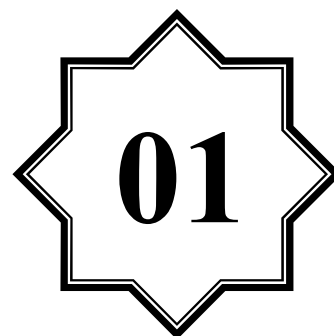


عروض نظرية مختصر

التطورات الرتبة ٤

المتابعة الزمنية لتفاعل كيميائي



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

● مفهوم المول و عدد أفوقادور :

- الكيميائيون في حياتهم اليومية يتعاملون مع أعدادا كبيرة جدا لما يتعلق الأمر بالأفراد الكيميائية (ذرات ، جزيئات ، شوارد) و لتجنب هذه الأعداد الكبيرة جدا ، فكروا في تغيير سلم التداول ، فاختاروا وحدة جديدة تدعى المول (mol) تختزل من خلالها الأرقام الكبيرة جدا للأفراد الكيميائية .
- المول هو كمية من المادة قدرها 1 mol تحتوي على العدد $6.02 \cdot 10^{23}$ من الأفراد الكيميائية لهذه المادة ، و نفس هذا العدد يمثل عدد الأفراد الكيميائية الموجودة في 12 g من الكربون ^{12}C .
- يسمى العدد $6.02 \cdot 10^{23}$ عدد أفوقادور ، يرمز له بالرمز N_A ، فالمول إذن هو كمية من المادة تحتوي على عدد أفوقادور من الأفراد الكيميائية لهذه المادة .

● الكتلة المولية الذرية لعنصر كيميائي :

- الكتلة المولية الذرية لعنصر كيميائي X التي يرمز لها بـ M و حدها الغرام على المول (g/mol) ، هي كتلة 1 مول (1mol) من ذرات هذا العنصر أي كتلة $6.02 \cdot 10^{23}$ (عدد أفوقادور) من ذرات هذا العنصر .
- جدول للكتل المولية لبعض العناصر الكيميائية :

الكتلة المولية M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	العنصر الكيميائي		
	العدد الكتلي Z	الرمز	الاسم
12	12	C	الكربون
1	1	H	الهيدروجين
16	16	O	الأكسجين
14	14	N	الازوت
11	11	Na	الصوديوم
35.5	37 ، 35	Cl	الكلور

● الكتلة المولية الجزيئية :

- الكتلة المولية الجزيئية لنوع كيميائي هي كتلة 1 mol من جزيئات هذا النوع الكيميائي يرمز لها أيضا بـ M و حدها g/mol .

- تساوي الكتلة المولية الجزيئية لنوع كيميائي مجموع الكتل المولية للعناصر الكيميائية المكونة للنوع الكيميائي بحيث كل كتلة مولية مضروبة في عدد ذرات كل عنصر موجود في جزيء هذا النوع الكيميائي .
أمثلة :

$$M(H_2O) = 2 M(H) + M(O)$$

$$M(H_2O) = (2 \cdot 1) + (16) = 18 \text{ g/mol}$$

$$M(CO_2) = M(C) + 2 M(O)$$

$$M(CO_2) = (12) + (2 \cdot 16) = 44 \text{ g/mol}$$

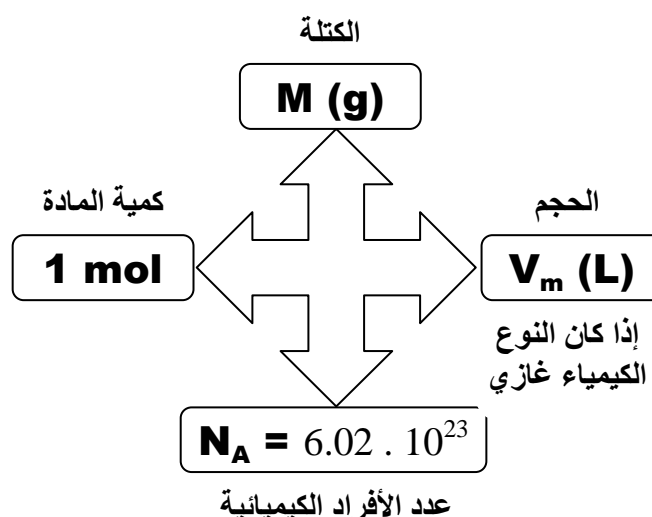
● الحجم المولي لغاز :

- يسمى حجم 1 mol من أي غاز الحجم المولي ويرمز له بـ V_M و وحدته L/mol .
- في الشروط النظامية أين يكون الضغط مساوي للضغط الجوي العادي ($P = 1 \text{ atm}$) ، و درجة الحرارة المساوية 0°C يكون الحجم المولي مساوي لـ 22.4 L/mol أي :

$$V_M = 22.4 \text{ L/mol}$$

ملاحظة :

يمكن تلخيص ما قلناه سابقا في المخطط التالي :



● تعيين كمية المادة لعينة من نوع كيميائي :

- نوع كيميائي معرف بكتلته m :
نعلم أن مولا واحدا لأي عينة من نوع كيميائي X كتلتها بالغرام هي الكتلة المولية M ، و عليه لحساب كمية المادة (عدد المولات) الموجودة في كتلة معينة m من نفس النوع الكيميائي نستعمل القاعدة الثلاثية كما يلي :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol } (X) \rightarrow M_X \text{ g} \\ n \text{ mol } (X) \rightarrow m_X \text{ g} \end{cases}$$

و منه يكون :

$$n_X = \frac{m_X}{M(X)}$$

- نوع كيميائي معرف بعدد أفراده الكيميائية y :

نعلم أن مولا واحدا لأي عينة من نوع كيميائي X يحتوي على $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ جزيء من هذا النوع الكيميائي ، و عليه لحساب كمية المادة (عدد المولات) الموجودة في عدد معين y من جزيئات نفس النوع الكيميائي نستعمل القاعدة الثلاثية كما يلي :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol } (X) \rightarrow N_A \text{ جزيء} \\ n \text{ mol } (X) \rightarrow y \text{ جزيء} \end{cases}$$

و منه يكون :

$$n_X = \frac{y}{N_A}$$

- نوع كيميائي غازي معرف بحجمه V_{gaz} :

نعلم أن مولا واحدا لأي عينة من نوع كيميائي X حجمها V_M ، و عليه لحساب كمية المادة (عدد المولات) الموجودة في حجم معين V_{gaz} من نفس النوع الكيميائي نستعمل القاعدة الثلاثية كما يلي :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol } (X) \rightarrow V_M L \\ n \text{ mol } (X) \rightarrow V_{\text{gaz}} L \end{cases}$$

و منه يكون :

$$n_X = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_M}$$

- نوع كيميائي سائل غازي معرف بحجمه V_ℓ :

الكتلة الحجمية لنوع كيميائي سائل X كتلة عينة منه m_ℓ و حجمها V_ℓ يعبر عنها بالعلاقة : $\rho_\ell = \frac{m_\ell}{V_\ell}$

ومنه : $m_\ell = \rho_\ell V_\ell$.

