

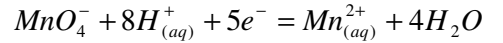
المكتسبات

الوحدة 1:

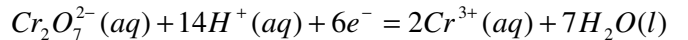
①مراجعة الأكسدة والارجاع:

المؤكسد : هو نوع كيميائي يكتسب إلكترون أو أكثر نقول أنه أرجع .

مثال شاردة البيرمغنات عبارة عن مؤكسد :

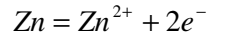


شاردة ثنائي الكرومات :

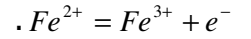


المرجع : هو نوع كيميائي يعطي إلكترون أو أكثر نقول أنه تأكسد .

مثال : ذرة التوتياء



شاردة الحديد الثنائي (Fe^{2+})



الثنائية مؤكسد/مرجع:

الثنائية مؤكسد/مرجع هي المجموعة المتشكلة من مؤكسد ومرجعه المرافق ، نكتبها اصطلاحا بالشكل **Ox/Red**: حيث **Ox** هو المؤكسد (oxydant) و **Red** هو المرجع (réducteur). مرتبطان بمعادلة نصفية للأكسدة الارجاعية :

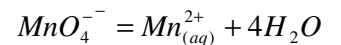


أمثلة: MnO_4^- / Mn^{2+} , $I_2(aq) / I^-(aq)$, $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$, $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$, O_2 / H_2O , $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$, $Al^{3+}(aq) / Al(s)$

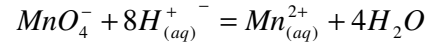
طريقة كتابة المعادلة النصفية للأكسدة الارجاعية:

1. نكتب : $MnO_4^- = Mn^{2+}_{(aq)}$

2. في المحاليل المائية نحقق انحفاظ عنصر الأكسجين بالماء H_2O فنكتب:



3. في الأوساط الحمضية نحقق انحفاظ عنصر الهيدروجين بالبروتونات H^+ فنكتب :



4. نحقق انحفاظ الشحنة بواسطة الالكترونات : $MnO_4^- + 8H^+_{(aq)} + 5e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$

تفاعل الأكسدة الارجاعية:

هي معادلة يتم فيها التبادل الإلكتروني بين ثنائيات مؤكسد/مرجع :

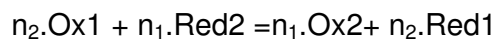
Ox1/Red1 و Ox2/Red2 يمكن كتابتها كما يلي:

بصفة عامة:

المعادلة النصفية للإرجاع : $Ox_1 + n_1e^- = Red_1$ Ox1/Red1

المعادلة النصفية للأكسدة: $Red_2 = Ox_2 + n_2e^-$ Ox2/Red2

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



مثال: تفاعل محلول مائي لفوق منغنات البوتاسيوم مع محلول كبريتات الحديد الثنائية في وسط حمضي .

نحدد أولا الثنائيات **Ox/Red**:

بيرمغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) حيث K^+ شاردة غير فعالة في المحلول (متفرجة) ، لكن لماذا غير فعالة؟

نعلم أن ذرة البوتاسيوم K مرجع قوي أي تفقد بسهولة الإلكترون الوحيد الموجود في الطبقة الخارجية (يوجد

البوتاسيوم في العمود الأول من الجدول الدوري) .

لهذا تكون شاردة البوتاسيوم K^+ مؤكسدا ضعيفا تكتسب بصعوبة كبيرة إلكترون .

ملاحظة :

- مع نفس المؤكسد MnO_4^- نجد المرجع Mn^{2+} إذا كان الوسط أكثر حموضة وقد نجد مرجعا آخر هو MnO_2 في

وسط أقل حموضة.

