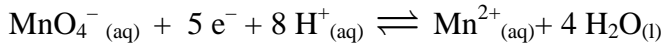


الدرس الأول

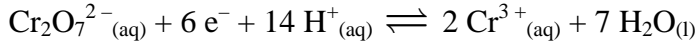
I - مراجعة

الأكسدة والإرجاع

المؤكسد : هو فرد كيميائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر .
شاردة البرمنغنات عبارة عن مؤكسد ؛



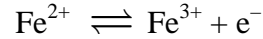
شاردة ثنائي الكرومات عبارة عن مؤكسد ؛



المرجع : هو فرد كيميائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر .
ذرة التوتياء (Zn) :



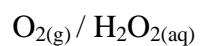
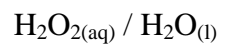
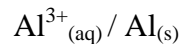
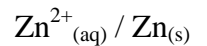
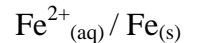
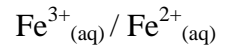
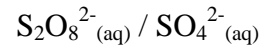
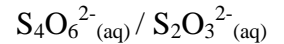
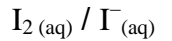
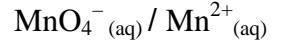
شاردة الحديد الثنائي (Fe^{2+})



الثنائيات مؤكسد / مرجع

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

أمثلة :



بصفة عامة نكتب المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية *Ox/Red* بالشكل : $\text{Ox} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

كيف نكتب معادلة نصفية للأكسدة أو للإرجاع ؟

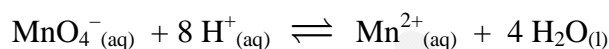
مثال : المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$

1 - نكتب : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$

2 - في المحاليل المائية نحقق انحفاظ عنصر الأوكسجين بالماء (H_2O) ، فنكتب :



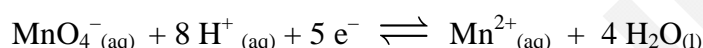
3 - في الأوساط الحامضية نحقق انحفاظ عنصر الهيدروجين بالبروتونات (H^+) ، فنكتب :



4 - نحقق انحفاظ الشحنة بواسطة الإلكترونات ، وبما أن MnO_4^- مؤكسد ، فهو يكتسب الإلكترونات ، وبالتالي نضيف خمسة إلكترونات من جهة اليسار .

في حالة مرجع نضيف الإلكترونات من جهة اليمين ، لأن المرجع يفقد الإلكترونات .

وأخيرا نكتب :



تفاعل الأوكسدة - إرجاع

هو التفاعل الذي يحدث فيه انتقال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد اللذين يشكلان الثنائية *Ox/Red* .

مثال : تفاعل محلول مائي لفرق منغنات البوتاسيوم مع محلول كبريتات الحديد (II) في وسط حامضي .

نحدد أولا الثنائيتين *Ox/Red* .

(أ) **برمنغنات البوتاسيوم ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$)** ، حيث K^+ شاردة غير فعّالة ، لكن لماذا غير فعّالة ؟ 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 فعّالة ، أي أن الشاردة K^+ تكتسب بصعوبة كبيرة إلكترونات .

أكاد أسمعك وأنت تقول : كيف عرفنا أن المرجع في الثنائية هو الشاردة Mn^{2+} ؟

أقول لك : لا تقلق ، فأنت غير مطالب بهذا . هناك ثنائيات كثيرة الاستعمال ، بإمكانك أن تحفظها ، أما في التمارين تُعطى لك هذه

الثنائيات . فمثلا مع نفس المؤكسد MnO_4^- نجد مرجعا آخر هو MnO_2 في وسط أقل حموضة ، ونكتب الثنائية $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$.

في المخبر تتعرّف على شروط التفاعلات .

يمكن أن نقارن بين الثنائيتين $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ و K^+ / K بواسطة كمونات الأوكسدة - إرجاع .

هذا الدرس من السنة الثانية في البرنامج القديم ، لا نخوض فيه ، لكن سأقدم لك قائمة تفيدك كثيرا في اختيار المؤكسد والمرجع

المتفاعلين .

لكل ثنائية كمون يسمى الكمون النظامي (π_0) ويُقاس بالفولط .

