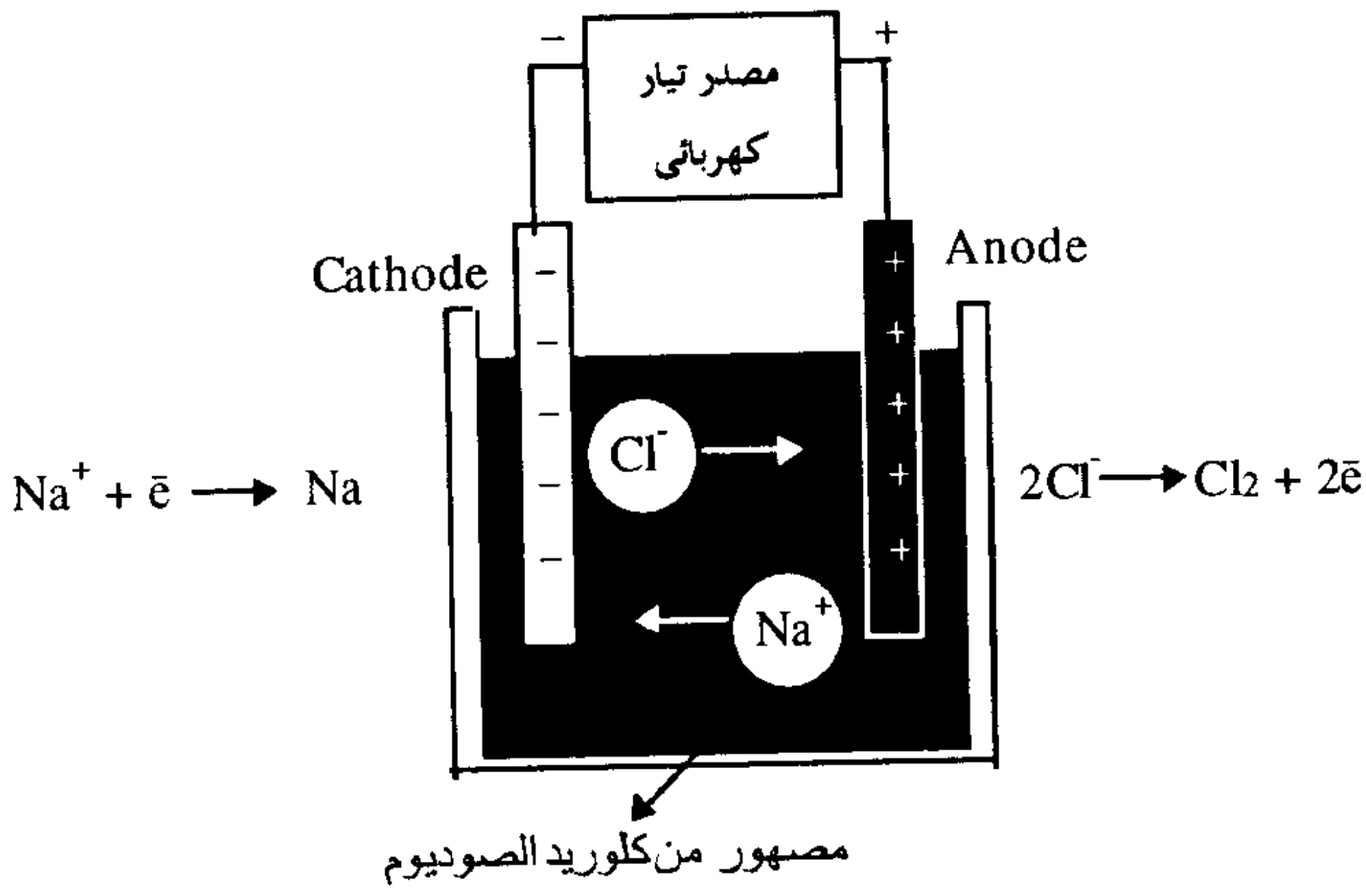
تقاس E° (أو E) بواحدة الفولط (V) ، وهو مقياس لكمية الطاقة التي يمكـن أن تقدمها الخلية بعد مرور كمية من الكهرباء تعادل كولوم واحد عبر الدارة الخارجيـة للخلية ، وإن تياراً يتدفق عند جهد يساوي (1 V) يمكنه أن يقدم طاقـــة مقدارهـا (1جول) لكل كولوم ، أي :

$$1\ V = 1\ J/C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

2- خلايا التحليل الكهركيميائي (Electrolysis cells) :

هي خلايا مشابهة للخلايا الجلفانية في الـــتركيب بـــدون جســـر ملحـــي خارجي وهي لا تعمل تلقائيا_ً فهي إذن غير تلقائية ولكن الغاية منها مختلفة ، فهي تتلقى التيار الكهربائي من الخارج عبر قطبيها لتنفيذ تفاعلات كيميائية (أكســـدة – اختزال) بهدف الحصول على إحدى مواد نواتج هذه التفاعلات كمادة مصـــهورة أو كمادة يتم ترسيبها على أحد القطبين ونذكر منها عملية طـــلاء المعـــادن بالفضـــة والكروم والذهب مثلاً وكذلك إنتاج معدن الألمنيوم أو المغنيسيوم وتنقيـــة النحـــاس وتحليل مصهور كلوريد الصوديوم لإنتاج الصوديـــوم وغـــاز الكلـــور أو لإنتـــاج هيدروكسيد الصوديوم وغير ذلك . تتركب الخلية من وعاء يحوي قطبيـــن ومـــادة ناقلة للتيار (محلول أومصهور) وتحدث على الأقطاب تفاعلات (أكسدة – اختزال) الشكل(2-14) ويتم عادة وصل القطب الموجب (+) لتيـــار مستـــمر مـــن وحـــدة تغذية خارجية إلى القطب الذي يجب أن تحدث عنده تفاعلات الأكسدة ويدعى فـــي

الحالة "المصعد" (Anode) *كما يتم وصل القطب السالب(-) إلى القطـــب الـــذي يجب أن تحدث عنده تفاعلات الاختزال ويدعى في هذه الحالة "المهبط"Cathode



مرور التيار الكهربائي خلال مصهور كلوريد الصوديوم في خلية التحليل الكهروكيميائي يـــؤدي إلى تحلل المصهور إلى معدن الصوديوم وغاز الكلور ويتم استبعادهما عن بعضهما خوفـــاً مـــن تفاعلهما وتكون كلوريد الصوديوم من جديد .

الشكل (2-14): نموذج لخلية تحليل كهروكيميائي (مهبط = Cathode ، مصعد = Anode)

تذكر أن:

-الأكسدة تتم دوماً عنـــد المصعـــد (Anode)

-الاختزال يتم دوماً عند المهبط (Cathode)

* في خلية جلفانية يكون :

-المهبط (Cathode) موجب (+) (اختزال)

-المصعد (Anode) سالب (-) (أكسدة)

* في خلية تحليل كهركيميائي :

- المهبط (cathode) سالب (-) (اختزال)

- المصعد (Anode)موجب (+) (أكسدة)

---

* لاحظ أن إشارتي المصعد والمهبط في خلية جلفانية هي بعكس إشارتي المصعد والمهبط في خلية تحليـــل كهركيميائي

3- الحسابات الكمية في التحليل الكهركيميائي :

Quantitative calculation of Electrolysis

إن القياس التجريبي لشدة التيار الكهربائي والزمن يمكّننا من إجراء حساب كمي للتغيرات الكيميائية في الخلية أثناء عملية التحليل الكهروكيميائي ، وهي تستند إلى وحدة الفاراداي (F) التي عرفها العالم الإنجليزي ميشيل فاراداي (Michael Faraday , 1791/1867) ، بأنها كمية الكهرباء المعادلة إلى 1مول من الإلكترونات :

$$1\ F = 1\ mol\ e^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

ولقد تبين بالحساب أن 1 F ينقل كمية من الشحنات تساوي (96487 كولوم) وسوف نستخدم هذا الرقم مقرباً كما يلي :

$$1\ F = 96500\ C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

وتحسب كمية الكهرباء Q المنقولة خلال زمن t بالعلاقة :

$$Q = I \times t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

حيث I هي شدة التيار المستمر .

أما الطاقة (بالوات W) فتساوي :

$$W = I \times V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

وهكذا فإن :

(1 ثانية) (1 أمبير) = 1 كولوم

$$1\ C = (1\ A)\ (1\ sec)$$

$$1\ W = (1\ A)\ (1V) \qquad (1\ KW = 1000)W$$

ولترسيب (1 مول) من معدن الفضة Ag من محلوله (Ag^{+}) يلزم كميـــة كـــهرباء تساوي 1 F

ولترسيب (1 مول) من معدن النحاس Cu من محلوله (Cu^{++}) يلزم كمية كـهرباء تساوي 2 F

ولترسيب (1 مول) من معدن الكروم Cr من محلوله (Cr^{+3}) يلزم كمية كـــــهرباء تساوي 3 F

وذلك لأن كل ($1mole^{-}$) يقابل (1 F) .

4- جهود الاختزال القياسية E° :

(الشروط القياسية هي : التركيز (1 mol/L) ودرجة الحرارة 25 ℃)

يمكن إنشاء خلية جلفانية من أي نصف خلية (معدن مغموس في ملح لهذا المعدن) والقطب الهيدروجيني ، ولقد اصطلح أن يكون الجـــهد القياســـي للقطـــب الهيدروجيني يساوي الصفر $E^{\circ}(H^{+},H_2) = 0.00\ V$ ، وبناء عليه يمكـــن قيـــاس جـــهود الاخـــتزال لمختلـــف أنـــواع الأقطـــــاب (أو أنصـــــاف الخلايـــــا) .

مثال : قطب زنك مغموس في محلول كبريتات الزنك ($Zn/ZnSO_4$) يشـــكل نصف الخلية (أو نصف تفاعل الخلية) يربط عبر جسر ملحي مع قطب هيدروجيني وبذلك تتشكل الخلية التي تعمل عند 25 ℃ . يشير مقياس الفولط الذي يربط مـــع قطبي الخلية إلى فرق جهد يساوي (0.76 V) وينتج هذا عن عملية تأكسد الزنـــك واختزال الهيدروجين وفق التفاعلات :

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

المصعد (أكسدة) $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{++}_{(aq)} + 2e^{-}$

تفاعل الخلية $2H^{+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Zn^{++}_{(aq)}$

ومن المعادلة (1) نجد :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{red} - E^{o}_{oxd} = E^{o}_{H^+} - E^{o}_{Zn^{+2}}$$

$$0.76 = 0.00\,V - E^{o}_{Zn^{+2}}$$

$$E^{o}_{Zn^{+2}} = -\,0.76$$

ونجد ان جهد الاختزال سالب لأن الزنك لديه ميل أقل للاختزال من الهيدروجين .

