برنامج الكيمياء التحليلية

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

الأستاذ جمال عطيه

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 مثلا في التفاعلات العكوسة. هذا لا يعني أن سرعة التفاعل أصبحت تساوي صفرا 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: $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$

2- أنواع التوازن

شكل جميع المواد في حالة الاتزان وسطًا بمظهر متجانس أو مظهر غير متجانس.اعتمادًا 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:** $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightleftarrows N_2O_{4(g)}$
- **السائلة:** $CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightleftarrows CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$
- **محلول:** $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

ب- التوازن غيرالمتجانس

يتكون الوسط التفاعلي من الغازات والمواد الصلبة أو المواد الصلبة والسوائل أو السوائل غير القابلة للامتزاج.

أمثلة على التوازنات غيرالمتجانسة:

$$CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

$$H_2O(S) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

ج- الطور

دقِّق 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	φ=1
غير متجانس	φ≥2

امثلة:

عدد الأطوار φ	نوع التوازن
1	$N_2O_{4(gaz)} \rightleftharpoons 2NO_{2(gaz)}$
2	$FeO_{(solide)} + H_{2(gaz)} \rightleftharpoons Fe_{(solide)} + H_2O_{(gaz)}$

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

أ. حالة عامة:

تم إثبات معادلة ثابت التوازن على أساس النتائج التجريبية.

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

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

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

- إذا كانت Kc كبيرة ، فالتوازن يميل نحو رد التفاعل التام.
- إذا كانت Kc صغير جدا، فإننا نميل نحو استحالة التفاعل.

ب. حالة التوازن غيرالمتجانس:

مثال1: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

التجربة اثبتت أن : $[CO_2] = constante$ عند درجة حرارة معينة

وبالتالي فإن قانون جولدبرغ – واج ينطبق فقط على الطورالغازي: $[CO_2] = Kc$

مثال2: $Co_{(S)} + Ni^{++}_{(aq)} \rightleftharpoons Co^{++}_{(aq)} + Ni_{(S)}$

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

مثال3: $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

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 بالضغوط الجزئية للغازات.

نعتبر التوازن الغازي المتجانس التالي: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

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

تتم كتابة معادلة الغاز المثالي المطبقة على A:

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

بنفس الطريقة نكتب:

$$[B] = p_B.(RT)^{-1}$$
$$[C] = p_C.(RT)^{-1}$$
$$[D] = p_D.(RT)^{-1}$$

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

بالتعويض نجد :

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

ونكتب : $K_p == K_C.(RT)^{(C+d-a-b)}$ حيث: $K_p = \frac{{p_C}^c{p_D}^d}{{p_A}^a{p_B}^b}$ (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 **بإزاحة التوازن**.

لكي تكون هذه الإزاحة ممكنة ، يجب أن يكون المحتويان الحراريان G1 و G2 للطرف الأول والطرف الثاني على الترتيب مختلفين. لذلك يجب أن نتسبب في اختلاف هاتين الكميتين ، أو إحداهما ، لأنهما متساويان في التوازن.

نحن نتعامل مع الكميات التي يعتمد عليها G1 و G2:

درجة الحرارةT ، الضغط الكليP ، 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:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2O(g)$$

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.

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

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

إذا كانت $\Delta H > 0$: فإن مشتق $Log\ K_C$ بالنسبة إلى T يكون موجبًا ، ويزداد Log K ، وبالتالي K يزداد مع درجة الحرارة. تزداد التراكيز $[C]$ و $[D]$ وتنخفض $[A]$ 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 إلى إزاحة التوازن في الاتجاه الذي يقلل من عدد مولات الغاز.

- **مثال: توازن غازي متجانس:**

$$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$$

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:**

$$CaCO_3(S) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaO(S) + CO_2(g)$$

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 اكتمالًا 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 : $H2_{(g)} + I2_{(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

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

$$aA(g) + bB(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC(g) + dD(g)$$

لتكن لدينا : nA، nB nC، nD : عدد المولات و p_A، p_B p_C، p_D : عدد الضغوط الجزئية للنظام المتوازن.

n= nA+ nB+nC+ nD (العدد الكلي للمولات) و $P= p_A+p_B+p_C+p_D$ (الضغط الكلي)

لدينا العلاقات:

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

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

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

بالتعويض في قانون فعل الكتلة :

$$K_p = \frac{p_C^c\ p_D^d}{p_A^a\ p_B^b} = \frac{N_C^c\ N_D^d}{N_A^a\ N_B^b}\, p^{(c+d-a-b)} \Longrightarrow \frac{N_C^C\ N_D^D}{N_A^A\ N_B^B} = K_p.\, p^{(a+b-c-d)}$$

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، اي تطور النظام في اتجاه انخفاض عدد مولات الغازالمتفاعلة (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.
- اذا كانت a + b <c + d ، تؤدي الزيادة في الضغط الكلي Pإلى 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:

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HI(g)$$

عند اضافة H_2 للتوازن فان تركيز اوضغط الهيدروجين يزداد وبالتالي ينزاح التوازن نحو الاتجاه1.

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:

$$CaCO_3(S) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaO(S) + CO_2(g)$$

$$\mathbf{K_P = P_{CO2}}$$

يتضمن CO_2. لذلك ، لا يؤدي اضافة أو إزالة CaCO3 أو CaO إلى تغيير التوازن.

الأستاذ جمال عطيه