



الكيمياء العامة - ٢ -

منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم

الكيمياء العامة - ٢ -

الدكتورة

نسرین الشبه الوتار

مدرس في قسم الكيمياء

الدكتور

مظهر عبد الواحد

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

١٤٤٢-١٤٤٣ هـ

٢٠٢٠-٢٠٢١ م

جامعة دمشق

الفهرس

الموضوع	الصفحة
الفصل الأول	
الكيمياء الحرارية والترموديناميك الكيميائي	١٥
١.١ الطاقة وانحفاظها	١٦
١.٢ الطاقة الداخلية وتوابع الحالة	٢٠
١.٣ عمل التمدد	٢٤
١.٤ الطاقة والانتالبية	٢٨
١.٥ الحالة القياسية الترموديناميكية	٣١
١.٦ انتالبيات التغير الفيزيائي والكيميائي	٣٥
١.٧ القياسات المسعرية والسعة الحرارية	٤٠
١.٨ قانون هيس	٤٦
١.٩ حرارة (انتالبية) التشكل القياسية	٥٠
١.١٠ طاقات تفكك الروابط	٥٦
١.١١ الوقود المستحاثي، فعالية الوقود، حرارة الاحتراق	٥٨
١.١٢ تلقائية التغيرات الفيزيائية والكيميائية	٦١
١.١٢.١ العوامل المحددة للتلقائية	٦٢
١.١٢.٢ الانتروبية S ، وتغير الانتروبية ΔS	٦٤
١.١٢.٣ القانون الثاني في الترموديناميك	٧١
١.١٢.٤ تغير الطاقة الحرة، والتلقائية	٧٣
مطلعة: ما هو الوقود الحيوي؟	٨٢
جدول A	٨٤
مسائل وتمارين الفصل الأول	٨٧
حلول تمارين ومسائل الفصل الأول	٩٢

الفصل الثاني

الحركية الكيميائية

- ٩٣ ٢.١ سرعة التفاعل
- ٩٣ ٢.٢ قوانين السرعة ومرتبة التفاعل
- ١٠٠ ٢.٣ تعيين قانون السرعة تجريبياً
- ١٠٣ ٢.٤ تابعة التركيز للزمن: معادلة السرعة التكاملية
- ١٠٧ ٢.٤.١ قانون السرعة التكاملي لتفاعلات المرتبة الأولى
- ١٠٨ نصف عمر تفاعلات المرتبة الأولى
- ١١٤ ٢.٤.٢ قانون السرعة التكاملي لتفاعلات المرتبة الثانية
- ١١٦ ٢.٤.٣ قانون السرعة التكاملي لتفاعلات المرتبة صفر
- ١٢٢ ٢.٥ نظرية التصادم
- ١٢٦ ٢.٥.١ نظرية الحالة الانتقالية
- ١٢٨ ٢.٦ آليات التفاعل
- ١٣٢ ٢.٦.١ استنباط آلية التفاعل
- ١٣٧ ٢.٦.٢ استنباط آلية تفاعل إذا كانت خطواته متقاربة السرعة
- ١٤٢ ٢.٦.٣ استنباط آلية تفاعل إذا كانت خطواته متقاربة البطء
- ١٤٤ ٢.٧ سرعة التفاعل ودرجة الحرارة: معادلة أرينيوس
- ١٤٦ ٢.٨ الحفز (الوساطة)
- ١٥٦ ٢.٨.١ الحفز المتجانس
- ١٥٧ ٢.٨.٢ الحفز غير المتجانس
- ١٦١ ٢.٨.٣ الأنزيمات كحفازات حيوية
- ١٦٧ مسائل وتمارين الفصل الثاني
- ١٦٩ حلول مسائل وتمارين الفصل الثاني
- ١٧٧

الفصل الثالث

التوازن الكيميائي

- ١٧٩ ٣.١ دراسة توازن جملة $SO_2-O_2-SO_3$
- ١٨٠

١٨٢	٣.٢ ثابت التوازن
١٨٨	٣.٣ تغيير K_c مع شكل معادلة التفاعل
١٩٠	٣.٤ قانون فعل الكتلة (حاصل قسمة التفاعل)
١٩٢	٣.٥ استخدامات ثابت التوازن
١٩٧	٣.٦ الإخلال بالتوازن
٢٠٥	٣.٧ العلاقة بين K_p و K_c
٢٠٨	٣.٨ التوازنات غير المتجانسة
٢١٠	٣.٩ العلاقة بين ΔG° وثابت التوازن K
٢١٢	٣.١٠ حساب ثابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة
٢١٥	مسائل وتمارين الفصل الثالث
٢١٨	إجابات مسائل وتمارين الفصل الثالث

الفصل الرابع

الكيمياء الكهربائية

٢١٩	٤.١ المساري والعمليات المسروية
٢٢٠	٤.٢ خلايا التحليل
٢٢١	٤.٢.١ التحليل الكهركيميائي لمصهور كلوريد الصوديوم
٢٢٣	٤.٢.٢ التحليل الكهركيميائي لمحلول كلوريد الصوديوم
٢٢٥	٤.٢.٣ التحليل الكهركيميائي لمحلول كبريتات الصوديوم
٢٢٦	٤.٣ قوانين فاراداي في التحليل الكهركيميائي
٢٢٩	٤.٤ التطبيقات التجارية لخلايا التحليل الكهركيميائي
٢٢٩	٤.٥ الخلايا الفولتية أو الغلفانية
٢٣٠	٤.٥.١ بناء خلايا فولتية بسيطة
٢٣١	٤.٥.٢ خلية الزنك - نحاس
٢٣٣	٤.٥.٣ خلية النحاس - فضة
٢٣٥	٤.٥.٤ كمونات المساري القياسية
٢٣٦	٤.٥.٥ مسرى الهدروجين القياسي

٢٣٧	٤.٥.٦ خلية الزنك-SHE
٢٣٨	٤.٥.٧ خلية النحاس-SHE
٢٤٠	٤.٦ كمونات المساري القياسية
٢٤٦	٤.٧ التآكل
٢٤٨	٤.٨ تأثير التراكيز أو الضغوط الجزئية على كمونات المساري
٢٥٢	٤.٩ استعمال الخلايا الكهروكيميائية لتحديد التراكيز
٢٥٤	٤.١٠ خلايا التركيز
٢٥٥	٤.١١ علاقة E_{cell}^0 بكل من ΔG^0 و K
٢٤٧	٤.١٢ الخلايا الفولتية الأولية
٢٥٨	٤.١٢.١ الخلايا الجافة
٢٥٩	٤.١٢.٢ الخلايا القلوية الجافة
٢٦٠	٤.١٣ الخلايا الفولتية الثانوية
٢٦٠	٤.١٣.١ البطارية المدخنة الرصاصية
٢٦٢	٤.١٣.٢ خلية النيكل - كادميوم
٢٦٣	٤.١٣.٣ خلية الوقود هيدروجين - أكسجين
٢٦٥	مسائل وتمارين الفصل الرابع
٢٦٩	إجابات مسائل وتمارين الفصل الرابع
	الفصل الخامس
٢٧١	المحاليل وخواصها
٢٧١	١-٥ مقدمة
٢٧٢	٢-٥ عملية الانحلال
٢٧٤	٣-٥ انحلال صلب في سائل
٢٧٧	٤-٥ انحلال سائل في سائل
٢٧٩	٥-٥ انحلال غاز في سائل
٢٨٠	٦-٥ معدل الانحلال والاشباع
٢٨٢	١-٦-٥ تأثير درجة الحرارة على الانحلالية

