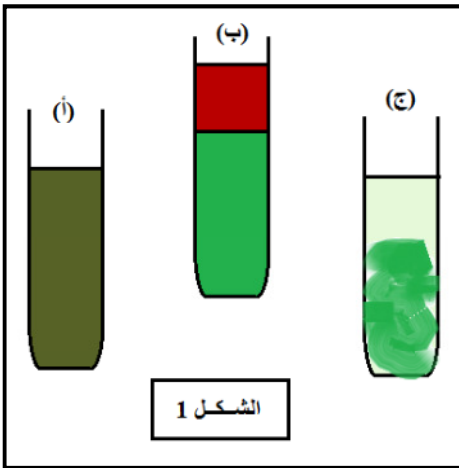


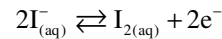
التحولات السريعة و التحولات البطيئة لمجموعة كيميائية

1 - تفاعلات أكسدة - اختزال :
1 - 1 مثال لتفاعل أكسدة - اختزال
*نشاط تجريبي :

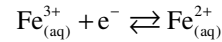
ندخل 1ml من محلول كلورور الحديد (III) ، $Fe^{3+}_{(aq)} + 3Cl^{-}_{(aq)}$ ، في أنبوب الاختبار T_1 ، ثم نضيف 3ml من محلول عديم اللون ليودور البوتاسيوم ، $K^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$ ، نغلق الأنبوب ثم نحرك . لاحظ الشكل 1 (أ) .
نضيف مرة ثانية 2ml من السيكلوهكسان ، نغلق ، نحرك ثم نتركه حتى تتم عملية التصفيق الشكل 1 (ب) .
نأخذ جزء من الطور الموجود في الأسفل ، نضعه في أنبوب اختبار T_2 و نضيف قطرة بقطرة محلول هيدروكسيد الصوديوم ،
 $Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$ ، الشكل 1 (ج) .



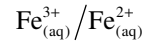
*استثمار :
اللون البني للطور العضوي (الطور العلوي للأنبوب T_1) يميز وجود ثنائي اليود I_2 .
جزئيات ثنائي اليود إذن قد تكونت حسب نصف المعادلة التالية :



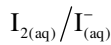
لون الراسب المتكون في الأنبوب T_2 يدل على وجود أيونات Fe^{2+} ، إذن الطور السفلي للأنبوب T_1 يحتوي على هذه الأيونات . وبذلك فإن أيونات Fe^{3+} اكتسبت إلكترونات لكي تعطي أيونات Fe^{2+} حسب نصف المعادلة التالية :



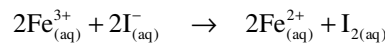
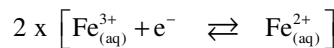
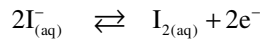
أيون الحديد Fe^{3+} ، الذي يكتسب إلكترونات ، يسمى **مؤكسد** : حيث اختزل إلى مختزله المرافق Fe^{2+} . هذين النوعين يكونان مزدوجة مختزل/مؤكسد :



أيون اليودور I^{-} ، الذي يفقد إلكترونات ، يسمى مختزل : حيث تأكسد من طرف مؤكسده المرافق I_2 . هذين النوعين يكونان مزدوجة مختزل/مؤكسد :



نحصل على معادلة التفاعل بإضافة أنصاف معادلات أكسدة - اختزال ، بحيث الأيونات $Fe^{3+}_{(aq)}$ و $I^{-}_{(aq)}$ هي المتفاعلات و أن الإلكترونات المتبادلة لاتظهر في الحصيلة ، لأن لا وجود لها في المحلول المائي :

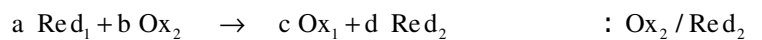


2 - 1 تعاريف :

*المؤكسد نوع كيميائي قادر على اكتساب إلكترونات أو أكثر ؛ المختزل نوع كيميائي قادر على فقدان إلكترونات أو أكثر .
*تتكون المزدوجة مختزل/مؤكسد (Ox / Red) من مؤكسد و مختزله المرافق ، أي مرتبطين بكتابة شكلية تسمى نصف



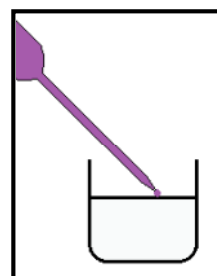
*تفاعل أكسدة - اختزال انتقال للإلكترونات من المختزل Red_1 لمزدوجة Ox_1 / Red_1 إلى مؤكسد Ox_2 لمزدوجة أخرى