إن الأيونات الأسهل اختزالاً من H^+ يكون لها قيم موجبة لجهد الاختزال وتلك الأصعب اختزالاً من H^+ يكون لها جهد اختزال سالب ، وعلى هذا الأساس رتبت تفاعلات الاختزال لكثير من الأيونات (نصف الخلية) في جدول السلسلة الكهركيميائية وفق القيم المتناقصة لجهد الاختزال من الأعلى نحو الأسفل. إن جهود الاختزال القياسية يمكن استخدامها للتنبؤ بتفاعل الخلية وحساب قيمة E^{o}_{cell} كما تستخدم لتحديد ما إذا كان تفاعل (أكسدة – اختزال) يحدث في خلية جلفانية تلقائياً أم لا ، وكذلك لتحديد تلقائية تفاعل لا يحدث في خلية جلفانية .

5- الترموديناميك وجهد الخلية : Cell Potentials and Thermodynamics

إن قيم ΔG^{o} و K_c يمكن حسابهما لتفاعل ما من E^{o}_{cell} .تربط معادلة نرنست الشهيرة بين جهد الخلية (E) وجهد الخلية القياسي (E^{o}) وتعبير فعل الكتلة وتمكننا من حساب جهد الخلية عند أي تركيز للأيونات يختلف عن القيمة القياسية (1 M) .

$$-\Delta G = W_{max} \;;\; W_{max} = nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{o}_{cell} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

ΔG= تغير طاقة جيبس الحرة ; ΔG^{o}= تغير طاقة جبيس الحرة القياسي

W_{max}= الشغل الأعظمي (الشغل المفيد)

n = عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل (أكسدة - اختزال)

F = الفاراداي ويساوي 96500

E_{cell}= جهد الخلية ; E^{o}_{cell} = جهد الخلية القياسي

تقاس ΔG بوحدة الجول (وحدات SI) ونتبين ذلك من :

$$W_{max} = \Delta G = (mol\bar{e})\left(\frac{coulombs}{mol\bar{e}}\right)\left(\frac{Joule}{coulomb}\right)$$

$$W_{max} = \Delta G = Joules$$

آ- **تحديد ثابت الاتزان :** يعد قياس ثابت الاتزان لتفاعل ما من تطبيقات الكيمياء الكهربائية ، إذ إننا نعلم أن ΔG° ترتبط مع ثابت الاتزان (K_p للغازات ، K_c للمحاليل) بالعلاقة :

$$\Delta G^{o} = - R\ T \ln K_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

وبما أن ($\Delta G^{o} = - n\ F\ E^{o}_{cell}$) فإنه يمكننا الربط بين K_c, E° بالعلاقة التالية :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{R\ T}{n F} \ln K_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

جدول (1-14) : جهد الاختزال القياسي عند الدرجة 25 ℃ .

Half – Reaction	E° (volts)
$F_2(g)+2\bar{e} \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$PbO_2(s)+SO_4^{2-}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons PbSO_4(s)+2H_2O$	+1.69
$2HOCl(aq)+2H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2(g)+2H_2O$	+1.63
$MnO4^-(aq)+8H^+ +5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+4H_2O$	+1.49
$PbO_2(s)+4H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+2H_2O$	+1.46
$BrO^-_3(aq)+6H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Br^-(aq)+3H_2O$	+1.44
$Au^{3+}(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons Au(s)$	+1.42
$Cl_2(g)+2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$O_2(g)+4H(aq)\ 4\bar{e} \rightleftharpoons +2H_2O$	+1.23
$Br_2(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq)+4H^+(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons NO(g)+2H_2O$	+0.96
$Ag^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$I_2(s)+\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$NiO_2(s)+2H_2O+2\bar{e} \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s)+2OH^-(aq)$	+0.49
$Cu^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq)+4H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)+H_2O$	+0.17
$2H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.25
$CO^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons CO(s)$	-0.28
$PbSO_4(s)+2\bar{e} \rightleftharpoons Pb(s)+SO^{2-}_4(aq)$	-0.36
$Cd^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76
$2H_2O+2\bar{e} \rightleftharpoons H_2(g)+2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.76
$K^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons K(s)$	-2.92
$Li^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Li(s)$	-3.05

ويستخدم اللوغاريتم العشري عادة في هذه العلاقة ، وعنـــد الدرجـــة القياســـية ($25^{o}C$) وبعد تعويض قيمة F وثابت الغازات العام R$(R = 8.314\ J/mol.K)$:

$$E^{o}_{cell} = \frac{0.0592}{n} \log K_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

الثابت (0.0592) له وحدة جول (J) مقسومة علـــى كولـــوم أي (J/C) وهـــي تساوي الفولث و n هي عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل الخلية ، كمـــا بيّنا سابقاً.

ب- تأثير التركيز على جهد الخلية :

The effect of concentration on cell potentials

عندما تكون تراكيز الأيونات في الخلية مساوية وحدة التركـــيز (1 M) يكـــون جهد الخلية (E) مطابقاً لجهدها القياسي E^{o}وعندما يتغير التركيز يتغير كذلك جـــهد الخلية ، وفي خلية تشتغل ، فإن الجهد ينخفض تدريجياً كلما استهلكت مواد الخليـــة وتقترب الخلية من حالة الاتزان عندما يقترب جهدها من الصفر ونقول فـــي هـــذه الحالة أن الخلية (البطارية أو المركم) قد استنفذت .

إن تـــأثير التركـــيز علـــى جـــهد الخليـــة توضحـــه معادلـــــة نرنســـــت (Nernest equation) نسبة إلى العـــالم (Walter nernest 1864 -1941) وهـــي التالية:

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{2.303\,R\,T}{n\,F} \log K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

وعند الدرجة $25\ ^{o}C$ يمكن كتابة المعادلة بشكل أكثر تداولاً :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.0592}{n} \log K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

حيث K هي ثابت الاتزان لتفاعل الخلية ، و n عـــــدد مـــولات الإلكترونـــات المتبادلة في تفاعل الخلية .

مسائل محلولة في الكيمياء الكهربائية

1- ميز بين : آ) الخلايا الكهرليتية والخلايا الجلفانية .

ب) التوصيل المعدني والتوصيل الكهرليتي . ج) الأكسدة والاختزال .

الجواب :

آ) 1) **الخلية الكهرليتية** : هي التي يتم تحلل المواد الموجودة بداخلها ، ويتم ذلك بتغذيتها بتيار مستمر (أي بتطبيق فرق جهد كهربائي خارجي عليها) ويكون محلولها مختلطاً بعضه ببعض ، وتحوي قطبي المصعد (موجب -أكسدة) والمهبط (سالب - اختزال) ، والتفاعلات بداخلها تتم بشكل غير تلقائي بسبب إجبارها عليها بفعل الجهد الخارجي .

2) - **الخلية الجلفانية** : هي خلية مولدة (منتجة) للتيار الكهربائي وتحوي قطبين (أو مسريين) كل منهما يشكل نصف الخلية ، وهما شبه مفصولين عن بعضهما بحاجز مسامي أو بجسر ملحي أولهما يدعى المهبط ويكتسب شحنة موجبة (حيث تتم تفاعلات الاختزال) وثانيهما يدعى المصعد ويكتسب شحنة سللبة (حيث تتم تفاعلات الأكسدة) ، وتتم التفاعلات بداخل هذه الخلية بشكل تلقائي عندما يتدفق التيار منها إلى الدائرة الخارجية .

ب) **التوصيل المعدني**: ويتم بفعل حركة الإلكترونات في المادة الصلبة(الأسلاك)

التوصيل الكهرليتي : ويتم بفعل حركة الأيونات في المحاليل .

جـ) **الأكسدة** : تفاعل يرافقه فقد أو انطلاق الإلكترونات وازدياد في رقم الأكسدة بالقيمة الموجبة : $Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e^-$

الاختزال : تفاعل يرافقه كسب أو امتصاص إلكترونات وانخفاض في رقم الأكسدة

$$Cu^{++} + 2\ e^- \longrightarrow Cu^o$$

2- كيف تعرّف المصعد والمهبط ؟

الجواب : يجب أن نميز بين خلايا التحليل الكهركيميائي والخلايا الجلفانية .

آ)- **خلايا التحليل الكهرليتي** : هي خلايا تعمل على تحليل (تحلل) المواد الموجودة بداخلها كهربائياً .

المصعد : معدن مغموس في محلول كهرليتي ويدعى (قطب أومسرى)، وتتم عنده تفاعلات الأكسدة، ويوصل عادة إلى القطب الموجب لمصدر تغذية خارجي (بطارية) ولذلك فهو يحمل إشارته .

المهبط : معدن مغموس في المحلول الكهرليتي ويدعى (قطب) وتتم عنده تفاعلات الاختزال ويوصل عادة إلى القطب السالب من مصدر التغذية الخارجي (البطارية) الذي يغذي الخلية ولذلك فهو يحمل إشارته .

ب)- **الخلايا الجلفانية** : وهي خلايا مولده للتيار الكهربائي .

المصعد : هو مسرى (قطب) معدني مغموس في محلول ملح له ويمثل نصف الخلية ويقوم بنصف تفاعلها ويكتسب شحنة سالبة حيث تتم عنده تفاعلات الأكسدة .

المهبط : هو مسرى (قطب) معدني مغموس في محلول ملح له ويمثل النصف الثاني من الخلية (ويقوم بنصف تفاعلها الثاني) ويكتسب عادة شحنة موجبة حيث تتم عنده تفاعلات الاختزال .

3- أكتب معادلات تمثل تفاعلات أكسدة واختزال الماء .

الحل :

أكسدة : $2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

اختزال : $2\ H_2O_{(\ell)} + 2\ e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2\ OH^-$

4- تنبأ بالنواتج التي تحصل عليها من التحليل المائي لحمض الكبريتيك .

الحـــل : يشابه حمض الكبريتيك بتأثيره في عملية التحليل الكهروكيميائي ،مـــادة كبريتات الصوديوم . يتأين حمض الكبريتيك في محاليله المائية المخففة وفق :

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H^+ + SO_4^{--}$$

إن الماء أسهل أكسدة من SO_4^{--} عند المصعد وهو كذلك (أي المـــاء) أســهل اختزالاً من H^+ عند المهبط ولهذا يتأكسد الماء ويختزل في هـــذه الخليـــة وفـــق التفاعلات :

مصعد (أكسدة) $2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

مهبط (اختزال) $4H_2O_{(\ell)} + 4e^- \longrightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)}$

تفاعل خلية $6H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)} + 4H^-_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)}$

ولذلك نتوقع أن تكون نواتج التحليل الكهروكيميائي لمحلول حمض الكـــبريتيك هي الأكسجين والهيدروجين الغازيين ، ونلاحظ هنا أن حمض الكبريتيك لا يستهلك بل يقتصر دوره على نقل التيار الكهربائي في المحلول المائي .