٢٨٣	٥-٦-٢ تأثير الضغط على الانحلالية
٢٨٤	٥-٨ أهم التراكيز التي يمكن أن تعبر عن المحلول
٢٨٤	٥-٨-١ المولارية (التركيز المولاري)
٢٨٥	٥-٨-٢ المولالية (التركيز المولالي)
٢٨٦	٥-٨-٣ الكسر المولي
٢٨٧	٥-٨-٤ التركيز المئوي الكتلي
٢٨٨	٥-٩ الخصائص الجمعية للمحاليل
٢٨٨	٥-٩-١ انخفاض ضغط بخار المحلول وقانون راؤول
٢٩٤	٥-٩-٢ ارتفاع درجة الغليان
٢٩٦	٥-٩-٣ انخفاض درجة التجمد
٢٩٧	٥-٩-٣-١ تحديد الوزن المولي بالاستفادة من الخواص الجمعية
٢٩٨	٥-٩-٣-٢ الخواص الجمعية في حال الالكتروليت متأين
٣٠١	٥-٩-٣-٣ الخواص الجمعية في حال الالكتروليت ضعيف
٣٠٢	٥-٩-٤ الضغط الأسموزي
٣٠٧	مسائل وتمارين الفصل الخامس

الفصل السادس

٣١١	توازن الحموض والأسس في المحاليل
٣١١	٦-١ مقدمة
٣١٢	٦-٢ خصائص الحموض والأسس
٣١٤	٦-٣ نظرية أرينوس في الحموض والأسس
٣١٤	٦-٤ أيون الهيدرونيوم
٣١٤	٦-٥ نظرية برونستد ولوري في الحموض والأسس
٣١٧	٦-٦ نظرية لويس
٣١٨	٦-٧ الأمفوتيرية
٣١٩	٦-٨ المحاليل الكهرلينية والغير كهرلينية
٣٢١	٦-٩ التآين الذاتي للماء

٣٢٤	١٠-٦ مفهوم الـ pH والـ pOH
٣٢٨	١١-٦ المشعرات
٣٢٩	١٢-٦ ثابت تأين الحمض الضعيف K_a
٣٣٣	١-١٢-٦ حساب التراكيز التوازنية من خلال K_b
٣٣٤	٢-١٢-٦ درجة التأين
٣٣٦	٣-١٢-٦ مفهوم الـ pK_a
٣٣٦	٤-١٢-٦ مقارنة ما بين الحموض والمركبات الأخرى
٣٣٩	١٣-٦ ثابت تأين الأساس الضعيف K_b
٣٤٠	١-١٣-٦ حساب التراكيز التوازنية من خلال K_b
٣٤١	١٤-٦ الحموض المتعددة البروتون
٣٤٣	١-١٤-٦ حساب التراكيز التوازنية لحموض متعددة البروتون
٣٤٧	١٥-٦ تفاعلات التعديل
٣٤٧	١٦-٦ الحلمية
٣٤٨	١-١٦-٦ الأملاح التي تحوي على كاتيون ذو حجم صغير وشحنة كبيرة
٣٥٢	١٧-٦ قوة الحمض
٣٥٢	١-١٧-٦ حمض أحادي البروتون غير أوكسجيني من الشكل HX
٣٥٣	٢-١٧-٦ حمض متعدد البروتون غير أوكسجيني من الشكل H_2X
٣٥٤	٣ ١٧ ٦ الحموض الأوكسجينية
٣٥٩	مسائل وتمارين الفصل السادس

الفصل السابع

٣٦٣	تطبيقات التوازن في المحاليل المائية
٣٦٣	١-٧ المحاليل الموقية
٣٦٣	١-١-٧ حمض ضعيف مع ملحه
٣٦٥	٢-١-٧ علاقة هاندرسون هاسيل بالك لحمض ضعيف وملحه
٣٦٧	٣-١-٧ أساس ضعيف وملحه
٣٦٩	٤-١-٧ علاقة هاندرسون هاسيل بالك لأساس ضعيف وملحه

- ٣٧٠ ٥-١-٧ تأثير إضافة كمية من الأساس والحمض إلى محلول موفي
- ٣٧٠ ١-٥-١-٧ تأثير إضافة حمض قوي على المحلول الموفي
- ٣٧٢ ٢-٥-١-٧ تأثير إضافة أساس قوي على المحلول الموفي
- ٣٧٤ ٦-١-٧ تحضير المحلول الموفي
- ٣٧٤ ١-٦-١-٧ تحضير المحلول الموفي من مزج محاليل زوج حمض وأساس مترافقين
- ٣٧٥ ٢-٦-١-٧ تحضير المحلول الموفي بإضافة الملح الصلب
- ٣٧٧ ٣-٦-١-٧ تحضير المحلول الموفي من تفاعلات التعديل
- ٣٧٨ ٢-٧ معايير حمض - أساس
- ٣٧٨ ١-٢-٧ مشعرات حمض أساس
- ٣٨٠ ٢-٢-٧ منحنيات المعايرة
- ٣٨٠ ١-٢-٢-٧ منحنى معايرة حمض قوي - أساس قوي
- ٣٨٤ ٢-٢-٢-٧ منحنى معايرة حمض ضعيف - أساس قوي
- ٣٨٩ ٣-٢-٢-٧ منحنى معايرة أساس ضعيف - حمض قوي
- ٣٩٠ ٤-٢-٢-٧ منحنى معايرة حمض ضعيف - أساس ضعيف
- ٣٩١ ٥-٢-٢-٧ منحنى معايرة حمض متعدد البروتون - أساس قوي
- ٣٩٥ ٢-٧ تفاعلات الترسيب
- ٣٩٦ ١-٢-٧ المعادلة الأيونية المختصرة
- ٣٩٣ ٢-٢-٧ الأسس العامة للذوبانية
- ٣٩٧ ٣-٢-٧ ثابت جداء الانحلال
- ٣٩٩ ٤-٢-٧ لعوامل المؤثرة في الذوبانية
- ٣٩٩ ١-٤-٣-٧ تأثير الأيون المشترك
- ٤٠١ ٢-٤-٣-٧ تأثير تغير الـ pH على الذوبانية
- ٤٠١ ٣-٤-٣-٧ تأثير إضافة أسس لويس على الذوبانية
- ٤٠٢ ٤-٤-٣-٧ تأثير الأملاح المذبذبة
- ٤٠٢ ٥-٢-٧ ترسيب الأملاح الضئيلة الانحلال

٤٠٥ مسائل وتمارين الفصل السابع

الفصل الثامن

٤٠٧ تفاعلات الأكسدة والارجاع

٤٠٧ ٨-١ تعاريف عامة

٤٠٨ ٨-٢ التنبؤ بالأجسام المؤكسدة والاجسام المرجعة

٤٠٩ ٨-٣ أعداد الأكسدة

٤١١ ٨-٤ موازنة تفاعلات الأكسدة والارجاع

٤١٢ ٨-٤-١ الموازنة بطريقة أعداد الأكسدة

٤١٤ ٨-٤-٢ الموازنة بطريقة أنصاف التفاعل

٤١٤ ٨-٤-٢-١ الموازنة في وسط حمضي

٤١٦ ٨-٤-٢-٢ الموازنة في وسط قلوي

٤١٧ ٨-٤-٢-٣ الموازنة في وسط معتدل

٤١٧ ٨-٥ معايير الأكسدة والارجاع

٤٢٣ ٨-٦ تطبيقات على تفاعلات الأكسدة والارجاع

٤٢٥ ٨-٧ الناقلية الكهربائية

٤٢٨ ٨-٧-١ الناقلية النوعية

٤٢٨ ٨-٧-٢ الناقلية المكافئة

٤٢٩ ٨ ٧ ٣ حساب درجة تأين الكهرليت الضعيف باستخدام الناقلية

٤٣١ مسائل وتمارين الفصل الثامن

٤٣٣ المصطلحات العلمية

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم

نضع هذا الكتاب كتاب الكيمياء العامة ٢ (الذي يدرس لطلاب السنة الأولى اختصاص كيمياء الفصل الثاني) بين يدي أبناءنا الأعزاء ليكون لهم مرجعاً في الكيمياء ويوضح لهم الكثير من المواضيع الهامة في الكيمياء الحرارية والترموديناميك الكيميائي والحركية الكيميائية والتوازن الكيميائي والكيمياء الكهربائية وتفاعلات الأكسدة والارجاع والمحاليل وخواصها والحموض والأسس في المحاليل المائية والمحاليل الموقية وتفاعلات الترسيب، وما الى ذلك من محتوى الكتاب. ونتمنى من الله عز وجل أن نكون قد وفقنا إلى ذلك.

