

22 سبتمبر 2022

I - مراجعة

1 - **المؤكسد** : هو فرد كيميائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر .

شاردة التوتياء Zn^{2+} عبارة عن مؤكسد ؛ $Zn^{2+} + 2 e^- = Zn$

شاردة البرمنغانات عبارة عن مؤكسد ؛ $MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+ = Mn^{2+} + 4 H_2O$

2 - **المرجع** : هو فرد كيميائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر .

ذرة النحاس Cu عبارة عن مرجع ؛ $Cu = Cu^{2+} + 2 e^-$

شاردة اليود I^- عبارة عن مرجع ؛ $2 I^- = I_2 + 2 e^-$

3 - **الثنائيات مرجع / مؤكسد** :

الثنائية مرجع / مؤكسد هي المجموعة المتشكلة من مؤكسد ومرجعه المرافق ، نكتبها اصطلاحا بالشكل : Ox/Red حيث Ox هو المؤكسد ($Oxydant$) و Red هو المرجع ($Réducteur$) .

أمثلة :

O_2/H_2O_2 ، H_2O_2/H_2O ، $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ، $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ، I_2/I^- ، MnO_4^-/Mn^{2+}

بصفة عامة نكتب المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية Ox/Red بالشكل : $Ox + n e^- = Red$

4 - **كيف نكتب معادلة نصفية إلكترونية للأكسدة أو للإرجاع ؟**

مثال : المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية MnO_4^-/Mn^{2+}

- نكتب : $MnO_4^- = Mn^{2+}$ ، حيث نضع على اليسار الفرد الذي يتفاعل (مثلا في المعطيات يقال لنا : نفاعل برمنغانات البوتاسيوم) ، وعلى اليمين نضع الفرد الذي ينتج .

- في المحاليل المائية نحقق انحفاظ عنصر الأكسجين بالماء (H_2O) ، فنكتب : $MnO_4^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$

- في الأوساط الحامضية نحقق انحفاظ عنصر الهيدروجين بالبروتونات (H^+) ، فنكتب : $MnO_4^- + 8 H^+ = Mn^{2+} + 4 H_2O$

- نحقق انحفاظ الشحنة بواسطة الإلكترونات ، وبما أن MnO_4^- مؤكسد ، فهو يكتسب الإلكترونات ، وبالتالي نضيف خمسة إلكترونات من جهة اليسار . أما في حالة تفاعل مرجع نضيف الإلكترونات من جهة اليمين ، لأن المرجع يفقد الإلكترونات .

وأخيرا نكتب المعادلة النصفية للإرجاع : $MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+ = Mn^{2+} + 4 H_2O$

أو : $MnO_4^- + 5 e^- + 8 H_3O^+ = Mn^{2+} + 12 H_2O$ ، لأن في الماء $H^+ + H_2O = H_3O^+$.

5 - **تفاعل الأكسدة - إرجاع :**

هو التفاعل الذي يحدث فيه انتقال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد ، وهما الفردان اللذان يشكلان الثنائية Ox/Red .

مثال : تفاعل محلول مائي ل فوق منغانات البوتاسيوم (K^+, MnO_4^-) مع محلول كبريتات الحديد الثنائي (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) في وسط حامضي .

نحدد أولا الثنائيتين Ox/Red :

برمنغانات البوتاسيوم (K^+, MnO_4^-) :

شاردة البوتاسيوم K^+ هي شاردة غير فعالة ، لكن لماذا غير فعالة ؟ نعلم أن ذرة البوتاسيوم K مرجع قوي ، أي تفقد بسهولة الإلكترون الوحيد الموجود في الطبقة الخارجية (يوجد عنصر البوتاسيوم في العمود الأول من جدول التصنيف الدوري) .

لهذا تكون شاردة البوتاسيوم مؤكسدا ضعيفا ، وبالتالي اعتبرناها شاردة غير فعالة ، أي أن الشاردة K^+ تكتسب بصعوبة كبيرة إلكترونات .