و لدينا سابقا : $n_X = \frac{m_\ell}{M}$ ومنه يصبح :

$$n_X = \frac{\rho_\ell V_\ell}{M}$$

ملاحظة :

يمكن دمج العلاقات السابقة في علاقة واحد كما يلي :

$$n_X = \frac{m_X}{M(X)} = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_M} = \frac{y}{N_A} = \frac{\rho_\ell \cdot V_\ell}{M}$$

● الكتلة الحجمية لنوع كيميائي (صلب ، سائل ، غاز) :

- الكتلة الحجمية التي يرمز لها بـ ρ لنوع كيميائي هي حاصل قسمة كتلة عينة من هذا النوع الكيميائي على حجم نفس العينة V ، و نكتب :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

- تقدر الكتلة الحجمية عادة بالغرام على اللتر (g/L) و يمكن أيضا أن تقدر بـ (kg/m^3)
- إذا أخذنا كمية من غاز قدرها 1 mol ، تكون كتلتها $m = M$ (الكتلة المولية للغاز) ، و حجمها $V = V_M$ (الحجم المولي) و عليه يمكن كتابة عبارة الكتلة الحجمية لغاز كما يلي :

$$\rho = \frac{M_{(\text{gas})}}{V_M}$$

● كثافة جسم صلب أو سائل :

- تقاس الكثافة التي يرمز لها بـ d لنوع كيميائي X (صلب أو سائل) بالنسبة للماء ، و تساوي حاصل الكتلة الحجمية للنوع الكيميائي X على الكتلة الحجمية للماء .

$$d = \frac{\rho(X)}{\rho(\text{H}_2\text{O})}$$

- لا تقدر الكثافة بوحدة .
- تعرف أيضا كثافة نوع كيميائي (صلب أو سائل) بالنسبة للماء على أنها حاصل قسمة كتلة عينة من هذا النوع كيميائي على كتلة عينة أخرى من الماء لها نفس الحجم .

● كثافة نوع كيميائي غازي :

- تقاس كثافة نوع كيميائي غازي بالنسبة للهواء ، و تساوي حاصل الكتلة الحجمية للنوع الكيميائي X على الكتلة الحجمية للهواء التي تقدر بـ 1.29 g/L و نكتب :

$$d = \frac{\rho_{(\text{gaz})}}{\rho_{(\text{air})}}$$

- لا تقدر الكثافة بوحدة .
- تعرف أيضا كثافة نوع كيميائي (غازي) بالنسبة للهواء بالعلاقة التالية :

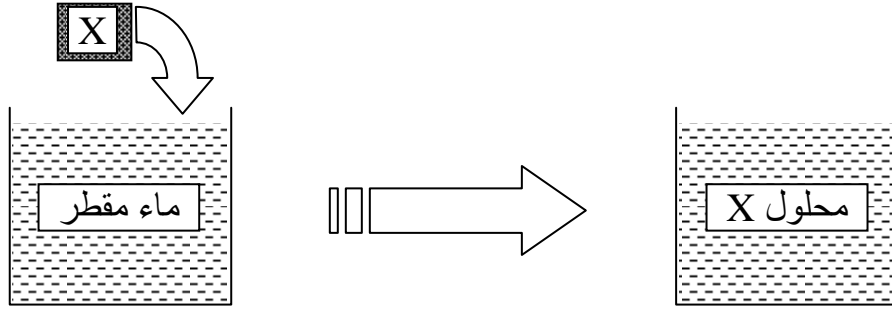
$$d = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

ملاحظة :

نتعامل مع أبخرة الأنواع الكيميائية مثلما نتعامل تماما مع الغازات .

● المحلول المائي و التركيز المولي :

- نحصل على محلول كيميائي لنوع كيميائي X بحل (إذابة) كمية من هذا النوع الكيميائي في حجم معين من الماء المقطر (مذيب).



- نعتبر أن حجم المحلول الناتج مساوي لحجم المذيب (يهمل الزيادة في الحجم بفعل الانحلال) .
 - يتميز المحلول المائي المتحصل عليه بمقدار فيزيائي يدعى التركيز المولي ، يرمز له بـ C و وحدته المول على اللتر (mol/L) ، و هو يساوي حاصل قسمة كمية (عدد مولات) النوع الكيميائي X المنحل (المذاب) ، على حجم الماء المقطر (المذيب) و نكتب :

$$C = \frac{n_X}{V}$$

- يمكن قول أن التركيز المولي لمحلول مائي هو عدد مولات النوع الكيميائي المنحل في 1L من هذا المحلول .

● التركيز الكتلي لمحلول مائي :

التركيز الكتلي الذي يرمز له بـ C_m ووحدته غرام على اللتر (g /L) لمحلول مائي لنوع كيميائي X هو حاصل قسمة كتلة النوع الكيميائي X المنحل على حجم المحلول (حجم المذيب) أي :

$$C_m = \frac{m_X}{V}$$

● العلاقة بين التركيز المولي C و التركيز الكتلي C_m :

لدينا : $C_m = \frac{m_X}{V}$ و لدينا أيضا :

$$n_X = \frac{m_X}{M(X)} \rightarrow m_X = M(X) \cdot n_X$$

ومنه تصبح عبارة C_m السابقة كما يلي :

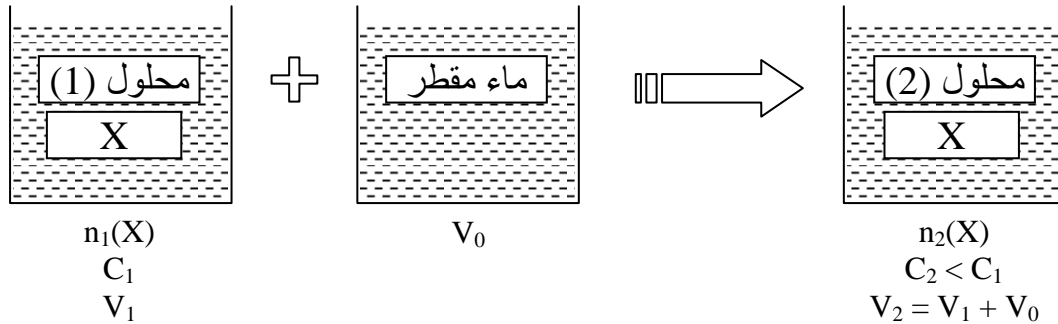
$$C_m = \frac{M(X) \cdot n_X}{V} = M(X) \frac{n_X}{V}$$

وحيث أن : $C = \frac{n_X}{V}$ يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$C_m = M(X) \cdot C \leftrightarrow C = \frac{C_m}{M(X)}$$

● تمديده أو تخفيف محلول :

- تمديد محلول تركيزه المولي C_1 أو تخفيفه هو إضافة الماء إليه للحصول على محلول جديد تركيزه المولي C_2 أقل من تركيز المحلول الأصلي أي $C_2 < C_1$.