لا بد من الإشارة إلى أننا قمنا بتقسيم المواضيع إلى فصول ليسهل دراستها من قبل الطالب، واشتمل كل فصل من فصول الكتاب على عدد من التمارين المحلولة التي تعزز فهم الموضوع. بالإضافة إلى عدد من التمارين الغير المحلولة وبمحاولة حل هذه التمارين تزداد درجة تفاعل الطالب مع المادة العلمية للنص ويترسخ فهمها.

نأمل أن يحقق الكتاب الهدف المرجو منه وأن تكون المعلومات في كل فصل من الفصول قد لاقت طريقها إلى استيعاب الطالب وإغناء موسوعته العلمية التي سوف تبني شيئاً فشيئاً من خلال دراسته بالسنوات اللاحقة. ونرجو أن نكون قد وفقنا في نقل بعض العلم الذي أكرمنا الله به إلى طلابنا الأعزاء.

المؤلفان



الفصل الأول

الكيمياء الحرارية

والترموديناميك الكيميائي

Thermochemistry & Chemical Thermodynamics

مقدمة

لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية؟

لأشك بأن للثباتية دور هام في حدوث التفاعلات الكيميائية. فلكي يحدث التفاعل بشكل تلقائي لابد أن تكون المواد الناتجة عن التفاعل أكثر ثباتاً من المواد المتفاعلة. فما هي الثباتية إذن؟ وما معنى أن تكون إحدى المواد أكثر ثباتاً من غيرها؟ إن العامل الحاسم في تحديد ثباتية مادة ما هو كمية الطاقة التي تحويها هذه المادة. فالمواد ذات الطاقة العالية تكون أقل ثباتاً وأكثر فاعلية، بينما تكون المواد ذات المحتوى الأقل من الطاقة أكثر ثباتاً وأقل فاعلية. لكن من جهة ثانية مامعنى أن تحوي مادة ما طاقة عالية أو منخفضة؟

سوف نستكشف في هذا الفصل تغيرات الطاقة، وبشكل خاص الطاقة الحرارية التي ترافق التفاعلات الكيميائية والتحويلات الفيزيائية المرتبطة بها. سنستعرض محورين أساسيين هامين من علم الترموديناميك^١: المحور الأول هو الكيمياء الحرارية Thermochemistry. وهو الاهتمام العملي بكيفية ملاحظة، وقياس، وتوقع التغيرات الطاقية لكل من العمليات الكيميائية والفيزيائية. ويتناول المحور الثاني أساسيات الترموديناميك الكيميائي Chemical Thermodynamic، حيث نتعلم منه كيف نحدد فيما إذا كانت عملية ما ستحدث تلقائياً أم لا عند شروط معينة، وكيف ستصبح هذه العملية أكثر (أو أقل) تفضيلاً.

١ الترموديناميك: ديناميكية الحرارة

١.١. الطاقة وانحفاظها Energy and its Conservation

تعرّف الطاقة عموماً بأنها القدرة على إنجاز عمل أو التزوّد بالحرارة، أي:

$$\text{الطاقة} = \text{العمل} + \text{الحرارة}$$

فالماء الهابط من أعلى السدّ مثلاً يحتوي طاقة يمكن الاستفادة منها في تدوير عنفلة توليد الكهرباء، واسطوانة الغاز المملوءة بغاز البروبان تحتوي على طاقة يمكن أن تتحوّل بالاحتراق إلى حرارة. ويمكننا تصنيف الطاقة عموماً على أنها حركية kinetic energy أو كامنة potential energy. فالطاقة الحركية E_k هي الطاقة المتولدة نتيجة الحركة، وتحسب طاقة الجسم المتحرك حركة انسحابية بدلالة كتلته m وسرعته الموجّهة v من العلاقة:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (١)$$

كلما كانت كتلة الجسم المتحرك كبيرة وسرعته عالية كانت طاقته الحركية عالية. فكلما ازدادت كتلة المطرقة كلما تحركت بسرعة أكبر وكانت طاقتها الحركية أعظم وأنجزت عملاً أكبر.

أما الطاقة الكامنة E_p فهي الطاقة التي يمتلكها الجسم نتيجة موقعه position أو نتيجة تركيبه الكيميائي composition، فالعمل الذي نبذله لرفع مطرقة، يخزن في المطرقة على شكل طاقة كامنة وعندما نتركها تهوي فإن الطاقة الكامنة تتحول إلى طاقة حركية و تنجز عملاً على المسمار الذي تسقط عليه. وكذلك الأمر بالنسبة للبروبان الموجود في أسطوانة الغاز، وغيره من أشكال المحروقات، فهي تحوي على طاقة كامنة في روابطها الكيميائية، عندما تخضع هذه المواد إلى تفاعلات كيميائية مع الأكسجين، خلال عملية الاحتراق، فإن بعضاً من طاقتها الكامنة سوف تتحرّر على شكل حرارة.

الطاقة هي القدرة على القيام بعمل أو نقل الحرارة، وتصنّف إلى حركية وكامنة. يمكن للطاقة أن تتحول من أحد هذه الأشكال إلى الشكل الآخر.

الطاقة الحركية E_k هي الطاقة الناجمة عن الحركة. والطاقة الكامنة E_p هي الطاقة التي يخزنها الجسم نتيجة موقعه أو تركيبه.

واحدة الطاقة

إن واحدة الطاقة هي $\text{kg} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$ ، فإذا كانت كتلة جسمك على سبيل المثال هي 50 kg ونقود دراجة هوائية بسرعة 10 m/s، فإن طاقتك الحركية هي:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \times 50 \text{ kg} \times (10)^2 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 2500 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} = 2500 \text{ J}$$

فواحدة الطاقة وفق نظام الواحدات الدولية SI هي $\text{kg} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$ وتسمى الجول Joule ويرمز لها ب J. الجول هي كمية ضئيلة جداً من الطاقة، فلتسخين كوباً من القهوة مليء بالماء من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الغليان يجب أن تصرف طاقة مقدارها 100,000 J تقريباً، ولهذا السبب يدرج في الكيمياء استخدام الكيلوجول kJ. يستخدم الكيميائيون بكثرة إضافة إلى الواحدة الدولية، الجول، واحدة أخرى هي الحرارة calorie (بحرف صغير أول الكلمة) ويرمز لها ب cal، وتعرف بأنها الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد غرام من الماء درجة مئوية واحدة من الدرجة 14.5 إلى 15.5 مئوية، وتساوي تماماً 4.184 جول.

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

بينما يستخدم أخصائيو التغذية واحدة مشابهة تسمى حرارة أو سعرة حرارية، ويرمز لها ب Cal (بحرف كبير في أول الكلمة)، وهي تعادل ١٠٠٠ حرارة:

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$$

وهي الواحدة التي يعبر بها عن محتوى المواد الغذائية من الطاقة.

