

Chapitre 1. Equilibres en solution :

- 1.1. Equilibre homogène et équilibre hétérogène.
- 1.2. La constante d'équilibre.
- 1.3. Les facteurs d'équilibre.
- 1.4. Principe de Le CHATELIER.

Chapitre 2. Oxydo-réduction :

- 2.1 Les notions d'oxydo-réduction et réduction.
- 2.2 Nombre d'oxydation d'un élément.
- 2.3 Détermination des coefficients des réactions d'oxydo-réduction.

Chapitre 3. Les solutions ioniques. Acides et Bases :

- 3.1 La dissociation ionique (L'équilibre de dissociation (L'auto - ionisation de l'eau.)
- 3.2 Produit ionique de l'eau.
- 3.3 Généralités sur les acides et les bases (Définitions. Conséquences de la définition de BRONSTED).
- 3.4 Forces des acides et des bases).

Chapitre 4. Le pH des acides et des bases :

- 4.1 La notion de pH
- 4.2 Calcul du pH d'un acide ou d'une base.
- 4.3 Mesure du pH. Neutralisation d'un acide par une base.

Chapitre 5. Les sels en solution.

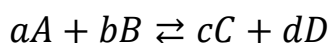
- 5.1 Etude des sels peu solubles (Définitions. Solubilité de sels. Produits de solubilité).
- 5.2 Déplacement de l'équilibre de solubilité

الفصل الأول: التوازنات في المحاليل

1- مقدمة

في أي عملية كيميائية يعرف التوازن الكيميائي بأنه الحالة التي لا يحدث فيها تغيرات في تراكيز المواد المتفاعلة و الناتجة؛ معناه عدم وجود تغير ملحوظ في النظام بعد فترة زمنية.

ينشأ التوازن الكيميائي عندما تكون سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر مساوية لمقابلتها في الاتجاه المعاكس، وهذا نجده مثلاً في التفاعلات العكوسة. هذا لا يعني أن سرعة التفاعل أصبحت تساوي صفراً وإنما فقط تكون سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر مساوية لسرعة التفاعل العكسي؛ ويعبر عن ذلك بأن الجملة في حالة توازن ميكانيكي (توازن حركي). ويستخدم في وصف تفاعل متوازن أو عكوسي سهمين بين المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة، وتكتب:



2- أنواع التوازن

شكل جميع المواد في حالة الاتزان وسطاً بمظهر متجانس أو مظهر غير متجانس. اعتماداً على الحالة ، هناك نوعان من التوازن:

أ- التوازن المتجانس

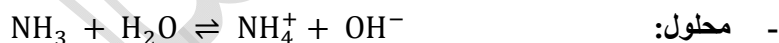
جميع المواد في الحالة الغازية ، أو كلها في الحالة السائلة القابلة للامتزاج بالكامل ، أو في الحالة المذابة في نفس المذيب. أمثلة على التوازنات المتجانسة:



- الغازية:



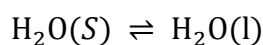
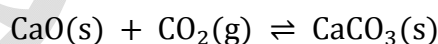
- السائلة:



- محلول:

ب- التوازن غير المتجانس

يتكون الوسط التفاعلي من الغازات والمواد الصلبة أو المواد الصلبة والسوائل أو السوائل غير القابلة للامتزاج. أمثلة على التوازنات غير المتجانسة:



ج- الطور

دقق في مفهوم الوسط المتجانس، فالوسط المتجانس إذا كان، في الملاحظة البصرية (العين ، العدسة المكبرة) ، يقدم نفس الملمح في جميع نقاطه. سيتم تحديد أي مجموعة متجانسة بواسطة مصطلح الطور. يتميز التوازن بعدد الأجزاء المتجانسة أو عدد الأطوار Q:

نوع التوازن	عدد الأطوار φ
متجانس	$\varphi=1$
غير متجانس	$\varphi \geq 2$

نوع التوازن	عدد الأطوار ϕ
$N_2O_4(gaz) \rightleftharpoons 2NO_2(gaz)$	1
$FeO(solide) + H_2(gaz) \rightleftharpoons Fe(solide) + H_2O(gaz)$	2

3- ثابت التوازن قانون جولدبرغ – واج (قانون فعل الكتلة)

أ. حالة عامة:

تم إثباتات معادلة ثابت التوازن على أساس النتائج التجريبية.

ليكن لدينا التوازن التالي : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ حيث a, b, c, d : معاملات سكيومترية

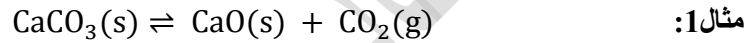
$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{و } A, B : \text{ مواد متفاعلة أما } C, D : \text{ مواد ناتجة فان:}$$

حيث: K_C = يرمز لثابت التوازن معبراً عنه بدلالة التراكيز، يعتمد على درجة الحرارة وطبيعة مواد التفاعل.

- إذا كانت K_C كبيرة ، فالتوازن يميل نحو رد التفاعل التام.

