

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 البرمنغنات 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 برمنغنات 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 الفران اللذان يشكلان الثنائية Ox/Red .

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

نحدد أولا الثنائيتين Ox/Red :

برمنغنات 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-}) :

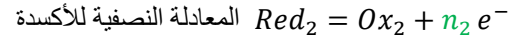
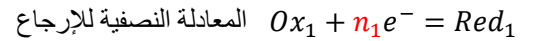
شاردة الكبريتات SO_4^{2-} غير فعالة في هذا التفاعل لأسباب غير واردة في المنهاج ، حيث في هذا المحلول الثنائية هي Fe^{3+}/Fe^{2+}

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

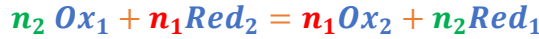
نضرب معادلة الأكسدة في العدد 5 لكي يتساوى عدد الإلكترونات في المعادلتين ، معنى أن هذا التفاعل يتم بـ $1 mol$ من البرمنغنات $5 mol$ من شوارد

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 للثنائيتين 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 والتيوتر

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

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

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

• يجب أن نعرف العلاقة بين ناقليّة جزء من محلول (G) وناقليّته 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 مددّ 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 الناقليّتان 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 $PV = nRT$

P : ضغط الغاز ويقاس بالباسكال (Pa) . أحيانا يعطى الضغط بالهيكوتوباسكال (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 نحوّل الدرجة المنوية 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) .

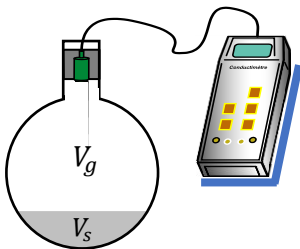
مقياس ضغط تفاضلي : يقوم بقياس الضغط الكلي ويطرح منه الضغط الجوي ويعطينا فقط ضغط الغاز المنطلق من التفاعل .

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 .



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 :

سريع وبطئ صفتان نسبيتان :

>> ... ماذا كان سيقول إسحاق نيوتن عن سرعة عربته التي تجرها مجموعة من الأحصنة لو شاهد صاروخا وهو يعبر أجواء ضيعته بضواحي لندن آنذاك ؟ طبعاً لا يسعه إلا أن يقول : أن عربتي متوقفة ...<<

معنى هذا أن السرعة والبطء صفتان نسبيتان ، فإذا ما قارنا مدتي حدوث ظاهرتين يمكن أن نجزم أن حدوث إحدهما أسرع أو أبطأ من حدوث الأخرى . لكن أن نقول أن هذه الظاهرة تحدث بسرعة أو ببطء ، فهذا يحتاج لمرجع للسرعة .
مثلا في التحولات الكيميائية ، نقول أن التحول الكيميائي سريع أو بطئ حسب التقنية التي نتابع بواسطتها هذا التحول .
التقنيات المتاحة في برنامجنا هي :

– قياس الناقلية

– المعايرة الحجمية

– قياس ضغط أو حجم غاز

– الملاحظة بالعين المجردة

- من أجل متابعة تطور جملة كيميائية خلال الزمن يجب أن نستعمل تقنية معينة لقياس مقدار متغير خلال هذا التطور ، مثل تركيز أحد المتفاعلات أو أحد النواتج .
- قياس مقدار فيزيائي لا يمكن أن يكون أنيا ، بل يحتاج إلى مدة زمنية ، بحيث تتعلق هذه المدة الزمنية بالتقنية المتبعة في هذا القياس .

أمثلة :

تقنية المعايرة : تدوم بعض الدقائق .

قياس ناقلية محلول أو قياس ضغط غاز : تدوم كسرا من الثانية .

التفاعل الكيميائي البطيء :

نقول عن تفاعل كيميائي أنه بطئ بالنسبة لتقنية قياس معينة إذا كانت كمية المقدار المقاس لا تتغير كثيرا أثناء عملية القياس .
(تتغير كثيرا أو قليلا بالنسبة للكميات الابتدائية) .

التفاعل الكيميائي السريع :

نقول عن تفاعل كيميائي أنه سريع بالنسبة لتقنية قياس معينة إذا كانت كمية المقدار المقاس تتغير بصفة محسوسة أثناء عملية القياس .
ملاحظة : بعض التفاعلات الكيميائية تعتبر سريعة مهما كانت التقنية المستعملة ، حيث أن هذه التفاعلات تُقاس مدتها بالنسبة للديمومة الشبكية (حوالي 0,1 s) .

مثال 1

ترسيب شوارد الكلور Cl^- بواسطة نترات الفضة (Ag^+, NO_3^-) ، حيث أن هذا التفاعل آني (الشكل - 1)
أي يحدث بمجرد تلاقي المتفاعلين $Ag^+ + Cl^- = AgCl$

مثال 2

تفاعل محلول حمضي مثل (H_3O^+, Cl^-) مع محلول أساسي مثل (Na^+, HO^-) ، يحدث التفاعل التالي أنيا : $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

ملاحظة :

بعض التفاعلات الكيميائية (خاصة في الكيمياء العضوية) تُعتبر بطيئة إذا تابعنا تطورها بتقنية الناقلية ، وتُعتبر سريعة جدا إذا تابعنا تطورها بواسطة تقنية المعايرة .



صورة عن Hatier

الشكل - 1

لنفسر هذا : كل ما في الأمر أن عندما نستعمل تقنية الناقلية ، حيث نعلم أن هذه الطريقة تحتاج إلى كسر من الثانية لمعرفة النتيجة ، في هذه المدة التي استغرقتها في القياس لم تتغير كمية المقدار المقاس بقيمة محسوسة ، لهذا اعتبرنا التفاعل بطيئا .
أما كمية المقدار المتغير فتكون محسوسة عندما نتبع تقنية المعايرة ، لأن المعايرة تستغرق مدة تُعدُّ بالدقائق .
وكأنني أسمعك تقول : ما هذا الهراء ؟ هل يمكن أن يكون نفس التفاعل في نفس الشروط مرة بطيئا ومرة سريعا ؟
إليك هذا المثال البسيط :

منبع مائي يصب في حوض صغير . فلاح يأخذ الماء من الحوض ويذهب به محملا آياه على دوابه حوالي 3 كم ليسيقي به زرع حديقته ، بحيث يترك الحوض فارغا . لما يرجع لأخذ الماء مرة ثانية يجد الحوض على وشك الامتلاء .

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

الشكل المقابل .

ملاحظة :

يمكن أن نختار كميات مادة المتفاعلين بحيث يكون المزيج ستوكيومتريا ، أي لا يوجد متفاعل محدّد ، 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 :

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

نبحث عن قيمة كمية مادة الحديد التي من أجلها يكون $n'(Fe) - 3x_m = 0$

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

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