التحولات الطاقة

لنكمل مناقشة العلاقة بين الطاقة الحركية والكامنة بشكل أعمق. ينص مبدأ انحفاظ الطاقة على أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق من العدم، وإنما تتحول من شكل إلى آخر.

لأخذ مثالاً على ذلك، انظر إلى السدّ المنتج للطاقة الهيدروكهربية (الشكل ١.١). تتمنّع المياه الراكدة المتواجدة في أعلى البحيرة خلف السد بطاقة كامنة E_p اكتسبتها نتيجة ارتفاعها فوق مستوى مياه الجدول، لكنها في الوقت نفسه ذات طاقة حركية معدومة لأنها ساكنة ($v=0$). فما أن يسمح للمياه بالتدفق عبر قناة التغذية حتى تبدأ سرعتها بالتزايد، وتزداد معها طاقتها الحركية حتى بلوغها العنفة، ويتناقص بشكل متزامن ارتفاع المياه الهابطة وطاقاتها الكامنة. تدور المياه المتحركة بهذه الطريقة عنفة المولد، محولة طاقتها الحركية إلى طاقة كهربائية (لاحظ كيف تحولت الطاقة من كامنة إلى حركية).

شكل ١.١: انحفاظ الطاقة. تبقى الكمية الكلية للطاقة المحتواة في مياه البحيرة ثابتة

يُبرز مثال تحويل الطاقة الحركية في المياه الهابطة من أعلى السدّ إلى كهرباء نقاط هامة أخرى حول الطاقة. أولها، أن للطاقة العديد من الأشكال. حيث تبدو الطاقة الحرارية thermal energy، على سبيل المثال، مختلفة عن الطاقة الحركية للمياه الهابطة، لكنها في الواقع تشبهها إلى حد كبير. فالطاقة الحرارية ما هي إلا طاقة حركة الجزيئات، والتي نقيس من خلالها درجة الحرارة لجسم ما.

فيكون للجسم درجة حرارة منخفضة، ونشعر ببرودته، إذا كانت ذراته أو جزيئاته تتحرك ببطء. وفي المقابل، تكون درجة حرارة الجسم عالية، ونشعر بسخونته، إذا كانت ذراته أو جزيئاته تتحرك بسرعة واصطدمت بقوة مع ميزان الحرارة أو غيره من وسائل القياس.

والحرارة Heat بدورها، هي كمية الطاقة الحرارية المنتقلة من جسم إلى آخر نتيجة اختلاف درجتَي حرارتهما. إذ تصطم جزيئات الجسم الأكثر سخونة مع جزيئات الجسم الأبرد فتنتقل إليها الطاقة الحركية مؤديةً إلى تسريعها.

الطاقة الكيميائية chemical energy هي نوع آخر من الطاقة يبدو مختلفاً عن تلك التي تملكها المياه في بحيرة السد، لكن هو حقاً يشبهها إلى حد كبير مرة أخرى. الطاقة الكيميائية هي نوع من الطاقة الكامنة في الروابط الكيميائية التي تعمل كوسط تخزين لهذه الطاقة. تماماً كميّاه السد التي تحوّل طاقتها الكامنة إلى حركية عندما تسقط إلى موقع أكثر استقراراً، يمكن للمواد الكيميائية إطلاق طاقتها الكامنة على شكل حرارة أو ضوء عندما تخضع إلى تفاعلات وتشكل منتجات أكثر استقراراً. وسنقوم باستكشاف هذا الموضوع قريباً.

النقطة الثانية التي يبرزها مثال تحويل الطاقة الحركية في المياه الهابطة من أعلى السدّ إلى كهرباء هي قانون انحفاظ الطاقة نفسه. فمن الضروري لكي نتتبع كل الطاقة المعنية في هذه العملية، أن نأخذ في الاعتبار سلسلة كاملة من الأحداث الصغيرة والكبيرة التي ترتبت على هبوط المياه: مثل صوت هدير المياه، وتسخين صخور القاع نتيجة ارتطام المياه بها، وحركة العنفات، وحركة المولدات الكهربائية، ونقل الطاقة الكهربائية، والأجهزة المشغلة بالكهرباء المتولدة، وهلمّ جزاً. ولإلمام بهذه العملية بأقصى منطقية، فإنه يستلزم اتخاذ الكون كله في الاعتبار، لأن الطاقة المفقودة في مكان ما تظهر دائماً في مكان آخر، ولكن بشكل مختلف

للطاقة. وبالتالي يتحقق قانون انحفاظ الطاقة بمفهومه المطلق والمعروف أيضا باسم القانون الأول في الترموديناميك.

ينص القانون الأول في الترموديناميك على:

"يتركب الكون من كمية ثابتة من المادة والطاقة"

قانون انحفاظ الطاقة هو تعبير آخر عن القانون الأول في الترموديناميك:
"لا تفنى الطاقة ولا تخلق من جديد جراء حدوث التفاعلات الكيميائية والتحوللات الفيزيائية"

١.٢. الطاقة الداخلية وتوابع الحالة

Internal Energy and State Functions

عند تتبع التغيرات الطاقية لتفاعل كيميائي، فإنه من المفيد في كثير من الأحيان حصر التفكير في التفاعل بشكل منعزل عن العالم من حوله. لهذا، ندعو المواد التي هي مركز اهتمامنا في التفاعل: أي المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، بالجملة system، وندعو كل شيء آخر: كوعاء التفاعل، والمذيبات، والمخبر، والبناء، وهكذا.. بالوسط المحيط surrounding. أما الجملة والوسط المحيط فيؤلفان معاً ما يسمى الكون universe. فإذا أمكن أن نعزل الجملة بشكل حقيقي عن محيطها بحيث لا يحصل تبادل للطاقة بينهما فإن الطاقة الداخلية E الكلية لهذه الجملة يمكن أن تعرف بأنها مجموع كل الطاقات الحركية والكامنة لكل جزيء أو أيون موجود في الجملة، وإن هذه الطاقة ستظل ثابتة ومحفوظة خلال كامل زمن التفاعل. في الواقع، هذا ما يؤكد القانون الأول في الترموديناميك، ويمكن إعادة صياغته كما يلي:

القانون الأول في الترموديناميك (صياغة ثانية):

"إن إجمالي الطاقة الداخلية E لجملة معزولة ثابت"

لكنه من غير الممكن في الممارسة العملية، بطبيعة الحال، عزل تفاعل كيميائي عن محيطه، بل ليس ذلك مطلوباً دوماً.

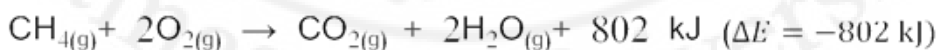
في الحقيقة، تكون المواد الكيميائية على اتصال فيزيائي مع المذيب، إن وجد، ومع جدران وعاء التفاعل، الذي هو بدوره على اتصال مع الهواء المحيط أو وسط التبريد أو التسخين. والمهم، مع ذلك، لا أن تكون الجملة معزولة ولكن أن نكون قادرين وبدقة على قياس أية طاقة تدخل الجملة من محيطها أو تترك الجملة وتتدفق إلى الوسط المحيط بها (الشكل ١.٢). أي يجب أن نكون قادرين على قياس أي تغيير في الطاقة الداخلية للجملة ΔE . يمثل التغير الطاقوي ΔE الفرق في الطاقة الداخلية للجملة بين الحالة النهائية E_{final} (بعد التفاعل) والحالة الابتدائية $E_{initial}$ (قبل التفاعل):

$$\Delta E = E_{final} - E_{initial} \quad (2)$$

عندما ندرس التحولات الطاقية المواقبة لحدوث تفاعل كيميائي فإننا نركز الاهتمام على جزء معين ومحدد من العالم الذي يجري فيه التحوّل وهو مزيج التفاعل، وندعوا هذا الجزء "الجملة" (أو النظام)، وما عدا ذلك من العالم ندعوه "الوسط المحيط"، ثم نحصى التبادل الحراري الحاصل بين الجملة والوسط المحيط بحيث يتحقق مبدأ مصونية الطاقة، القانون الأول في الترموديناميك.

