I - مـراجعة

I - الأكسدة والإرجـاع

المؤكسد : هو فرد كيميـائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر .

شاردة البرمنغنات عبارة عن مؤكسد ؛

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

شاردة ثنـائي الكرومـات عبارة عن مؤكسد ؛

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 6\,e^- + 14\,H^+_{(aq)} = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$$

المرجع : هو فرد كيميـائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر .

ذرة التوتيـاء (Zn) :

$$Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$$

شاردة الحديد الثنائي (Fe^{2+})

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

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 :

$MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

$I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$

$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$

$Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$

$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$

$Al^{3+}_{(aq)} / Al_{(s)}$

$H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$

$O_{2(g)} / H_2O_{2(aq)}$

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

كيف نكتب معادلة نصفية إلكترونية للأكسدة أو للإرجـاع ؟

مثال : المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

1 – نكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)}$$

GUEZOURI
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 – في المحاليل المائية نحقق انحفاظ عنصر الأكسجين بالماء (H_2O) ، فنكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

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

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

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 :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأكسدة – إرجـاع

هو التفاعل الذي يَحدُث فيه انتقـال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد اللذين يشكلان الثنائية Ox/Red.

مثـال : تفاعل محلول مـائي لفوق منغنات البوتـاسيوم مع محلول كبريتات الحديد (II) في وسط حـامضي .

نحدّد أولا الثنائيتين Ox/Red .

برمنغنات البوتـاسيوم (K^+,MnO_4^-) ، حيث K^+ شاردة غير فعَالة ، 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 فعالة ، أي أن الشاردة K^+ تكتسب بصعوبة كبيرة إلكترونا .

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 MnO_4^- / MnO_2 .

في المخبر تتعرّف على شروط التفاعلات .

للمزيد .....

يمكن أن نقارن بين الثنائيتين MnO_4^- / Mn^{2+} و K^+ / K بواسطة كمونات الأكسدة – إرجـاع .

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 الأكسدة – إرجاع بواسطة هذا المفهوم . أنا قصدي من هذا فقط لأجعلك قادرا مستقبلا على اختيار المؤكسد أو المرجع في محلول مائي ، حتى تتمكن من تكوين ثنائيتين وكتابة المعادلتين النصفيتين ، وبالتالي كتابة معادلة الأكسدة – إرجـاع .

GUEZOURI

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الكمونـات النظـامية لبعض الثنائيات

الثنائية	المعـادلة النصفية	π_0 (فولط)
F_2 / F^-	$F_2 + 2\,e^- = 2\,F^-$	**+ 2,87**
$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$	**+ 2,10**
H_2O_2 / H_2O	$H_2O_2 + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,H_2O$	**+ 1,77**
ClO^- /Cl^-	$ClO^- + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cl^- + H_2O$	**+ 1,71**
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$	**+ 1,49**
Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3\,e^- = Au$	**+ 1,42**
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-$	**+ 1,36**
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	**+ 1,33**
O_2 / H_2O	$O_2 + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,H_2O$	**+ 1,23**
Br_2 / Br^-	$Br_2 + 2\,e^- = 2\,Br^-$	**+ 1,07**
NO_3^- / NO	$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO + 2\,H_2O$	**+ 0,96**
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg$	**+ 0,85**
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	**+ 0,80**
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	**+ 0,77**
O_2 / H_2O_2	$O_2 + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_2O_2$	**+ 0,68**
I_2 / I^-	$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$	**+ 053**
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$	**+ 0,34**
Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	**+ 0,15**
SO_4^{2-} / SO_2	$SO_4^{2-} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = SO_2 + 2\,H_2O$	**+ 0,15**
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$	**+ 0,09**
H^+ / H_2	$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_2$	**0,00**
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2\,e^- = Fe$	**– 0,44**
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3\,e^- = Cr$	**– 0,74**
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn$	**– 0,76**
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3\,e^- = Al$	**– 1,67**
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2\,e^- = Mg$	**– 2,37**
Li^+ / Li	$Li^+ + e^- = Li$	**– 3,04**
K^+ / K	$K^+ + e^- = K$	**– 3,17**

DJEZOURI

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 MnO_4^- / Mn^{2+} و K^+ / K

$\pi_0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = + 1,49$ V ، $\pi_0 (K^+ / K) = - 3,17$ V

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

المحلول المـائي لكبريتات الحديد (II) :

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

$\pi_0 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = + 0,77$V ، $\pi_0 (S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = + 2,10$ V

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

كبريتات الحديد (II) (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) ، حيث أن الشاردة SO_4^{2-} غير فعالة وذلك راجع لكمون الأكسدة للثنائيتين .

