

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) .

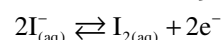
. نأخذ جزء من الطور الموجود في الأسفل ، نضعه في أنبوب اختبار T_2 و نضيف قطرة بقطرة محلول هيدروكسيد الصوديوم ،

الشكل 1 (ج) ، $Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$.

*استثمار :

اللون البني للطور العضوي (الطور العلوي للأنبوب T_1) يميز وجود ثنائي اليود I_2 .

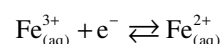
جزئيات ثنائي اليود إذن قد تكونت حسب نصف المعادلة التالية :



لون الراسب المتكون في الأنبوب T_2 يدل على وجود أيونات Fe^{2+} ، إذن الطور

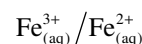
السفلي للأنبوب T_1 يحتوي على هذه الأيونات . وبذلك فإن أيونات Fe^{3+} اكتسبت

إلكترونات لكي تعطي أيونات Fe^{2+} حسب نصف المعادلة التالية :

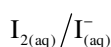


أيون الحديد Fe^{3+} ، الذي يكتسب إلكترونات ، يسمى **مؤكسد** : حيث اختزل

إلى مختزله المرافق Fe^{2+} . هذين النوعين يكونان مزدوجة مختزل/مؤكسد :



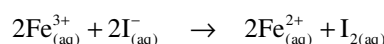
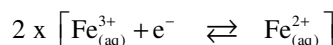
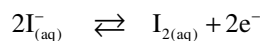
أيون اليودور I^{-} ، الذي يفقد إلكترونات ، يسمى مختزل : حيث تأكسد من طرف مؤكسده المرافق I_2 . هذين النوعين يكونان



مزدوجة مختزل/مؤكسد :

نحصل على معادلة التفاعل بإضافة أنصاف معادلات أكسدة - اختزال ، بحيث الأيونات Fe^{3+} و $I^{-}_{(aq)}$ هي المتفاعلات و أن

الإلكترونات المتبادلة لاتظهر في الحصيلة ، لأن لا وجود لها في المحلول المائي :



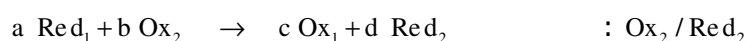
2 - 1 تعاريف :

*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

معادلة أكسدة - اختزال : $Ox + ne^{-} \rightleftharpoons Red$

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

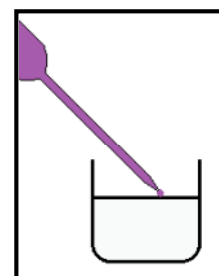


3 - 1 إثبات نصف معادلة أكسدة - اختزال :

*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

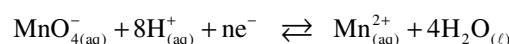
المزدوجتان المتدخلتان في هذا التفاعل هما : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ و $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$: لإثبات نصف معادلة أكسدة - اختزال ، يجب احترام انحفاظ العناصر الكيميائية و الشحنات ، حيث تتبع الطريقة التالية بالنسبة للمزدوجة $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

(أ) أكتب نصف معادلة أكسدة - اختزال على الشكل : $\text{MnO}_4^- + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$

(ب) حقق أو تأكد من انحفاظ عنصر المنغنيز (Mn) : $\text{MnO}_4^- + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$

(ج) حقق انحفاظ عنصر الأوكسجين بإضافة جزيئات الماء التي تمثل المذيب : $\text{MnO}_4^- + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

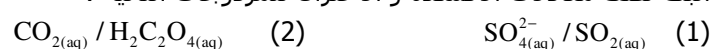
(د) حقق انحفاظ عنصر الهيدروجين بإضافة أيونات الهيدروجين المميهة H^+ (الوسط حمض) :



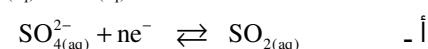
(هـ) حقق انحفاظ الشحنات بإضافة الإلكترونات : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

*تمرين تطبيقي :

أثبت نصف معادلات الأكسدة و الاختزال للمزدوجات التالية :



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



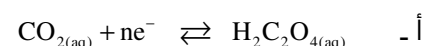
ب - عنصر الكبريت منحفظ

ج - انحفاظ عنصر الأوكسجين : $\text{SO}_4^{2-} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

د - انحفاظ عنصر الهيدروجين : $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

هـ - انحفاظ الشحنات : $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

(2) نصف معادلة المزدوجة $\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$:



ب - انحفاظ عنصر الكربون : $2\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$

ج - عنصر الأوكسجين منحفظ

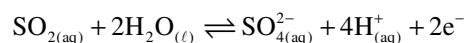
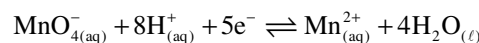
د - انحفاظ عنصر الهيدروجين : $\text{CO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$

هـ - انحفاظ الشحنة : $\text{CO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$

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 المتدخلة هي :



ومنه ، فإن معادلة التفاعل هي : $2MnO_4^- + 5SO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+$

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 .