5- ما هي وظيفة كهروليت مثل Na_2SO_4 أو H_2SO_4 أثناء التحليل الكهروكيميائي للماء ؟ لماذا لا نستطيع إجراء التحليل على ماء نقي ؟ .

الحـــل : إن وظيفة هذه الكهروليتات تتمثل في نقـــل التيـــار الكـــهربائي داخـــل المحلول المائي ومن قطب إلى أخر ، كما تتمثل في تأمين التعادل الكهربائي حـــول كل (مسرى) بعد بدء عملية التحليل وتكّون أيونات H^+ و OH^- . ولا نســـتطيع

إجراء التحليل باستخدام ماء نقي بسبب موصِليته الضعيفة جداً للتيـــار الكـــهربائي (ثابت تأين الماء النقي عند 25°C يساوي ($K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$) .

6- اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل التفاعلات التي تحـــدث عنـــد اســـترجاع الماغنسيوم (Mg) من ماء البحر .

الحـــــل : ترّسب أيونات Mg^{++} من ماء البحر على شكل هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ ، بعد معالجتها بهيدروكسيد الصوديوم مثـــلاً ، ثم يحول $Mg(OH)_2$ إلى كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$ بعد تفاعله مع HCl وبعد أن يتبخر الماء .

$$Mg^{++} + 2\,NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\,Na^+$$
$$2\,Mg(OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O$$

يصهر $MgCl_2$ وينقل إلى خلية تحليل حيث تتم التفاعلات التاليـــة باعتبـــار أن $MgCl_2$ يتأين إلى Mg^{++} و $2Cl^-$ في الحالة السائلة وتتجه أيونات Cl^- إلى القطب الموجب (المصعد) بينما تتجه أيونات Mg^{++} إلى القطب السالب (المهبط) حيث تتم التفاعلات التالية :

مصعد(أكسدة) $\quad 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2\cancel{e^-}$

مهبط (اختزال) $\quad Mg^{++} + 2\cancel{e} \longrightarrow Mg_{(\ell)}$

تفاعل الخلية $\quad MgCl_{2(\ell)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + Mg_{(\ell)}$

يتجمع غاز الكلور (Cl_2) عند المصعد بينما يتجمـــع المغنيســـيوم الســـائل $Mg_{(l)}$ عند المهبط .

7- ماهو الفاراداي (F) ؟ .

الحـــــل :

هو كمية من الكهرباء تعادل 96500 كولوم وهو أيضا كمية الكهرباء التي يجب أن تزود بـــها خليـــة مـــا لكـــي تنتـــج مـــولا واحـــدا مـــن الإلكترونـــات (أي عدد أفوجادرو منها) .

مثال : عند اختزال أيون الفضة Ag^{+} إلى معدن الفضة Ag :

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$$

يتفاعل مولا واحدا"من الإلكترونات $(1mole^{-})$ مع واحد مول من أيونات الفضـــة لينتج مولا واحدا من الفضة الصلبة أي ما يعادل (107.87 g) . بينما يلـــزم 2.0 مول من الإلكترونات لترسيب أيونات النحاس $Cu^{++} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$

أي يلزم 2 فاراداي لإنتاج 1.0مول من دقائق النحاس المعدنية .

8- لقد عرفت أنه يمكن استخلاص الطاقة الكهربائية من خلية دانيال (Zn/Cu)

فإذا وضـــع Cu^{+2} ملامســـا لمعـــدن الخـــارصين (الزنـــك) يخـــتزل إلـــى Cu بينما يتأكسد Zn إلى Zn^{+2} دون توليد الكهرباء . فماذا يحدث في هـــذه الحالة للطاقة التي لم تستخلص بشكل طاقة كهربائية ؟

الحـــل :

تتبدد الطاقة على شكل حرارة ولا يستفاد منها في هذه الحالة ، بينما لو تم فصـــل نصفي الخلية وحدثت تفاعلاتهما عبر مرور الإلكترونات في الدارة الخارجية فـــإن هذه الطاقة يمكن الاستفادة منها على شكل تيار كهربائي .

9- ماهي وظيفة القنطرة الملحية (الجسر الملحي) في الخلية الجلفانيه ؟

الحـــل :

نتبين الجواب إذا تخيلنا عدم وجود القنطرة الملحية ، فماذا يحدث حول كل قطـب ؟ وسنوضح ذلك من خلال مناقشة خلية (Zn/Cu) .

أ- يوجد ميل طبيعي (تلقائي) لذوبان معدن الزنك المغموس في محلول كبريتات الزنك وتتكون أيونات Zn^{++} بنتيجة مغادرة ذرات من الزنك للقطب المعدني وتخلي كل ذرة عن زوج من الإلكترونات وهكذا يزيد عدد الإلكترونات على معدن الزنك وإذا كان مربوطا مع دارة خارجية فإن الإلكترونات تتدفق ويستمر ذوبان معدن الزنك وتحوله إلى أيونات في المحلول ، ولكن بعد فترة بسيطة جدا سيصبح تركيز أيونات Zn^{++} بجوار قطب الزنك كبيرا ويغدو السائل المحيط بالقطب مشحونا إيجابا مما يشكل عائقا يمنع المزيد من الذرات من التوجه نحو المحلول ومن ثم سيتوقف تدفق الإلكترونات .

ب- حول قطب النحاس المغموس في محلول كبريتات النحاس تتوجه أيونات Cu^{++} إلى القطب وتنتزع منه زوجا من الإلكترونات وتتحول إلى ذرات معدنية تترسب على قطب النحاس وتستمر هذه العملية مادام سيل الإلكترونات يتدفق عبر الدارة الخارجية من قطب الزنك إلى قطب النحاس وبعد فترة بسيطة سيصبح المحلول المحيط بقطب النحاس مشحونا سلبا بسبب زيادة تركيز أيونات SO_4^{--} مما يمنع المزيد من أيونات Cu^{++} من التوجه نحو قطب النحاس ويصعب ترسب المزيد من النحاس . إذن بالمحصلة سوف تتوقف الخلية عن العمل ، لذلك فإن القنطرة الملحية التي هي عبارة عن أنبوبة ضيقة مملوءة بمحلول كهروليتي مثل KNO_3 أو KCl في وسط جيلاتيني (يعمل على إبطاء حركتها) تغمس في نصفي الخلية المفصولين، وهكذا فهي تؤمن التعادل الكهربائي بإرسال بعض من أيونات موجبة إلى قطب النحاس لتعادله وبعض من أيونات سالبة نحو قطب الزنك لتأمين جو التعادل الكهربائي مما يسمح هكذا بمتابعة تفاعلات الأقطاب وجريان التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية في الخلية . وهكذا إذا يوجد جريان مستمر للإلكترونات في دارة الخلية الخارجية (سلك أو مقاومة أو مصباح) وجريان للأيونات في المحلول عبر القنطرة وذلك كله نتيجة تفاعلات الأكسدة التي تحدث عند المصعد (الزنك) وتفاعلات الاختزال التي تحدث عند المهبط (النحاس) .

10- كم فاراداي يلزم لاختزال مول واحد من كل مما يلي ليعطي الناتج المبين ؟

آ) $Cu^{+2} \rightarrow Cu$ ب) $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$

جـ) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$ د) $F_2 \rightarrow 2F^-$

هـ) $NO_3^- \rightarrow NH_3$

الحـــل : آ) $Cu^{++} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

لاختزال 1 مول من النحاس يلزم 2 F

ب) $Fe^{+3} + e^- \longrightarrow Fe^{+2}$: $1\,mol\ Fe \longrightarrow 1F$

ج) $MnO_4^- + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$: $1\,mol\ MnO_4^- \longrightarrow 5\ F$

د) $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$: $1\,mol\ F_2 \longrightarrow 2F$

هـ) $NO_3^- + 8e^- \longrightarrow NH_3$: $1\,mol\ NO_3^- \longrightarrow 8F$

11- كم يبلغ عدد الإلكترونات الموافقة إلى 1 كولوم من الشحنة ؟ .

الحـــل :

$$1F = 96500\ C = 1\,mol\ of\ e^- = 6.023\times10^{23}\ e^-$$

$$1 \qquad\qquad x$$

عدد الإلكترونات التي يحملها كولوم واحد من الشحنات

$$x = \frac{1\times6.023\times10^{23}}{96500} = 6.24\times10^{18}\ e^-$$

12- كم مولاً من الإلكترونات يتحرر عند أكسدة مول واحد من كـــل ممـــا يلـــي لاعطاء الناتج المبين ؟

آ) $Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$ ب) $Pb \rightarrow PbO_2$

جـ) $Cl_2 \rightarrow 2\,ClO_3^-$ د) $O_2 \rightarrow H_2O_2$

هـ) $NH_2 \rightarrow NO_2^-$

الحـــل :

آ) كل واحد مول من Cu تحرر 1 مول من الإلكترونات أي 1 F عند تحولها :

$$Cu^{+} \longrightarrow Cu^{++} + e^{-}$$

ب) يتحرر 4 مول من الإلكترونات : $Pb \longrightarrow PbO_2 + 4\,e$

جـ) يتحرر 10 مول من الإلكترونات : $Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2^{-} + 10\,e^{-}$

د) يتحرر 2 مول من الإلكترونات : $O_2 \longrightarrow H_2O_2 + 2\,e^{-}$

هـ) يتحرر 8 مول من الإلكترونات : $NH_3 \longrightarrow NO_3^{-} + 8\,e^{-}$

13- كم مولا من الإلكترونات تلزم لإنتاج ما يلي :

آ) $10.0\ cm^3$ من غاز O_2 عند STP من محلول Na_2SO_4 المائي ؟

ج) 10.0 gm من الألومنيوم من مصهور Al_2O_3 (في الكريوليت) ؟

ج) 5.0 gm من Na من مصهور NaCl ؟

د) 5.0 gm من Mg من مصهور $MgCl_2$ ؟

الحـــل :

آ) ينص قانون أفوجادرو على أن :

