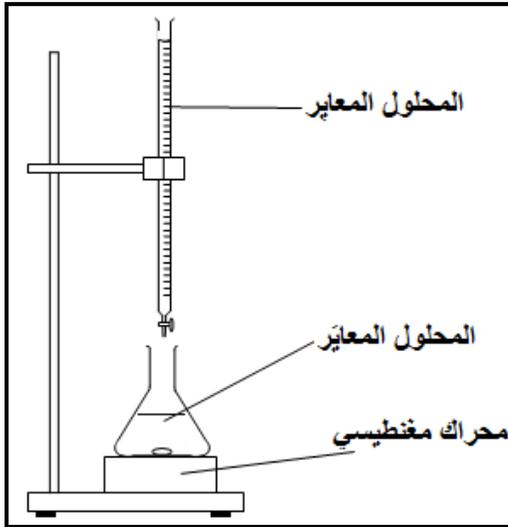


## التحولات السريعة و التحولات البطيئة

### تعريف و استغلال التكافؤ خلال المعايرة

معايرة نوع كيميائي في محلول، تهدف إلى تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول .  
لذلك نمزج حجما معروفا من المحلول المعايّر مع كمية مادة معروفة من المحلول المعايّر . نحصل على التكافؤ عندما نحقق خليطا تناسبيا .



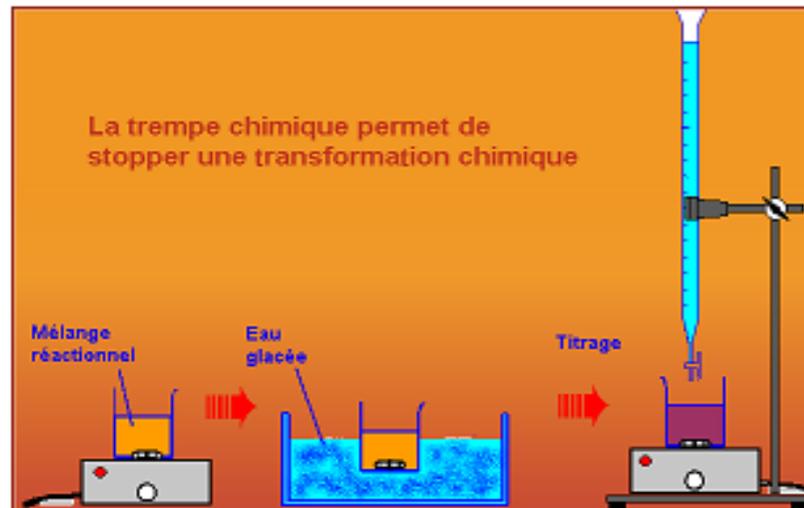
### التعرف على التحولات البطيئة و التحولات السريعة

الحركية الكيميائية هي دراسة التطور الزمني للتفاعلات الكيميائية .  
نقول بأن تحول مجموعة كيميائية يكون :  
- سريعا عندما لا يمكن تتبع تطورها بالملاحظة العينية أو باستعمال جهاز قياس .  
- بطيئا عندما يمكن تتبع تطورها بالملاحظة العينية أو باستعمال جهاز قياس ، وذلك خلال بعض ثوان ، بعض دقائق .....

### معرفة تأثير العوامل الحركية

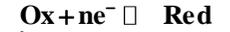
المقادير التي تؤثر على سرعة تطور مجموعة كيميائية تسمى العوامل الحركية :  
- سرعة تطور مجموعة كيميائية تزداد كلما تزايد تركز أحد المتفاعلات .  
- سرعة تطور مجموعة كيميائية تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة .

### عملية الغطس تمكن من توقيف تفاعل كيميائي



### تعريف المؤكسد، المختزل و تفاعل الأكسدة - اختزال

المؤكسد يكتسب إلكترونات أو أكثر



المختزل يفقد إلكترونات أو أكثر



تتكون مزدوجة مؤكسد - مختزل

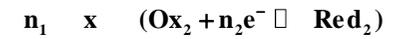
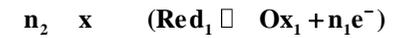
من مؤكسد و مختزل مرافق

تفاعل أكسدة - اختزال تفاعل يتم

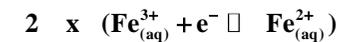
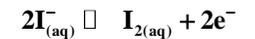
خلاله انتقال إلكترونات من مختزل

إلى  $\text{Red}_1$  لمزدوجة  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$

مؤكسد  $\text{Ox}_2$  لمزدوجة أخرى  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$



مثال :



## التتبع الزمني للتحويل الكيميائي ، سرعة التفاعل

### سرعة التفاعل

### التفسير الميكروسكوبي و العوامل الحركية

تتعلق سرعة التفاعل باحتمال حدوث تصادم

فعال بين الجزيئات المتفاعلة خلال مدة زمنية

كلما كان هذا الاحتمال كبيرا كلما كانت سرعة

التفاعل مرتفعة .

\*تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل :

عند ارتفاع درجة الحرارة ، يرتفع عدد التصادمات

الفعالة في وحدة الزمن وفي وحدة الحجم وبالتالي

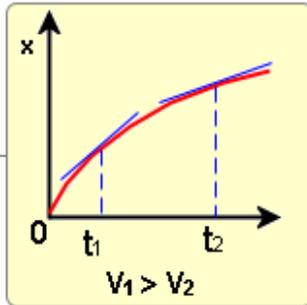
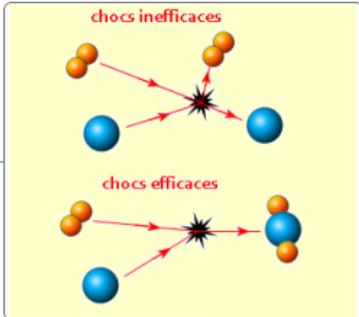
تزداد سرعة التفاعل .

\* تأثير تركيز المتفاعلات :

عند تزايد التركيز يزداد كذلك عدد التصادمات الفعالة

في وحدة الزمن و في وحدة الحجم مما يؤدي إلى

تزايد سرعة التفاعل .



يعبر عن السرعة الحجمية  $v(t)$  (أو سرعة التفاعل) عند لحظة  $t$

بالعلاقة :  $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$  حيث  $V$  حجم الخليط التفاعلي

و  $\frac{dx(t)}{dt}$  مشتقة تقدم التفاعل عند اللحظة  $t$

يمكن أن نحصل على علاقات أخرى لسرعة التفاعل ، مثلا:

لنعتبر التفاعل المنمدج بالمعادلة  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  كمية مادة النوع  $A$  عند لحظة  $t$  هو  $n_A = n_{A0} - a \cdot x(t)$

حيث :  $\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_{A0}}{dt} - a \cdot \frac{dx}{dt}$

لأن  $\frac{dn_A}{dt} = -a \cdot \frac{dx}{dt}$  ثابتة

و بذلك فإن :  $\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -a \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$

اذن نكتب :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

بطريقة مماثلة نجد :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

\*نحدد السرعة الحجمية  $v(t)$  عند اللحظة  $t$  بحساب المعامل الموجه

لمماس منحنى  $x(t)$  ، عند اللحظة  $t$  ، و قسمته على حجم الخليط .

يعبر عن السرعة الحجمية بوحدة :  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  أو  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

\*تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل خلال التحويل .

### طرق التتبع

\*يتم التتبع الزمني لتحويل كيميائي بقياس

كمية مادة أو تركيز متفاعل أو ناتج خلال الزمن .

\*يمكن تحديد كمية المادة أو التركيز تجريبيا ،

- بطريقة كيميائية كمعايرة أحد النواتج أو أحد المتفاعلات .