الشكل (١.٢): التغير الطاقى لتفاعل كيميائي

يتم قياس تغيرات الطاقة، اصطلاحاً، نسبةً إلى الجملة. أي تعطى للطاقة التي تتدفق من الجملة إلى الوسط المحيط بها إشارة سالبة لأن الجملة قد فقدتها (الطاقة الداخلية النهائية للجملة أصغر من طاقتها الداخلية الابتدائية)، وتعطى للطاقة التي تتدفق إلى الجملة إشارة موجبة لأن الجملة قد كسبتها (الطاقة الداخلية النهائية للجملة أكبر من طاقتها الداخلية الابتدائية). ففي تفاعل احتراق ١ مول من الميثان مع مولين من الأكسجين سينتشر 802 kJ على شكل حرارة يلتقطها الوسط المحيط. إذن ستخسر الجملة 802 kJ، وبالتالي فالتغير الطاقى $\Delta E = -802 \text{ kJ}$. يمكن استشعار تدفق الطاقة وقياسها عبر وضع وعاء التفاعل في حمام مائي ومراقبة ارتفاع درجة حرارة الماء في الحمام المائي خلال التفاعل.



يخبرنا مثال تجربة احتراق الميثان أن منتجات التفاعل $\text{CO}_2(\text{g})$ و $2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ذات طاقة داخلية أقل بمقدار 802 kJ من المتفاعلات $\text{CH}_4(\text{g})$ و $2\text{O}_2(\text{g})$ ، وذلك بالرغم من عدم معرفتنا لطاقة الجملة الابتدائية E_{initial} والنهائية E_{final} لجملة

التفاعل. لاحظ أن القيمة $\Delta E = -802 \text{ kJ}$ للنفاعل تشير إلى أن الطاقة المنتشرة عندما تتحول المتفاعلات إلى منتجات وفق الكميات المولية الممثلة بالأمثال الاستوكيومترية في المعادلة الموزونة. أي أن 802 kJ قد انتشرت جزاء تفاعل ١ مول من الميثان الغازي مع ٢ مول من الأكسجين الغازي لإعطاء ١ مول من ثاني أكسيد الكربون الغازي و ٢ مول من بخار الماء الغازي.

تتعلق الطاقة الداخلية للجملّة بأمور عدّة: كالهوية الكيميائية وحجم العينة ودرجة الحرارة والضغط والحالة الفيزيائية (غاز، سائل، أو صلب)، وهكذا. لكن ما لا تتعلق الطاقة الداخلية للجملّة به هو تاريخ الجملّة السابق، أي، لا تعيننا درجة الحرارة أو الحالة الفيزيائية التي كانت عليها الجملّة قبل ساعة من التفاعل مثلاً، كما أنه لا يهم الطريق الذي سلكته الجملّة للوصول إلى المنتجات. كلّ ما يهم هو الشروط الحاضرة للجملّة. ولذلك يقال عن الطاقة الداخلية أنها تابع حالة.

أي تعتمد قيمتها على الشروط الحاضرة للجملّة. وكذلك يقال عن الضغط والحجم ودرجة حرارة أنها توابع حالة. لكن العمل والحرارة ليسا بتوابع حالة، فلو أخذنا كمثال عملية تفريغ بطارية مشحونة وفق طريقتين مختلفتين كما هو موضح بالشكل (١.٣)، أحدهما (a) عبر تشغيل وشيعة تسخين (حرارة بدون عمل)، والآخر (b) عبر تشغيل مروحة (عمل + حرارة)، لوجدنا أن تغيّر كل من العمل والحرارة وفق الطريقتين (a) و (b) لم يكونا متساويين كما هو الحال مع تغيّر الطاقة الداخلية.

تابع الحالة: هو التابع أو الخاصّة الكميّة التي لا تتعلّق قيمتها سوى بالحالة أو الشروط الحاضرة للجملّة، ولا تعتمد على الطريق الذي أوصل إلى هذه الحالة.

الشكل (١.٣): الحرارة والعمل ليست توابع حالة، على عكس الطاقة الداخلية

١.٣. عمل التمدد Expansion Work

مثلاً أن للطاقة أشكال عدة فإن للعمل أشكال عدة أيضاً. فيعرف العمل في الفيزياء على أنه القوة F التي تُنتج انتقال جسم مضروبة بالمسافة التي قطعها d :

$$w = F \times d \quad (3)$$

فعندما تتسلق السلم فإن عضلاتك تزودك بقوة كافية للتغلب على الجاذبية وترفعك أعلى. وعندما تسبح في الماء فإن عضلاتك تعطيك القوة التي تتقدم فيها إلى الأمام أو تخرجك من الماء.

إن أكثر أنواع العمل التي نصادفها في الجمل الكيميائية هو عمل التمدد expansion work (ويدعى أيضاً العمل من نوع ضغط - حجم أو PV)، وينتج عن تغير الحجم في الجملة. ففي تفاعل احتراق البروبان (C_3H_8) مع الأكسجين، نقول المعادلة الاستوكيومترية أن ٧ مولات من المنتج تتشكل من ٦ مولات من المتفاعلات.

فإذا جرى التفاعل في حيز مغلق مثل أسطوانة مزودة بمكبس حر الحركة، يساهم الحجم الأكبر للغاز الناتج في دفع المكبس (البستون) ضد الضغط الجوي P نحو الخارج، مزيحاً بذلك جزيئات الهواء جانباً ومنجزاً به عمل (انظر الشكل ١.٤).

الشكل (١.٤): عمل التمدد في الجمل الكيميائي

توضح العملية البسيطة التالية حساب قيمة العمل المنجز من خلال التمدد. فنعلم من الفيزياء أن القوة F هي حاصل جداء مساحة السطح A بالضغط P . وبالتالي فالقوة التي يبذلها الغاز المتمدّد وفق الشكل (١.٤) هي مساحة سطح المكبس مضروباً بالضغط الذي يبذله الغاز ضد المكبس. هذا الضغط هو بالحقيقة مساوٍ بالقيمة لكن معاكس بالإشارة للضغط الجوي الخارجي P ، وبالتالي فقيمته $-P$. أي:

$$F = -P \times A \quad (4)$$

فإذا دفع الغاز المكبس مسافة d ، فإن كمية العمل المنجزة تساوي جداء القوة بالانتقال، أي جداء الضغط بالسطح وبالانتقال.

$$w = F \times d = -P \times A \times d \quad (5)$$

يمكن تبسيط هذه المعادلة بملاحظة أن حاصل جداء مساحة سطح المكبس بالانتقال هو تغير حجم الجملة: $\Delta V = A \times d$. وهكذا، فإن العمل المنجز يساوي الضغط الذي يبذله الغاز ضد المكبس مضروباً بتغير الحجم، ولهذا يسمى العمل من نوع PV:

$$w = -P \times \Delta V \quad (6)$$

ماذا بشأن إشارة العمل المنجز خلال التمدد؟ بما أن العمل تنجزه الجملة لإزاحة جزيئات الهواء الجوي عبر حركة المكبس، فإن العمل يجب أن يكون مغادراً الجملة. وبالتالي فإن إشارة العمل في المعادلة (٦) تتوافق مع الاصطلاح المعتمد سابقاً مع ΔE ، حيث نعتد في ذلك على الجملة نفسها، أتخسر أم تكسب عملاً أو طاقة، فكل ما تخسره الجملة هو سالب وكل ما تكسبه هو موجب الإشارة. إذن: العمل المنجز أثناء التمدد:

إذا أعطيت واحدة الضغط بالجو (atm)، وأعطيت واحدة الحجم بالليتر (L)، فإن واحدة العمل المنجز هي (atm . L)، حيث أن $1 \text{ atm} = 101 \times 10^3 \text{ kg/(m.s}^2)$ ، وهكذا فإن:

$$1 \text{ L.atm} = 101 \text{ J} \quad \text{وبالتالي:}$$

أما عندما يرافق تفاعل كيميائي تقلص عوضاً عن التمدد، فإن الشق ΔV في المعادلة (٦) يكون سالباً، ويصبح العمل موجب القيمة. وهذا يتناغم مجدداً مع الاصطلاح حيث أن طاقة الجملة الداخلية النهائية تصبح أكبر من الطاقة الابتدائية ($E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$). مثال ذلك تفاعل اصطناع الأمونيا من الهيدروجين

والنتروجين، حيث تعطي أربعة مولات غازية متفاعلة مولين فقط من المنتج الغازي، وبالتالي فالجملة تنقلص ويصبح العمل مكتسباً بالنسبة للجملة.