1 مول من أي غاز يشغل عند STP 22414 c.c

x مول 10c.c

$$x = \frac{(10\,cm^3)(1\,mol)}{(22414\,cm^3)} = 4.46\times10^{-4}\ \text{mol}\ O_2$$

$$2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4\cancel{e^-}$$

$$\underline{4H_2O_{(\ell)} + 4\cancel{e^-} \longrightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)}}$$

$$6H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$$

$$\therefore 2 \text{ mol } H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 1\text{mol } O_{2(g)} \longrightarrow 4 \text{ mol } \bar{e}$$

$$4.46\times10^{-4} \text{ mol} \qquad x$$

$$x = \frac{(4.46\times10^{-4}\text{mol})\times(4\text{mole}^-)}{1\text{mol}} = 1.78\times10^{-3} \text{ mol } \bar{e}$$

ب) $$(10\,\text{gm})\left(\frac{1\text{mol Al}}{27\text{gm}}\right) = 0.37 \text{ mol Al}$$

$$3\,O^{-2}_{2(\ell)} \longrightarrow \tfrac{3}{2} O_{2(g)} + 6\cancel{e}$$

$$\underline{2\,Al^{+3}_{(\ell)} + 6\cancel{e}^- \longrightarrow 2\,Al_{(\ell)}}$$

$$2Al^{+3}_{(\ell)} + 3O^{-2}_{2(\ell)} \longrightarrow \tfrac{3}{2}O_{2(g)} + Al_{(\ell)}$$

كل 2 mol من $Al_{(\ell)}$ يلزم لإنتاجها 6 mol $\bar{e}$

كل 0.37 mol x

$$x = \frac{(6\text{mol}\bar{e})(0.37\text{mol})}{(2\text{mol})} = 1.11 \text{ mol}\bar{e}$$

جـ) $$(5.0\text{gm})\left(\frac{1\text{mol}}{23\,\text{gm}}\right) = 0.217 \text{ mol}$$

$$Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,Cl_{2(g)} + \cancel{e}$$

$$\underline{Na^+_{(\ell)} + \cancel{e} \longrightarrow Na_{(\ell)}}$$

$$Na^+_{(\ell)} + Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}Cl_{2(g)} + Na_{(\ell)}$$

كل 1.0 mol من Na يلـــزم لإنتاجها 1mol $\bar{e}$

كل 0.217 mol من Na يلـــزم لإنتاجها x

$$x = \frac{(1\,mol\bar{e})(0.217\,mol)}{(1\,mol)} = 0.217\ mol\bar{e}$$

د) $(5.0\,gm)\left(\frac{1\,mol}{24.31\,gm}\right) = 0.206\ \ mol$

$$2\,Cl^{-}_{(\ell)} \longrightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$$

$$\underline{Mg^{++}_{(\ell)} + 2\bar{e} \longrightarrow Mg_{(\ell)}}$$

$$Mg^{++}_{(\ell)} + 2Cl^{-}_{(\ell)} \longrightarrow Mg_{(\ell)} + Cl_{2(g)}$$

كل 1.0 mol من Mg يلـــزم لإنتاجها $2\ mol\,e^{-}$

كل 0.206 mol من Mg يلـــزم لإنتاجها x

$$x = \frac{(2\,mol\bar{e})(0.206\,mol)}{1\,mol} = 0.411\ mol\,\bar{e}$$

14- كم عدد جرامات الفضة التي يمكن طلاؤها على صينية بالتحليل الكـــهربائي من محلول يحتوي على Ag^{+} ولمدة ثماني ساعات بتيار شـــدته 8.46 A ؟ مـــا المساحة التي ستغطيها الفضة مفترضا أن كثافة الفضـــة $(10.50\ gm/cm^3)$ ، وأن سماكة طبقة الفضة تساوي $(0.00254\ cm)$ ؟

الحـــل :

$(8.46\ A)(8\ h)(3600\ sec) = 243648\ C$

$$(243648\,C)\left(\frac{1F}{96500\,C}\right) = 2.53\,F$$

$$Ag^{+} + \bar{e} \longrightarrow Ag$$

إذن يلزم 1 F (أي $1\,mol\bar{e}$) لترسيب 1 mol من Ag

$$x \qquad\qquad 2.53\ F$$

$$x=\frac{(1\text{mol Ag})(2.53\text{F})}{1\text{F}}=2.53\ \text{molAg}$$

وزن الفضة المترسبة $(2.53\ \text{mol Ag})\left(\frac{107\ .9\ \text{gm}}{1\ \text{mol Ag}}\right)=272\ .47\ \text{gm}$

$$d=\frac{m}{V} \qquad \Rightarrow \qquad V=\frac{m}{d}$$

حجم الفضة المترسبة $v=\frac{(27247\text{gm})}{(10.50\text{g/cm}^3)}=25.95\ \text{cm}^3$

المساحة المغطاة $\frac{(25.95\text{cm}^3)}{(0.00254\text{cm})}=10216.3\text{cm}^2=1.02\times10^4\ \text{cm}^2$

$$=1.02\text{m}^2$$

15- يحدث التفاعل التالي تلقائيا عندما نغمس قضيبا من معدن الزنك في محلول كبريتات النحاس : $Zn_{(s)}+Cu^{++}\longrightarrow Zn^{++}+Cu_{(s)}$

صف خلية جلفانية تستفيد من ميزة هذا التفاعل . ماهي تفاعلات نصفي الخلية وبين المهبط والمصعد ونوع الشحنة على كل منها ؟ ووضح جهة جريان الأيونات وجهة جريان الإلكترونات .

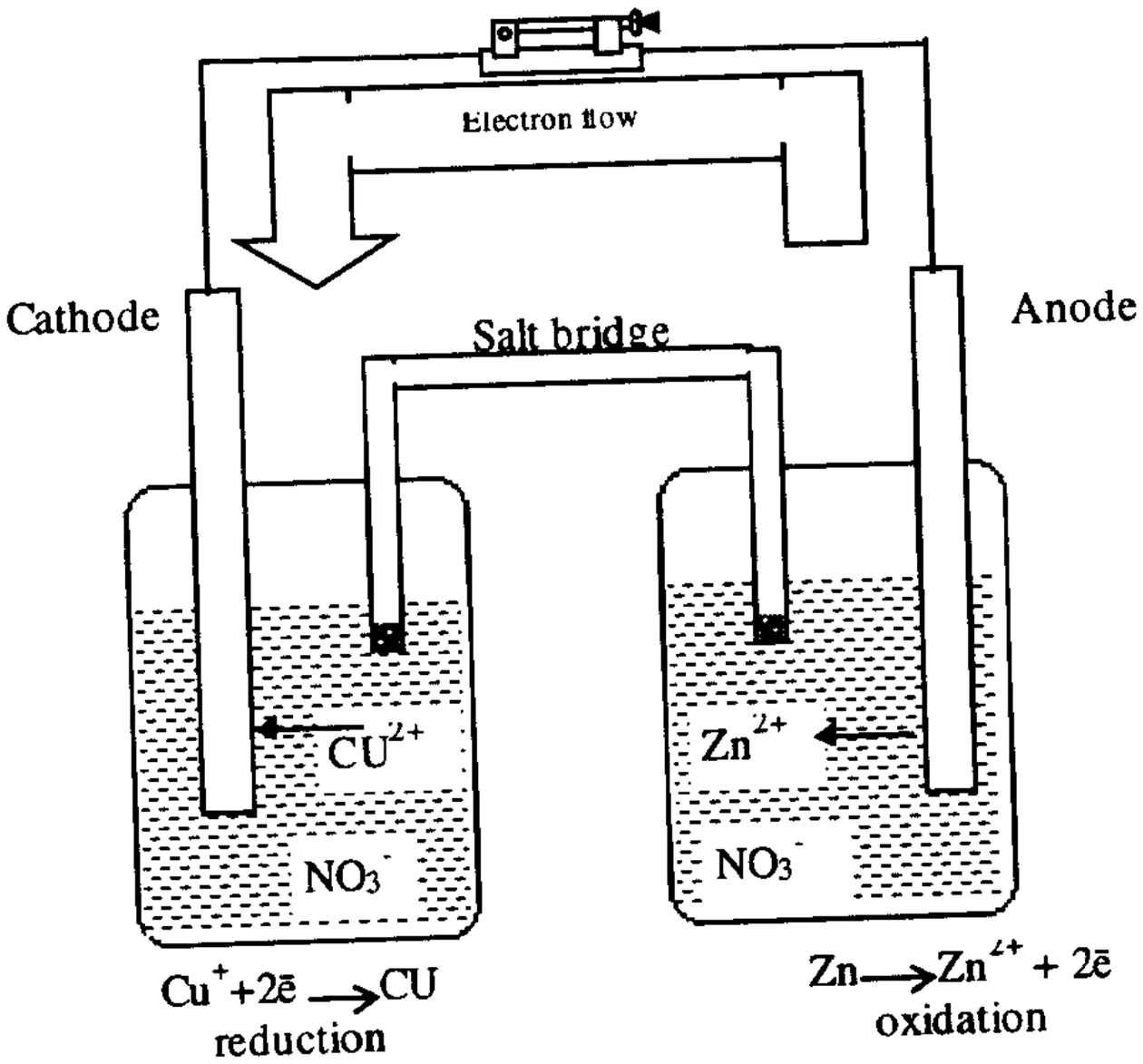
الحل :

لبناء هذه الخلية يجب أن نفكر في تفاعلات نصف الخلية . الأول يجب أن يحوي قطب الزنك المغموس في محلول يحوي أيونات الزنك Zn^{++} (نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ أو كبريتات الزنك $ZnSO_4$) أما الثاني فيجب أن يحوي قطب النحاس مغموسا في محلول أيونات النحاس Cu^{++} (مثلا $Cu(NO_3)_2$ أو $CuSO_4$) ولنكتب تفاعلي نصف الخلية :

المصعد (أكسدة) $Zn_{(s)}\longrightarrow Zn^{++}+2e^-$

$$Cu^{++} + 2e^{-} \longrightarrow Cu_{(s)}$$ المهبط (اختزال)

$$Cu^{++} + Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{++} + Cu_{(s)}$$ تفاعل الخلية



شكل(14-3) نموذج خلية

جلفانية (Zn/Cu)

بما أن الزنك هو الذي تأكسد فإنه المصعد ولسوف يحمل شحنة سالبة ، أما النحاس فهو المهبط ولسوف تكون شحنته موجبة .الانيونات (السالبة) في المحلول تتجه نحو المصعد لتعادله لأنه أصبح محاطا بعدد كبير من Zn^{++} . أما الكاتيونات (الموجبة) فتتحرك نحو المهبط كي تعدله لأنه أصبح محاطا بعدد كبير من أيونات SO_4^{--} . شكل (3) : نموذج خلية جلفانية(Zn/Cu) تتدفق الإلكترونات عبر الدارة الخارجية للخلية من القطب السالب (المصعد) إلى القطب الموجب (المهبط) .