- بطريقة فيزيائية كقياس الضغط أو الحجم (أحد النواتج غاز) قياس الموصلية (محلول تتدخل فيه أيونات)

قياس pH (في حالة تدخل أيونات  $\text{H}_3\text{O}^+$  أو  $\text{HO}^-$ )

\*تربط المقدار المقاس بتقدم التفاعل  $x(t)$  ، ثم ندرس

التطور الزمني لهذا الأخير، و نستنتج تركيب المجموعة عند

كل لحظة .

### تعريف و تحديد زمن نصف التفاعل لمجموعة

زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  هو المدة الزمنية اللازمة

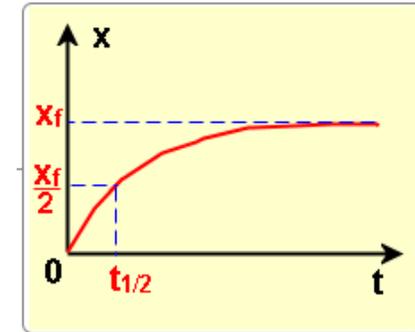
لبلوغ قيمة التقدم نصف قيمته النهائية .

بالنسبة للتحويل الكلي نيساوي زمن نصف التفاعل

مدة اختفاء نصف كمية مادة المتفاعل المحد .

يتناقص زمن نصف التفاعل عند تزايد التركيز البدئي

للمتفاعلات .



## التحولات الكيميائية التي تحدث في منحين

### تعريف وتحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل

\* التحول الكيميائي ليس كليا دائما ، في هذه الحالة يتوقف التحول الكيميائي عن التطور، حيث يأخذ تقدم التفاعل قيمة  $x_f$  تسمى التقدم النهائي للتفاعل ، وهي ليست بالضرورة مساوية للتقدم الأقصى للتفاعل  $x_{max}$  لا يختفي أي من المتفاعلات ، هناك تواجد لجميع النواتج و المتفاعلات .

\* يرمز لنسبة التقدم بالرمز  $\tau$  و يعبر عنه بالعلاقة:  $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

$\tau$  بدون وحدة ( $0 \leq \tau \leq 1$ ) .  $\tau = 0$  لا يحدث التفاعل

$\tau = 1$  التفاعل كلي .

$\tau < 1$  نحصل في هذه الحالة على حالة التوازن ، حيث توجد جميع المتفاعلات و النواتج بنسب ثابتة . على المستوى الميكروسكوبي يحدث التفاعل في المنحين و بنفس السرعة ، نقول بأن التوازن الكيميائي ديناميكي .

تكتب المعادلة الكيميائية في حالة التوازن باستعمال سهمين:  $\rightleftharpoons$

### تعريف وقياس pH محلول مائي

بالنسبة لمحلول مائي:  $pH = \log [H_3O^+]$

في هذه الصيغة  $[H_3O^+]$  يمثل العدد الذي

يقيس التركيز المولي لأيونات  $H_3O^+$  بوحدة  $mol.l^{-1}$

هذه العلاقة تكافئ كذلك:  $[H_3O^+] = 10^{-pH} mol.l^{-1}$

### كتابة معادلة تفاعل حمض - قاعدة

الحمض حسب برونشند ، نوع كيميائي يمنح

على الأقل بروتونا  $H^+$ :  $AH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^+_{(aq)}$

القاعدة حسب برونشند، نوع كيميائي يفقد

على الأقل بروتونا  $H^+$ :  $B_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)}$

يكون الحمض  $AH$  و قاعدته المرافقة  $A^-$

مزدوجة قاعدة/حمض رمزها  $AH/A^-$

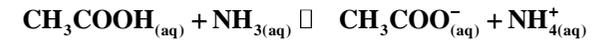
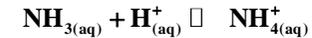
خلال تفاعل حمض - قاعدة ، ينتقل بروتون  $H^+$

من حمض المزدوجة  $A_1H/A_1^-$  إلى قاعدة

المزدوجة  $A_2H/A_2^-$  حسب المعادلة :



\*مثال :



## حالة توازن مجموعة كيميائية

استعمال العلاقة التي تربط بين الموصلية  $\sigma$  و التراكيز المولية الفعلية للأيونات

محلول أيوني مخفف، يحتوي على أيونات  $X_i$  تركيزها المولي  $[X_i]$  وموصليتها المولية الأيونية  $\lambda_i$  له الموصلية :

$$S.m^{-1} \rightarrow \sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i] \leftarrow \text{mol}.m^{-3}$$

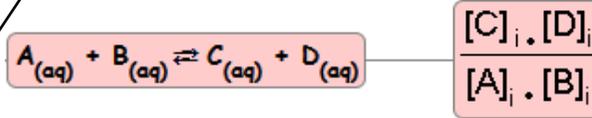
$$S.m^2.mol^{-1}$$

تعريف ثابتة التوازن K

قيمة خارج التفاعل تتطور خلال التحول الكيميائي . حيث تمر من قيمة بدئية  $Q_{r,i}$  إلى قيمة نهائية  $Q_{r,eq}$  عندما يتوقف تطور المجموعة ، حيث نحصل على حالة توازن نسمي خارج التفاعل عند التوازن بثابتة التوازن ونرمز لها ب K

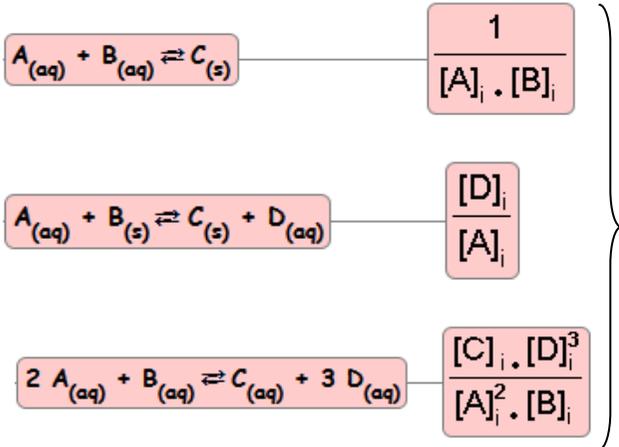
$$K = Q_{r,eq}$$

بعض الامثلة لخارج التفاعل في الحالة البدئية



معرفة البرامترات المؤثرة على نسبة التقدم النهائي

تتعلق نسبة التقدم النهائي  $\tau$  لتفاعل محدود بثابتة التوازن K و بالحالة البدئية للمجموعة الكيميائية . التخفيف يؤدي إلى تزايد نسبة التقدم النهائي .



كتابة التعبير الحرفي لخارج التفاعل  $Q_r$

بالنسبة لتحول محدود حيث :

- لا يختفي المتفاعل المحد كليا

- التقدم النهائي أصغر من التقدم الأقصى

وباعتبار المعادلة المنمدجة التالية :



يعبر عن خارج التفاعل المقرون بهذه المعادلة

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

في حالة معينة بالعلاقة :

حيث  $[D]_i, [C]_i, [B]_i, [A]_i$  التراكيز المولية الفعلية للأنواع الكيميائية بالنسبة لهذه الحالة ، يعبر عنها بوحدة  $\text{mol}.l^{-1}$

خارج التفاعل مقدار بدون وحدة .

لا يدخل المذيب و الأجسام الصلبة في التعبير

الحرفي لخارج التفاعل  $Q_r$  .