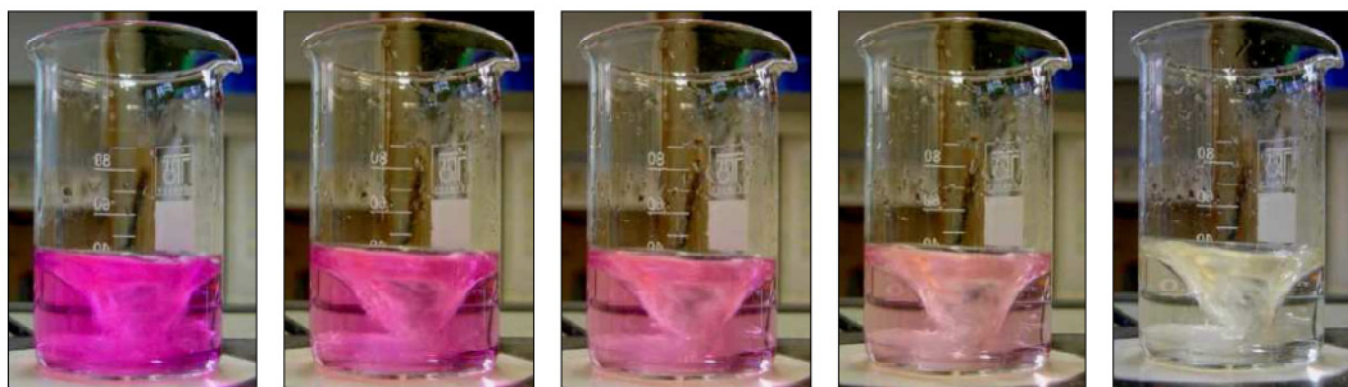
***ملحوظة :** هناك عدة تفاعلات سريعة ، مثل ، تفاعلات الترسب و تفاعلات حمض - قاعدة .

2 - 2 التحولات البطيئة :

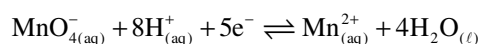
* تجربة :

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 $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

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 المتدخلة في التفاعل MnO_4^- / Mn^{2+} و $CO_{2(aq)} / H_2C_2O_{4(aq)}$ هي :



و منه فالمعادلة الحصيلة هي : $2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O_{(l)} + 10CO_{2(aq)}$

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 أجهزة القياس .