16- حدد فيما إذا كان التفاعلان التاليان تلقائيين أم لا وفق الاتجاه المكتـوب ، وإذا لم يكونا كذلك ، أعط الاتجاه التلقائي .

a) $Cu_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + H_{2(g)}$

b) $3Cu_{(s)} + 2NO^{-}_{3(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} \longrightarrow 3Cu^{++}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O$

الحـــل :

a) إن تفاعلي نصف الخلية هما :

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

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

نجد هنا أن H^{+} يختزل و Cu يتأكسد ، لذلك يكون :

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} - E^{\circ}_{oxd} = E^{\circ}_{H^{+}} - E^{\circ}_{Cu^{++}}$$
$$= (0.00\ V) - (0.34\ V) = -0.34\ V$$

إن فرق جهد الخلية سالب ولذلـــك فالتفـاعل (a) غـير تلقـائي وفـق الاتجـاه المكتوب ويكون التفاعل تلقائيا وفق الاتجاه :

$$H_{2(g)} + Cu^{++} \longrightarrow Cu_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)}$$

ملحوظة : لعلك لاحظت أن النحاس لايذوب في حمض HCl (جهد الخلية سـالب) ولأن العامل المؤكسد هو H^{+} فقط :

b) إن نصفي تفاعل الخلية هما :

أكسدة
$$3\,Cu_{(s)} \longrightarrow 3\,Cu^{++}_{(aq)} + 6e^-$$
اختزال
$$2NO^-_{3(aq)} + 8\,H^+_{(g)} + 6e^- \longrightarrow 2\,NO_{(g)} + 4\,H_2O$$

تفاعل الخلية

$$3Cu_{(s)} + 2\,NO^-_{3(aq)} + 8\,H^{++}_{(aq)} \longrightarrow 2\,NO_{(aq)} + 4\,H_2O$$

$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = E^\circ_{NO_3^-} - E^\circ_{Cu^{++}}$$

$$E^\circ = (0.96\ V) - (0.34\ V) = 0.62\ V$$

بما أن جهد الخلية موجب فالتفاعل تلقائي وفق الاتجاه المكتوب .

ملحوظة: إن النحاس يذوب فعلا (يتفاعل) مع حمض النيتريك الذي يحوي أيونات NO_3^- كعامل مؤكسد .

17- حدد بدون حساب E° ما إذا كانت التفاعلات التالية تحدث تلقائيا :

a) $2\,Fe^{+3} + Sn \longrightarrow 2\,Fe^{+2} + Sn^{+2}$

b) $Cu + 2\,H^+ \longrightarrow Cu^{+2} + H_2$

c) $3\,Mg^{+2} + 2\,Al \longrightarrow 3\,Mg + 2\,Al^{+3}$

d) $Mn + Zn^{++} \longrightarrow Mn^{+2} + Zn$

e) $PbO_2 + SO_4^{-2} + 4\,H^+ + 2\,Hg + 2\,Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2 + PbSO_4 + 2\,H_2O$

الحـــل :

تستند هذه المناقشة إلى أنه في جدول السلسلة الكهركيميائية رتبت أنصاف التفاعلات بحسب قوتها الاختزالية ، فالمادة الأكثر اختزالا هي ذات الجهد الموجب الأكبر والأقل تأتى بعدها وهكذا . فإذا كان نصف تفاعـــل في خلية ماهو الأعلى في الترتيب فإنه سيعاني اختزالا حتما بينما نصف التفاعل الأخر فإنه سوف يجـبر على أن يقوم بتفاعل أكسدة ، فإذا كان التفاعل المكتوب يتوافق مع ما ذكر أعـــلاه حيث قلنا إنه تلقائي وإن لم يتوافق قلنا إنه غير تلقائي .

a) نلاحظ أن جهد اختزال (Fe^{+3}/Fe^{+2}) أعلى من جهد اختزال (Sn/Sn^{+2}) ولذلك فالأول يجب أن يختزل والثاني يجبر على التأكسد وهذا ينسجم مع التفاعل وفق ما هو مكتوب ولذلك فهو تلقائي .

b) سبقت مناقشة هذا التفاعل في المثال (16) وتبين أنه غير تلقائي لأن E° كانت سالبة .

وبالمناقشة كما في الفقرة (a) نصل إلى النتائج التالية :

c) غير تلقائي . d) تلقائي . e) تلقائي .

18- بين في كل زوج مما يلي ، أيهما العامل المؤكسد الأقوى .

آ) ClO_3^- أو Cl_2 ب) $Cr_2O_7^{-2}$ أو O_2

جـ) $Cr_2O_7^{-2}$ أو MnO_4^- د) Hg_2Cl_2 أو PbO_2

الحـــل :

إن أفضل مادة مؤكسدة هي تلك الموجودة على يسار السهمين وفي أعلى السلسلة الكهروكيميائية (انظر الجدول 1) ، وبما أن المادة التي تختزل تعد مؤكسدة لذلك فإن المادة التي لها جهد اختزال أكبر هي المؤكسد الأقوى .

آ) ClO_3^- لها جهد اختزال أكبر من Cl_2 لذلك فالأولى هي العامل المؤكسد الأقوى .

ب) $Cr_2O_7^{-2}$ أقوى من O_2 .

جـ) MnO_4^- أقوى من $Cr_2O_7^{-2}$.

د) PbO_2 أقوى من Hg_2Cl_2 .

19- بين في كل زوج مما يلي أيهما العامل المختزل الأفضل .

آ) Cr أو Na ب) Cl_2 أو $PbSO_4$ جـ) Cu أو Ag

د) Sn أو I^- هـ) H_2O أو H_2

ج : سنشير بإشارة (>) أكبر للعامل الأقوى(الأفضل) .

إن العامل المختزل الأفضل أو الأقوى هو الذي يقع على يمين السهمين وفي أسفل الجدول في السلسلة الكهروكيميائية ، وإن المادة التي تتأكسد هي عامل مختزل :

آ) $Cr < Na$ ب) $PbSO_4 < Cl_2$ جـ) $Ag < Cu$

د) $I^- < Sn$ هـ) $H_2O < H_2$

20- بنيت خلية جلفانية باستخدام قطب مصنوع من الرصاص وأكسيد الرصاص (PbO_2) مغموس في حمض الكبريتيك كمحلول كهرليتي ، إن تفاعل وجهد نصف الخلية هو :

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{--}_{4(aq)} + 2e^- = PbSO_{4(s)} + 2H_2O \quad E^o_{PbO_2} = 1.69 \quad V$$

$$PbSO_4 + 2\ e^- = Pb_{(s)} + SO^{--}_{4(aq)} \quad E^o_{PbSO_4} = 0.36 \quad V$$

ماهو تفاعل الخلية ؟ وما قيمة فرق الجهد القياسي ؟

الحل :

إن تفاعل نصف الخلية ذو جهد الاختزال الأكبر (الأكثر إيجابا) يعاني اختزالا، والنصف ذو جهد الاختزال الأقل يجبر على التأكسد ، وهذا يعني أن نصف التفاعل الأول المعطى سوف يجري كتفاعل اختزال بينما التفاعل الثاني سيجبر على تغيير اتجاهه إلى تفاعل أكسدة (أي لابد وأن ينعكس التفاعل) وستكون تفاعلات الخلية هي :

$$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO^{--}_{4(aq)} + 2e^{-} = PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$ اختزال (مهبط)

$$Pb_{(s)} + SO^{--}_{4(aq)} = PbSO_{4(s)} + 2e^{-}$$ أكسدة (مصعد)

$$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + Pb_{(s)} + 2SO^{--}_{(aq)} = 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$

تفاعل الخلية

إن هذا التفاعل هو الذي يحدث في المدخرات الرصاصية (النضائد) أو بطارية السيارة المعروفة . يمكن حساب فرق الجهد في الخلية كما يلي :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{red} - E^{o}_{oxd} = E^{o}_{PbO_2} - E^{o}_{PbSO_4}$$

$$= (1.69\ V) - (-0.36\ V) = 2.05\ V$$

وهكذا فإن كل خلية تقدم لنا فرق جهد (2.05 V) وفي بطارية السيارة تكـــرر هذه الخلية ست مرات ليصبح فرق الجهد الكلي حوالي (12V) ، وفي الســـيارات الكبيرة (نقل) يلزم بطاريات بجهد 24 V ولذلك تكرر الخلية 12 مرة .

21- محلول كلور الصوديوم المستقر (غير المقلب) حلل كهربائيا لمدة 25 دقيقة ، ثم تمت معايرته بواسطة (0.250 M HCl) ، وقد تطلبت المعـــايرة $15.50\ cm^3$ مـــن الحمض ، فما هي شدة التيار أثناء التحليل ؟

الحـــل :

عند نقطة التعادل (1.0 M) من HCl يتفاعل مع (1.0 M) من NaOH

$$0.250\ M\ HCl \rightarrow 1000\ cm^3$$

$$x \qquad\qquad 15.50\ cm^3$$

$$x = \frac{(0.250)(15.50)}{1000} = 3.875 \times 10^{-13}\ mol\ HCl$$ عدد مولات

عند التعادل يتساوى عدد مولات HCl مع عدد مولات NaOH

$$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow Na_{(\ell)}$$

∴ لاختزال 1 مول من Na^{+} إلى $Na_{(\ell)}$ يلزم $(1mole^{-})$ أو 96500 C

x 3.875×10^{-3}

$$x=\frac{(96500\ C)(3.875\times10^{-3}\ mol)}{1\,mol}=373.89\ \ C$$

$$I=\frac{Q}{t}=\frac{(373.89C)}{(25)(60sec)}=0.249C/sec=0.249\,A$$

22- اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية :

a) $Ni_{(s)} + Sn^{+2}_{(aq)} = Ni^{+2}_{(aq)} + Sn_{(s)}$

b) $Cl_{2(g)} + 2\,Br^{-}_{(aq)} = Br_{2(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)}$

c) $Fe^{+2}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)} = Ag_{(s)} + Fe^{+3}_{(aq)}$

a) $K_c=\dfrac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$ b) $K_c=\dfrac{[Cl^-]^2[Br_2]}{[Br^-]^2.P_{Cl_2}}$: ج

c) $K_c=\dfrac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}][Ag^{+}]}$

23- احسب ΔG^{o}_{298} بالكيلو جول للتفاعلات التالية :

a) $Ca^{+2} + Mg \longrightarrow Ca + Mg^{+2}$

b) $Pb^{+2} + 2Cl^{-} \longrightarrow Pb + Cl_2$

c) $6Mn^{+2} + 5Cr_2O_7^{-2} + 22H^{+} \longrightarrow 6MnO_4^{-} + 10Cr^{+3} + 11H_2O$