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي

تحديد النوع المهيمن للمزدوجة قاعدة/حمض

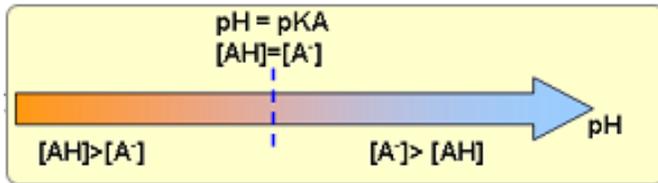
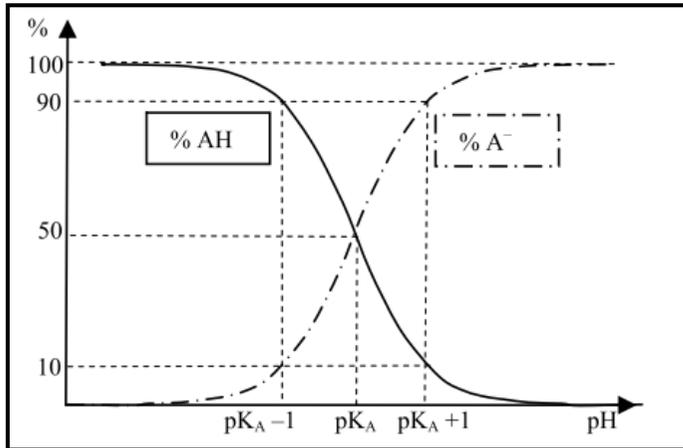
\* يستنتج مخطط الهيمنة للمزدوجة A/B من العلاقة :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

\* الكاشف الملون لمزدوجة قاعدة/حمض رمزها

$\text{HInd}_{(\text{aq})} / \text{Ind}^-_{(\text{aq})}$  تتميز باختلاف لوني الشكل الحمضي

و القاعدي في محلول .



تعريف و استعمال ثابتة الحمضية  $K_A$  لمزدوجة قاعدة / حمض

\* بالنسبة لكل مزدوجة قاعدة/حمض، رمزها A/B :



$$K_A = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \quad \text{حيث :}$$

\* ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل :

حمض + 2 قاعدة  $\rightleftharpoons$  1 قاعدة + 2 حمض

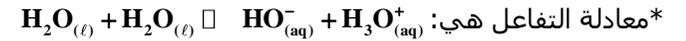
$$K = \frac{[\text{B}_1] \cdot [\text{A}_2]}{[\text{A}_1] \cdot [\text{B}_2]} \quad \text{تكتب :}$$

ويمكن التعبير عنها كذلك ب :  $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(\text{pK}_{A2} - \text{pK}_{A1})}$

معرفة تفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء و جداءه الأيوني

\* المزدوجتان المتدخلتان في تفاعل التحلل

البروتوني للماء هما :  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$



\* نسمي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل التحلل الذاتي

للماء بالجداء الأيوني للماء ، نرمز لهاب  $K_e$

\* في الماء الخالص ، وعند  $25^\circ\text{C}$  ، لدينا :

$$\text{pH} = 7,0 \quad \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

\* في كل محلول مائي، نعبر عن الجداء الأيوني للماء  $K_e$

بالعلاقة :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$  ومنه  $\text{pK}_e = -\log K_e$

أي  $K_e = 10^{-\text{pK}_e}$

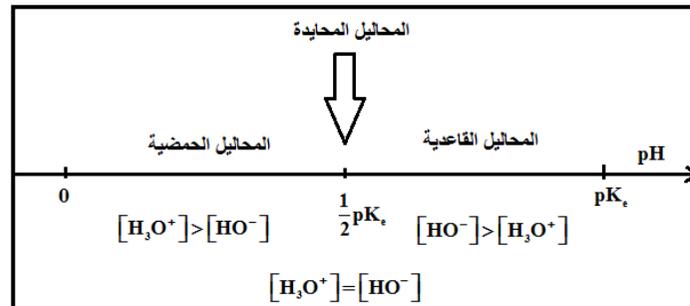
\* تتعلق  $K_e$  و  $\text{pK}_e$  فقط بدرجة الحرارة ، وعند  $25^\circ\text{C}$

لدينا :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$  و  $\text{pK}_e = 14,0$

\*  $\text{pH}$  وتركيز أيونات  $\text{HO}^-$  معبر عنه ب  $\text{mol.l}^{-1}$

مرتبطين بالعلاقات التالية :  $\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{HO}^-]$

$$[\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)} \text{ mol.l}^{-1}$$



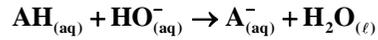
## المعايرة الحمضية - القاعدية

### استغلال نتائج المعايرة

\* تفاعل المعايرة تفاعل كلي، سريع ووحيد

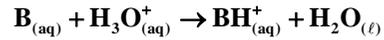
\* معادلة تفاعل معايرة حمض AH بواسطة

هيدروكسيد الصوديوم (الصودا):



\* معادلة تفاعل معايرة قاعدة B بواسطة

حمض الكلوريدريك:



\* عند التكافؤ تكون كميتا مادة المتفاعلين

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

$$\text{أو } C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$$

### تحديد نقطة التكافؤ

\* المنحنى الذي يمثل تغيرات  $pH = f(V)$

منحنى يضم منطقة خاصة حيث يتغير  $pH$

بشكل مفاجئ وحيث توجد نقطة انعطاف E

تتطابق نقطة التكافؤ.

\* يمكن تحديد إحداثيتي نقطة التكافؤ، بإحدى

الطريقتين:

- طريقة المماسات المتوازية.

- طريقة مشتقة الدالة  $pH = f(V)$ ، حيث  $V_E$

يطابق مطراف هذه المشتقة.

\* إن إضافة كاشف ملون مناسب إلى المحلول

المعاير تجعل التكافؤ قابل للملاحظة، و الذي يترجم

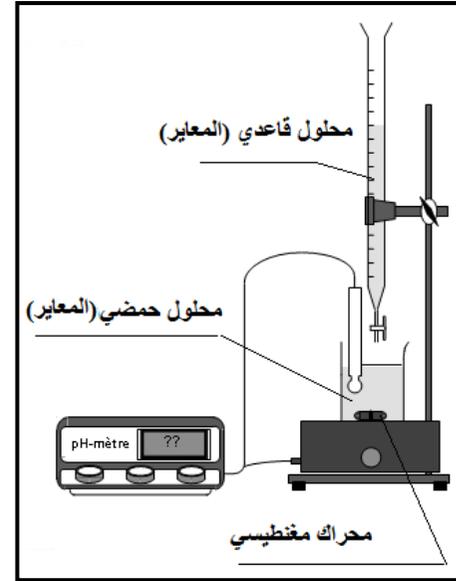
بتغير لونية المحلول.

\* الكاشف الملون الملائم لمعايرة حمضية قاعدية

هو الذي تضم منطقة انعطافه قيمة  $pH$  الخليط

عند التكافؤ.