- بعد تمديد محلول لا يحدث تغير في كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول الأصلي ، بمعنى إذا كانت كمية مادة النوع الكيميائي في المحلول الأصلي هي n_1 ، و كانت كمية مادة نفس النوع الكيميائي في المحلول الممدد هي n_2 يكون :

$$n_1 = n_2 \rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2$$

ملاحظة :

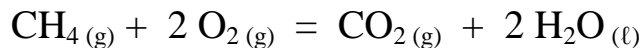
عندما يكون لدينا محلول حجمه V_1 و تركيزه المولي C_1 ، و نريد تمديده f مرة (f معامل التمديد) لنحصل على محلول حجمه V_2 و تركيزه المولي C_2 يكون :

$$V_2 = f V_1 , C_2 = \frac{C_1}{f}$$

● مفهوم تقدم التفاعل :

من أجل متابعة تحول كيميائي لجملة في المستوى العياني من حالة ابتدائية إلى نهائية يقترح الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية " IUAPC " وسيلة تدعى تقدم التفاعل x (مقداراً بالمول mol) والذي يمكن توضيحه كالتالي:

- نعتبر التحول الكيميائي المتمثل احتراق الميثان بغاز الأكسجين المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



من هذه المعادلة يمكن قول ما يلي :

- على المستوى المجهرى :

■ لو حدث التفاعل مرة : يختفي 1 جزئ من CH_4 ، 2 جزئ من O_2 ، ليتشكل 1 جزئ من CO_2 ، 2 جزئ من الماء .

■ لو حدث التفاعل 2 مرة : يختفي 2 جزئ من CH_4 ، 4 جزئ من O_2 ، ليتشكل 2 جزئ من CO_2 ، 4 جزئ من الماء .

■ لو حدث التفاعل 3 مرة : يختفي 3 جزئ من CH_4 ، 6 جزئ من O_2 ، ليتشكل 3 جزئ من CO_2 ، 6 جزئ من الماء .

- على المستوى العياني :

■ لو حدث التفاعل N_A مرة : يختفي (N_A) جزئ من CH_4 ، $(2N_A)$ جزئ من O_2 ، ليتشكل (N_A) جزئ من CO_2 ، $(2N_A)$ جزئ من الماء .

أو : يختفي (1 mol) جزئ من CH_4 ، (2 mol) جزئ من O_2 ليتشكل (1 mol) جزئ من CO_2 ، (2 mol) جزئ من الماء .
 ▪ لو حدث التفاعل (2 N_A) مرة : يختفي (2 mol) جزئ من CH_4 ، (4 mol) جزئ من O_2 ليتشكل (2 mol) جزئ من CO_2 ، (4 mol) جزئ من الماء .

▪ لو حدث التفاعل (3 N_A) مرة : يختفي (3 mol) جزئ من CH_4 ، (6 mol) جزئ من O_2 ليتشكل (3 mol) جزئ من CO_2 ، (6 mol) جزئ من الماء .



▪ لو حدث التفاعل (x N_A) مرة : يختفي (x mol) جزئ من CH_4 ، (2x mol) جزئ من O_2 ، ليتشكل (x mol) جزئ من CO_2 ، (2x mol) جزئ من الماء .

يدعى المقدار x تقدم التفاعل

و هو يمثل عدد مرات حدوث التفاعل السابق مقدرا بالمول (mol) و يستعمل في المستوى العياني فقط .

• جدول التقدم و التقدم النهائي :

- جدول التقدم هو عبارة عن جدول وصفي للجملة يمكن من خلاله تناول الحصيلة الكمية من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية ، مروراً بحالة انتقالية لحظية كما موضح في المثال التالي :

حالة الجملة	التقدم x (mol)	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$		
الحالة الابتدائية $t = 0$	0	1	4	0
الحالة الانتقالية t	x	1 - x	4 - 3x	2x
الحالة النهائية t_f	x_f	1 - x_f	4 - 3 x_f	2 x_f

- يعبر جدول التقدم على كميات المادة للأنواع الكيميائية المتواجدة في الجملة الكيميائية (متفاعلات و نواتج) في لحظة معينة من التحول الكيميائي .

- يسمى العدد الأعظمي لمرات حدوث التفاعل بمقدّر بأفوقادرو مرة (أو بالمول) بالتقدم الأعظمي ، يرمز له بـ x_{\max} ، و يسمى المتفاعل الذي اختفى كلياً و الذي كان سبب في توقف تطور التفاعل بالمتفاعل المحدد .

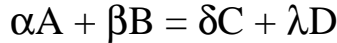
- إذا توقف تطور التفاعل بسبب اختفاء كلي لأحد المتفاعلات يكون التقدم النهائي x_f مساوي للتقدم الأعظمي x_{\max} و يقال عن هذا التفاعل أنه تام ، بينما إذا لم يختفي أحد من المتفاعلات كلياً عندما يتوقف تطور التفاعل يكون التقدم النهائي x_f أقل من التقدم الأعظمي x_{\max} ، و يقال عن هذا التفاعل أنه غير تام ، يمكن اختصار هذا القول فيما يلي :

• تفاعل تام $\leftarrow x_f = x_{\max}$.

• تفاعل غير تام $\leftarrow x_f < x_{\max}$.

- إذا كل المتفاعلات كلياً في نهاية التفاعل يقال عن التفاعل أنه في الشروط الستوكيومترية .

- في التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



يمكن إثبات أن هذا التحول الكيميائي المنمذج بهذا التفاعل يكون في الشروط الستوكيومترية إذا تحقق :

$$\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$$

• تعريف التركيز المولي للمحلول بشوارده :

نعتبر نوع كيميائي من الشكل $A_\alpha B_\beta$ ، ينحل في حجم V من الماء المقدر ، التفاعل الكيميائي المنمذج لهذا الانحلال يعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية :



إذا كانت n_0 هي كمية المادة للنوع الكيميائي $A_\alpha B_\beta$ المنحلة في حجم V من الماء المقطر يعبر عن التركيز المولي للمحلول الناتج بالعبارة :

$$C = \frac{n_0}{V}$$

- يعرف التركيز المولي للمحلول الناتج بالشوارد A^{n+} ، B^{m-} و الذي يرمز له على الترتيب بـ $[A^{n+}]$ ، $[B^{m-}]$ بالعلاقة :

$$[A^{n+}] = \frac{n(A^{n+})}{V} , \quad [B^{m-}] = \frac{n(B^{m-})}{V}$$

حيث $n(A^{n+})$ ، $n(B^{m-})$ هي كمية المادة لكل من A^{n+} و B^{m-} في المحلول الناتج .

• العلاقة بين التركيز المولي للمحلول بالتركيز المولي للمحلول بشوارده :

في محلول مائي تركيزه المولي C و صيغة الشاردية $(\alpha A^{n+} + \beta B^{m-})$ يكون :

$$[A^{n+}] = \alpha C , \quad [B^{m-}] = \beta C$$

$$[A^{n+}] = \frac{\alpha}{\beta} [B^{m-}]$$

مثال :

- لدينا محلول كبريتات الحديد الثلاثي $(2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-})$ تركيزه $C = 0.2 \text{ mol/L}$ ، في هذا المحلول يكون :

$$[Fe^{3+}] = 2 C = 2 \cdot 0.2 = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = 3 C = 3 \cdot 0.2 = 0.6 \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{2}{3} [SO_4^{2-}]$$

● قانون الغاز المثالي :

إذا شغل غاز حجم V تحت ضغط P و درجة حرارة مطلقة T ، و كانت كمية مادة هذا الغاز هي n فإنه يعبر عن هذه المقادير بالعلاقة :

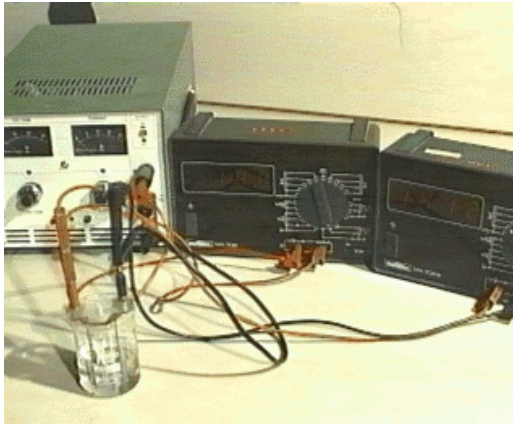
$$P V = n R T$$

تسمى هذه العلاقة بقانون الغاز المثالي ، حيث R الثابت العام للغازات المثالية و المقدّر بـ 8.31 .