الحـــل :

نحسب ΔG^{o}_{298} من العلاقة : $\Delta G^{o}_{298} = -nFE^{o}$ ولذلك يلزمنا حســـاب جـــهد الخلية القياسي E^{o} وعدد الإلكترونات المتبادلة (n) في التفاعل .

a) $Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^{-}$ أكسدة

$Ca^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ca$ اختزال

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-2.76) - (-2.38) = -0.38\ V$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -(2)(96500\,C)(-0.38\,V)$$

$$= 73340\ J \qquad = 73.34\ KJ$$

b) $2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ أكسدة

$Pb^{+2} + 2e^- \longrightarrow Pb$ اختزال

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-0.13) - (1.36) = -1.49\,V$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = (2)(96500)(-1.49) = -287570J \approx 288\ KJ$$

c) $6Mn^{+2} + 24H_2O \longrightarrow 6MnO_4^- + 48H^+ + 30e^-$ أكسدة

$5Cr_2O_7^{-2} + 70H^+ + 30\,e^- \longrightarrow 10\,Cr^{+3} + 35\,H_2O$ اختزال

$$6Mn^{+2} + 22H^+ + 5Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 6MnO_4^- + 10Cr^{+3} + 11H_2O$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (1.33) - (-1.49) = -0.16\ V$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -nFE^\circ = -(30)(96500)(-0.16) = 463200J \approx 463.20\ KJ$$

24- احسب E° و E و ΔG (بالكيلو جول) لتفاعلات الخلايا التالية (غير موزونة)

a) $Al_{(s)} + Ni^{+2}(0.80M) \longrightarrow Al^{+3}(0.020M) + Ni_{(s)}$

b) $Ni_{(s)} + Sn^{+2}(1.10M) \longrightarrow Sn_{(s)} + Ni^{+2}(0.010M)$

c) $Cu^{+}(0.050M) + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{+2}(0.010M)$

الحـــل :

نحسب E° لتفاعل كل خلية ثم نحسب E من معادلة ترنست آخذين في الحســـبان تراكيز المواد ومن ثم نحسب ΔG من العلاقة : $(\Delta G = - n F E)$.

a) أكسدة $2Al_{(s)} \longrightarrow 2Al^{+3}(0.020M) + 6e^{-}$

اختزال $3Ni^{+2}(0.80M) + 6e^{-} \longrightarrow 3Ni_{(s)}$

تفاعل الخلية $2Al_{(s)} + 3Ni^{+2}(0.80M) \longrightarrow 2Al^{+3}(0.02M) + 3Ni_{(s)}$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} - E^{\circ}_{oxd} = (-0.25)(-1.67) = 1.42\,V$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n}\log\frac{[0.02]^2}{[0.80]^3} = 1.42 + 0.031 = 1.451\,V$$

$$\Delta G = -nFE = -(6)(96500)(1.451) = -840129\,J \approx -840.13\ KJ$$

b) أكسدة $Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{+2}(0.010M) + 2e^{-}$

اختزال $Sn^{+2}(1.10M) + 2e^{-} \longrightarrow Sn_{(s)}$

تفاعل الخلية $Ni_{(s)} + Sn^{+2}(1.10M) \rightarrow Ni^{+2}(0.010M) + Sn_{(s)}$

$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-0.14) - (0.25) = 0.11\,V$$

$$E = E^\circ \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]} = 0.11 \frac{0.0592}{2} \log\left(\frac{0.010}{1.10}\right)$$

$$E = 0.11 + 0.06 = 0.17\,V$$

$$\Delta G = -nFE = -(2)(96500)(0.17) = -32810\,J \approx -32.81\,KJ$$

c) $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{+2}(0.010\ M) + 2e^-$ أكسدة

$2Cu^{+}(0.050M) + 2e^- \longrightarrow 2Cu_{(s)}$ اختزال

$Zn_{(s)} + 2Cu^{+}(0.050M) \longrightarrow Zn^{+2}(0.010M) + 2Cu_{(s)}$ تفاعل الخلية

$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (0.52) - (-0.76) = 1.28\,V$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+}]^2} = 1.28 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.010)}{(0.05)^2}$$

$$E = 1.28 - 0.018 = 1.26\,V$$

$$\Delta G = -nFE = -(2)(96500)(1.26) = -243180J \approx -243.18\,KJ$$

25- قام طالب بقياس تركيز أيونات Cu^{+2} في عدد كبير من عينات الماء حيث كان تركيز هذه الأيونات صغيرا جدا. جهز لذلك قطبا من الفضة وغمسه في

محلول نترات الفضة ($1.00M\,AgNO_3$) ثم وصل نصف الخلية هذا عبر جســـر ملحي مع نصف الخلية الثاني المؤلف من قطب نحاس مغموس في إحدى عينـــات الماء وقاس فرق الجهد فكان ($0.062\ V$) عندما كان النحاس هو المصعـــد . مـــا تركيز النحاس في هذه العينة ؟ .

الحـــــل :

نحتاج لحساب E°_{cell} أولا ومن ثم باستخدام معادلة نرنست نستطيع حساب التراكـيز من علاقة K_C ، وبما أن النحاس هو المصعد فهو يتأكسد ويعني ذلـــك أن الفضـــة تختزل . أي :

$$Cu_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{\left[Cu^{+2}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^2}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{Ag^{+}} - E^{\circ}_{Cu^{+2}} = 0.80\,V - 0.34\,V = 0.46\ \ V$$

$$\therefore 0.62\,V = 0.46\,V - \frac{0.0592}{2}\log\frac{\left[Cu^{+2}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^2}$$

وبحل هذه المعادلة نجد :

$$\log\frac{\left[Cu^{+2}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^2} = -5.4 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\left[Cu^{+2}\right]}{\left[Ag^{+}\right]} = 4\times10^{-6}$$

وبمـــا أن تركـــيز Ag^{+} هـــو ($1.00\ \ M$) لذلـــك نجـــد أن :

$$\left[Cu^{+2}\right] = 4\times10^{-6}\ \ M$$

ملحوظة : يمكن بسهولة كبيرة استخدام مثل هذا الجهاز في قياس تركيز النحـــاس في عدد كبير من عينات الماء وبالطبع هي طريقة سهلة ورخيصة وســـريعة جـــدا ونتائجها دقيقة .

26 - احسب جـــهد خليـــة تركـــيز مكونـــة مـــن زوج مـــن أقطـــاب الحديـــد المغموسة في محلولين أحدهمـــا يحتـــوي علـــى $(0.001\,\mathrm{M}\,Fe^{+2})$ والثـــاني $(0.001\,\mathrm{M}\,Fe^{+2})$

$$E=-\frac{0.0592}{n}\log\frac{[M^{+n}]_{dill.}}{[M^{+n}]_{conce.}}$$

$$E=-\frac{0.0592}{2}\log\frac{(0.001)}{(0.10)}=0.06\ \ V$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الكهربائية

1- كم جراما من النحاس يترسب على مهبط في خلية كهروليتية ،إذا مـــــر فـــي محلولها (كبريتات النحاس) تيار شدته (2.0 A) لمدة 20 دقيقة ؟

ج : 0.781 جرام نحاس .

2- يعد الطلاء بالكهرباء تطبيقا مهما للعمليات الكهروليتية . كم دقيقة يلزم لترسيب (0.500 gm) من النيكل على جسم معدني مغموس بداخل الخلية باستخدام تيـــــار شدته (3.00 A) (يختزل النيكل من 2+) ؟

ج : 9.11 دقيقة .

3- كم مولا من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) تنتج عند المـــــهبط خـــلال عمليـــة تحليل الماء كهربائيا باستخدام تيار شدته (4.00 A) لمـــدة (200 sec) . إن تفاعل المهبط هو :

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

ج : 8.29×10^{-3} مول من (OH^-) .

4- آ) كم دقيقة يلزم لترسيب (3.00 gm) من الذهب من محلول كلوريد الذهـــــب $AuCl_3$ باستخدام تيار شدته (10.0 A) ؟

ب) ما شدة التيار الذي يرسب نفس الكمية السابقة من الذهـــــب مـــن محلـــول $AuCl_3$ إذا مر لمدة 20 دقيقة ؟

ج : آ) 7.35 min. ب) 3.67 A

5- في الخلية الجلفانية التالية يتم التفاعل بشكل تلقائي .

$$Mg_{(s)} + Fe^{+2}_{(aq)} = Mg^{+2}_{(aq)} + Fe_{(s)}$$

ويساوي جـــهدها القياســـي (1.96 V) ، ويســـاوي الجـــهد القياســـي لاخـــتزال Fe^{+2} إلى Fe (- 0.41 V) وفق : $Fe^{+2} + 2e^- \longrightarrow Fe$

احسب جهد الاختزال القياسي للماغنسيوم .

ج : - 2.37 V

6- اكتب تفاعل الخلية الجلفانية واحســـب جـــهدها القياســـي باســـتخدام نصفـــي التفاعلين التاليين :

$$NiO_{2(s)} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^-_{(aq)} \quad E^\circ = 0.49\ V$$

$$Fe(OH)_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow Fe_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \quad E^\circ = -0.88\ V$$

<u>ملحوظة</u> : إن هذه الخلية هي خلية Edison وهي قابلة للشحن وخزن الطاقة.

ج : 0 1.37 V

7- ما تفاعل الخلية التي تستخدم نصفي التفاعلين التاليين؟ وما هو جهدها القياســـي ؟

$$Cr^{+3}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)} \qquad E^\circ = -0.74\ V$$

$$MnOH^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}_{(aq)} + 4H_2O \quad E^\circ = -1.49\ V$$

ج : 2.23 V .

8- استخدم جدول جهود الاختزال القياسية لأنصاف التفاعلات لكي تحدد التفـــاعل التلقائي عندما نمزج : Br^- , SO_4^{-2} , H_2SO_3 , Br_2 في محلول حامضي .