أنت غير مُطالب بتفسير تفاعل الأوكسدة - إرجاع بواسطة هذا المفهوم . أنا قصدي من هذا فقط لأجعلك قادرا على اختيار المؤكسد أو

المرجع في محلول مائي ، حتى تتمكن من تكوين ثنائيتين وكتابة المعادلتين النصفيتين ، وبالتالي كتابة معادلة الأوكسدة - إرجاع .

الكمونات النظامية لبعض الثنائيات

π_0 (فولط)	المعادلة النصفية	الثنائية
+ 2,87	$F_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-$	F_2 / F^-
+ 2,10	$S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$
+ 1,77	$H_2O_2 + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	H_2O_2 / H_2O
+ 1,71	$ClO^- + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	ClO^- / Cl^-
+ 1,49	$MnO_4^- + 8 H^+_{(aq)} + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	MnO_4^- / Mn^{2+}
+ 1,42	$Au^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Au$	Au^{3+} / Au
+ 1,36	$Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	Cl_2 / Cl^-
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+_{(aq)} + 6 e^- \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$
+ 1,23	$O_2 + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	O_2 / H_2O
+ 1,07	$Br_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Br^-$	Br_2 / Br^-
+ 0,96	$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightleftharpoons NO + 2 H_2O$	NO_3^- / NO
+ 0,85	$Hg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Hg$	Hg^{2+} / Hg
+ 0,80	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	Ag^+ / Ag
+ 0,77	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Fe^{3+} / Fe^{2+}
+ 0,68	$O_2 + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	O_2 / H_2O_2
+ 0,53	$I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-$	I_2 / I^-
+ 0,34	$Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$	Cu^{2+} / Cu
+ 0,15	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	Cu^{2+} / Cu^+
+ 0,15	$SO_4^{2-} + 4 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons SO_2 + 2 H_2O$	SO_4^{2-} / SO_2
+ 0,09	$S_4O_6^{2-} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
0,00	$2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	H^+ / H_2
- 0,44	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$	Fe^{2+} / Fe
- 0,74	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Cr$	Cr^{3+} / Cr
- 0,76	$Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn$	Zn^{2+} / Zn
- 1,67	$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$	Al^{3+} / Al
- 2,37	$Mg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Mg$	Mg^{2+} / Mg
- 3,04	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	Li^+ / Li
- 3,17	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	K^+ / K

كلما كان الكمون النظامي للثنائية مرتفعا كلما كانت القوة المؤكسدة للمؤكسد في الثنائية أكبر .
كلما كان الكمون النظامي للثنائية منخفضا كلما كانت القوة المرجعة للمرجع في الثنائية أكبر .

مثلا :

المحلول المائي لبرمنغنات البوتاسيوم :

لدينا الثنائيتان $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ و K^+ / K

$$\pi_0(\text{K}^+ / \text{K}) = -3,17 \text{ V} \quad , \quad \pi_0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = +1,49 \text{ V}$$

ومنه المؤكسد MnO_4^- أقوى من المؤكسد K^+ .

(طبعا نتكلم عن الثنائيات المتشكلة من أفراد كيميائية موجودة بصفة محسوسة في المحلول)

المحلول المائي لكبريتات الحديد (II) :

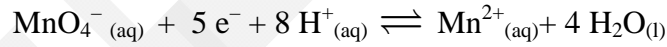
لدينا الثنائيتان $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$

$$\pi_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}) = +2,10 \text{ V} \quad , \quad \pi_0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

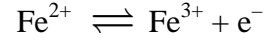
ومنه القوة المرجعة لـ Fe^{2+} أكبر من القوة المرجعة لـ SO_4^{2-} .