3 - 1 إثبات نصف معادلة أكسدة - اختزال :

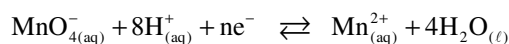
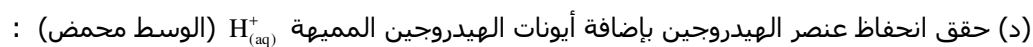
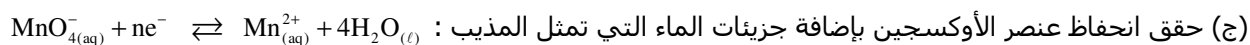
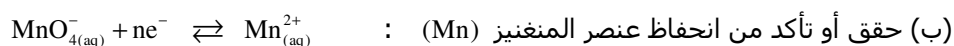
*تجربة

نفرغ في كأس 10ml من محلول ثنائي أوكسيد الكبريت $SO_{2(aq)}$ ثم نضيف إليه 1ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمض . فنلاحظ اختفاء اللون البنفسجي المميز لأيونات MnO_{4}^{-} بسرعة .
 $K^{+}_{(aq)} + MnO_{4}^{-}_{(aq)}$



* استثمار

المزدوجتان المتدخلتان في هذا التفاعل هما : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ و $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$ لإثبات نصف معادلة أكسدة - اختزال ، يجب احترام انحفاظ العناصر الكيميائية و الشحنات ، حيث تتبع الطريقة التالية بالنسبة للمزدوجة $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

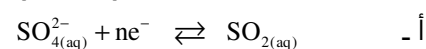


* تمرين تطبيقي :

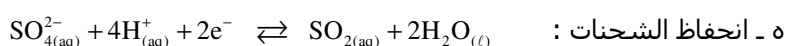
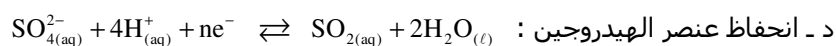
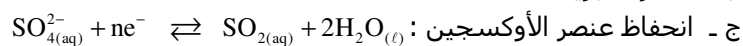
أثبت نصف معادلات الأكسدة و الاختزال للمزدوجات التالية :



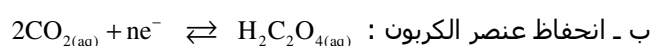
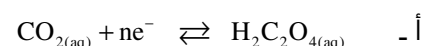
(1) نصف معادلة المزدوجة $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$:



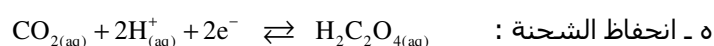
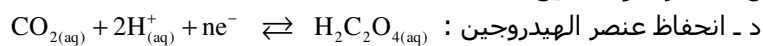
ب - عنصر الكبريت منحفظ



(2) نصف معادلة المزدوجة $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



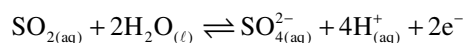
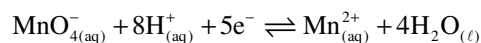
ج - عنصر الأوكسجين منحفظ



2 - التحولات السريعة و التحولات البطيئة :

1 - 2 التحولات السريعة :

في تجربة الفقرة 3 - 1 اختفاء اللون البنفسجي المميز لأيونات MnO_4^- يدل على أن هناك تفاعل بين هذه الأيونات و جزيئات $SO_2(aq)$. أنصاف المعادلات المقرونة بالمزدوجات المتدخله هي :



ومنه ، فإن معادلة التفاعل هي : $2MnO_4^-(aq) + 5SO_2(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$

كل الأنواع الكيميائية لهذا التفاعل أنواع عديمة اللون . الوسط التفاعلي مباشرة بعد إضافة MnO_4^- عديم اللون ، مما يدل الاختفاء الآني لهذه الأيونات . نقول بأن التحول سريع .

نقول بأن تحولا ما تحولا سريعا عندما يكون تطور المجموعة سريعا ، حيث يظهر أن التحول قد انتهى مباشرة بعد التقاء المتفاعلات .