ج : $Br_{2(aq)} + H_2SO_{3(aq)} + H_2O \longrightarrow 2\,Br^-_{(aq)} + SO^{-2}_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)}$

جدول التصنيف الدوري للعناصر

IA									VIII										VIII
1 **H** 1.0079	IIA											IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB			2 **He** 4.00260
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.01218											5 **B** 10.81	6 **C** 12.011	7 **N** 14.0067	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.998403	10 **Ne** 20.179		
11 **Na** 22.98977	12 **Mg** 24.305	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	13 **Al** 26.98154	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.97376	16 **S** 32.06	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948		
19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.9559	22 **Ti** 47.90	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.996	25 **Mn** 54.9380	26 **Fe** 55.847	27 **Co** 58.9332	28 **Ni** 58.70	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.38	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.59	33 **As** 74.9216	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.80		
37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.9059	40 **Zr** 91.22	41 **Nb** 92.9064	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** 98	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.9055	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.868	48 **Cd** 112.41	49 **In** 114.82	50 **Sn** 118.69	51 **Sb** 121.75	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.9045	54 **Xe** 131.30		
55 **Cs** 132.9054	56 **Ba** 137.33	57 * **La** 138.9055	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.9479	74 **W** 183.85	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.22	78 **Pt** 195.09	79 **Au** 196.9665	80 **Hg** 200.59	81 **Ti** 204.37	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.9804	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)		
87 **Fr** (2323)	88 **Ra** 226.0254	89** **Ac** 227.0278	104 **Unq** (261)	105 **Unp** (262)	106 **Unh** (263)														

*	58 **Ce** 140.12	59 **Pr** 140.9077	60 **Nd** 144.24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 151.96	64 **Gb** 157.25	65 **Tb** 158.9254	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.9304	68 **Er** 167.26	69 **Tm** 168.9342	70 **Yb** 173.04	71 **Lu** 174.967
**	90 **Th** 232.0381	91 **Pa** 231.0359	92 **U** 238.029	93 **Np** 237.0482	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (260)

دليل المصطلحات العلمية

إنجليزي	عربي
A	
Absissa	إحداثي أفقي ــ المحور السيني
Absolute	مطلق
Absorb	يمتص
Absorption	امتصاص
Acetic Acid	حمض الخليك
Acid	حمض
Acid Strength	قوة الحمض
Action	فعل ــ تأثير
Activation energy	طاقة التنشيط
Actual	فعلي حقيقي
Actual yeild	الناتج الفعلي
Add	يضيف ــ يجمع
Adsorption	امتزاز
Agent	عامل
Alkali	قلوي
Alkali Metals	فلزات الأقلاء
Alloy	سبيكة
Alum	حجر الشب (الشبه)
Anhydrous	لا مائي
Anions	أنيونات (شقوق حمضية)
Anode	مصعد
Approximate	تقريبي ــ بالتقريب
Aqua Regia	الماء الملكي
Aqueous	مائي

إنجليزي	عربي
A	
Aqueous Layer	الطبقة المائية
Aqueous Solution	المحلول المائي
Atmospheric pressure	الضغط الجوي
Atom	ذرة
Atomic number	العدد الذري
Atomic weight	الوزن الذري
Attract	يجذب
Available	متوفر (موجود)
Average	متوسط
B	
Buffer Solution	محلول منظم
Bond	رابطة
Bent	منحن
Balanced Equation	معادلة موزونة
Basic	قاعدي ــ أساسي
Basic Compounds	مركبات قاعدية
Basic Radical	شق قاعدي
Basic Solution	محلول قاعدي
Battery	بطارية كهربائية
Bivalent	ثنائي التكافؤ
Boiling Point	درجة الغليان
Bond	رابطة ــ آصرة
Brass	النحاس الأصفر
Burette	سحاحة

إنجليزي	عربي
B	
Burner	موقد ــ مصباح
C	
Calibration	تدريج المقياس ــ معايرة
Capacity	سعة
Cathode	تهبط
Cathode	كاثود ــ مهبط
Cathode rays	أشعة مهبطية
Cations	كاتيونات
Caustic Soda	الصودا الكاوية ــ هيدروكسيد الصوديوم
Characoal	فحم نباتي
Charge	شحنة
Chemical Analysis	تحليل كيميائي
Chemical Change	تغير كيميائي
Chemical Energy	طاقة كيميائية
Chemical Equation	معادلة كيميائية
Chemical Euqilibrium	اتزان كيميائي
Chemical Formula	الصيغة الكيميائية
Chemical Kinetics	الكيمياء الحركية
Chemical Properties	خواص كيميائية
Chemical Reaction	تفاعل كيميائي
Chemicals	مواد كيميائية
Classification	تصنيف ــ ترتيب
Codensation	تكثيف
Cold	بارد ــ برودة ــ زكام

إنجليزي	C	عربي
Collision theory		نظرية التصادم
Colloid		غروي
Colourless		عديم اللون ــ لا لون له
Combustion		احتراق
Common		عمومي ــ مشترك ــ شائع
Common Ion Effect		فعل الأيون المشترك
Complex		متراكب ــ معقد
Complex Compounds		متراكبات
Component		مركبة مكونة
Composition		تركيب
Concentrated Acid		حمض مركز
Concentration		تركيز
Conductivity		التوصيل
Constituent		مكون
Consumption		استهلاك
Contaminate		يلوث ــ يلطخ
Contamination		تلوث
Coordinate bonde		رابطة تناسقية
Corrosion		التآكل
Covalent bond		رابطة تساهمية
Crystal		بلورة
Crystalline		بلوري الشكل
Crystallization		عملية البلورة
Current		تيار

إنجليزي	عربي
C	
Curve	منحنى
D	
Decomposition	تحلل ــ تفكك
Dehydration	فقد ماء التبلور
Deionized Water	ماء مقطر بطريقة التبادل الأيوني
Density	كثافة
Density	كثافة
Deposition	ترسيب
Dibasic	ثنائي القاعدية
Diffuse	ينتشر
Diffusion	انتشار (نفاذ)
Diffusion	انتشار
Dilute	مخفف
Discharge	يفرغ ــ يصرف
Displacement	إزاحة ــ نقل
Dissociation	تفكك
Dissociation Constant	ثابت التفكك
Dissociation Energy	طاقة تفكك
Dissolve	يذيب
Distil	يقطر
Distillation	تقطير
Distilled Water	ماء مقطر
Divalent	ثنائي التكافؤ
Drop	قطرة

إنجليزي	عربي
D	
Dry	جاف
Dryness	الجفاف
Dynamic	ديناميكي
Dynamic Equilibrium	اتزان ديناميكي
E	
Effect	تأثير ــ مفعول
Efficiency	كفاءة ــ قدرة ــ فاعلية
Electric Current	تيار كهربائي
Electrochemical	كهروكيميائي
Electrochemistry	الكيمياء الكهربائية
Electrode	مسرى
Electrode	قطب
Electrolysis Cells	خلايا التحليل الكهركيميائي
Electrolyte	الكتروليت
Electrolytes Solution	محاليل كهرليتية
Electronegative	سالب التكهرب
Electronic Configuration	التوزيع الالكتروني
Electropositive	موجب التكهرب
Element	عنصر (فلز)
Element	عنصر
End – Point	نقطة النهاية
Endothermic	ماص للحرارة
Energy Sources	مصادر الطاقة
Equation	معادلة

إنجليزي	عربي
E	
Equilibrium	إتزان
Equivalent Point	نقطة التعادل
Equivalent Weight	وزن مكافئ
Evaporate	يتبخر ــ يحول إلى بخار
Evaporation	تبخير
Evolve	يخرج ــ يتصاعد
Evolved Gases	الغازات المتصاعدة
Excess	زيادة ــ إفراط
Excess Reagent	مادة زائدة
Exothermic	ناشر (طارد) للحرارة
Extraction	تلخيص ــ استخلاص
F	
Factor	عامل ــ معامل
Ferric Alum	الشب الحديدي
Flame	لهب
Formation	تكوين
Formula Weight	وزن الصيغة
Fractional Abondance	الوفرة الجزئية
Free	حر ــ طليق
Fusion	إنصهار
Fusion Temperature	درجة الإنصهار
G	
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Gas	غاز

إنجليزي	عربي
G	
Gas Constant	الثابت العام للغازات
Gaseous Mixture	مخلوط غازي
Gelatinous	هلامي ــ جيلاتيني
Glacial	ثلجي
Glacial Acetic Acid	حمض الخليك الثلجي
Gram Mole	جرام جزيئي
Gravimetric Analysis	تحليل قياس وزني
H	
Half – Cell	نصف الخلية
Halogens	هالوجيات
Hardness of Water	عسر ماء
Heat	الحرارة
Heat Capacity	السعة الحرارية
Heat of Fusion	حرارة الإنصهار
Heat of Sublimation	حرارة التصعيد
Heat of Vaporization	حرارة التبخر
Heterogeneous Mixture	خليط غير متجانس
Hexagonal	ذو ستة أضلاع وزوايا
Hexavalent	سداسي التكافؤ
Homogeneous	متجانس
Homogeneous Mixture	خليط متجانس
Hydgrogen Bond	رابطة هيدروجينية
Hydrate	هيدرات مائية
Hydrated Salt	ملح مائي

إنجليزي	عربي
H	
Hydrocarbons	هيدروكربونات
Hydrochloric Acid	حمض الهيدروكلوريك
Hydrolysis	التميؤ
Hydroxyl Group	مجموعة الهيدروكسيد
I	
Ideal Gas	غاز مثالي
Identify	يتعرف على ــ يكشف عن
Ignition	ايقاد ــ اشعال
Immerse	يغمر ــ يغمس
Immiscible	عديم الإمتزاج
Impurities	شوائب
Inaccurate	غير مضبوط ــ خاطئ
Incorrect	غير صحيح ــ خطأ
Indicator	دليل
Inert	خامل ــ ساكن
Inorganic	غير عضوي
Insoluble	لا يذوب
Integer	عدد صحيح
Interference	تداخل
Internal	داخلي
Introduction	مقدمة ــ تقديم
Involve	يحتوي ــ يتضمن
Ion	أيون
Ionic	أيوني

إنجليزي	عربي
I	
Ionic Bond	رابطة أيونية
Ionic Equation	معادلة أيونية
Ionic Equilibria	الإتزان الأيوني
Ionic Strength	القوة الأيونية
Ionizable	قابل للتأين
Ionization	تأين
Ionization Constant	ثابت تأين
Irreversilbe Reaction	تفاعل غير انعكاسي
Isotopes	النظائر
L	
Latent	كامن
Latent Heat of Vaporization	الحرارة الكامنة
Law	قانون
Law of Chemical Equilirum	قانون الإتزان الكيميائي
Law of Conservation of Energy	قانون بقاء الطاقة
Law of conservation of mass	قانون بقاء المادة
Law of Conservation of Mass	قانون بقاء الكتلة
Law of definite proportions	قانون النسب الثابتة
Law of Mass Action	قانون فعل الكتلة
Law of multipe proportion	قانون النسب المتضاعفة
Law of Reciproiod Proportion	قانون النسب المتبادلة
Layer	طبقة
Lead	رصاص