معادلة الإرجاع هي : $MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+ = Mn^{2+} + 4 H_2O$ (1)

ملاحظة : في التمارين تُعطى لك الثنائيات ، أو تُعطى لك المعادلات النصفية وأنت تستخرج منها الثنائيات ، لأن لنفس المؤكسد يمكن أن نجد أكثر من

مرجع ، والعكس كذلك . مثلا في وسط حامضي المرجع المرافق للمؤكسد MnO_4^- هو شاردة المنغنيز Mn^{2+} ، وفي الأوساط الأقل حموضة والمعتدلة المرجع هو أكسيد المنغنيز MnO_2 .

كبريتات الحديد الثنائي (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) :

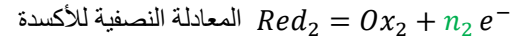
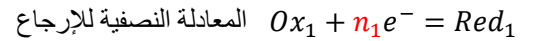
شاردة الكبريتات SO_4^{2-} غير فعالة في هذا التفاعل لأسباب غير واردة في المنهاج ، حيث في هذا المحلول الثنائية هي Fe^{3+}/Fe^{2+}

معادلة الأكسدة : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ (2)

نضرب معادلة الأكسدة في العدد 5 لكي يتساوى عدد الإلكترونات في المعادلتين ، معنى أن هذا التفاعل يتم بـ $1 mol$ من البرمنغانات $5 mol$ من شوارد

الحديد الثنائي ، ثم نجمع المعادلتين النصفيتين طرفا لطرف ، ونجد : $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ = Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$

بصفة عامة : بالنسبة للتنايين Ox_1/Red_1 و Ox_2/Red_2 ، فرضا أننا فاعلنا Ox_1 مع Red_2 ، يكون لدينا :



بضرب المعادلة الأولى في n_2 والمعادلة الثانية في n_1 وجمعهما طرفا لطرف نتحصل على معادلة الأكسدة – إرجاع :



6 - ناقليّة المحاليل الشارديّة :

ماذا يجب أن نعرف في درس الناقليّة ؟

• يجب أن نعرف أن وجود الشوارد في محلول مائي ضروري لضمان الناقليّة الكهربائيّة لهذا المحلول .

نعلم أن للتيار الكهربائي طبيعة إلكترونية في النواقل المعدنية وطبيعة شارديّة في المحاليل الشارديّة ، أي أن المحلول الجزيئي لا ينقل التيار الكهربائي .

الناقليّة G لمحلول هي مقلوب مقاومته (R) : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ ، حيث تقاس G بـ (S) Siemens و R بـ (Ω) Ohm ، أما شدة التيار I والتوتر

الكهربائي (U) يقاسان على الترتيب بـ (A) Ampère و (V) Volt .

ملاحظة : لا نستعمل في قياس الناقليّة مولدا للتيار المستمر ، لأنه يحلّل المحلول كهربائيا مما يؤثّر على الناقليّة لهذا المحلول ، بل نستعمل مولدا للتيار

المتناوب ، حيث I هو الشدة المنتجة للتيار المتناوب (I_{eff}) و U التوتر المنتج له U_{eff} ، وبالتالي $G = \frac{I_{eff}}{U_{eff}}$

• يجب أن نعرف العلاقة بين ناقليّة جزء من محلول (G) وناقليته النوعية (σ) والعوامل المتعلّقة بخليّة القياس .

لدينا : $G = K\sigma$ ، حيث σ هي الناقليّة النوعية وتقاس بـ $S.m^{-1}$ و K هو ثابت خلية القياس $K = \frac{S}{L}$ ، حيث S : سطح إحدى صفيحتي الخلية

(m^2) و L : البعد بين الصفيحتين (m) . وحدة K هي (m) .

• يجب أن نعرف العلاقة بين الناقليّة النوعية (σ) لمحلول شاردي ممدّد وناقليّة المولية الشارديّة للأفراد الكيميائيّة والتراكيز المولية لهذه

الأفراد .