- يمكن أن نقارن بين الثنائيات : MnO_4^{2-} / Mn^{2+} و K^+ / K بواسطة كمونات الأكسدة الارجاعية.
 - كلما كان الكمون النظامي للثنائية مرتفعاً كلما كانت القوة المؤكسدة في الثنائية أكبر.
 - كلما كان الكمون النظامي للثنائية منخفضاً كلما كانت القوة المرجعة للمرجع في الثنائية أكبر.
 مثال

المحلول المائي لبرمنغنات البوتاسيوم: لدينا الثنائيتان:

MnO_4^{2-} / Mn^{2+} و K^+ / K حيث:

$$\pi_0(K^+ / K) = -3.17V , \pi_0(MnO_4^{2-} / Mn^{2+}) = +1.49V$$

ومنه المؤكسد MnO_4^- أقوى من المؤكسد K^+ طبعاً نتكلم عن الثنائيات المتشكلة من أفراد كيميائية موجودة بصفة محسوسة في المحلول.

المحلول المائي لكبريتات الحديد الثنائية:

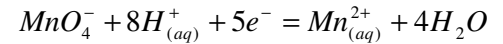
Fe^{2+} / Fe^{3+} و $SO_4^{2-} / S_2O_8^{2-}$

$$\pi_0(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = +2.10V , \pi_0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = +0.77V$$

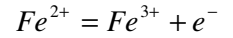
ومنه القوة المرجعة للشاردة Fe^{2+} أكبر من القوة المرجعة للشاردة SO_4^{2-}

كبريتات الحديد الثنائي $(Fe^{2+} + SO_4^{2-})$ حيث أن الشاردة SO_4^{2-} غير فعالة في المحلول وذلك راجع لكمون الأكسدة للثنائيتين .

تفاعل الارجاع:



تفاعل الأكسدة:



معادلة الأكسدة الارجاعية: $MnO_4^- + 5Fe^{2+}(aq) + 8H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

تطبيق:

التمرين رقم 04 و 05 من الكتاب المدرسي ص 48.

② جدول التقدم : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي :

تطبيق : يتقن استعمال جدول التقدم.

ندخل 3g من خراطة الحديد في بوثقة تحتوي على حجم قدره 500ml من غاز ثنائي الأكسجين محسوباً في الشرطين النظاميين من الحرارة والضغط ($V_m = 22.4l$).

1. اكتب معادلة التفاعل المنمنذج لهذا التحول .

2. أحسب كمية المادة الابتدائية المتفاعلات

3. عرف مقدار التقدم (x) ، ثم قدم جدولاً لتقدم التفاعل.

4. عين المتفاعل المحد معطياً مفهومه.

5. ما هو المزيج المتناسق (الستوكيومترى)؟

12. مقدار التقدم (x) في تفاعل كيميائي :

مثال : نعتبر أكسدة الحديد Fe بواسطة ثنائي الأكسجين O_2 معادلة التفاعل هي:



من أجل متابعة تطور جملة كيميائية من حالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ننشئ جدول التقدم ، حيث في هذا الجدول نستعمل مقداراً يعبر عن تطور التفاعل يسمى مقدار تقدم التفاعل (x) ويقاس بالمول يسمح بوصف حالة جملة أثناء التحول الكيميائي ، كما أنه يعبر عن كمية مادة المتفاعلات والنواتج في كل لحظة، أما x_{max} هو مقدار التقدم الأعظمي.

نكتب جدول التقدم التالي :

معادلة التفاعل		$4Fe(s) + 3O_2(g) = 2Fe_2O_3(s)$		
حالة الجملة	التقدم	كميات المادة		
ح.إ	0	$n(Fe)$	$n(O_2)$	0
ح.إنتقالية	x	$n(Fe) - 4x$	$n(O_2) - 3x$	$2x$
ح.نهائية	x_{max}	$n(Fe) - 4x_{max}$	$n(O_2) - 3x_{max}$	$2x_{max}$

نحسب أولاً كمية مادة الابتدائية لكل متفاعل :

$$n(O_2) = \frac{0.5}{22.5} = 2.23 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad , \quad n(Fe) = \frac{3}{56} = 5.36 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

22. المتفاعل المحد :

المتفاعل المحد 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 المحد.