### التركيب التجريبي



### تتبع المعايرة

يمكن اعتماد طرق عدة لتتبع المعايرة

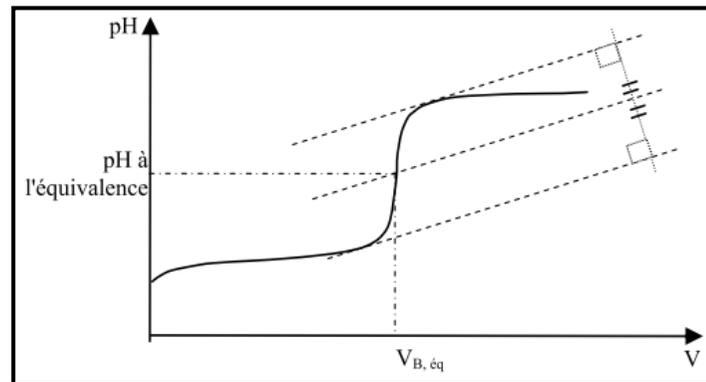
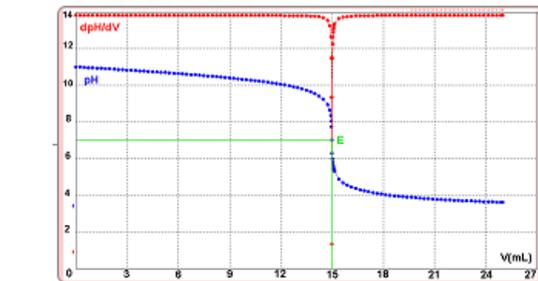
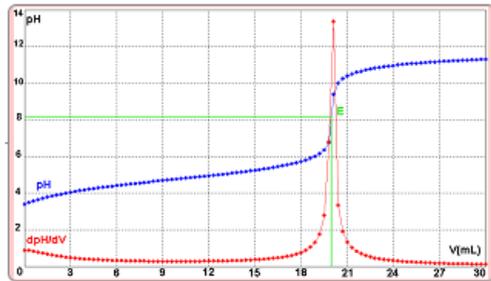
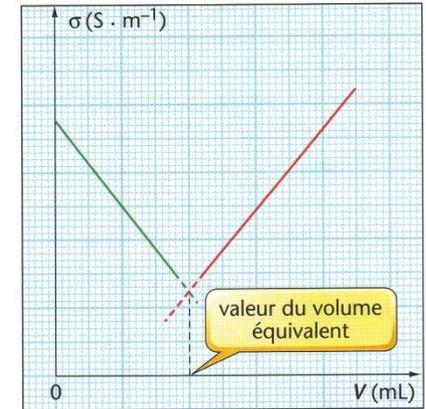
نذكر منها:

- تتبع بقياس المواصلة، حيث يعلم

التكافؤ بتغير المعامل الموجه لمنحنى

المعايرة بواسطة قياس المواصلة.

- تتبع بقياس  $pH$  و المعايرة الملوانية.



ننجز تركيباً يمكن من قياس مستمر لتغيرات  $pH$

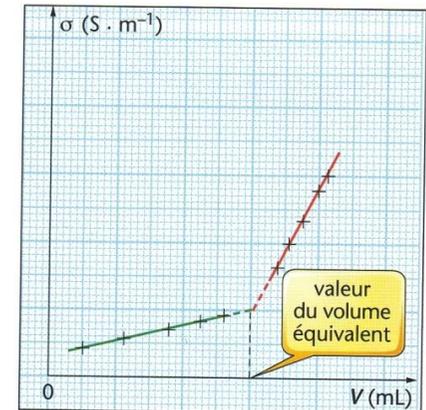
المحلول المعاير الموجود في الكأس خلال المعايرة

وكذا حجم المحلول المضاف (المعاير).

في حالة معايرة محلول قاعدي، نصب حجماً من المحلول

القاعدي في الكأس ونملأ السحاحة بمحلول حمضي ذي

تركيز معروف.



### منحنى تطور مجموعة كيميائية

#### تحديد منحنى التطور التلقائي لمجموعة

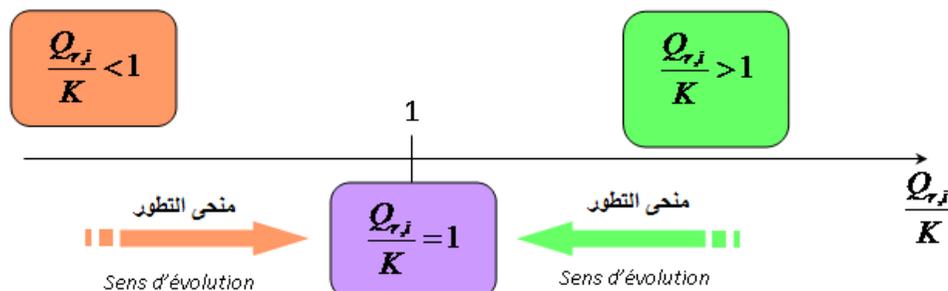
\* إذا كان خارج التفاعل في الحالة البدئية يساوي ثابتة التوازن، أي  $Q_{r,i} = K$  لا تتطور المجموعة بحيث توجد في حالة توازن .  
\* إذا كان خارج التفاعل في الحالة البدئية مخالفاً لثابتة التوازن، أي  $Q_{r,i} \neq K$  المجموعة تتطور تلقائياً نحو حالة التوازن :

- إذا كان  $Q_{r,i} < K$ ، المجموعة تتطور في المنحنى المباشر لمعادلة التفاعل

(تزايد كمية مادة النواتج)

- إذا كان  $Q_{r,i} > K$ ، المجموعة تتطور في المنحنى المعاكس لمعادلة التفاعل

(تزايد كمية مادة المتفاعلات)



mélange	1	2	3
$Q_{r,i}$	1,0	50	10
$Q_{r,f}$	10	10	10
$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$	1,0	0,10	0,50
$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$	0,32 (↘)	0,20 (↘)	0,50 (=)
$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	1,0	5,0	5,0
$\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$	3,2 (↗)	2,0 (↘)	5,0 (=)

#### إثبات التعبير الحرفي لخارج التفاعل $Q_r$ وحساب قيمته في حالة معينة للمجموعة

نستنتج التعبير الحرفي لخارج التفاعل من كتابة معادلة التفاعل . المذيب والمركبات الصلبة لا تظهر في تعبير خارج التفاعل ؛ فقط التراكيز المولية للأنواع المذابة، معبر عنها بـ  $mol.l^{-1}$  .  $Q_r$  بدون وحدة

مثلا بالنسبة للمعادلة :  $aA(aq) + bB(aq) \rightleftharpoons cC(aq) + dD(aq)$

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

يأخذ خارج التفاعل في حالة توازن مجموعة قيمة  $Q_{r,eq}$  لا تتعلق

بالتركيز البدئي بل فقط بدرجة الحرارة، تسمى ثابتة التوازن  $K$

مثال:



$$Q_r = \frac{[HCOO^-] \times [CH_3COOH]}{[HCOOH] \times [CH_3COO^-]}$$

رقم الخليط	1	2	3
$V_1$ (mL) HCOOH	10,0	2,0	2,0
$V_2$ (mL) HCOO <sup>-</sup>	10,0	10,0	10,0
$V_3$ (mL) CH <sub>3</sub> COOH	10,0	20,0	20,0
$V_4$ (mL) CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	10,0	2,0	10,0

$$K = \frac{K_A (HCOOH / HCOO^-)}{K_A (CH_3COOH / CH_3COO^-)} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-4,8}} = 10$$

## التحولات التلقائية في الأعمدة و تحصيل الطاقة

### تحديد كمية الكهرباء التي ينتجها العمود

\* القوة الكهرومحرركة التي يرمز لها بالحرف E هي التوتر بين قطبي العمود عندما تكون الدارة مفتوحة. (I = 0)

لا تتعلق القوة الكهرومحرركة لعمود لاشكل ولا بطبيعة القنطرة الأيونية، بل تتعلق فقط بالمزدوجتين المتدخلتين في تركيب العمود و تركيز الأنواع الكيميائية.