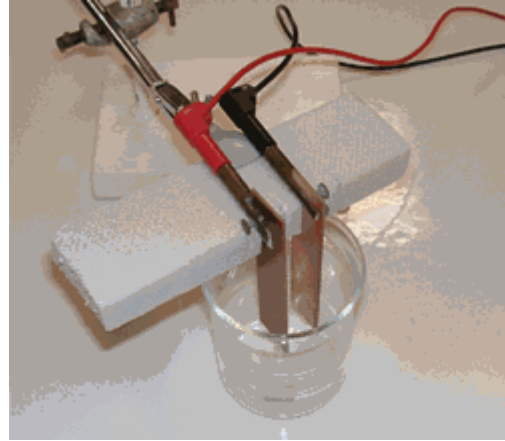
● ناقلية محلول مائي شاردي :

- يكون المحلول المائي ناقل للتيار الكهربائي إذا كان يحتوي على شوارد موجبة و شوارد سالبة ، و تزداد ناقلية هذا المحلول للتيار الكهربائي كلما كان تركيزه بهذه الشوارد أكبر .
- يعبر عن ناقلية المحلول للتيار الكهربائي بمقدار يدعى **الناقلية** يرمز لها بـ G ووحدتها في نظام الوحدات الدولية السيمنس (S) ، حيث يكون المحلول ناقل للتيار الكهربائي أكثر كلما كان G أكبر
- لقياس الناقلية G لمحلول ما نقوم بحصر جزء (حجم) من هذا المحلول بين صفيحتين معدنيتين متماثلتين مساحة سطح كل منها S وتفصل بينهما مسافة L ، ثم نطبق عليهما بواسطة مولد من نوع GBF توترا كهربائيا .

الشكل-12 :



الشكل-12 :



- نسمي جملة الصفيحتين المذكورتين و الفضاء (الحجم) المحدد بينهما **خلية** قياس ناقلية (الشكل-12) و تدعى هاتين الصفيحتين بلبوسي الخلية .
- نعرف ثابت الخلية الذي يرمز له بـ K وحدته المتر (m) بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{S}{L}$$

- حيث : S مساحة سطح أحد لبوسي الخلية تقدر بـ (m^2) ، و L البعد بين لبوسي الخلية يقدر بـ (m) .
- إذا كانت U هي قيمة التوتر التي يشير إليه مقياس الفولط الموصول على التفرع مع خلية قياس الناقلية ، و I هي قيمة شدة التيار التي يشير إليها مقياس الأمبير الموصول على التسلسل مع خلية قياس الناقلية ، يعبر عن ناقلية المحلول بالعلاقة التالية :

$$G = \frac{I}{U}$$

- حيث : I شدة التيار المار بالمحلول يقدر بالأمبير (A) ، و U التوتر بين طرفي لبوسي الخلية يقدر بالفولط (V) .
- تتناسب ناقلية محلول مائي شاردي G طرديا مع S مساحة سطح لبوسي خلية قياس الناقلية ، و عكسيا مع البعد L بين لبوسي هذه الخلية .
 - لا تتغير ناقلية محلول مائي شاردي بالتوتر المطبق من طرفي المولد GBF .
 - تتغير ناقلية محلول مائي شاردي بتغير طبيعة المحلول .
 - تتناسب ناقلية محلول طرديا مع تركيزه المولي .

● المقاومة R :

- تعرف مقاومة محلول مائي شاردي و التي يرمز لها بـ R ووحدتها الأوم (Ω) على أنها مقلوب الناقلية G لهذا المحلول أي :

$$R = \frac{1}{G} = \frac{U}{I}$$

- I : شدة التيار المار بالمحلول يقدر بالأمبير (A) .
- U : التوتر بين طرفي لبوسي الخلية يقدر بالفولط (V) .

● الناقلية النوعية σ لمحلول شاردي :

- ناقلية محلول G تتناسب طرديا مع ثابت الخلية K أي : $G = a K$ ، ثابت التناسب a هو ثابت يميز المحلول يدعى الناقلية النوعية للمحلول يرمز لها بـ σ ووحدتها السيمنس على المتر (S/m) و نكتب :

$$G = \sigma K$$

● الناقلية النوعية المولية λ :

- الناقلية النوعية لمحلول δ تتناسب طرديا مع التركيز المولي للمحلول C أي $\sigma = a C$ ، ثابت التناسب a هو ثابت يميز المحلول يدعى الناقلية النوعية المولية للنوع الكيميائي المنحل في المحلول يرمز له بـ λ و وحدته $S.m^2/mol$ و نكتب :

$$\sigma = \lambda C$$

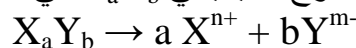
حيث C التركيز المولي للمحلول و يقدر بـ (mol/m^3) .

● الناقلية النوعية المولية للشاردة الموجبة $\lambda(X^{n+})$ و للشاردة السالبة $\lambda(Y^{m-})$:

في محلول شاردي يحتوي على الشوارد X^{n+} ، Y^{m-} سواء دخلت التفاعل (موجودة في المعادلة الكيميائية) أم لم تدخل إلى التفاعل (لا توجد في المعادلة الكيميائية) تعطى عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول بعلاقة أخرى بدلالة الناقلية النوعية المولية الشاردية $\lambda(X^{n+})$ ، $\lambda(Y^{m-})$ للشوارد (X^{n+}) ، (Y^{m-}) كما يلي :

$$\sigma = \lambda C = \lambda(X^{n+})[X^{n+}] + \lambda(Y^{m-})[Y^{m-}] + \dots\dots\dots$$

- إذا كان لدينا محلول مائي ناتج عن انحلال النوع الكيميائي $X_a Y_b$ في الماء و وفق المعادلة :



فإنه يعبر عن الناقلية النوعية المولية λ بدلالة الناقلية النوعية المولية الشاردية $\lambda(X^{n+})$ ، $\lambda(Y^{m-})$ كما يلي :

$$\lambda = a\lambda(X^{n+}) + b\lambda(Y^{m-})$$

مثال :

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) = 2\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$
$\lambda = 2\lambda(\text{Fe}^{3+}) + 3\lambda(\text{SO}_4^{2-})$	$\lambda = \lambda(\text{Na}^{+}) + \lambda(\text{Cl}^{-})$

● جدول قيم الناقلية النوعية المولية لبعض الشوارد في درجة الحرارة العادية 25°C :