المحلول المائي للمركب $A_x B_y$ هو $(x A^{y+}, y B^{x-})$. تُعطى الناقليّة النوعية لهذا المحلول بالعلاقة التالية : $\sigma = \lambda_{y+} [B^{x-}] + \lambda_{x-} [A^{y+}]$

حيث λ_{y+} و λ_{x-} هما الناقليتان النوعيتان الموليتان الشارديتان لكل من A^{y+} و B^{x-} وتقاسان بـ $S.m^2.mol^{-1}$

7 - قياس ضغط غاز مثالي :

قانون الغازات المثالية هو $P V = n R T$

P : ضغط الغاز ويقاس بالباسكال (Pa) . أحيانا يعطى الضغط بالهيكتوباسكال (hPa) ، حيث $1hPa = 100 Pa$

V : هو حجم الحيز الذي يوجد فيه الغاز (m^3)

n : كمية مادة الغاز (mol)

T : درجة حرارة الغاز (K) . لكي نحول الدرجة المئوية للكلفن نضيف لها 273 . $(20^\circ C = 20 + 273 = 293 K)$

R : ثابت الغازات المثالية . $R = 8,31 SI$ لكل الغازات .

عندما نجري تفاعلا كيميائيا ينطلق فيه غاز ، نعتبر هذا الغاز مثاليا ونجمعه إما في الحوجلة التي يجري فيها التفاعل أو في إناء آخر موصول للحوجلة .

لكي نقيس ضغط الغاز نستعمل مقياس الضغط $(Le manomètre)$. هناك نوعان من هذا الجهاز :

مقياس ضغط عادي : يقوم بقياس ضغط الغاز المنطلق والهواء الموجود في الإناء ، ولهذا في هذه الحالة يجب أن نطرح الضغط الجوي من القيمة المقاسة لكي نحصل على ضغط الغاز المنطلق من التفاعل .

حيث $P_g = P - P_a$ ، P_g : ضغط الغاز المنطلق ، P : القيمة المقاسة ، P_a : الضغط الجوي (يُعطى لنا في التمارين) .

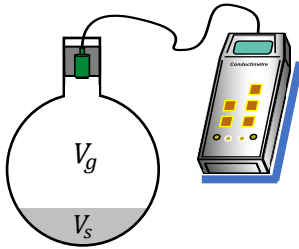
مقياس ضغط تفاضلي : يقوم بقياس الضغط الكلي ويطرح منه الضغط الجوي ويعطينا فقط ضغط الغاز المنطلق من التفاعل .

ملاحظة : عندما نجتمع الغاز المنطلق في نفس الإناء الذي يجري فيه التفاعل ، فإن حجم الغاز (V) هو حجم الحوجلة مطروح منه حجم المحلول .

حجم الغاز يبقى ثابتا أثناء التفاعل ، رغم أن كمية مادته تزداد ، ولهذا الضغط يزداد أثناء التفاعل .

حيث $V = V_{fiote} - V_s$ ، V هو حجم الغاز و V_{fiote} حجم الحوجلة ، V_s حجم المزيج المتفاعل .

مع اعتبار أن الحوجلة كانت فارغة من الهواء .



II - الكيمياء الحركية

1 - تعريف :

الكيمياء الحركية (أو الحركية الكيميائية) هي علم يهتم بدراسة معدل التغير في سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها ، مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والوسائط .
يمكن لجملة كيميائية أن تتطور تحت تأثير تفاعل أو مجموعة تفاعلات كيميائية ، من حالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ، حيث يكون هذا التحول إما أنيا أو سريعا أو بطيئا أو بطيئا جدا .

2 - المدة الزمنية لتحوّل كيميائي :

التحوّل الكيميائي السريع :

نقول عن تحوّل كيميائي أنه سريع (لحظي) إذا كان تطوّر الجملة الكيميائية سريعا ، حيث يبلغ التحوّل نهايته مباشرة بعد تلامس المتفاعلات .

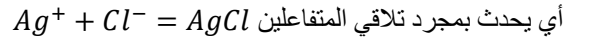
التحوّل الكيميائي البطيء :

نقول عن تحوّل كيميائي أنه بطيء إذا استغرق عدّة ثوان أو دقائق أو عدّة ساعات .