تفاعل الإرجاع :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأكسدة :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

نضرب معادلة الأكسدة في العدد 5 لكي يتساوى عدد الإلكترونات في المعادلتين ، معنى أن هذا التفاعل يتم بمول واحد من البرمنغنات و5 مولات من شوارد الحديد (II) ، ثم نجمع نصفي المعادلتين :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,Fe^{2+}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,Fe^{3+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

بصفة عـامة :

المعادلة النصفية للإرجـاع $Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$

المعادلة النصفية للأكسدة $Red_2 = Ox_2 + n_2 e^-$

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

$$n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 = n_1 Ox_2 + n_2 Red_1$$

GUEZOURI

II - الكيميـــاء الحركية

1 - تعريف

الكيميــاء الحركية (أو الحركية الكيميــائية) هي علم يهتم ويختصّ بدراسة معدّل التغيّر في سرعة التفاعلات الكيميــائية والعوامل المؤثرة فيها ، مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والعوامل المحفّزة .

يمكن لجملة كيميــائية أن تتطور تحت تأثير تفــاعل أو مجموعة تفاعلات كيميــائية ، من حالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ، حيث يكون هذا التحوّل إما آنيا أو سريعا أو بطيئا أو بطيئا جدّا .

2 - المدة الزمنية لتحوّل كيميــائي

سريع وبطئ صفتان نسبيتــان

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

معنى هذا أن السرعة والبطء صفتان نسبيتــان ، فإذا ما قارنّا مدّتي حدوث ظاهرتين يمكن أن نجزم أن حدوث إحداهما أسرع أو أبطأ من حدوث الأخرى . لكن أن نقول أن هذه الظــاهرة تحدث بسرعة أو ببطء ، فهذا يحتــاج لمرجع للسرعة والبطء .

مثلا في التحولات الكيميــائية ، نقول أن التحوّل الكيميــائي سريع أو بطئ حسب التقنية التي نتابع بواسطتها هذا التحول .

التقنيات المتــاحة في برنامجنا هي :

- **قياس الناقلية**
- **المعايرة الحجمية**
- **قيــاس ضغط غــاز**
- **الملاحظة بالعين المجرّدة**

♦ من أجل متابعة تطور جملة كيميــائية خلال الزمن يجب أن نستعمل تقنية معيّنة لقيــاس مقدار متغير خلال هذا التطور ، مثل تركيز أحد المتفاعلات أو أحد النواتج .

♦ قياس مقدار فيزيــائي لا يمكن أن يكون آنيا ، بل يحتاج إلى مدة زمنية ، بحيث تتعلق هذه المدة الزمنية بالتقنية المتبعة في هذا القياس .

أمثلة

تقنية المعايرة : تدوم بعض الدقائق

قيــاس الـ pH : يدوم بعض الثواني

قيــاس ناقلية محلول أو قياس ضغط غــاز : تدوم كسرا من الثــانية

التفــاعل الكيميــائي البطيء

نقول عن تفاعل كيميــائي أنه بطئ بالنسبة لتقنية قيــاس معينة إذا كانت كمية المقدار المقــاس لا تتغير كثيرا أثنــاء عملية القيــاس . (تتغير كثيرا أو قليلا بالنسبة للكميات الابتدائية) .

التفــاعل الكيميائي السريع

نقول عن تفاعل كيميــائي أنه سريع بالنسبة لتقنية قيــاس معيّنة إذا كانت كمية المقدار المقــاس تتغير بصفة محسوسة أثناء عملية القيــاس .