شوارد سالبة		شوارد موجبة	
$\lambda(\text{mS.m}^2/\text{mol})$	الصيغة	$\lambda(\text{mS.m}^2/\text{mol})$	الصيغة
19.9	OH^{-}	35.0	H_3O^{+}
7.63	Cl^{-}	5.01	Na^{+}
7.81	Br^{-}	7.35	K^{+}
7.70	I^{-}	6.19	Ag^{+}
7.14	NO_3^{-}	11.9	Ca^{2+}

● مفهوم تفاعل الأكسدة و الإرجاع و الأكسدة الإرجاعية :

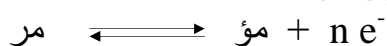
- الأكسدة : هو كل تفاعل كيميائي يحدث فيه فقدان إلكترون أو أكثر من طرف فرد كيميائي .
- الإرجاع : هو كل تفاعل كيميائي يحدث فيه إكتساب إلكترون أو أكثر من طرف فرد كيميائي .
- المرجع : هو الفرد الكيميائي الذي يفقد الإلكترونات في تفاعل الأكسدة .
- المؤكسد : هو الفرد الكيميائي الذي يكتسب الإلكترونات في تفاعل الإرجاع .
- الأكسدة الإرجاعية : هو كل تفاعل كيميائي يحدث فيه تبادل إلكتروني بين المرجع و المؤكسد حيث يفقد المرجع إلكترون أو أكثر ليلتقطه المؤكسد .

ملاحظة :

تفاعل الأكسدة و الإرجاع يحدثان في آن واحد و لا يحدث تفاعل أكسدة بدون إرجاع و لا يحدث تفاعل إرجاع دون تفاعل أكسدة .

● مفهوم الثنائية مؤكسد – مرجع (مر/مؤ) :

في الحالة العامة يرمز للثنائية مؤكسد – مرجع بالرمز (مؤ / مر) حيث مر هو المرجع ، و مؤ هو المؤكسد وهذه الثنائية توافقها معادلة نصفية إلكترونية تكون من الشكل :



● أمثلة عن الثنائيات (مر/مؤ) :

$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	$(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$	$(\text{Na}^{+}/\text{Na})$
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	$(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$	$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
$2\text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-}$	$(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-})$
$\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$(\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2)$
$\text{H}_2 + 2\text{HO}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-}$	$(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$
$\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}_3\text{O}^{+} + 5\text{e}^{-}$	$(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+})$

ملاحظة :

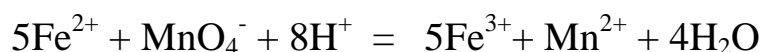
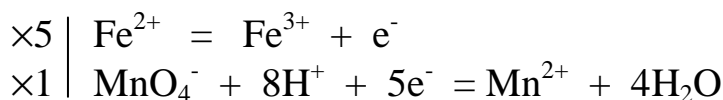
- إن حدوث الأكسدة الإرجاعية الواردة في المثالين الأخيرين لا تتم وفق ذلك إلا في وجود وسط حمضي لذا ظهرت في المعادلة النصفية الإلكترونية الشاردة H_3O^+ .

• كيفية كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية :

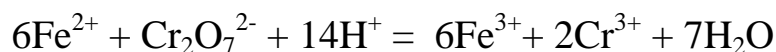
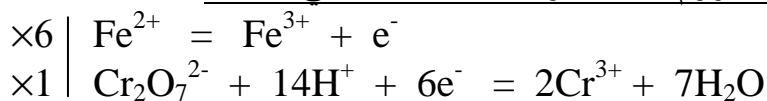
- كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية في وسط حمضي نتبع الخطوات التالية :
- نقسم معادلة الأكسدة الإرجاعية إلى معادلتين نصفيتين إحداها أكسدة و الأخرى إرجاع
- نوازن الذرات التي عانت الأكسدة و الذرات التي عانت الإرجاع
- نوازن في كل معادلة نصفية ذرات الأكسجين و ذلك بإضافة جزيء ماء واحد مقابل ذرة أكسجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على العدد الأصغر من ذرات الأوكسجين.
- نوازن في كل معادلة نصفية ذرات الهيدروجين و ذلك بإضافة شاردة هيدرونيوم (H_3O^+) واحدة، مقابل كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على العدد الأصغر من ذرات الهيدروجين. و في نفس الوقت نضيف جزيئات الماء إلى الطرف الآخر بحيث يكون عدد جزيئات الماء المضافة في المرة الأخيرة مساويا لعدد شوارد الهيدرونيوم المضافة قبل قليل ، يمكننا أيضا موازنة ذرات الهيدروجين بإضافة شوارد الهيدرونيوم H^+ مقابل كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على عدد أقل من ذرات الهيدروجين .
- يمكن أيضا إضافة شاردة H_3O^+ مقابل كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف المناسب ، و نضيف نفس العدد من جزيئات الماء في الطرف الآخر .
- نوازن في كل معادلة نصفية الشحنات و ذلك بإضافة الإلكترونات في الطرف المناسب .
- بهدف الحصول على عدد الإلكترونات المفقودة في تفاعل الأكسدة مساوي لعدد الإلكترونات المكتسبة في تفاعل الإرجاع نضرب طرفي معادلة الأكسدة في عدد مناسب و طرفي معادلة الإرجاع في عدد مناسب آخر.
- نجمع المعادلتين الناتجتين طرفا إلى طرف و نكون بذلك قد حصلنا على معادلة الأكسدة الإرجاعية .

أمثلة :

- إرجاع شاردة فوق المنغناات MnO_4^- بواسطة شاردة الحديد الثلاثي Fe^{3+} :



- إرجاع شوارد ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، إلى شاردة الكروم Cr^{3+} ، بواسطة الحديد الثنائي Fe^{2+} :

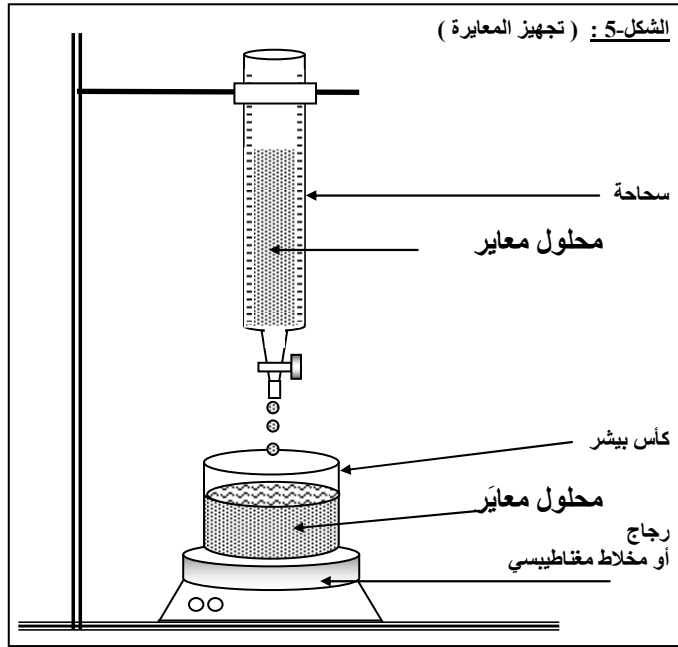


• الهدف من المعايرة اللونية :

- تهدف طريقة المعايرة بصفة عامة إلى تحديد التركيز المولي لأحد المحاليل التالية : محلول حمضي ، محلول أساسي ، محلول مؤكسد ، محلول مرجع ، و بتحديد التركيز المولي لأحد هذه المحاليل يمكننا تحديد كمية مادة النوع الكيميائي (حمض ، أساس ، مؤكسد ، مرجع) المنحل في هذا المحلول (هدف الدرس) .