مولات غازية - مولات غازية

العمل المكتسب من التفاعل

العمل المكتسب من التفاعل

وإذا لم يصاحب التفاعل الكيميائي أي تغير في الحجم $\Delta V = 0$ ، فليس هناك عمل. مثال ذلك تفاعل احتراق الميثان، حيث تعطي ثلاث مولات غازية متفاعلة ثلاثة مولات غازية منتجة:

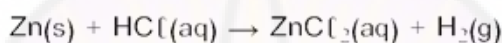


عندما يُنتج غاز ضد ضغط خارجي، كأن يحدث تفاعل يزداد فيه عدد مولاته الغازية في وعاء مفتوح إلى الضغط الجوي، فإن الغاز المنتج يُنجز عملاً جزاءً تمّده. وعندما يُستهلك غاز في العملية فإن الضغط الخارجي سيُنجز عملاً ضدّ جملة التفاعل يتقلّص حجمها معه. تتعلّق كمية العمل الذي تتجره جملة التفاعل أو يُنجز عليها في كلا الحالتين بالضغط الخارجي والحجم.

فإذا كان الضغط الخارجي ثابتاً أثناء عملية التحوّل فإن كمية العمل المنجز تساوي حاصل جداء الضغط في تغيّر الحجم $-P\Delta V$ أي $-P(V_2 - V_1)$.

يبين الشكل (1.4a) عمل التمدّد جزاءً تشكّل الهيدروجين من تفاعل الزنك مع الحمض كمثال.

الشكل (1.4a): مثال عمل التمدد في جملة:



لاحظ كيف تزداد حدود الجملة نتيجة تشكل غاز الهيدروجين جزاء التفاعل دافعا أمامه المكبس

تمرين محلول (١.١): حساب العمل الناتج عن تمدد غاز

احسب بالكيلوجول العمل المنجز خلال تفاعل يتمدد فيه الحجم من ١٢ إلى ١٤.٥ ليتر ضد ضغط خارجي مقداره ٥.٠ جو .

الحل: بما أنه عمل تمدد حصل خلال تفاعل كيميائي فيحسب من العلاقة (٦):

١.٤ الطاقة والانتالبية Energy and Enthalpy

لقد تعرفنا حتى الآن إلى الجمل التي تتبادل الطاقة مع محيطها إما من خلال الحرارة أو من خلال العمل. فإذا استخدمنا الحرف q للدلالة على الحرارة والصيغة $w = P\Delta V$ للدلالة على العمل لأمكن التعبير عن تغير الطاقة الداخلية حسب القانون الأول بالترموديناميك للجملة كمايلي:

$$\Delta E = q + w = q - P\Delta V \quad (7)$$

حيث تكون إشارة q سالبة إذا خسرت الجملة حرارة، وموجبة إذا كسبت الجملة حرارة. وإذا أعدنا ترتيب العلاقة (٧) لحساب q :

$$q = \Delta E + P\Delta V \quad (8)$$

لننظر إلى طريقتين تجرى بهما التفاعلات الكيميائية: ففي إحداها، يمكن للتفاعل أن يجرى في وعاء مغلق ذو حجم ثابت، أي $\Delta V = 0$. بمثل هذه الحالة لا يمكن أن يحصل أي عمل من نوع PV ، وبالتالي فإن التغير الوحيد الذي سيطرأ على طاقة الجملة الداخلية هو تبادل الحرارة. نرسم إلى الحرارة في حالة التبادل الحراري عند حجم ثابت الرمز q_v :

$$q_v = \Delta E \quad \text{عند حجم ثابت} \quad (9)$$

يمكن بدلاً من ذلك، أن يجرى التفاعل في وعاء مفتوح، كالإرلينة مثلاً وغيرها من الأدوات أو المفاعلات التي تتيح إجراء التفاعل تحت ضغط ثابت، وتسمح بنفس الوقت لحجم الجملة بالتغير بشكل حر. بمثل هذه الحالة $\Delta V \neq 0$ ، ويعزى عندها تغير طاقة الجملة الداخلية إلى كل من تبادل الحرارة و العمل من نوع PV . نرسم إلى الحرارة في حالة التبادل الحراري عند ضغط ثابت ب q_p :

$$q_p = \Delta E + P\Delta V \quad \text{عند ضغط ثابت} \quad (10)$$

وبسبب كون التفاعلات التي تجرى في الكيمياء تحت ضغط ثابت هي الشائعة، فقد أعطي تغير الحرارة q_p لهذه التفاعلات رمز خاص وسمي حرارة التفاعل، أو تغير الإنتالبية (ΔH). وأعطى اسم الإنتالبية H للكمية $E+PV$ للجملة.

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H \quad \text{عند ضغط ثابت} \quad (11)$$

لاحظ أن تغير الإنتالبية خلال التفاعل هام. وكما هو الحال في الطاقة الداخلية، فتابع الإنتالبية هو أيضاً تابع حالة، يعتمد فقط على الحالة الحاضرة للجملة، وليس على الطريق الذي سلته الجملة للوصول إلى تلك الحالة، وليس علينا أن نعلم

انتالبية الجملة قبل وبعد التفاعل بدقة بل نريد أن نعلم الفرق بين الحالة النهائية و الحالة الابتدائية للجملة فقط:

$$\Delta H = H_{final} - H_{initial} = H_{\text{المنتجات}} - H_{\text{المتفاعلات}} \quad (12)$$

كم هو الفرق بين الحرارة التي تنتشر تحت حجم ثابت ($q_v = \Delta E$) والحرارة التي تنتشر تحت ضغط ثابت ($q_p = \Delta H$)؟ لنأقي نظرة على تفاعل احتراق البروبان، C_3H_8 ، مع الأكسجين. فعندما يجرى هذا التفاعل في وعاء مغلق تحت حجم ثابت، فلن يكون هناك عمل من نوع PV، وكل الطاقة المنتشرة هي عبارة عن حرارة: $\Delta E = -2046 \text{ kJ}$. وعندما يجرى نفس التفاعل في وعاء مفتوح تحت ضغط ثابت، فسينطلق فقط 2044 kJ من الحرارة ($\Delta E = -2044 \text{ kJ}$). والفرق، 2 kJ ، هو نفس كمية الطاقة المعبرة عن عمل التمدد مقابل الضغط الجوي حين تتحول ٦ مولات غازية إلى ٧ مولات غازية وفق معادلة التفاعل:

وهي تماماً كمايلي:

إن ما انطبق على تفاعل البروبان والأكسجين ينطبق على معظم التفاعلات: أي أن الفرق بين ΔH و ΔE هو عادة صغير بحيث أن الكميتين متساويتان تقريباً. وبطبيعة الحال إذا ترافق التفاعل مع عدم تغير حجم الجملة مثل تفاعل احتراق الميثان بالأكسجين فإن كل من ΔH و ΔE متطابقان:

يساوي الفرق بين الكميتين ΔE و ΔH التابعتين لتفاعل كيميائي (أو تحول طوري)، يجري عند ضغط ثابت، العمل الناتج عن تغير الحجم w .
 يمكننا حساب العمل الناشئ عن تغير حجم التفاعل الكيميائي من العلاقة (١١) إذا علمت كل من ΔH و ΔE ، كما يمكن حساب هذا العمل من خلال المعادلة الاستوكيومترية وقانون الغازات العام:

$$w = -P\Delta V = -\Delta nRT \quad (١٢)$$

يشير Δn إلى تغير عدد المولات الغازية بنتيجة التفاعل (المتفاعلات مطروحة من المنتجات) مقدراً بالمول mol، ويشير R إلى ثابت الغازات العام 8.314 J/(K.mol) ، و تشير T إلى درجة حرارة التفاعل مقدرة بالكلفن K .