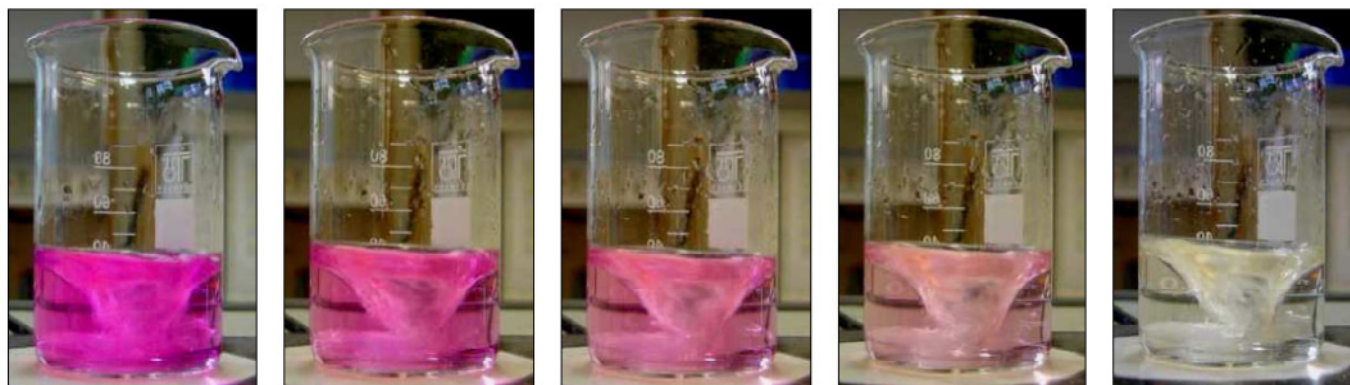
***ملحوظة :** هناك عدة تفاعلات سريعة ، مثل ، تفاعلات الترسب و تفاعلات حمض - قاعدة .

2 - 2 التحولات البطيئة :

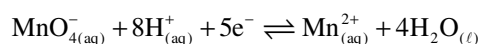
*نجربة :

في كأس نضع 10ml من محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4(aq)$ ، ثم نضيف إليه 1ml من محلول محمض لبرمنغنات البوتاسيوم $K^+ + MnO_4^-$ تركيزه $2.10^{-2} mol.l^{-1}$.

نلاحظ أن اللون البنفسجي لأيونات MnO_4^- يختفي تدريجيا مع مرور الزمن .



الاختفاء التدريجي للون البنفسجي يدل على حدوث تفاعل بين أيونات MnO_4^- و حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4(aq)$. أنصاف المعادلات المقرونة بالمزدوجات المتدخله في التفاعل MnO_4^- / Mn^{2+} و $CO_2(aq) / H_2C_2O_4(aq)$ هي :



و منه فالمعادلة الحصيلة هي : $2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 10CO_2(aq)$

كل الأنواع الكيميائية لهذا التفاعل أنواع عديمة اللون باستثناء أيونات MnO_4^- .

الاختفاء التدريجي للون البنفسجي يدل على أن التحول الكيميائي بطيء .

التحول البطيء تحول تطوره مع الزمن يستغرق بعض الثواني ، عدة دقائق أو ساعات . حيث يمكن تتبع هذا التطور بالعين المجردة أو بأحد اجهزة القياس .