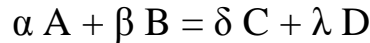
● تقنية المعايرة :

- يوضح (الشكل-5) التجهيز المستعمل للمعايرة ، و المتكون أساسا من :
 - كأس بيشر يحتوي على المحلول المراد معايرة و الذي يسمى **محلول معاير** .
 - سحاحة تحتوي على المحلول المستعمل في المعايرة و الذي يسمى **محلول معاير** .
 - رجاج أو مخلوط مغناطيسي يستعمل لخلط المزيج المتحصل عليه في كأس بيشر .



- أثناء المعايرة نضيف تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول **المعاير** إلى المحلول **المعاير** الموجود بالبشير إلى غاية بلوغ ما يسمى نقطة التكافؤ ، و عند التكافؤ يكون التفاعل المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيوتية ، أي تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول المعاير المضاف .

- نعتبر أن التفاعل المنمذج للمعايرة من الشكل :



نمثل جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

المرحلة	التقدم	$\alpha A + \beta B = \delta C + \lambda D$			
ابتدائية	$x = 0$	n_{0A}	n_{0B}	0	0
انتقالية	x	$n_{0A} - \alpha x$	$n_{0B} - \beta x$	δx	λx
تكافؤ	$x = x_E$	$n_{0A} - \alpha x_E$	$n_{0B} - \beta x_E$	δx_E	λx_E

حيث : x_E هو مقدار التقدم عند حدوث التكافؤ ، n_{0A} هي كمية مادة النوع الكيميائي المنحلة في المحلول المعاير ، n_{0B} هي كمية مادة النوع الكيميائي المنحلة في المحلول المعاير .
- بما أن عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومتريية يكون :

$$n_{0A} - \alpha x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{0A}}{\alpha}$$

$$n_{0B} - \beta x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{0B}}{\beta}$$

بالمطابقة نجد :

$$\frac{n_{0A}}{\alpha} = \frac{n_{0B}}{\beta} \rightarrow \frac{[A]_0 V_A}{\alpha} = \frac{[B]_0 V_{BE}}{\beta}$$

حيث : V_A هو حجم المحلول المعايّر ، و V_{BE} هو حجم المحلول المعاير المضاف عند التكافؤ .

● التحولات الكيميائية السريعة و البطيئة :

- يكون التحول الكيميائي لحظياً أو سريعاً إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية مباشرة عند التلامس بين المتفاعلات .
- يكون التحول الكيميائي بطيئاً إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد عدة ثواني أو عدة دقائق أو عدة ساعات كأقصى حد .
- يكون التحول الكيميائي بطيئاً جداً (لا متناهي في البطء) إذا كانت تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد عدة أيام أو أشهر أو حتى بعد سنوات .

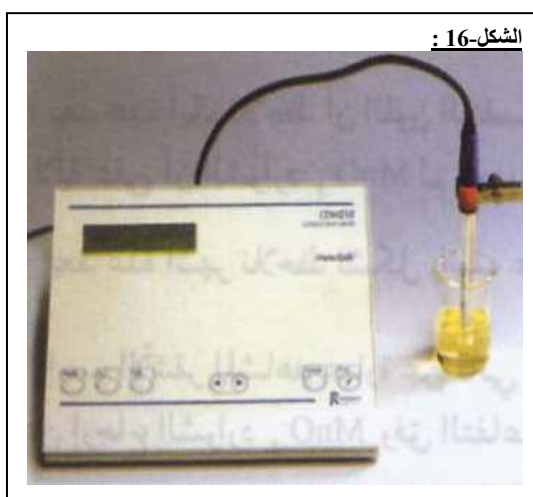
● المتابعة الزمنية عن طريق قياس الناقلية النوعية :

نضيف إلى مزيج يتكون من الماء و الإيثانول ، كمية من 2- كلور 2- مثيل بروبان $(CH_3)_3CCl$ و الذي يمكن أن نرمز له اختصاراً بـ RCI ، نلاحظ أنه يحدث تفاعل إمالة للنوع الكيميائي RCI وفق المعادلة التالية :



هذا التفاعل ينتج الشوارد $H^+_{(aq)}$ و الشوارد $Cl^-_{(aq)}$ و التي تتحكم في قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول (الوسط التفاعلي) .

- من أجل متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية نضع في بيشر 50mL من مزيج يتألف من 30mL من الماء و 20mL من الإيثانول ثم نغمس مسبار (Sonde) جهاز قياس الناقلية (الشكل-16) .



- يمكن متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية لأن في المزيج (الوسط التفاعلي) توجد الشوارد H_3O^+ ، Cl^- ونحن نعلم أن الشوارد الموجبة و السالبة هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية في المحاليل .
- اعتماداً على عبارة الناقلية النوعية δ و جدول تقدم التفاعل يمكننا الحصول على العلاقة التالية :

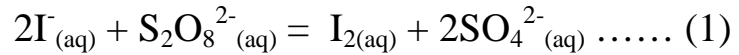
$$\sigma = \frac{\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)}{V_S} \times$$

● المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة :

نمزج $V_1 = 100\text{mL}$ من محلول يود البوتاسيوم ذو الصيغة $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ والتركيز $C_1 = 0.8 \text{ mol/L}$ مع $V_2 = 100\text{mL}$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ذو الصيغة $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ والتركيز $C_2 = 0.5 \text{ mol/L}$ لتتوصل على وسط تفاعلي نعتبره (A).

- نلاحظ تغير اللون ببطء فهو يدل على تحول بطيء .

- التفاعل الكيميائي الحادث (1) هو عبارة عن أكسدة إرجاعية تحدث بين شوارد اليود I^- و شوارد البيروكسوديكبريتات $(S_2O_8^{2-})$ وفق المعادلة التالية :



- لتعيين كمية ثنائي اليود I_2 المتشكل في اللحظة t في المحلول (A) نأخذ 10 عينات منه حجم الواحدة منها $V_0 = 20\text{mL}$ ثم نعاير في لحظات مختلفة هذه العينات بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-})$ تركيزه $C_3 = 0.4 \text{ mol/L}$.

- قبل كل معايرة نضيف في اللحظة المناسبة كمية من الماء البارد ، ثم نضع قطرات من صمغ النشأ حيث يصبح المحلول أزرقا ، و بعدها نضيف تدريجيا محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى بلوغ التكافؤ أين يزول اللون الأزرق دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا . نسجل قيمة الحجم V_E المضاف عند التكافؤ بالنسبة لكل العينات و ندون النتائج في جدول .

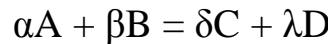
- الغرض من إضافة الماء البارد قبل بداية كل معايرة هو توقيف التفاعل .