إنجليزي	عربي
L	
Length	المطول
Length	طول
Lewis Structure	بنية لويس
Liberate	يحرر ــ يطلق
Liberation	تحرير ــ انبعاث
Lime Water	ماء الجير
Limestone	حجر جيري
Limit	حد
Limiting	محدد
Limiting Reagent	الكاشف المحدد
Limiting veageut	مادة محددة
Linear	خطي
Liquid	سائل
M	
Macro Scale	نطاق واسع
Manual	يدوي ــ كتاب صغير يحمل في اليد
Mark	علامة ــ إشارة ــ تدريج
Mass	الكتلة
Mass Sprctrometer	مطياف الكتلة
Matter	المادة
Matter	مادة ــ جوهر
Maximum	نهاية عظمى
Mean	متوسط
Meaningless	لا معنى له ــ بلا معنى

إنجليزي	عربي
M	
Measure	يقيس ــ يعير ــ قياس ــ معيار
Measured Volume	حجم مقاس ــ حجم مكيل
Measurement	قياس
Metal Ion Indicator	دليل معايرة أيونات الفلز
Metallic	معدني ــ فلزي
Mineral Acids	الأحماض المعدنية
Minimum	نهاية صغرى
Miscible	يمتزج ــ قابل للامتزاج
Mixture	الخليط
Mixture	مخلوط
Moisture	رطوبة
Molal Concentration	تركيز مولاي
Molal Solution	محلول 1 مولال
Molality	درجة التركيز
Molar Concentration	تركيز مولاري
Molar heat capacity	السعة الحرارية المولية
Molar Solution	محلول 1 مولار
Molarity	درجة التركيز الجزيئية بالحجم للمحلول
Mole	مول (جزيئة غرامية)
Mole Fraction	الكسر الجزيئي
Molecular Formula	الصيغة الجزيئية
Molecule	جزيئة
Molecules	جزيئات
Natural Abundance	الوفرة الطبيعية

إنجليزي	عربي
N	
Negative	سالب
Negative Charge	شحنة سالبة
Neutral	متعادل
Neutralization	عملية التعادل
Neutron	نترون
Nomenclature	تسمية ــ وضع الأسم لشيء
Non – Electrolyte	غير الكتروليت
Nonpolar	غير قطبي
Normal	عادي ــ عياري
Normal Solution	محلول عياري
Normality	عيارية
Normality	العيارية
Numerator	البسط في الكسر
O	
Observation	مشاهدة
Order	نظام ــ ترتيب
Organic	عضوي
Organic Acid	حمض عضوي
Oxidation Number	عدد التأكسد
Oxidizing Agent	عامل مؤكسد
P	
Partial	جزئي
Partial Ionization	تأين جزئي
Partial Pressure	ضغط جزئي

إنجليزي	عربي
P	
Percentage Composition	التركيب المئوي
Periodic	دوري ــ متعاقب
Periodic Table	الجدول الدوري
Perparation	تحضير ــ تجهيز ــ مستحضر
PH	الرقم الهيدروجيني ــ الأس الهيدروجيني
PH Range	مدى الرقم الهيدروجيني
Physical Properties	صفات فيزيائية
Plot	يرسم ــ يخطط ــ رسم تخطيطي
Poison	سم
Poisonous	سام ــ قاتل
Polar	قطبي
Polarization	استقطاب
Pole	قطب
Polymorphic	متعدد الأشكال
Positive	موجب
Positive Charge	شحنة موجبة
Positive Pole	قطب موجب
Potential	جهد
Potential Difference	فرق جهد
Potentiometric Methods	طرق قياس الجهد
Practical Chemistry	كيمياء عملية
Precipitate	راسب
Precipitation	ترسيب
Precipitation Reaction	تفاعل ترسيب

إنجليزي	عربي
P	
Precise	محكم ــ مضبوط
Predict	يتنبأ ــ يتكهن
Presence	وجود ــ حضور
Pressure	ضغط
Primary Standard	مادة قياسية أولية
Principle	مبدأ ــ قاعدة
Probability	احتمال
Procedure	طريقة العمل ــ اجراءات
Properties	صفات ــ خواص
Proportional	يتناسب مع ــ متناسب
Proton	بروتون
Purification	تنقية
Pyramidal	هرمي
Q	
Quadratic Equation	معادلة تربيعية
Quadrivalent	رباعي التكافؤ
Qualitative	كيفي ــ وصفي
Qualitative Analysis	تحليل كيفي
Quantitative Analysis	تحليل كمي
Quantity	كمية ــ مقدار
Quarter	ربع
Quiz	اختبار قصير

إنجليزي	عربي
R	
Radiations	إشعاعات
Radical	شق
Radioactive	نشط إشعاعياً
Radioactivity	النشاط الإشعاعي
Range	مدى ــ مجال
Rare Earths	العناصر الأرضية النادرة
Rate	معدل
Rate Laws	قوانين السرعة
Rate of Diffusion	معدل الإنتشار
Rate of Reaction	سرعة التفاعل
Raw Materials	مواد خام
Reactant	مادة متفاعلة
Reaction Mechanism	آلية التفاعل
Reactor	مفاعل
Reagent	كاشف
Redox Reaction	تفاعل تأكسد واختزال
Reducing Agent	عامل مختزل
Reduction	اختزال
References	مرجع ــ شاهد
Relative Density	كثافة نسبية
Relative error	خطأ نسبي
Reliable	يعتمد عليه ــ يوثق به
Replace	يحل محل ــ يستبدل

إنجليزي	عربي
R	
Replacement	تعويض ــ احلال ــ استبدال
Report	تقرير
Reprecipitate	يترسب ثانية
Residue	باق ــ متخلف
Resistant	مقاوم
Resonance	رنين
Result	نتيجة
Reversible	قابل للإنعكاس ــ إنعكاسي
Reversible Reaction	تفاعل إنعكاسي ــ إتزان
Rust	صدأ
S	
Salt Bridge	جسر ملحي
Saturated	مشبع
Saturated Solution	محلول مشبع
Scale	تدريج ــ مقياس رسم
Second – order of Reaction	تفاعل من المرتبة الثانية
Sensitive	حساس
Sensitivity	حساسية
Separation	فصل
Solid	جامد ــ صلب
Solubility	الذوبانية
Solubility Product	حاصل الإذابة
Soluble	قابل للذوبان ــ يذوب
Solute	مذاب

إنجليزي	عربي
S	
Solution	محلول
Solvent	مذيب
Sparingly Soluble	شحيح الذوبان
Specific	نوعي ــ خاص
Specific Weight	الوزن النوعي
Specifications	مواصفات ــ شروط
Spectroscopy	علم التحليل الطيفي
Spontaneous	فجائي
Stability	ثبات
Stability Constant	ثابت التكوين
Stable	ثابت
Standard	قياسي
Standard Solution	محلول قياسي
Standardization	معايرة ــ تقنين
Stoichiometric Equations	معادلة مضبوطة
Stoichiometry	الانضباطية ــ الاتحاد بالمعادلات
Strength of Acid	قوة الحمض
Strong Acid	حمض قوي
Strong Base	قاعدة قوية
Strong Electrolyte	الكتروليت قوي
Structure	بناء ــ تركيب
Structure of Atom	تركيب الذرة
Structure of The Molecules	بنية الجزيئات
Subatomic	أقل من الذرة (أجزاء الذرة)

إنجليزي	عربي
S	
Substance	مادة
Substitution	تعويض ــ إستبدال
Superconductivity	التوصيل الجيد
Superheated Steam	بخار ماء
Supersaturation	فوق التشبع
Surface	سطح
Surface tension	توتر سطحي
Surrounding	وسط محيط
Symbol	علامة ــ رمز
System	نظام
Systematic	منسق ــ منظم
T	
Table	جدول ــ منضدة
Technique	تكنيك ــ أسلوب العمل التقني
Temperature	درجة حرارة
Temporary	مؤقت
Tension	توتر ــ شد
Test	اختبار ــ فحص ــ تجربة
Tetra	سابقة معناها أربعة
Tetrahedral	رباعي الجوانب أو السطوح
Tetrahedron	شكل رباعي السطوح
Tetravalent	رباعي التكافؤ
Theoretical Yeild	الناتج النظري
Thermal	يختص بالحرارة ــ حار ــ ساخن

إنجليزي	عربي
T	
Thermochemistry	الكيمياء الحرارية
Thermodynamics	الديناميكا الحرارية ثرموديناميكا
Thermometer	ميزان حرارة
Titrant	المحلول المعروف القوة في المعايرة
Titration	معايرة
Titrimetric Analysis	التحليل بالمعايرة
U	
Unit	وحدة
Univalent	أحادي التكافؤ
Unreacted	غير متفاعل
Unsaturated	غير مشبع
V	
Valence electrons	الكترونات التكافؤ
Vigorous	قوي ــ شديد
Volatile	متطاير
Volume	حجم
Volumetric Analysis	التحليل الحجمي
W	
Warm	يسخن ــ يدفئ ــ دافئ
Water of Crystallization	ماء التبلور
Weak	ضعيف
Weight	وزن
Wet	يبلل ــ يرطب ــ مبتل
Yield	محصول ــ ناتج ــ إنتاجية

المراجع العلمية

1- Fundametals of chemistry ; James E.Brady , John R .Holum , third edition (John Wiley &sons) (1988) .

2- Fundamentals of chemistry ; Brady / Holum , second edition (John wiley & sons .Inc. (1984) .

3- General college chemistry; by Charles W .Keenan , Donald C. kleinfelter and Jesse H .Wood ; sixth Edition (Row , publishers Inc . New york (1980)

4- General Chemistry, principles and structure; James E .Brady and Gerard E. Humiston ; (John Wiley & sons) (1986) .

Fundamentals of General Chemistry

هذا الكتاب

يخدم السادة المهتمين في تعليم وكسب المهارة العلمية المدعمة بالأساس النظري في مجال الكيمياء العامة .

ويهم طلاب السنة الجامعية الأولى في مختلف الكليات والأقسام (الهندسية بفروعها ، كافة العلوم ، الطب البشري ، الصيدلة ، الطب البيطري ،الزراعة) ، ويشمل الكتاب أربعة عشر فصلاً شملت : مفاهيم أساسية - المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي- بنية الذرة - النظرية الإلكترونية الحديثة - بنية المركب الكيميائي (نظرية الروابط) - تفاعلات الأكسدة والاختزال - الأحماض والقواعد- المحاليل - الغازات - الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية -الكيمياء الحركية - الاتزان الكيميائي - الاتزان الأيوني - الكيمياء الكهربائية .

وقد اشتمل الكتاب 370 مسألة محلوله و240 مسألة غير محلولة مدعمة بأجوبتها بالإضافة إلى الجداول اللازمة والرسومات الضرورية .