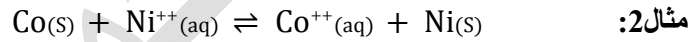
- إذا كانت K_C صغيرة جداً، فإننا نميل نحو استحالة التفاعل.

ب. حالة التوازن غير المتجانس:



التجربة اثبتت أن : $[CO_2] = \text{constante}$ عند درجة حرارة معينة

وبالتالي فإن قانون جولدبرغ – واج ينطبق فقط على الطور الغازي: $[CO_2] = K_C$



القانون يكتب: $K_C = \frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]}$ (لا يشارك الطور الصلب).



تظهر التجربة أن تركيز بخار الماء هو دالة لدرجة الحرارة فقط. $[H_2O(g)] = K_C$

ينطبق قانون تأثير الكتلة على الطور الغازي وحده ، في حالة توازن حيث توجد غازات ومواد صلبة ، وعلى المرحلة

السائلة وحدها ، في حالة توازن سائل - صلب.

ج. حالة خاصة بالتوازنات الغازية:

عندما يشتمل التوازن على مواد في الحالة الغازية ، يكون من الملائم العمل بالضغط الجزئية للغازات.



حيث: V هو الحجم و T : درجة الحرارة المطلقة للنظام.

نسمي : n_A, n_B, n_C, n_D عدد المولات و p_A, p_B, p_C, p_D الضغوط الجزئية لـ A, B, C, D على الترتيب.

تتم كتابة معادلة الغاز المثالي المطبقة على A :

$$p_A V = n_A RT \Rightarrow p_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT \Rightarrow [A] = p_A \cdot (RT)^{-1}$$

$$[B] = p_B \cdot (RT)^{-1} \quad \text{بنفس الطريقة نكتب:}$$

$$[C] = p_C \cdot (RT)^{-1}$$

$$[D] = p_D \cdot (RT)^{-1}$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{قانون فعل الكتلة بدلالة التركيز يكتب:}$$

بالتعويض نجد :

$$K_C = \frac{[p_C \cdot (RT)^{-1}]^c [p_D \cdot (RT)^{-1}]^d}{[p_A \cdot (RT)^{-1}]^a [p_B \cdot (RT)^{-1}]^b} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (RT)^{(a+b-c-d)} = K_p \cdot (RT)^{(a+b-c-d)}$$

$$\text{ونكتب :} \quad K_p = K_C \cdot (RT)^{(c+d-a-b)} \quad \text{حيث :} \quad K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (K_p \text{ ثابت التوازن بدلالة الضغط})$$

4. عوامل التوازن

بالنظر إلى وجود نظام في حالة توازن ، فمن الممكن إحداث تغيير في حالة التوازن ، في اتجاه التفاعل المباشر أو العكسي. سوف تتميز حالة التوازن التي تم الحصول عليها بتراكيز جديدة. يسمى هذا التطور **إزاحة التوازن**. لكي تكون هذه الإزاحة ممكنة ، يجب أن يكون المحتويان الحراريان G1 و G2 للطرف الأول والطرف الثاني على الترتيب مختلفين. لذلك يجب أن تتسبب في اختلاف هاتين الكميتين ، أو إحداهما ، لأنهما متساويان في التوازن.

نحن نتعامل مع الكميات التي يعتمد عليها G1 و G2 :

درجة الحرارة T ، الضغط الكلي P ، الضغوط الجزئية p (أو التراكيز).

هذه المقادير ، التي يمكن أن تزيح التوازن ، تسمى عوامل التوازن.

5. مبدأ شاتولييه :

يتيح مبدأ شاتولييه إمكانية التنبؤ باتجاه حركة التوازن عندما يتغير عامل ما. يتم التعبير عنها بالنحو التالي:

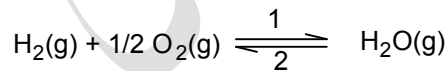
أي تعديل لعامل التوازن يؤدي إلى إزاحة هذا التوازن في الاتجاه الذي يعارض هذا التعديل.

دعونا نلقي نظرة على الأنواع الثلاثة لعوامل التوازن الكيميائي:

أ. درجة الحرارة

تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تغيير التوازن في الاتجاه الماص للحرارة.

مثال: توازن تصنيع الماء عند درجة حرارة عالية:



التفاعل المباشر (1) طارد للحرارة. لذلك يفضل انخفاض درجة الحرارة. بشكل فعال عند درجة حرارة منخفضة 25 درجة مئوية على سبيل المثال ، يكون تخليق الماء بمثابة تفاعل شبه كامل.

$$\frac{d \log K_C}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{يمكننا إثبات هذا القانون من معادلة فانت هوف (VAN 'T HOFF):}$$

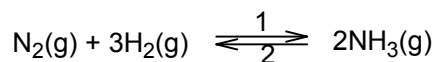
$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{فان :} \quad aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \text{من التوازن التالي:}$$

إذا كانت $\Delta H > 0$: فإن مشتق $\log K_C$ بالنسبة إلى T يكون موجباً ، ويزداد Log K ، وبالتالي K يزداد مع درجة الحرارة. تزداد التراكيز [C] و [D] وتتناقص [A] و [B] مع زيادة درجة الحرارة. هناك إزاحة أمامية (ماصة للحرارة) عن طريق زيادة T ، وإزاحة عكسية (طاردة للحرارة) عن طريق تقليل T.