\* عندما يزداد عمود دائرة كهربائية بتيار مستمر شدته I، خلال مدة زمنية Δt، تكون كمية الكهرباء التي ينتجها هذا العمود هي:

$$Q = I \cdot \Delta t \quad (s) \rightarrow (C)$$

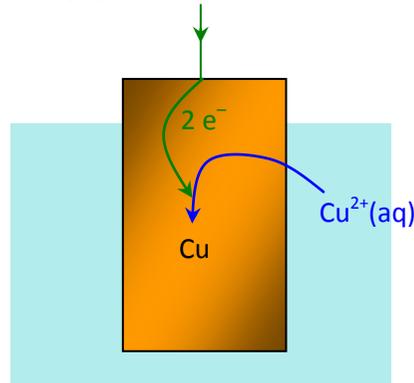
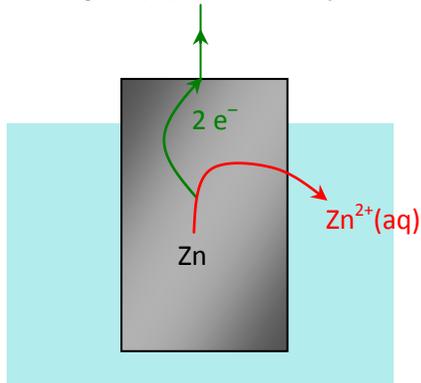
نستعمل كذلك وحدة عملية الفارادي (Faraday)

وهي القيمة المطلقة لكمية الكهرباء المحمولة من

طرف مول من الإلكترونات.  $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

ترتبط كمية الكهرباء Q بكمية مادة الإلكترونات المتبادلة

$Q = n(e^-) \cdot F$  : العلاقة بالعمود



### تفسير اشتغال عمود

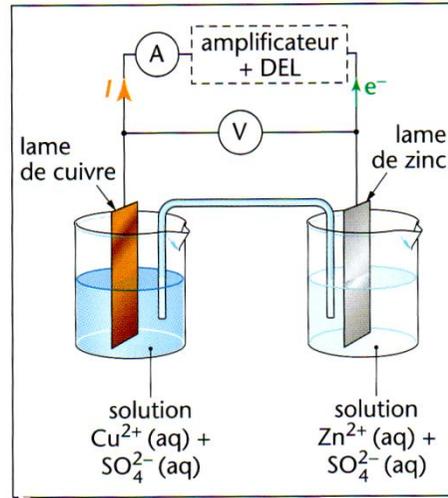
\* العمود عبارة عن مجموعة كيميائية في غير حالة التوازن. عندما يشتغل العمود، يتطور تلقائياً إلى حالة التوازن، وتؤول قيمة خارج التفاعل إلى ثابتة التوازن.

إنه يحول الطاقة الكيميائية الناتجة عن تفاعل الأكسدة - اختزال التلقائي بين المزدوجتين مختزل/مؤكسد المنفصلين، إلى طاقة كهربائية.

\* حملة الشحنة الكهربائية في الدارة الخارجية هي الإلكترونات التي تنتقل من الأنود إلى الكاثود. حملة الشحنة داخل العمود هي الأيونات في محلولي مقصورتي العمود و القنطرة الأيونية التي تربطهما. للحفاظ على التعادل الكهربائي:

- تنتقل الأيونات الموجبة نحو القطب السالب (الأنود) حيث تحدث الأكسدة.

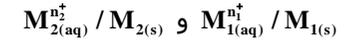
- تنتقل الأيونات السالبة نحو القطب الموجب (الكاثود) حيث يحدث الإختزال.



### مكونات و تمثيل عمود

\* يمكن أن يتم الانتقال التلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل/مؤكسد مباشرة عندما تكون مختلطة، أو منفصلة ولكن مرتبطة عبر دائرة كهربائية خارجية.

\* صفيحة من فلز M مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيونات  $M^{n+}$ ، المؤكسد المرافق للفلز M، تكون نصف عمود. الصفيحة تسمى إلكترود. \* العمود مولد كهركيميائي، يتكون من نصفي عمود متصلين بواسطة قنطرة ملحية تسمح بمرور التيار الكهربائي، نتيجة انتقال الأيونات عبرها. يمثل العمود المتكون من المزدوجتين:



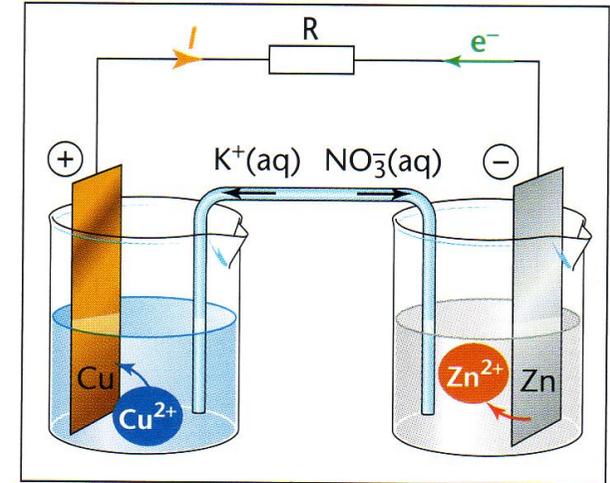
بالرمز:  $M_{1(s)} / M_{1(aq)}^{n+} // M_{2(aq)}^{n+} / M_{2(s)}$

مثال:  $Zn(s) / Zn^{2+}(aq) || Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$

\* قطبية العمود: قطبية الإلكترودين.

تحدث الأكسدة عند الأنود (-)

يحدث الإختزال عند الكاثود (+)



(SM + PC) \*

أمثلة لتحولات قسرية

معرفة مبدأ تحليل كهربائي

معرفة وتحديد الأنود و الكاثود لمجموعة كهركيميائية

معرفة أن هناك إمكانية حدوث تفاعل بشكل قسري

التحليل الكهربائي هو تحول قسري لأن حدوثه يستلزم طاقة كهربائية ترغم المجموعة الكيميائية على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي .  
مثال : التحليل الكهربائي لمحلول القصدير

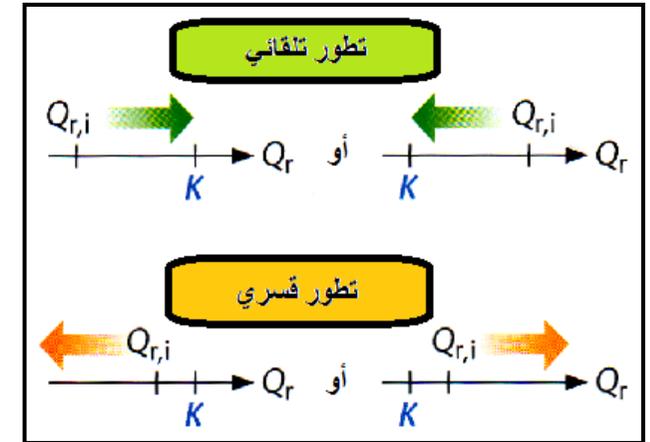
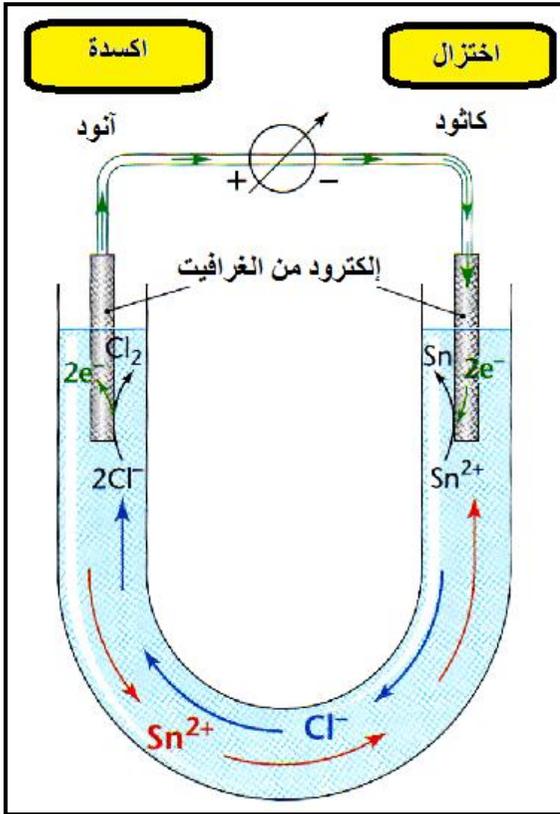
\* يحدث تفاعل الأكسدة على مستوى الأنود يرتبط الأنود بالقطب الموجب للمولد  
\* يحدث تفاعل اختزال على مستوى الكاثود يرتبط الكاثود بالقطب السالب للمولد

عندما يفرض مولد للتوتر المستمر، على مجموعة كيميائية تحتوي على مزدوجتين مختزل/مؤكسد، تيارا منحاه عكس منحى التيار الذي يمكن ملاحظته عندما تتطور المجموعة تلقائيا . حيث يفرض على المجموعة منحى للتطور يعاكس منحى التطور التلقائي.