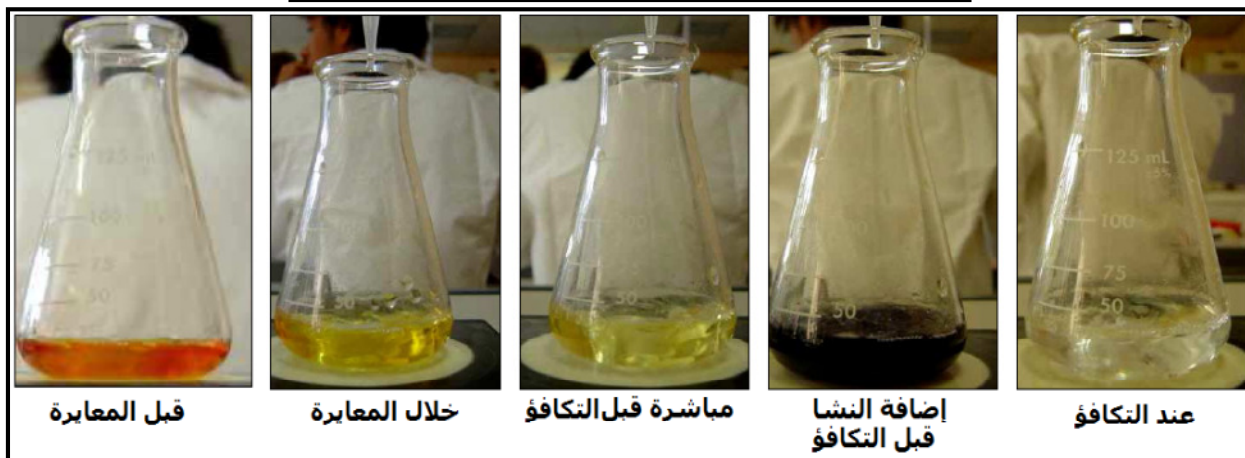
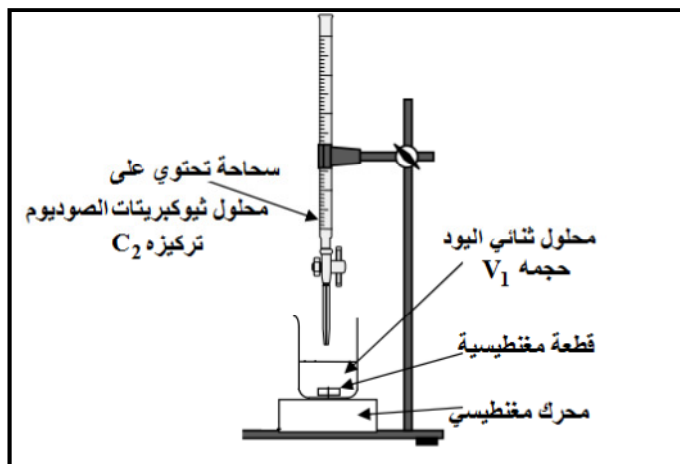
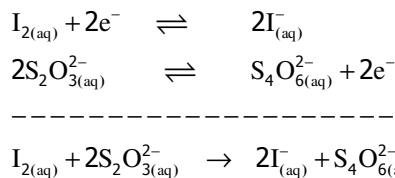
3 - تحديد تركيز نوع كيميائي في محلول :

لتحديد تركيز نوع كيميائي في محلول ، نقوم بمعايرته . حيث نضيف للمحلول المعايير نوع كيميائي آخر يسمى محلول معيار ، مذخل بكمية مادة معروفة . التفاعل الحاصل ، ذي معادلة معروفة ، يسمى تفاعل المعايرة . نقطة تكافؤ المعايرة توافق خليط تناسبى للمتفاعلات (المعايير و المعايير) .

*مثال : معايرة محلول ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)})$:

المزدوجتين المتدخلتين في التفاعل هما : $S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ و $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$

أيونات الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ تتفاعل مع جزيئات ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ حسب تفاعل سريع ، حيث نحصل على أيونات اليودور $I^-_{(aq)}$ و أيونات رباعي الثيونات $S_4O_6^{2-}_{(aq)}$:



لنعتبر $n_i(I_2)$ كمية مادة ثنائي اليود المتواجدة بدئياً في الحجم V_1 .

يمكن استعمال جدول التقدم لتحديد العلاقة التي تربط بين كميات المادة عند التكافؤ ، حيث أضيف الحجم V_{2E} من ثيوكبريتات الصوديوم .

| $I_{2(aq)}$ | + | $2S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ | \rightarrow | $2I^-_{(aq)}$ | + | $S_4O_6^{2-}_{(aq)}$ | المعادلة الكيميائية |
|----------------------------|---|---------------------------------------|---------------|---------------|---|----------------------|----------------------------------|
| $n_i(I_2) = C_1 \cdot V_1$ | | $n_E(S_2O_3^{2-}) = C_2 \cdot V_{2E}$ | | 0 | | 0 | كميات المادة المدخلة عند التكافؤ |
| $C_1 \cdot V_1 - x_E = 0$ | | $C_2 \cdot V_{2E} - 2x_E = 0$ | | $2x_E$ | | x_E | الحالة النهائية |

$$n_i(I_2) = C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{2} \quad \text{عند التكافؤ :}$$

بمعرفة الحجم V_{2E} و C_2 نحسب كمية مادة ثنائي اليود البدئية ثم تركيزه .

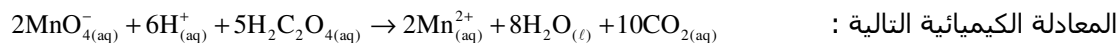
4 - العوامل الحركية :

التطور الزمني للمجموعات الكيميائية يتعلق أولاً بطبيعة المتفاعلات المتدخلة . ثانياً بعوامل أخرى يمكن أن تؤثر على سرعة تحول مجموعة كيميائية معينة .

العوامل المؤثرة على سرعة تطور مجموعة كيميائية تسمى **العوامل الحركية** .