GUEZOURI

ملاحظة : بعض التفاعلات الكيميـائية تعتبر سريعة مهما كانت التقنية المستعملة . هذه التفاعلات تُقاس مدتها بالنسبة للديمومة الشبكية (حوالي 0,1 s) .

مثـال 1

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


صورة عن Hatier

الشكل – 1 . تفاعل Ag^+ مع Cl^-

مثـال 2

تفاعل محلول حمضي مثل ($HCl_{(aq)}$) مع محلول أسـاسي مثل ($NaOH_{(aq)}$) ، يحدث التفاعل التالي آنيـا : $OH^- + H_3O^+ = 2\,H_2O$

ملاحظة 2

بعض التفاعلات الكيميـائية (خـاصة في الكيميـاء العضوية) تُعتبر بطيئة إذا تـابعنا تطوّرها بتقنية النّاقلية ، وتُعتبر سريعة جدّا إذا تابعنا تطوّرها بواسطة تقنية المعايرة المتتـالية .

لنفسّر 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 استغرقتاها 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 : مـا هذا الهُراء ؟ هل يمكن أن يكون نفس التفاعل في نفس الشروط مرة بطيئا ومرة سريعا ؟
إليك هذا المثال البسيط :
منبع مائي يصبّ في حوض صغير . فلاح يأخذ الماء من الحوض ويذهب به محملا أياه على دوابّه 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 المـاء سابقا كان يصب في الحوض بسرعة أما اليوم (بعد شراء الجرار) أصبح يصب ببطء ؟ طبعا لا .
في الحقيقة لم يتغيّر 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 تمثّل 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 متـابعة تطوّر جملة كيميـائية يجب دائما اختيار تقنية قيـاس ، بحيث يكون التفاعل المدروس بطيئا أو سريعا نسبة لهذه التقنية .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميـائي

3 - 1 مقدار التقدم (x) في تفاعل كيميـائي

نعتبر تفاعل أكسدة الحديد (Fe) بواسطة ثنـائي الأكسجين (O_2) . معادلة التفاعل هي :

$$3\ Fe_{(S)} + 2\ O_{2\ (g)} = Fe_3O_{4\ (S)}$$

من أجل متابعة تطور جملة كيميائية من حـالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ننشئ جدول التقدم ، حيث في هذا الجدول نستعمل مقدارا يعبّر عن تطوّر التفاعل يسمى **مقدار تقدّم التفاعل** (x) ويقاس بـ (mol) ، أما (x_m) هو مقدار التقدم الأعظمي .

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

معادلة التفاعل	$3\ Fe$	+	$2\ O_2$	=	Fe_3O_4	**التقدم**
كمية المادة في الحالة الابتدائية ($t = 0$)	$n(Fe)$		$n(O_2)$		0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية (t)	$n(Fe)-3x$		$n(O_2)-2x$		x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$n(Fe)-3x_m$		$n(O_2)-2x_m$		x_m	x_m

3 – 2 المتفاعل المحـدّ

المتفاعل المحدّ 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 المحدّ .

نحسب أولا كمية مادة كل متفاعل ، حيث $M(Fe) = 56\ g/mol$.

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

$$n(O_2) = \frac{0,5}{22,4} = 2,23 \times 10^{-2}\ mol$$

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

$$n(O_2) - 2x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(O_2)}{2} = \frac{2,23 \times 10^{-2}}{2} = 1,11 \times 10^{-2}\ mol$$