كمية الكهرباء المنتقلة

خلال التحليل الكهربائي تتعلق كمية الكهرباء Q المتبادلة بمدة التحليل  $\Delta t$  وكذا بالشدة I للتيار المار في الدارة :  $Q = I \cdot \Delta t$

تتعلق الشحنة Q بكمية مادة الإلكترونات المتبادلة  $n(e^-)$  بين الإلكترودين خلال نفس المدة  $\Delta t$  :  $Q = n(e^-) \cdot F$  :  
تمثل F ثابتة فارادي  $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$



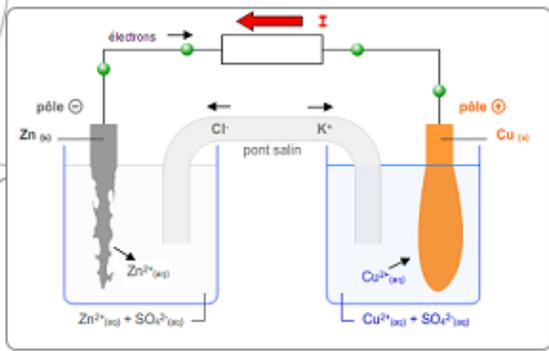
خلال التحول التلقائي، تحترم المجموعة معيار التطور التلقائي حيث تتطور نحو حالة التوازن .  
خلال التحول القسري، لاتحترم المجموعة معيار التطور، حيث تتطور باكتساب طاقة مبنعدة عن حالة التوازن .

**PILES ET ÉLECTROLYSES**

Pile

Système hors d'état d'équilibre

évolution spontanée



Pôle - : oxydation du zinc  $Zn = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$   
 Pôle + : réduction des ions cuivre  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu$

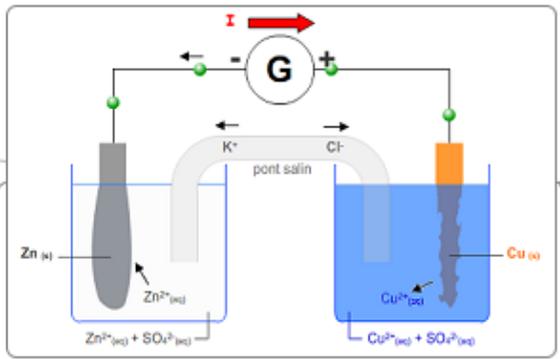
Pôle - = anode  
 Pôle + = cathode

Oxydoréduction  
 Anode = Oxydation  
 Cathode = Réduction

Electrolyse

Transformation forcée

Circulation des électrons imposée par un générateur



Pôle - : réduction des ions zinc  $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Zn$   
 Pôle + : oxydation du cuivre  $Cu = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Pôle - = cathode  
 Pôle + = anode

Etude quantitative à courant constant

$I = Q/t$

$Q = n_e \mathcal{F}$

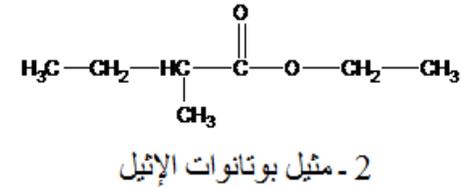
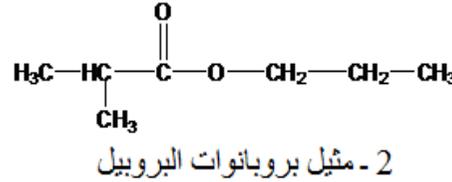
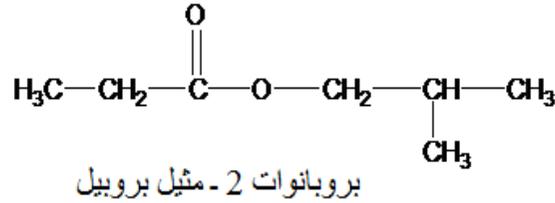
$n_e$  = nombre d'électrons échangés dans les demi-équations équilibrées

$\mathcal{F} = 1 \text{ Faraday} = e \cdot N$   
 $\mathcal{F} = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} \approx 96500 \text{ C}$

$n_e$  est relié aux quantités de matière échangées d'après la stoechiométrie des demi-équations électroniques

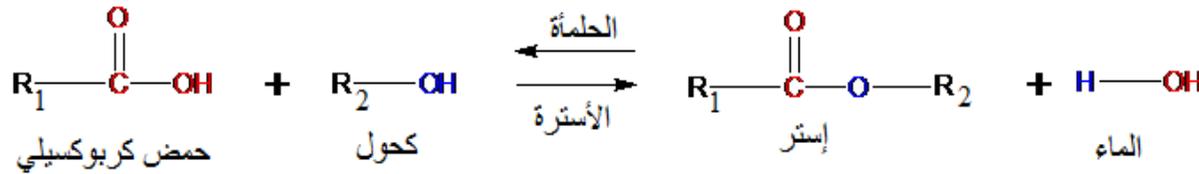


\*تسمية الإسترات التي تحتوي على أقصى حد خمس ذرات كربون (أمثلة)



\*معرفة مميزات تفاعلات الأسترة و الحلمأة

تفاعلات الأسترة و الحلمأة تفاعلات بطيئة و محدودة . هذين التفاعلين عكوسين يؤديان إلى حالة توازن نمذجته بالمعادلة :



نميز هذا التوازن بثابتة التوازن K . الماء في هذه الحالة ناتج التفاعل وليس المذيب، تركيزه يظهر في تعبير ثابتة التوازن :

$$K = \frac{\frac{n_{\text{ester}}}{V} \times \frac{n_{\text{eau}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide}}}{V} \times \frac{n_{\text{alcool}}}{V}} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$

ارتفاع درجة الحرارة تمكن من الحصول على التوازن بشكل أسرع، لكن لا يتغير المردود عند التوازن لأن ثابتة التوازن الأسترة-الحلمأة لاتتعلق بدرجة الحرارة .