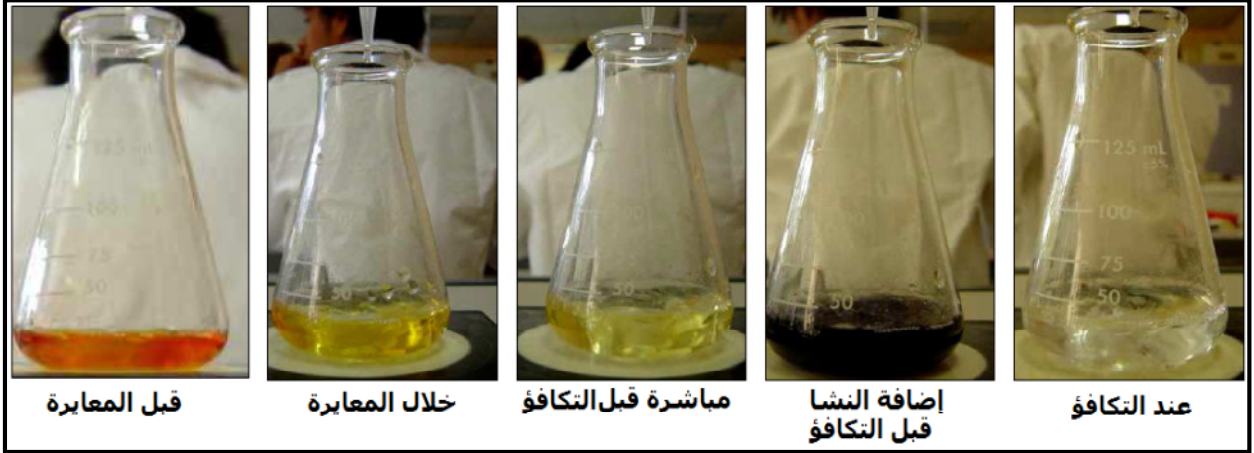
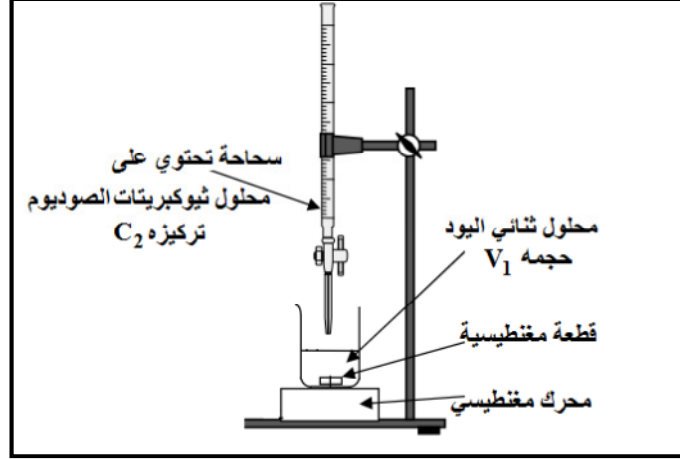
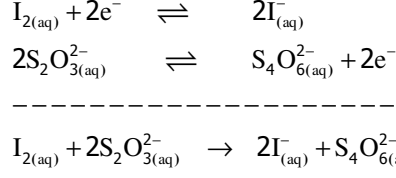
3 - تحديد تركيز نوع كيميائي في محلول :

لتحديد تركيز نوع كيميائي في محلول ، نقوم بمعيارته . حيث نضيف للمحلول المعايير نوع كيميائي آخر يسمى محلول معيار ، مدخل بكمية مادة معروفة . التفاعل الحاصل ، ذي معادلة معروفة ، يسمى تفاعل المعايرة . نقطة تكافؤ المعايرة توافق خليط تناسبي 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 بدئيا 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 المذخلة عند التكافؤ |
| $C_1 \cdot V_1 - x_E = 0$ | | $C_2 \cdot V_{2E} - 2x_E = 0$ | | $2x_E$ | | x_E | الحالة النهائية |

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

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

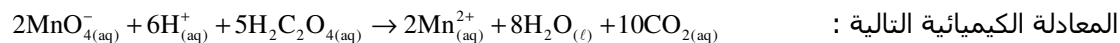
4 - العوامل الحركية :

التطور الزمني للمجموعات الكيميائية يتعلق أولا بطبيعة المتفاعلات المتدخلة . ثانيا 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 .

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

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

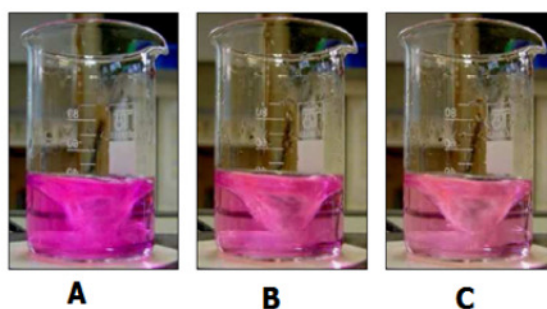
* في مرحلة أولى نمزج في ثلاثة كؤوس الحجمين V_1 و V_2 .

* نضيف في كل كأس الحجم V_3 .

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

فنحصل على جدول القياسات التالي :

| الخليط | A | B | C |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $V_1 \text{ (mL)}$ | 5 | 5 | 5 |
| $V_2 \text{ (mL)}$ | 9 | 6 | 3 |
| $V_3 \text{ (mL)}$ | 6 | 9 | 12 |
| $[MnO_4^-]_i \text{ (mol/L)}$ | 5.10^{-4} | 5.10^{-4} | 5.10^{-4} |
| $[H_2C_2O_4]_i \text{ (mol/L)}$ | 0,150 | 0,225 | 0,300 |
| $\Delta t \text{ (s)}$ | 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 لاختفاء 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 الأوكسيجيني المحمض تركيزه المولي $6.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ، و الثاني 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 |
| $t \sim 10 \text{ s}$ | $t \sim 1 \text{ min}$ | $t \sim 20 \text{ min}$ |

سرعة تحول مجموعة كيميائية تزداد مع تزايد درجة الحرارة