1 - 4 تأثير تركيز المتفاعلات :

رأينا فيما سبق أن أيونات برمنغنات البوتاسيوم MnO_4^- في وسط حمضي تتفاعل مع حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4$ حسب



المعادلة الكيميائية التالية :

أ - مناولة :

نتوفر على محلول محمض لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C_1 = 2.10^{-3} \text{ mol/L}$ و محلول لحمض الأوكساليك تركيزه

$C_3 = 0,5 \text{ mol/L}$ لتحضير ثلاثة خلطات لها نفس الحجم V .

نعتبر V_1, V_2, V_3 بالتتابع حجم محلول برمنغنات البوتاسيوم ، حجم الماء و حجم محلول حمض الأوكساليك بحيث :

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = 20 \text{ mL}$$

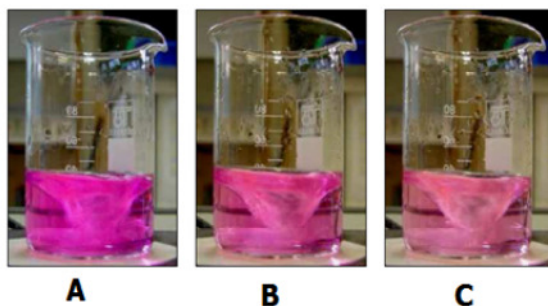
* في مرحلة أولى نمزج في ثلاثة كؤوس الحجمين V_1 و V_2 .

* نضيف في كل كأس الحجم V_3 .

* نحدد المدة الزمنية Δt اللازمة لإختفاء اللون البنفسجي المميز لأيونات MnO_4^- .

فنحصل على جدول القياسات التالي :

| الخليط | A | B | C |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| V_1 (mL) | 5 | 5 | 5 |
| V_2 (mL) | 9 | 6 | 3 |
| V_3 (mL) | 6 | 9 | 12 |
| $[MnO_4^-]_i$ (mol/L) | 5.10^{-4} | 5.10^{-4} | 5.10^{-4} |
| $[H_2C_2O_4]_i$ (mol/L) | 0,150 | 0,225 | 0,300 |
| Δt (s) | 300 | 260 | 220 |



عند لحظة معينة اللون مختلف في كل كأس

ب - استثمار :

الخلطات المستعملة لها نفس التركيز البدئي من أيونات البرمنغنات ، بينما تركيز بدئي مختلف من حمض الأوكساليك : هذه

السلسلة من التجارب تمكن إذن من دراسة تأثير التركيز البدئي من حمض الأوكساليك $[H_2C_2O_4]_i$.

نلاحظ أن المدة Δt لإختفاء اللون البنفسجي تنقص كلما ازداد التركيز البدئي لحمض الأوكساليك .

سرعة تطور مجموعة كيميائية تزداد كلما ازداد التركيز البدئي للمتفاعلات .

2 - 4 درجة الحرارة

نلاحظ تأثير محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4$ على محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+(aq) + MnO_4^-(aq))$ في مثلج ، عند

درجة الحرارة العادية ثم في حمام مريم .

إزالة اللون تكون أسرع كلما كانت درجة الحرارة مرتفعة .

درجة الحرارة تؤثر بطريقتين مختلفتين على التحولات الكيميائية :

- تسريع ، أو إحداث تحول نتيجة ارتفاع درجة الحرارة .

- خفض سرعة تحول ، أو توقيفه نتيجة تبريده .

أ - مناولة :

في ثلاثة كؤوس نضع (من اليسار إلى اليمين) قطع من الجليد ، ماء الصنبور ثم ماء ساخن .

في كل كأس نضع أنبوبيين الأول يحتوي على 10mL من الماء الأوكسيجينى المحمض تركيزه المولي $6.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ، و الثانى به 5mL من محلول يحتوي على أيونات اليودور $I_{(aq)}^{-}$ تركيزه المولي $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$. عند لحظة معينة نعتبرها أصلا للتواريخ ، نمزج محتوى أنبوبي كل كأس ثم نشغل ميقت .



نلاحظ أن الخليط يتلون بشدة كلما كانت درجة الحرارة مرتفعة ، حيث أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل . في المقابل يمكن توقيف التفاعل أو جعله يتم ببطئ عند تبريده :

| | | |
|--|---|--|
|  |  |  |
| خلال تطور التفاعل | خلال تطور التفاعل | نهاية التفاعل |
| t ~ 10 s | t ~ 1 min | t ~ 20 min |

سرعة تحول مجموعة كيميائية تزداد مع تزايد درجة الحرارة