\*المردود

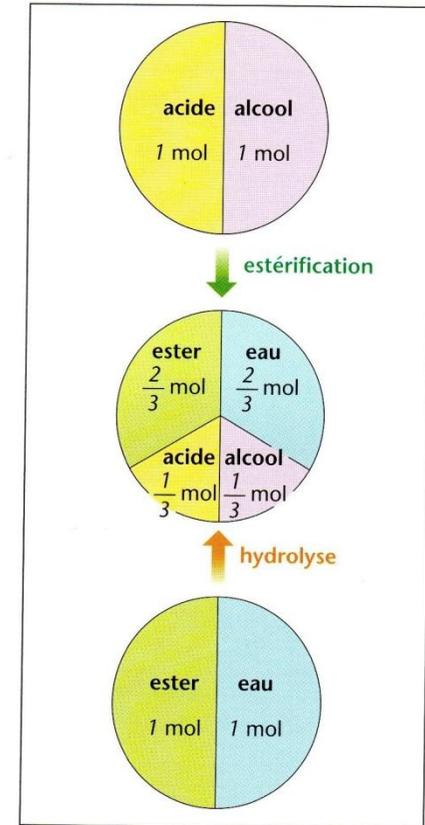
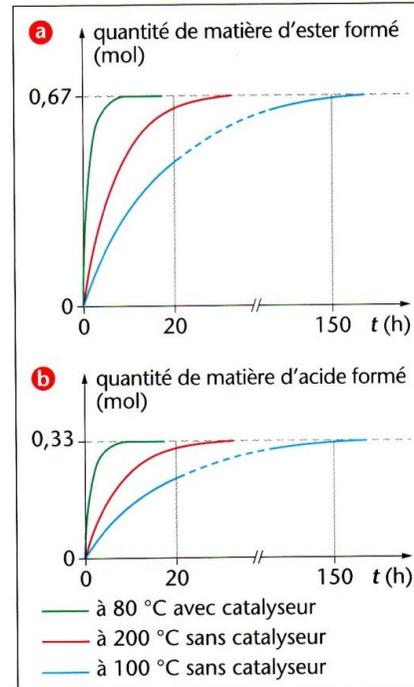
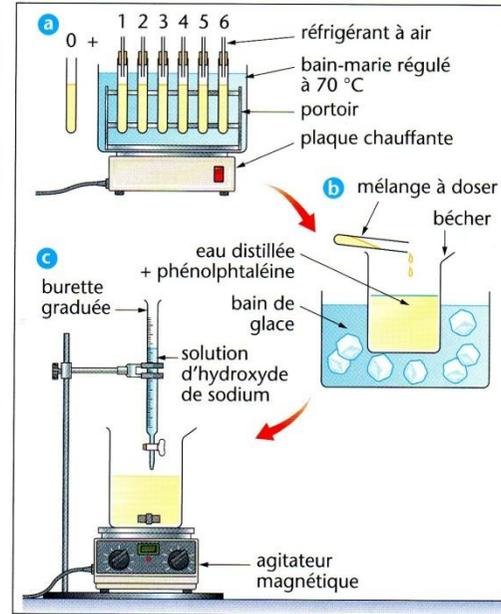
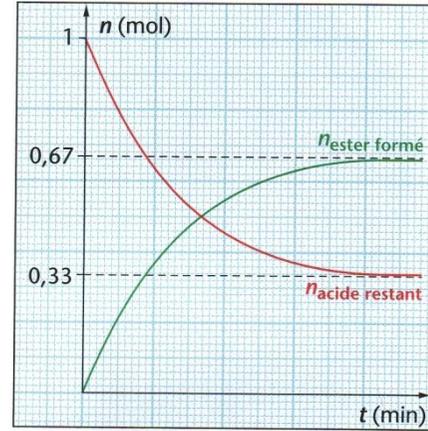
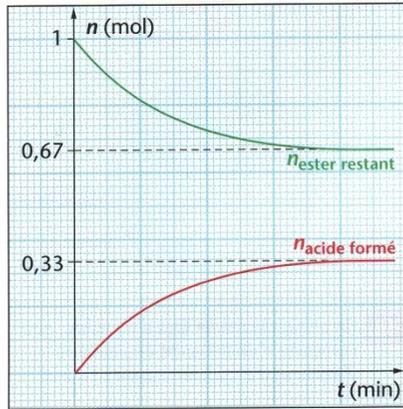
مردود تفاعل هو نسبة كمية مادة الناتج المحصل عليه فعليا (أو تجريبيا)

على كمية المادة التي يفترض أن نحصل عليها إذا كان التحول كليا :  $r = \frac{n_e}{n_{\text{max}}}$  . يكون المردود محصور بين 0 و 1 .

\*الحفاز نوع كيميائي يزيد من سرعة التفاعل، ولا يظهر في معادلة هذا التفاعل (حمض الكبريتيك مثلا)

\*معرفة كيفية إزاحة حالة التوازن

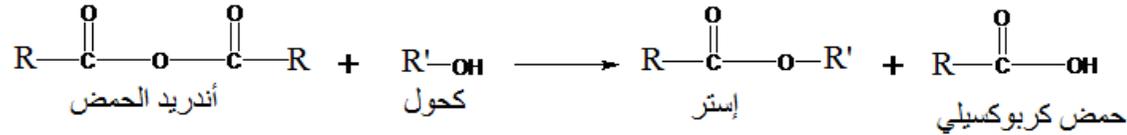
لإزاحة توازن أسترة - حلمأة في منحنى تكون الإستر وبذلك تحسين تصنيع الإستر ، يمكن :  
- إضافة أحد المتفاعلات ، إما الكحول أو الحمض .  
- إزالة الماء خلال تكوينه



## التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل

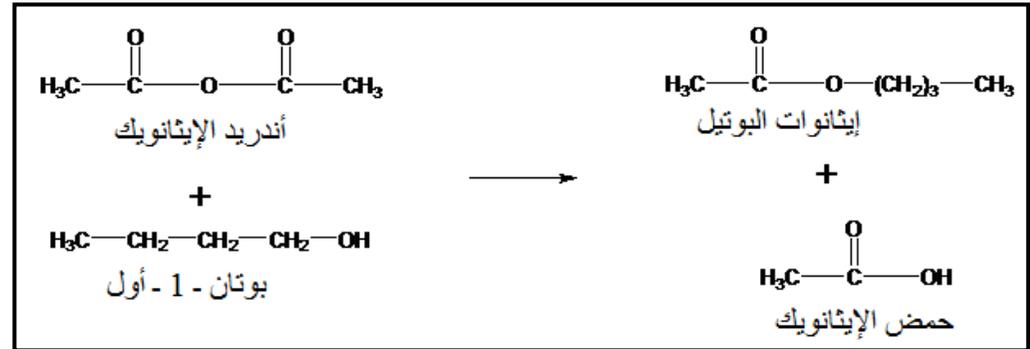
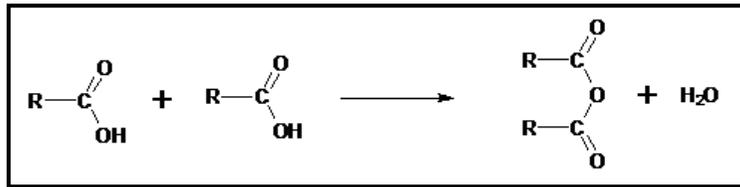
معرفة أن تصنيع و حلماة إستر يمكن أن تصبح كلية وسريعة

\*تفاعل أندريد الحمض مع كحول يؤدي إلى تكون إستر ، حسب التفاعل الكلي والسريع ذي المعادلة :

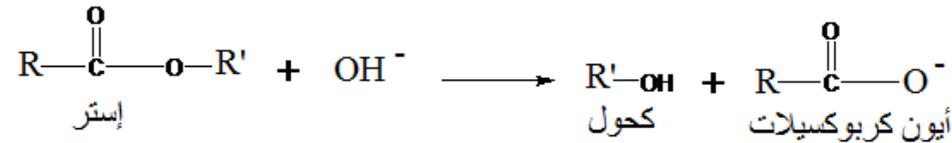


مثلا:

\*يمكن ان نحصل على اندريد الحمض بإزالة الماء من حمض كربوكسيلي

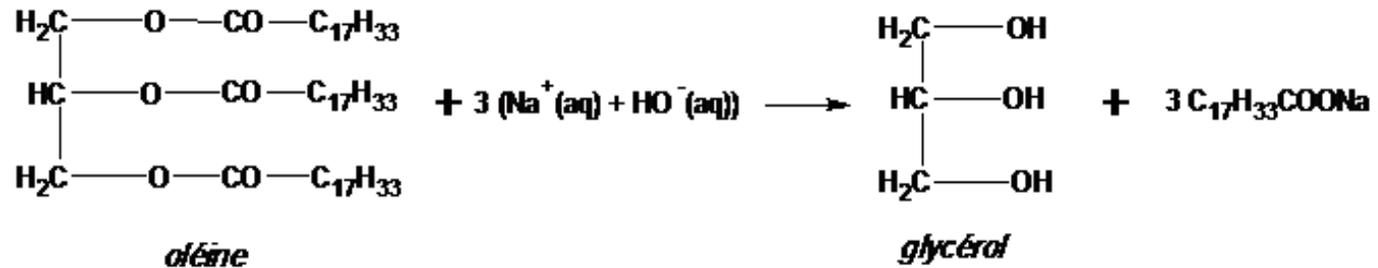


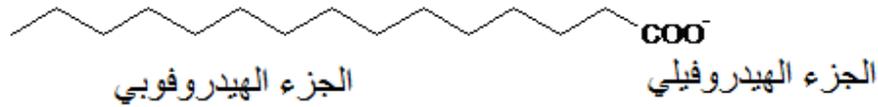
\*الحلماة القاعدية لإستر، أو التصبن، تفاعل بين إستر و أيون الهيدروكسيد  $\text{OH}^-$  ، حيث نحصل على كحول و أيون كربوكسيلات حسب تفاعل كلي معادلته :