ملاحظة : هناك تفاعلات بطيئة جدا ، حيث يمكن أن تستغرق شهورا أو سنوات .

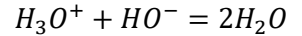
مثال 1

ترسيب شوارد الكلور Cl^- بواسطة نترات الفضة (Ag^+, NO_3^-) ، حيث أن هذا التفاعل آني (الشكل - 1)



مثال 2

تفاعل محلول حمضي مثل (H_3O^+, Cl^-) مع محلول أساسي مثل (Na^+, HO^-) ، يحدث التفاعل التالي أنيا :



الشكل - 1

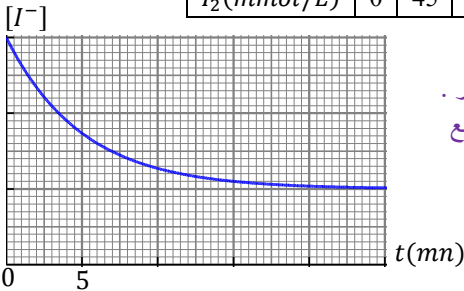
صورة عن Hatier

لما يسألونك : هل هذا التفاعل سريع أم بطيء يجب :

- أن يقدموا لك جدولا يحتوي على الزمن وعلى مقدار يتغير أثناء التفاعل ، مثلا التركيز المولي لأحد المتفاعلات أو الناقلية النوعية للمزيج المتفاعل وسواء كان الزمن بالثواني أو الدقائق أو الساعات ، يجب أن تكون إجابتك : **التفاعل بطيء**
مثلا في تفاعل محلول يود البوتاسيوم I^- ، K^+ وبيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم $(S_2O_8^{2-}, 2K^+)$ يُعطى التركيز المولي لثنائي اليود الناتج .

$t(s)$	0	30	60	90	120	180	210	240	270	300	330	390	420	450	480
$I_2(mmL/L)$	0	45	79	114	148	203	227	248	264	273	288	306	312	315	315

تكون الإجابة : التفاعل بطيء ، حيث يدوم حوالي 450 s .



- أن يقدموا لك تمثيلا بيانيا يشمل على الفواصل الزمن ، وعلى الترتيب أحد المقادير سابقة الذكر .
مثلا في البيان المقابل لدينا تطوّر التركيز المولي لشوارد اليود في تفاعل محلول يود البوتاسيوم مع الماء الأكسوجيني ، نقول في إجابتنا : التفاعل بطيء لأنه يدوم حوالي 20 mn .

3 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميائي

3-1 - مقدار التقدم (x) في تفاعل كيميائي :

نعتبر تفاعل أكسدة الحديد بواسطة ثنائي الأكسجين O_2 . معادلة التفاعل هي : $3 Fe(s) + 2 O_2(g) = Fe_3O_4(s)$
من أجل متابعة تطوّر جملة كيميائية من حالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ننشئ جدول التقدم ، حيث في هذا الجدول نستعمل مقدارا يعبر عن تطوّر التفاعل يسمى **تقدّم التفاعل (x)** ويقاس بـ (mol) ، ونسمي أكبر قيمة للتقدّم في التفاعلات التامة التقدم الأعظمي (x_m) .
مثال :

نسخّن كمية من خراطة الحديد كتلتها $m = 3g$ حتى الاحمرار وندخلها في بوتقة تحتوي على حجم قدره $V = 500 mL$ من غاز ثنائي الأكسجين محسوبا في الشرطين النظاميين من درجة الحرارة والضغط $V_M = 22,4 L.mol^{-1}$ ، $M(Fe) = 56g/mol$.
جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$3 Fe(s) + 2 O_2(g) = Fe_3O_4(s)$			التقدّم
الحالة الابتدائية	$n_0(Fe)$	$n_0(O_2)$	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0(Fe) - 3x$	$n_0(O_2) - 2x$	x	x
الحالة النهائية	$n_0(Fe) - 3x_m$	$n_0(O_2) - 2x_m$	x_m	x_m