فإذا كانت Δn معدومة، يصبح الجداء $P\Delta V$ معدوماً و بالتالي العمل من نوع ضغط-حجم معدوم، وتصبح $\Delta H = \Delta E$.

أما إذا كانت Δn سالبة، أي ترافق التفاعل مع نقصان لعدد مولات الغاز، فإن الجداء $P\Delta V$ يصبح سالباً والعمل موجباً. والعكس أيضاً صحيح، فإذا كانت Δn موجبة، أي ترافق التفاعل مع ازدياد لعدد مولات الغاز، فإن الجداء $P\Delta V$ يصبح موجباً والعمل سالباً.

١.٥. الحالة القياسية الترموديناميكية

The Thermodynamic Standard State

إن قيمة تغير الانتالبية ΔH المعطاة لتفاعل ما هي كمية الحرارة المنتشرة أو الممتصة عندما تتحول المتفاعلات إلى منتجات عند نفس درجة الحرارة والضغط والكميات المولية التي تعبر عنها الأمثال الاستوكيومترية للمعادلة الموزونة، وهي القيمة التي نسميها انتالبية التفاعل. ففي تفاعل احتراق البروبان مع الأكسجين الذي ناقشناه في المقطع السابق، على سبيل المثال، فإن تفاعل ١ مول من غاز

البروبان مع ٥ مول من غاز الأكسجين لإعطاء ٣ مول من غاز ثاني أكسيد الكربون و ٤ مول من بخار الماء ينشر 2044 kJ. إن كمية الحرارة الفعلية التي تنطلق في تفاعل معين تتعلق بالكمية الفعلية للمواد المتفاعلة. وهكذا فتفاعل ٠.٥٠ مول من البروبان مع ٢.٥٠ مول من الأكسجين O_2 تنتشر:

$$0.50 \times 2044 \text{ kJ} = 1022 \text{ kJ}$$

لاحظ أنه يجب أن يُشار إلى الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والنااتجة عندما نعطي التغير في الانتالبية. فتعني (s) الحالة الصلبة، و (l) الحالة السائلة، و (g) الحالة الغازية و (aq) الحالة المائية. فتغير الانتالبية لتفاعل البروبان مع الأكسجين هو $\Delta H = -2044 \text{ kJ}$ إذا نتج الماء على شكل غاز، ولكن يصبح تغير الانتالبية $\Delta H = -2220 \text{ kJ}$ إذا أنتج الماء على شكل سائل.

إن الفرق 176 kJ بين قيمتي ΔH المعطاة للتفاعلين السابقين تتبع من الطاقة المطلوبة لتحويل الماء السائل إلى غاز. فإذا نتج الماء السائل فإن قيمة ΔH ستكون أكثر سلبية (أي أقل) لأننا نحتاج 44.0 kJ/mol من أجل التبخير.

بالإضافة إلى تحديد الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والنااتجة في المعادلة عند إعطاء تغير الانتالبية، فإنه من الضروري أن نحدد أيضاً شروط التفاعل من درجة حرارة وضغط. ولكي يتسنى جدولتها بشكل مفيد وامكانية مقارنة انتالبيات مختلف أنواع التفاعلات، فقد تم تعريف مجموعة شروط تسمى الحالة القياسية الترموديناميكية.

إن الحالة القياسية للمادة هي الحالة الأكثر ثباتاً للمادة النقية عند الضغط القياسي (١ جو) وعند درجة معينة (وهي 298 K أو 25°C مالم يذكر خلاف ذلك).

لنأخذ كأمثلة على العناصر وهي في حالتها القياسية عند 25°C : الهيدروجين الذي يكون على شكل جزيء ثنائي الذرة في الحالة الغازية $\text{H}_2(\text{g})$ ، أما الزئبق فيكون على شكل معدن سائل فضي اللون $\text{Hg}(\text{l})$ والصوديوم على شكل معدن صلب فضي-أبيض اللون $\text{Na}(\text{s})$ ، والكربون هو صلب أسود-رمادي اللون يسمى الغرافيت $\text{C}(\text{graphite})$. لاحظ أننا استعملنا $\text{C}(\text{graphite})$ للغرافيت ولم نستعمل $\text{C}(\text{s})$ وذلك للتمييز بين مختلف الأشكال الصلبة للكربون مثل الماس $\text{C}(\text{diamond})$. وكأمثلة على المركبات في حالتها القياسية نأخذ الإيثانول وهو الكحول الإيثيلي السائل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ، والماء السائل $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ، وكربونات الكالسيوم الصلبة $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ، وثنائي أكسيد الكربون الغاز $\text{CO}_2(\text{g})$.

الحالة القياسية الترموديناميكية: هي الحالة الأكثر ثباتاً للمادة النقية عند الضغط 1 atm ودرجة حرارة معينة (هي 298 K أو 25°C مالم يُذكر خلاف ذلك). أما إذا كانت المادة النقية في المحلول فحالتها القياسية هو التركيز 1 M . ويشار إلى القياسات التي أجريت عند هذه الشروط القياسية بالرمز $^{\circ}$ الذي يضاف إلى الرمز المعبر عن الكمية المعطاة. وهكذا، يدعى تغير الانتالبية المقاس عند هذه الشروط بانتالبية التفاعل القياسية ويرمز له بالرمز ΔH° . ويُعبّر عن تفاعل احتراق البروبان على سبيل المثال على الشكل:

تمرين محلول (١.٢): حساب ΔE للتفاعل

من أجل تفاعل H_2 و N_2 لإنتاج الأمونيا $\Delta H^{\circ} = -92.2 \text{ kJ}$. ماهي قيمة ΔE إذا تم التفاعل عند ضغط مقداره 40.0 atm وتغير حجم -1.12 L ؟

(٢) وقد تم تغيير تعريفه حديثاً إلى 1 bar وتساوي $0.986 923 \text{ atm}$ والفرق بينهما صغير

(٣) من أجل قوانين الغاز فإن درجة الحرارة القياسية هي 0°C . أما في الترموديناميك فهي 25°C .

الحل: لاحظ أنه أعطي لنا تغير الانتالبية وتغير الحجم والضغط وسؤلنا عن تغير الطاقة ΔE . نعيد ترتيب المعادلة (١١) إلى:

لاحظ أيضاً أن ΔE أصغر (أقل سلبية) من ΔH لهذا التفاعل لأن تغير الحجم سالب. أي أن حجم المتفاعلات قد تقلص جزاء التفاعل، وأن بعض العمل قد اكتسبته الجملة.