- اعتمادا على جدول تقدم تفاعل المعايرة و جدول تقدم التفاعل الذي بصدد متابعته يمكن الحصول على العلاقة :

$$x = 5C_3V_E$$

● سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل:

- نعتبر التحول الكيميائي النمذج بمعادلة التفاعل التالية :



- تعرف السرعة اللحظية لتشكل نوع كيميائي عند اللحظة t و ليكن C على أنها قيمة مشتقة الدالة $n_C = f(t)$ عند اللحظة t أي :

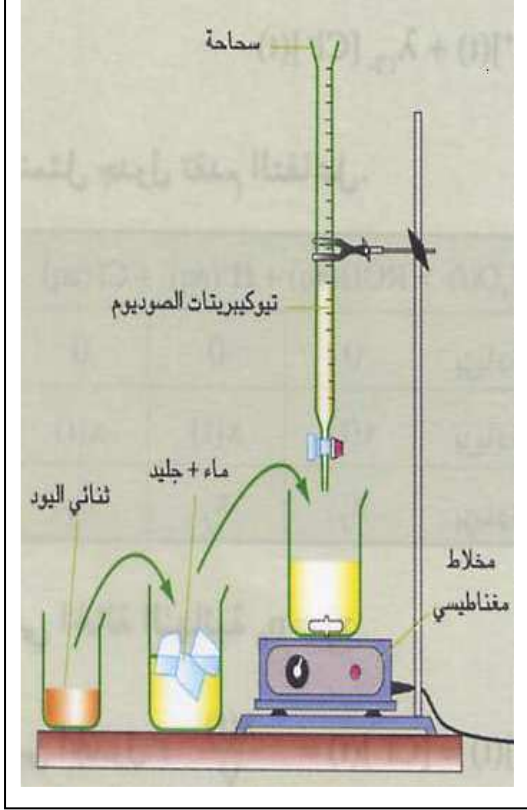
$$v_C = \frac{dn_C}{dt}$$

- تعرف السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي و ليكن C عند اللحظة t في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

$$v'_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = \frac{d[n_C]}{dt}$$

حيث V هو حجم الوسط التفاعلي وحدته L .

الشكل-4 :



- تعرف السرعة اللحظية لاختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند لحظة t على أنها قيمة مشتقة التابع $n_A = f(t)$ عند اللحظة t مسبوقة بالإشارة (-) أي :

$$v_A = - \frac{dn_A}{dt}$$

- تعرف السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند اللحظة t في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

$$v = - \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = - \frac{d[n_C]}{dt}$$

- تعرف سرعة التفاعل عند لحظة t بالعلاقة التالية :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

حيث x هو تقدم التفاعل .
- تعرف السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

حيث V هو حجم الوسط التفاعلي وحدته L .
- يمكن حاسب السرعة المتوسطة أو السرعة الحجمية (لتشكل C ، اختفاء A ، التفاعل) بين لحظتين فقط بتعويض المشتقة d بـ التغير Δ مثلا : تعرف السرعة المتوسطة لتشكل نوع كيميائي و ليكن C بين اللحظتين t_1 و t_2 بحاصل قسمة كمية المادة المتشكلة $\Delta n = n_2 - n_1$ على المدة الزمنية $\Delta t = t_2 - t_1$ أي :

$$v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

- في برنامجنا لا نتعامل مع المشتقة بطريقة حسابية و إنما نتعامل معها فقط بطريقة هندسية ، أي لحساب قيمة المشتقة في لحظة ما نعلم على الطريقة الهندسية ، التي فيها تكون قيمة المشتقة في لحظة ما مساوي لميل هذا المماس ، فإذا اعتبرنا $\tan \alpha$ هو ميل مماس البيان $y = f(x)$ يعبر عن ميل المماس بالعلاقة :

$$\tan \alpha = \frac{dy}{dx}$$

أمثلة :

- في البيان $n_C = f(t)$ يكون : $\tan \alpha = \frac{dn_C}{dt}$.

- في البيان $n_A = f(t)$ يكون : $\tan \alpha = \frac{dn_A}{dt}$.

- في البيان $x = f(t)$ يكون : $\tan \alpha = \frac{dx}{dt}$.

- في البيان $[A] = f(t)$ يكون : $\tan \alpha = \frac{d[A]}{dt}$. إلخ

ملاحظة-1 :

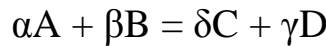
- سرعة التفاعل تكون دوما موجبة .

- وحدة سرعة التفاعل و كذا سرعة اختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/min و هكذا

- وحدة سرعة الحجمية للتفاعل و كذا سرعة اختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/L.s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/L.min و هكذا

ملاحظة-2 :

في التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية :



يمكن إيجاد علاقة بين سرعات اختفاء المتفاعل ، و تشكل النواتج حيث نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\delta} = \frac{v_D}{\gamma}$$

حيث : v_A ، v_B ، v_C ، v_D تمثل على الترتيب : سرعة اختفاء A ، سرعة اختفاء B ، سرعة تشكل C ، سرعة تشكل D ، أما إذا كانت : v'_A ، v'_B ، v'_C ، v'_D تمثل على الترتيب : السرعة الحجمية لاختفاء A ، السرعة الحجمية لاختفاء B ، السرعة الحجمية لتشكل C ، السرعة الحجمية لتشكل D يمكن كذلك كتابة العلاقة التالية :

$$\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{v'_A}{\alpha} = \frac{v'_B}{\beta} = \frac{v'_C}{\delta} = \frac{v'_D}{\gamma}$$