ب. الضغط الكلي

تؤدي الزيادة في الضغط في الإزاحة التوازن في الاتجاه الذي يقلل من عدد مولات الغاز.

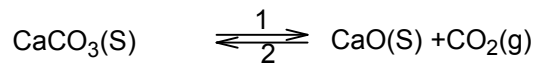
• **مثال:** توازن غازي متجانس:



من خلال التفاعل 1 ، ننتقل من 4 مولات إلى 2 مولات. إذا كنت ترغب في تحويل التوازن في الاتجاه 1 ، فعليك العمل تحت ضغط مرتفع.

على العكس ، تفضل الضغوط المنخفضة التفاعل 2 (تفكك الأمونيا).

• توازن غير متجانس:



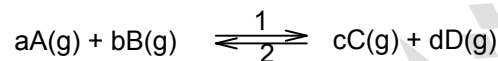
هذه المرة، أثناء التفاعل 1، ننتقل من 0 إلى 1 مول من الغاز. لذلك فإن تحلل كربونات الكالسيوم CaCO_3 مفضل من خلال انخفاض الضغط الكلي للنظام. على العكس من ذلك ، فإن تركيب CaCO_3 من CaO و CO_2 يكون أكثر اكتمالاً كلما زاد ضغط النظام.

لاحظ أنه إذا كان عدد مولات الغاز في الطرف الأول والثاني متساويًا ، فإن الضغط الكلي لا يؤثر على إزاحة



التوازن. كما هو الحال مع النظام التالي :

دعنا نثبت القانون في حالة النظام (يفترض ، على سبيل المثال ، متجانس وغازي):



لتكن لدينا : n_A, n_B, n_C, n_D : عدد المولات و p_A, p_B, p_C, p_D : عدد الضغوط الجزئية للنظام المتوازن.

$n = n_A + n_B + n_C + n_D$ (العدد الكلي للمولات) و $P = p_A + p_B + p_C + p_D$ (الضغط الكلي)

لدينا العلاقات:

$$\text{من العلاقات } \frac{p_A}{n_A} = \frac{p_B}{n_B} = \frac{p_C}{n_C} = \frac{p_D}{n_D} = \frac{p}{n} \text{ نجد :}$$

$$p_D = \frac{n_D}{n} p = N_D p , p_C = \frac{n_C}{n} p = N_C p , p_B = \frac{n_B}{n} p = N_B p , p_A = \frac{n_A}{n} p = N_A p$$

حيث N_D, N_C, N_B, N_A : الكسور المولية للغازات

بالتعويض في قانون فعل الكتلة :

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b} p^{(c+d-a-b)} \Rightarrow \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b} = K_p \cdot p^{(a+b-c-d)}$$

تسمح لنا هذه العلاقة بالتنبؤ بتطور التوازن مع P.

• إذا كانت $a + b > c + d$ ، فإن الزيادة في الضغط الكلي P تؤدي إلى زيادة الطرف الثاني، أي تطور النظام في

اتجاه انخفاض عدد مولات الغاز المتفاعلة (أي الاتجاه 1). على العكس ، يؤدي انخفاض الضغط إلى الاتجاه 2

• إذا كانت $a + b = c + d$ ، فإن الضغط الكلي ليس له أي تأثير على الإزاحة.

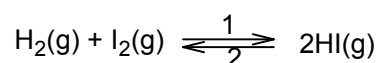
• إذا كانت $a + b < c + d$ ، تؤدي الزيادة في الضغط الكلي P إلى زيادة الطرف الأول ، أي تطور النظام في اتجاه

انخفاض عدد مولات الغاز (الاتجاه 2).

ج. التراكيز (أو الضغوط الجزئية) :

يتغير التوازن في اتجاه اختفاء المكون الذي يزداد تركيزه.

مثال:

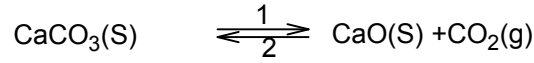


عند إضافة H_2 للتوازن فإن تركيز اوسط الهيدروجين يزداد وبالتالي ينزاح التوازن نحو الاتجاه 1.

لإثبات القانون ، نكتب قانون فعل الكتلة للنظام في حالة توازن: $K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

- عند ادخال المادة A، على سبيل المثال ، في النظام الذي يتم الحفاظ عليه بحجم ثابت: تزداد [A] ، ولا تتأثر التراكيز الأخرى. نتيجة لذلك ، يختل توازن النظام ، ينزاح النظام في اتجاه اختفاء A.
- في حالة الأنظمة غير المتجانسة ، فإن التراكيز (أو الضغوط الجزئية) ، التي تظهر في قانون فعل الكتلة، هي فقط عوامل التوازن.

مثال:



$$K_P = P_{\text{CO}_2}$$

يتضمن CO_2 . لذلك ، لا يؤدي اضافة أو إزالة CaCO_3 أو CaO إلى تغيير التوازن.