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

GUEZOURI

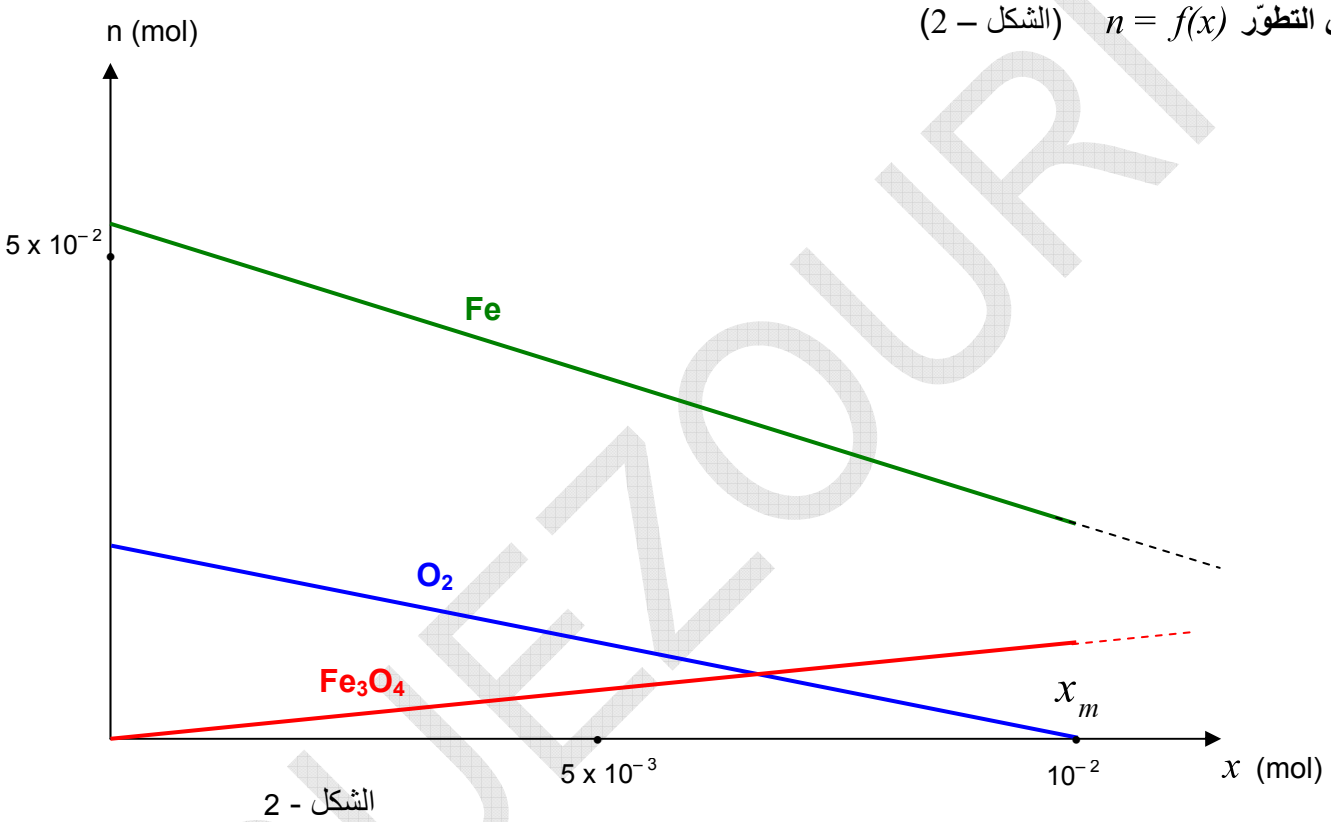
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

في الحالة النهـائية يكون لدينا :

	Fe	O_2	Fe_3O_4
كمية المادة	$n(Fe)-3x_m$ $=5{,}36\times10^{-2}-3\times1{,}11\text{ x }10^{-2}$ $=2{,}03\times10^{-2}$ mol	$n(O_2)-2x_m$ $2{,}23\times10^{-2}-2\times1{,}11\text{ x }10^{-2}$ ≈ 0	x_m $1{,}11\times10^{-2}mol$

في نهـاية التفاعل تكون دائما كمية مادة المتفاعل المحد معدومة

بيـان التطوّر $n=f(x)$ (الشكل – 2)



الشكل - 2

ملاحظة

يمكن أن نختـار كميات مادة المتفاعلين بحيث يكون المزيج **ستوكيومتريا** ، أي لا يوجد متفاعل محدّ .

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

لدينا $x_m = 1{,}11\times10^{-2}$ mol .

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

$n(Fe)=3\times1{,}11\times10^{-2}=3{,}33\times10^{-2}$ mol

$m(Fe)=M(Fe)\times n(Fe)=56\times3{,}33\text{ x }10^{-2}=1{,}86$ g

GUEZOURI