(ب) كبريتات الحديد (II) $(\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$ ، حيث أن الشاردة SO_4^{2-} غير فعالة وذلك راجع لكمون الأكسدة للثنائيتين

تفاعل الإرجاع :

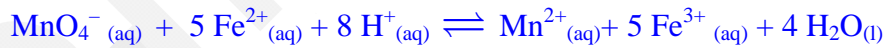


تفاعل الأكسدة :



نضرب معادلة الأكسدة في العدد 5 لكي يتساوى عدد الإلكترونات في المعادلتين ، معنى أن هذا التفاعل يتم بمول واحد من البرمنغنات

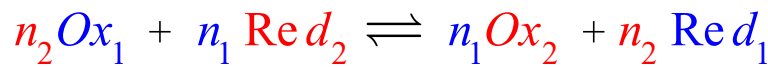
و 5 مولات من شوارد الحديد (II) ، ثم نجمع نصفي المعادلتين :



بصفة عامة :



بضرب المعادلة الأولى في n_2 والمعادلة الثانية في n_1 وجمعها طرفا لطرف نتحصل على معادلة الأكسدة - إرجاع



II - الكيمياء الحركية

1 - تعريف

الكيمياء الحركية (أو الحركية الكيميائية) هي علم يهتم ويختصّ بدراسة معدّل التغيّر في سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها ، مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والعوامل الحفازة .
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 جدًا .

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 ؟ طبعا لا يسعه إلا أن يقول أن عربته متوقفة ...<<
معنى هذا أن السرعة والبطء صفتان نسبيتان ، فإذا ما قارنا مدّتي 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 والبطء .
مثلا في التحولات الكيميائية ، نقول أن التحوّل الكيميائي سريع أو بطئ حسب التقنية التي نتابع بواسطتها هذا التحول .
التقنيات المتاحة في برنامجنا هي :

1 - قياس الناقلية

2 - المعايرة الحجمية

3 - الملاحظة بالعين المجردة

- ♦ من أجل متابعة تطور جملة كيميائية خلال الزمن يجب أن نستعمل تقنية 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 الـ pH : يدوم بعض الثواني .

قياس ناقلية محلول : تدوم كسرا من الثانية .

التفاعل الكيميائي البطيء :

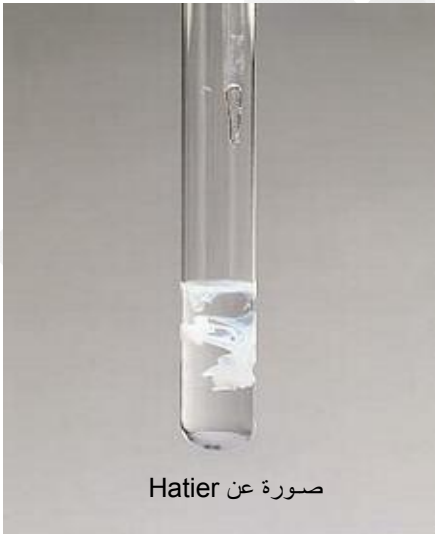
نقول عن تفاعل كيميائي أنه بطئ بالنسبة لتقنية قياس معينة إذا كانت كمية المقدار المقاس لا تتغير كثيرا أثناء عملية القياس .
(طبعا ، تتغير كثيرا أو قليلا بالنسبة للكميات الابتدائية) .

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 1 : بعض التفاعلات الكيميائية تعتبر سريعة مهما كانت التقنية المستعملة .

هذه التفاعلات تُقاس مدتها بالنسبة للديمومة الشبكية (حوالي 0,1 s)



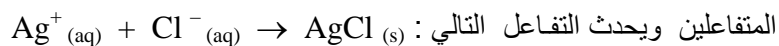
صورة عن Hatier

الشكل - 1 .

تفاعل Ag^+ مع Cl^-

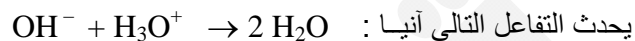
مثال 1

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



مثال 2

تفاعل محلول حمضي مثل ($HCl_{(aq)}$) مع محلول أساسي مثل ($NaOH_{(aq)}$) ،



ملاحظة 2

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

لنفسر هذا :

كل ما في الأمر أنه عندما نستعمل تقنية قياس 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 تُعدّ بالدقائق . وكأني أسمعك تقول : ما هذا الهراء ؟ هل يمكن أن يكون نفس التفاعل في نفس الشروط مرة بطيئا ومرة سريعا ؟ إليك هذا المثال البسيط :