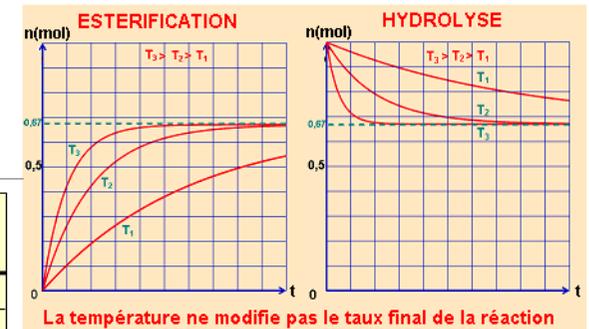
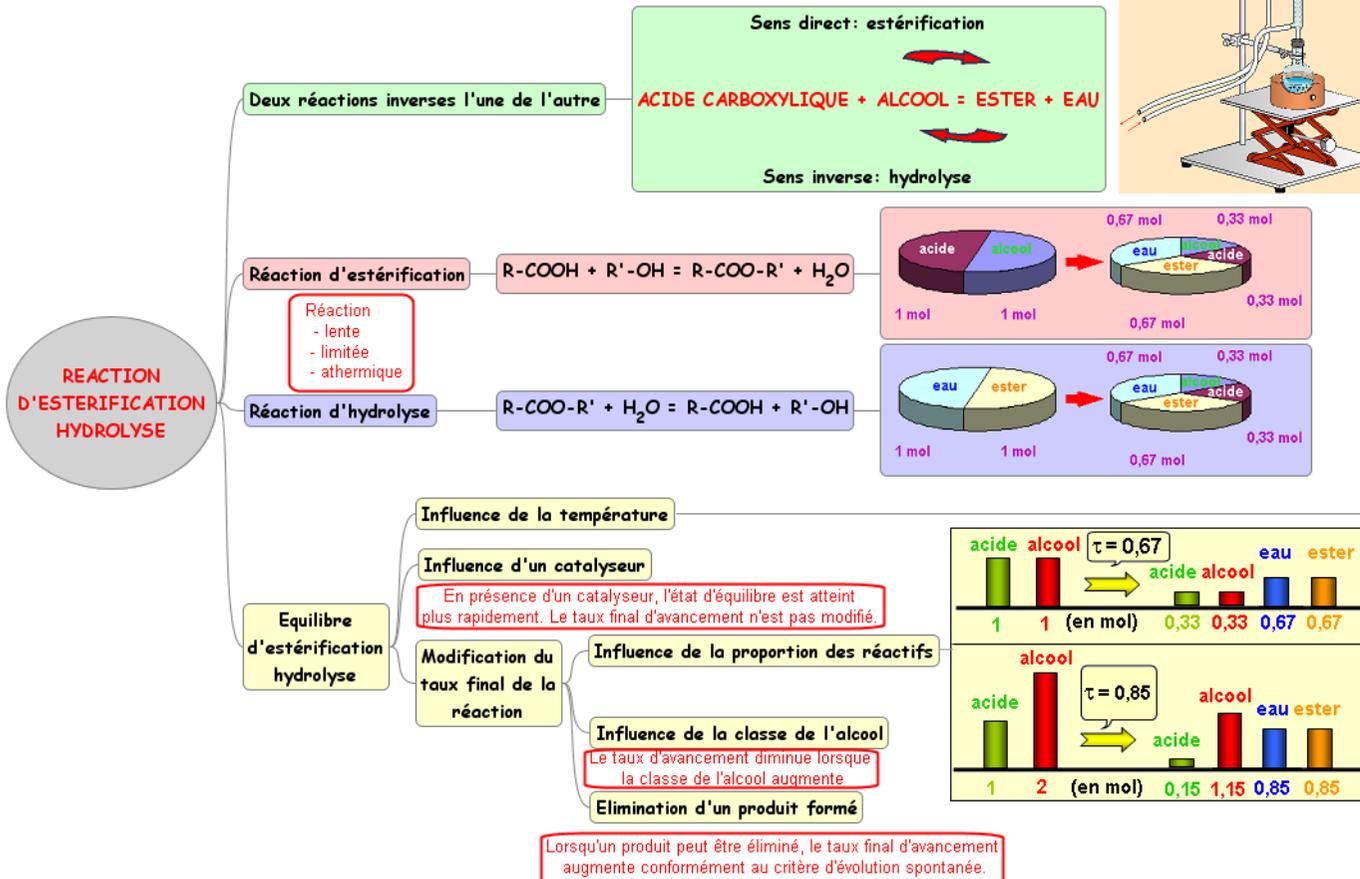
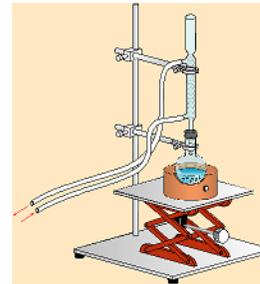
معرفة بنية ونمط تأثير الصابون

يحضر الصابون انطلاقا من حلماة قاعدية لبعض المواد الدهنية الناتجة اساسا عن استرة الغليسرول بالاحماض الدهنية (احماض كربوكسيلية لها سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة)  
مثلا :



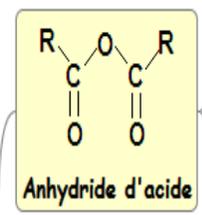


أيونات الكربوكسيلات المكونة للصابون تتميز بجزأين لهما خاصيتان مختلفتان :  
 - الجزء الهيدروفيلي (رأس أيوني قطبي) :  $\text{COO}^-$  قابل للذوبان في الماء (يقبل الماء)  
 - الجزء الهيدروفوبي، السلسلة الكربونية الطويلة (لا يقبل الماء)، يقبل الدهون .  
 نقول أنه كذلك جزء لبيوفيلي .



CONTRÔLE DE L'ÉVOLUTION  
D'UN SYSTÈME CHIMIQUE  
PAR CHANGEMENT DE RÉACTIF

Préparer un ester à partir  
d'un anhydride d'acide



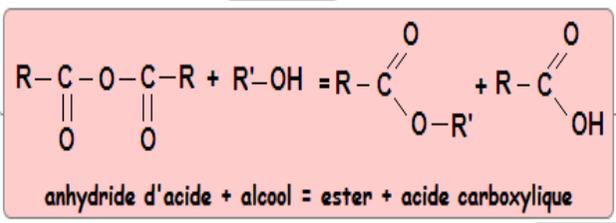
corrosif



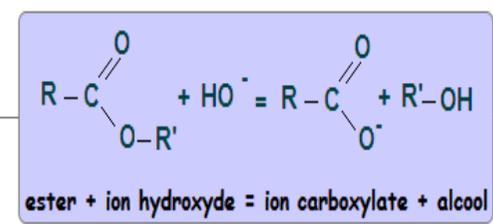
Irritant Xi

Réaction rapide et exothermique  
avec l'eau

Hydrolyse basique d'un ester  
ou saponification



Réaction totale



Réaction totale