$$x = \frac{5.36 \times 10^{-2}}{4} = 1.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{ومنه} \quad n(Fe) - 4x = 0$$

$$x = \frac{2.23 \times 10^{-2}}{3} = 0.74 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{ومنه} \quad n(O_2) - 3x = 0$$

القيمة الصغرى لـ x هي $0.74 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ومنه المتفاعل المحد هو غاز ثنائي الأكسجين وبالتالي قيمة التقدم الأعظمي هي $x_{\max} = 0.74 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

في الحالة النهائية يكون لدينا :

	Fe	O_2	Fe_2O_3
كمية المادة	$(5.36 - 4 \times 0.74) \times 10^{-2} =$ $2.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$(2.23 - 3 \times 0.74) \times 10^{-2} \approx$ 0 mol	$2 \times 0.74 \times 10^{-2} =$ $1.48 \times 10^{-2} \text{ mol}$

في نهاية التفاعل تكون دائما كمية مادة المتفاعل معدومة .

32. المزيج المتناسق (الستوكيومترى):

يكون المزيج متناسق إذا كانت كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات المكونة لها هي نسبة الأعداد الستوكيومترية للمتفاعلات في معادلة التفاعل ، وإن كميات المادة لكل المتفاعلات تتعدم عند نفس قيمة التقدم x .
يكون لدينا في هذه الحالة :

$$\frac{n(Fe)}{4} = \frac{n(O_2)}{3}$$

42.المعايرة:

- معايرة نوع كيميائي في محلول مائي هو تعيين تركيزه المولي في هذا المحلول.
- في عملية المعايرة و عند التكافؤ ، المتفاعل المعايير و المتفاعل المعايير يتفاعلان كليا.

③ الكيمياء الحركية :

13.تعريف:

الكيمياء الحركية (أو الحركية الكيميائية) هي علم يهتم ويختص بدراسة معدل التغير في سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها ، مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز ، درجة الحرارة ، الضغط و التركيز ، الوسيط.
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.

23.المدة الزمنية لتحول كيميائي :

سريع و بطئ صفتان نسبيتان

«...ماذا كان سيقول إسحاق نيوتن عن سرعة عربته التي تجرّها 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 مدتي حدوث ظاهرتين يمكن أن نجزم أن حدوث إحداهما 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 التحول 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 pH يدوم بعض الثواني.

- قياس ناقلية محلول : تدوم كسرا من الثانية.

أ - التفاعل الكيميائي البطيء :

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

ب - التفاعل الكيميائي السريع:

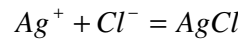
نقول عن تفاعل كيميائي أنه سريع بالنسبة لتقنية قياس معينة إذا كانت كمية المقدار المقاس تتغير بصفة محسوسة أثناء عملية القياس.

ملاحظة1:

بعض التفاعلات الكيميائية تعتبر سريعة مهما كانت التقنية المستعملة . هذه التفاعلات تُقاس مدتها بالنسبة للديمومة الشبكية (حوالي 0.1 ثانية).

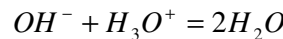
مثال1:

ترسيب شوارد الكلور (Cl^-) بواسطة نترات الفضة ($Ag^+ + NO_3^-$) حيث أن هذا التفاعل آني ، أي يحدث بمجرد تلاقي المتفاعلين و يحدث التفاعل التالي:



مثال2:

تفاعل محلول حمضي مثل ($HCl_{(aq)}$) مثل مع محلول أساسي ($NaOH_{(aq)}$) ، يحدث التفاعل التالي أنيا :



ملاحظة2:

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

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 استغرقنا ها 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. وكأنني أسمعك تقول :ما هذا الهراء ؟ هل يمكن أن يكون نفس التفاعل في نفس الشروط مرة بطيئا ومرة سريعا ؟ ليك 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 حديقته ، 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 تطور جملة كيميائية يجب دائما اختيار تقنية قياس، بحيث يكون التفاعل. المدروس بطيئا نسبة لهذه التقنية.