3-2 - المتفاعل المحدّد

المتفاعل المحدّد هو المتفاعل الذي تنتهي كمية مادته قبل كل المتفاعلات الأخرى ، فمن أجل تحديده نحسب قيم x التي تعدم كمية مادة كل متفاعل .
القيمة الصغرى لـ x تحدد المتفاعل المحدّد ، وهذه القيمة هي التقدّم الأعظمي x_m .
نحسب أولا كمية مادة كل متفاعل :

$$n(O_2) = \frac{V}{V_M} = \frac{0,5}{22,4} = 0,022 mol \quad , \quad n(Fe) = \frac{m}{M} = \frac{3}{56} = 0,053 mol$$

نحدد المتفاعل المحد :

$$n_0(Fe) - 3x_m = 0 \Rightarrow x_m = \frac{0,053}{3} = 0,017 \text{ mol}$$

$$n_0(O_2) - 2x_m = 0 \Rightarrow x_m = \frac{0,022}{2} = 0,011 \text{ mol}$$

القيمة الأصغر هي $x_m = 0,011 \text{ mol}$ ، وبالتالي المتفاعل المحد هو غاز ثنائي الأوكسجين . وبالتالي قيمة التقدم الأعظمي هي :

$$x_m = 0,011 \text{ mol}$$

في الحالة النهائية يكون لدينا التركيب المولي للمزيج :

في نهاية التفاعل تكون كمية مادة المتفاعل المحد دائما معدومة

Fe	O ₂	Fe ₃ O ₄
0,02 mol	0	0,011 mol

التمثيل البياني لتطور التفاعل $n = f(x)$:

الشكل المقابل .

ملاحظة :

يمكن أن نختار كميات مادة المتفاعلين بحيث يكون المزيج ستوكيومتريا ، أي لا يوجد متفاعل محد ، معناه في نهاية التفاعل ينتهي كلا المتفاعلين .

في مثالنا السابق ، ما هي كتلة الحديد التي ندخلها في البوتقة حتى لا يبقى في نهاية التفاعل لا الحديد ولا غاز ثنائي الأوكسجين؟

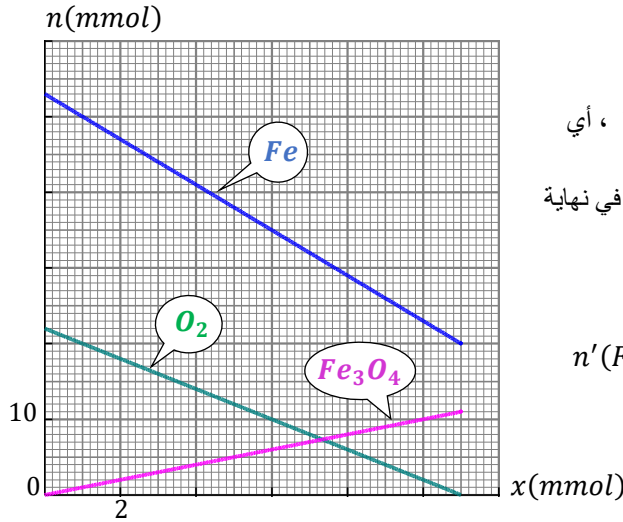
الجواب :

$$x_m = 0,011 \text{ mol}$$

لدينا $n'(Fe) - 3x_m = 0$ يكون من أجلها يكون

$$n'(Fe) = 3 \times 0,011 = 0,033 \text{ mol}$$

$$m' = n' \times M = 0,033 \times 56 = 1,85 \text{ g}$$



Guezouri Abdelkader, ancien élève de l'école normale supérieure.

Site : www.guezouri.org

Chaine Youtube : www.guezouri.org → Physianet Guezouri

Tél : 07 73 34 31 76

FB : Abdelkader Guezouri ... <https://www.facebook.com/Aek.guezouri>

Page FB : Guezouri_Physique

Blog FB : Akhbar El-lil

Groupe privé Bac 2023 (élèves)

<https://www.facebook.com/groups/physiquebac2023>

Lycée Mehadji Mohamed Elhabib / Maraval / Oran