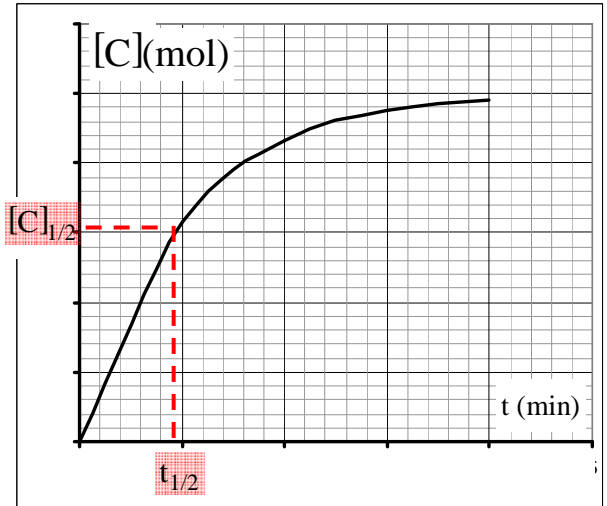
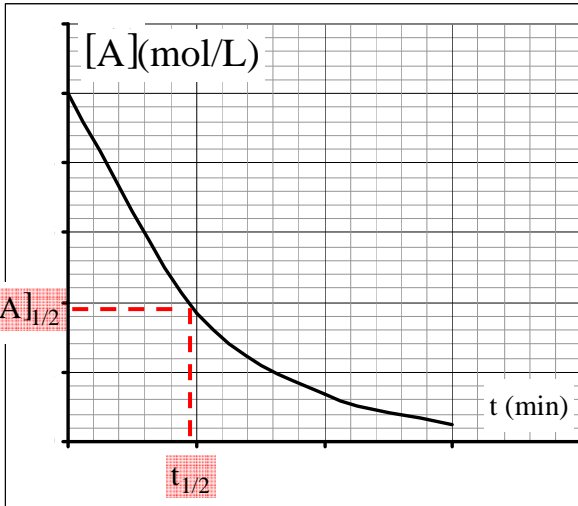
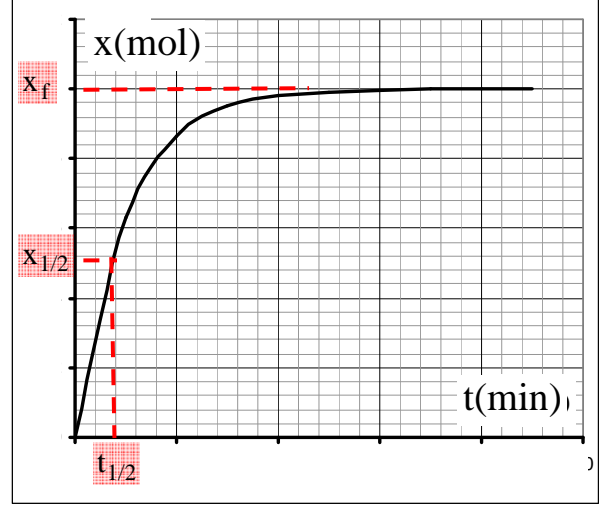
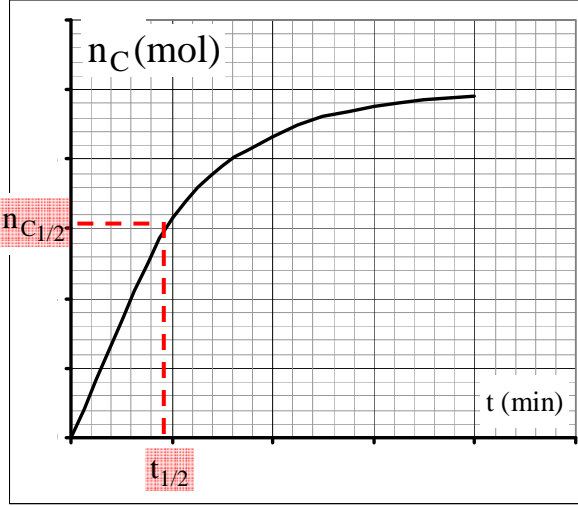
علما أن V هو حجم الوسط التفاعلي .

* زمن نصف التفاعل :

- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل المدة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي : $x = \frac{x_f}{2}$ أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

و لحساب زمن نصف التفاعل هندسيا نحسب المقدار المتغير بدلالة الزمن أي نحسب : $n_{1/2}(C)$ ، $n_{1/2}(A)$ ، $[n_A]_{1/2}$ ، $[n_C]_{1/2}$ ، x ، عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم نقوم بالإسقاط في البيان ، نحصل مباشرة على قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ مع الأخذ بعين الاعتبار سلم الرسم : أمثلة :



ملاحظة :

- إن معرفة زمن نصف التفاعل يمكن من مقارنة تفاعلين من حيث السرعة و كذلك التحكم في التحول الكيميائي الموافق .

● تعريف العامل الحركي و الوساطة:

- العامل الحركي لتفاعل كيميائي هو كل عامل يمكن من تغيير سرعة التفاعل .

- من أهم العوامل الحركية نذكر :

- درجة الحرارة .
- التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .
- الوسيط .

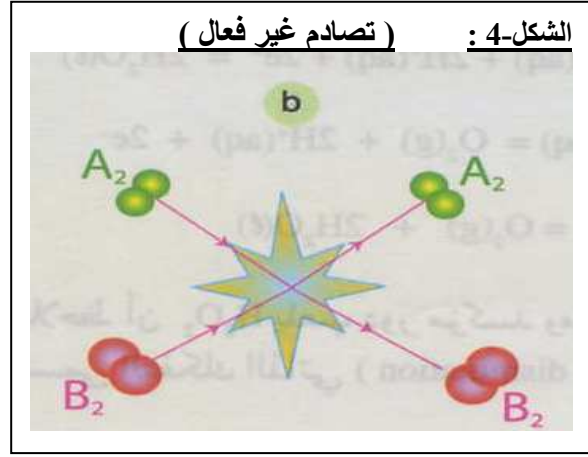
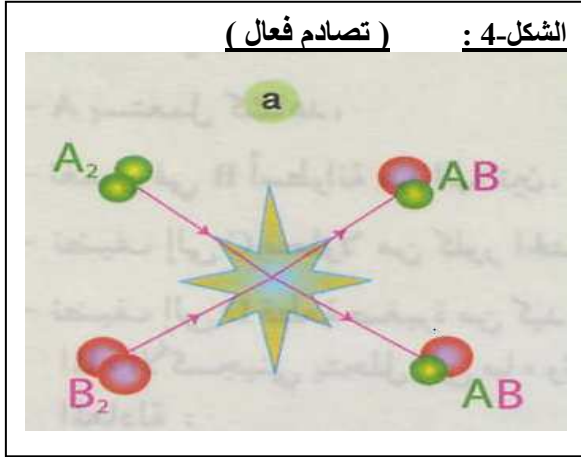
- تطور الجملة يكون أسرع كلما :

- ✓ كانت درجة الحرارة أكبر .
- ✓ كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .
- ✓ كان الوسيط مناسباً .

- الوسيط هو كل نوع كيميائي يسرع التفاعل دون أن يظهر في معادلة التفاعل و لا يغير الحالة النهائية للجولة الكيميائية .
- عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي تسمى الوساطة .
- تصنف الوساطة إلى ثلاث أصناف حسب طبيعة المتفاعلات و الوسائط المستعملة : وساطة متجانسة ، وساطة غير متجانسة ، وساطة أنزيمية .

● التفسير المجهرى لتأثير درجة الحرارة و التركيز الابتدائية للمتفاعلات :

- حدوث تفاعل كيميائي في جولة كيميائية ينتج إثر تصادمات فعالة ، و التصادم الفعال هو التصادم الذي ينتج عنه تغيير في بنية الأفراد الكيميائية للمتفاعلات كتفكك فرد كيميائي أو اندماج فردين كيميائيين .



- يكون التفاعل أسرع كلما كانت عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن و في وحدة الحجم أكثر .
- بازدياد درجة الحرارة تزداد سرعة حركة الأفراد الكيميائية للمتفاعلات ، و بازدياد سرعة حركة الأفراد الكيميائية للمتفاعلات يزداد عدد التصادمات و التصادمات الفعالة و بالتالي تزداد سرعة التفاعل .
- بازدياد التراكيز المولية الابتدائية للمتفاعلات يزداد عدد الأفراد الكيميائية المتفاعلة في وحدة الحجم و بازدياد عدد الأفراد الكيميائية تزداد عدد التصادمات و التصادمات الفعالة و بالتالي تزداد سرعة التفاعل .

**** الأستاذ : فرقاني فارس ****

ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم

الخروب - قسنطينة

Fares_Fergani@yahoo.Fr

Tel : 0771998109

نرجو إبلاغنا عن طريق البريد الإلكتروني بأي خلل في الدروس أو التمارين و حلولها .
وشكرا مسبقا

لتحميل نسخة من هذه الوثيقة و للمزيد . أدخل موقع الأستاذ ذو العنوان التالي :

www.sites.google.com/site/faresfergani