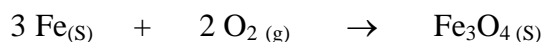
منبع مائي يصب في حوض صغير . فلاح يأخذ الماء من الحوض ويذهب به محملا أياه على دوابه حوالي 3 كم ليسقي به زرع حديثه ، بحيث يترك الحوض فارغا . لما يرجع لأخذ الماء مرة ثانية يجد الحوض على وشك الامتلاء . اشترى هذا الفلاح جرارا واستعمله لنقل نفس الكمية من الماء لحديقته ، فلما رجع لأخذ الماء مرة ثانية وجد كميته في الحوض قليلة . هل سيقول الفلاح أن الماء سابقا كان يصب في الحوض بسرعة أما اليوم (بعد شراء الجرار) أصبح يصب ببطء ؟ طبعا لا . في الحقيقة لم يتغير أي شيء ، وإنما التقنية تغيرت من بدائية (استعمال الدواب) إلى شبه حديثة (استعمال الجرار) . بالنسبة للتقنية الأولى التي مدتها طويلة وجدنا كمية الماء في الحوض كبيرة ، حيث أن هذه الكمية تمثل بالنسبة لنا كمية المتغير ، أما بالنسبة للتقنية الثانية التي مدتها قصيرة وجدنا كمية الماء في الحوض قليلة . وهذا يتطابق مع تفاعل سريع وتفاعل بطيء .

من أجل متابعة تطوّر جملة كيميائية يجب دائما اختيار تقنية قياس ، بحيث يكون التفاعل المدروس بطيئا نسبة لهذه التقنية .

3 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميائي

3-1 مقدار التقدم (x) في تفاعل كيميائي

نعتبر تفاعل أكسدة الحديد (Fe) بواسطة ثنائي الأوكسجين (O_2) . معادلة التفاعل هي :



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 مقدار تقدّم التفاعل (x) ويقاس بالمول ، أما x_m هو مقدار التقدم الأعظمي .

نسخن 3 g من خراطة الحديد حتى الاحمرار وندخلها في بوتقة تحتوي على حجم قدره 500 ml من غاز ثنائي الأوكسجين محسوبا في الشرطين النظاميين من درجة الحرارة والضغط ($V_M = 22,4L$).

معادلة التفاعل	$3 \text{ Fe} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$			التقدم
كمية المادة في الحالة الابتدائية ($t = 0$)	$n(\text{Fe})$	$n(\text{O}_2)$	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية (t)	$n(\text{Fe}) - 3x$	$n(\text{O}_2) - 2x$	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$n(\text{Fe}) - 3x_m$	$n(\text{O}_2) - 2x_m$	x_m	x_m

3 - 2 المتفاعل المحدد

المتفاعل المحدد هو المتفاعل الذي تنتهي كمية مادته قبل كل المتفاعلات الأخرى . فمن أجل التعرف عنه نحسب قيم x التي تعدم كمية مادة كل متفاعل . القيمة الصغرى لـ x تحدد المتفاعل المحدد .
نحسب أولا كمية مادة كل متفاعل ، حيث $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g / mol}$.

$$n(\text{Fe}) = \frac{3}{56} = 5,36 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{0,5}{22,4} = 2,23 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}) - 3x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(\text{Fe})}{3} = \frac{5,36 \times 10^{-2}}{3} = 1,78 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) - 2x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(\text{O}_2)}{2} = \frac{2,23 \times 10^{-2}}{2} = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

القيمة الصغيرة لـ x هي $1,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ، ومنه المتفاعل المحدد هو غاز ثنائي الأوكسجين . وبالتالي قيمة التقدم الأعظمي هي

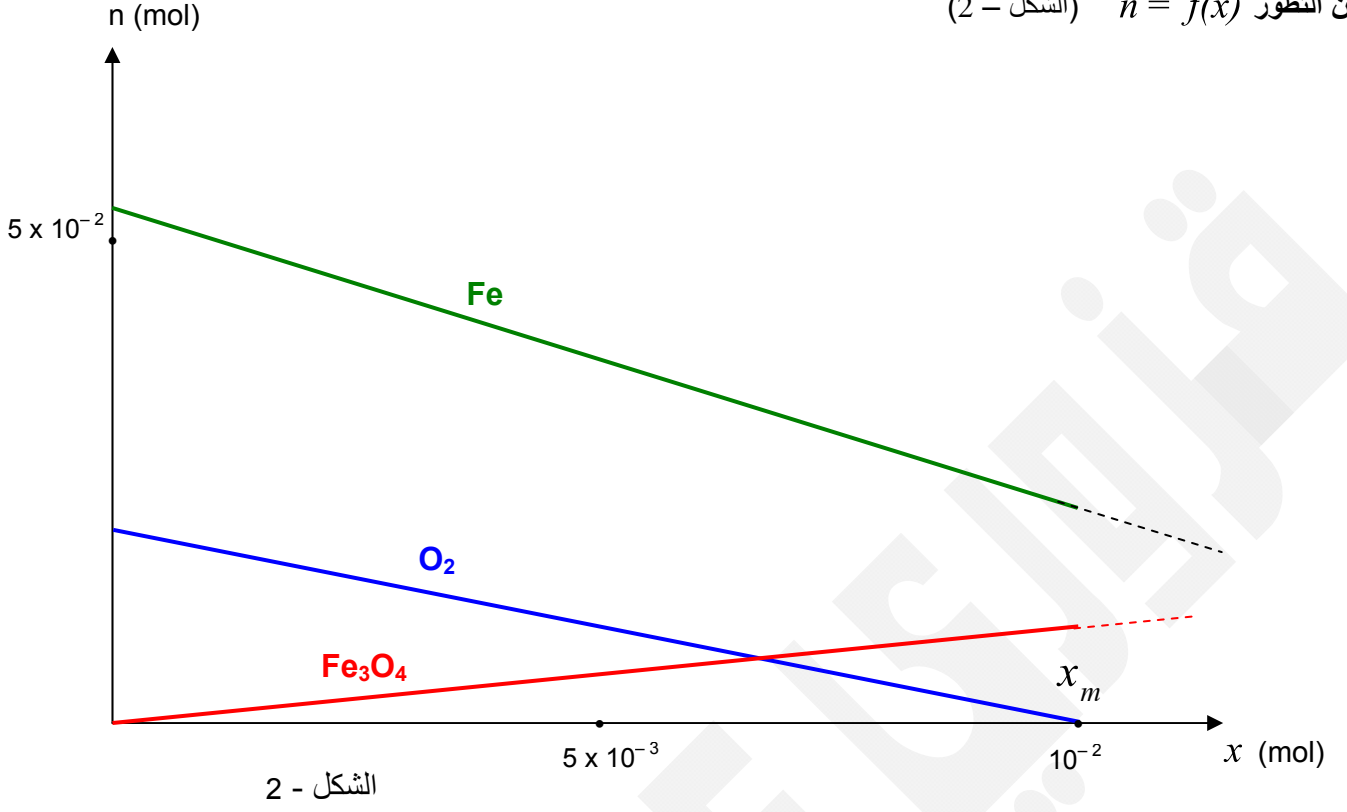
$$x_m = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

في الحالة النهائية يكون لدينا :

	Fe	O ₂	Fe ₃ O ₄
كمية المادة	$n(\text{Fe}) - 3x_m$ $= 5,36 \times 10^{-2} - 3 \times 1,11 \times 10^{-2}$ $= 2,03 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$n(\text{O}_2) - 2x_m$ $2,23 \times 10^{-2} - 2 \times 1,11 \times 10^{-2}$ ≈ 0	$1,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$

في نهاية التفاعل تكون دائما كمية مادة المتفاعل المحدد معدومة

بيان التطور $n = f(x)$ (الشكل - 2)



الشكل - 2

ملاحظة

يمكن أن نختار كميات مادة المتفاعلين بحيث يكون كل من هذين الأخيرين محددًا .
في مثالنا السابق ، ما هي كتلة الحديد التي ندخلها في البوتقة حتى لا يبقى في نهاية التفاعل لا الحديد ولا غاز ثنائي الأوكسجين؟

لدينا $x_m = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

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

$$n(Fe) = 3 \times 1,11 \times 10^{-2} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(Fe) = M(Fe) \times n(Fe) = 56 \times 3,33 \times 10^{-2} = 1,86 \text{ g}$$