تمرين محلول (١.٣): حساب تغير الطاقة الداخلية للبالون يتمدد

نفخ بالون بالهواء الحار فازداد حجمه من $4 \times 10^6 \text{ L}$ إلى $4.5 \times 10^6 \text{ L}$ ، حيث ترافق ذلك مع دخول كمية من الحرارة مقدارها $1.3 \times 10^8 \text{ J}$ مع الهواء الحار. المطلوب حساب تغير الطاقة الداخلية للبالون.

الحل: نفترض أن حدود الجملة هي البالون وما بداخله من هواء، ونحسب تغير الطاقة الداخلية من العلاقة (٧).

١.٦. انتالبيات التغير الفيزيائي والكيميائي

Enthalpies of Physical and Chemical Change

يتضمن تقريباً كل تغير في الجملة كسباً أو خسارة في الانتالبية. يمكن للتغير أن يكون فيزيائياً مثل انصهار الصلب إلى السائل، أو كيميائياً مثل تفاعل احتراق البروبان. لننظر في أمثلة عن كل من النوعين:

١.٦.١ انتالبية التغير الفيزيائي Enthalpy of a Physical Change

ماذا سيحصل إذا بدأت بمكعب من الجليد درجة حرارته -10°C ، وبدأت بزيادة انتالبيته بإضافة حرارة؟

إن إضافة الحرارة الأولى سوف تقود إلى رفع درجة حرارة الجليد حتى تصبح 0°C . وباستمرار إضافة الحرارة سيحصل انصهار (ذوبان) للجليد بدون أن ترتفع درجة الحرارة. حيث تصرف الطاقة في التغلب على القوى التي تربط جزيئات الماء مع بعضها في بلورة الجليد. تدعى الحرارة اللازمة لانصهار مادة دون أن تتغير درجة الحرارة بحرارة الانصهار أو انتالبية الانصهار (ΔH_{fusion}). وتبلغ للماء $+6.01 \text{ kJ/mol}$ عند الدرجة 0°C .

وبعد أن ينصهر مكعب الجليد فإن استمرار إضافة الحرارة إلى الجملة سيقود إلى رفع درجة حرارة الماء حتى تبلغ 100°C ، عندها تقود أية إضافة جديدة للحرارة إلى غليان الماء. مرة ثانية، تصرف الطاقة للتغلب على القوى التي تجمع جزيئات الماء في السائل، ولذلك لا ترتفع درجة لحرارة إلى أن تنتقل جميع جزيئات الماء إلى الحالة الغازية (البخار). تسمى كمية الحرارة اللازمة لتبخير مادة بدون أن تغير من درجة حرارتها بحرارة التبخر أو انتالبية التبخر (ΔH_{vap}). وتبلغ للماء $+40.7 \text{ kJ/mol}$ عند الدرجة 100°C .

وهناك نوع آخر من التحولات الفيزيائية بالإضافة إلى الانصهار والغليان وهي التصعد (التسامي)، وهي التحول المباشر في الحالة الفيزيائية للمادة من الحالة

الصلابة إلى الحالة الغازية (البخار) دون المرور بالحالة السائلة. مثال ذلك CO_2 الصلب ويسمى الثلج الجاف dry ice، حيث يتحول CO_2 الصلب عند الضغط الجوي إلى الغاز مباشرة دون أن ينصهر أولاً إلى سائل. وبما أن الانتالبية هي تابع حالة، فإن تغير الانتالبية عند التحول من الصلب إلى الغاز يجب أن تبقى ثابتة بغض النظر عن الطريقة التي تم فيها التحول. ولهذا، فعند درجة حرارة معينة، تساوي انتالبية التصعد لمادة (ΔH_{subl}) مجموع حرارتي الانصهار والتبخر (انظر الشكل ١.٥).

شكل (١.٥): الانتالبية كتابع حالة. بما أن الانتالبية هي تابع حالة فإن قيمة تغير الانتالبية لا تعتمد على الطريق المسلوک، فقيمة تغير الانتالبية نتيجة تحول الماء الصلب إلى بخار لا تعتمد على الطريق المسلوک للانتقال بين هاتين الحالتين

١.٦.٢. انتالبية التغير الكيميائي Enthalpy of a Chemical Change

رأينا في الفقرة ١.٤ كيف أن تغير الانتالبية غالباً ما تدعى حرارة التفاعل لأنها عبارة عن قياس لتيار الحرارة الداخل إلى أو الخارج من الجملة عند ضغط ثابت. فإذا كانت منتجات التفاعل ذات انتالبية أعلى من المتفاعلات، فإن الحرارة ستتدفق من الوسط المحيط إلى داخل الجملة أثناء التفاعل، وتأخذ ΔH إشارة موجبة. تسمى مثل هذه التفاعلات ماصة للحرارة endothermic (تعني endo نحو الداخل). يمتص تفاعل ١ مول من هيدروكسيد الباريوم ثنائي الماء مع كلور الأمونيوم 80.3 kJ من الوسط المحيط ($\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ}$). يخسر الوسط

المحيط الكثير من الحرارة ويصبح بارداً، في الحقيقة بارداً جداً، حيث ان درجة الحرارة يمكن أن تهبط دون الصفر مئوية (انظر الشكل 1.6a).

شكل (1.6a): التفاعل الماص للحرارة لهيدروكسيد الباريوم ثماني الماء مع كلور الامونيوم. يسحب التفاعل من الوسط المحيط الكثير من الحرارة بحيث تهبط درجة الحرارة دون الصفر مئوية

إذا كانت منتجات التفاعل ذات انتالبية أقل من المتفاعلات، فإن الحرارة ستتنتشر من داخل الجملة نحو الوسط المحيط، وتأخذ ΔH إشارة سالبة. تسمى مثل هذه التفاعلات ناشرة للحرارة exothermic (تعني exo نحو الخارج). مثال ذلك تفاعل الألمنيوم مع أكسيد الحديد الثلاثي (يسمى تفاعل الترميت thermite)، ينشر هذا التفاعل الكثير من الحرارة ($\Delta H^\circ = -852 \text{ kJ}$)، ويصبح الوسط المحيط ساخناً جداً بحيث يمكن استخدامه في أعمال الإنشاءات للحم الحديد. انظر الشكل (1.6b).

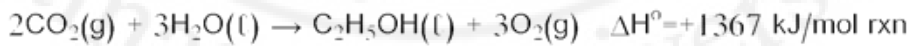
كما لاحظنا سابقاً، فإن قيمة ΔH° المعطاة مع المعادلة تفترض أن المعادلة موزونة لتمثل عدد مولات المتفاعلات والمنتجات، بحيث أن كل المركبات هي في حالتها القياسية، والحالة الفيزيائية لهذه المركبات كما هي محدّدة. تعتمد كمية الحرارة الفعلية التي ستتنتشر من تفاعل معين على كمية المواد المتفاعلة.

شكل (1.6b): التفاعل الناشئ
للحرارة لبودرة الألمنيوم مع أكسيد
الحديد لإنتاج مصهور الحديد
وأكسيد الألمنيوم. يستخدم في هذه
الصورة للحام قضبان سكة الحديد
في شبكات السكك خفيفة الاستعمال.

يجب عكس إشارة ΔH° إذا عكست جهة التفاعل. أي أن انتالبية عكس تفاعل ما
تساوي في القيمة ولكن تعاكس في الإشارة لانتالبية التفاعل الأمامي. مثال ذلك،
تفاعل الحديد مع أكسيد الألمنيوم الذي يعطي الألمنيوم وأكسيد الحديد الثلاثي
(عكس تفاعل الترميت) سيكون ماصاً للحرارة وذو $\Delta H^\circ = +852 \text{ kJ}$:

تصلح قيمة انتالبية التفاعل ΔH° للتفاعل كما هو مكتوب فقط، أي وفق
الاستوكيومترية وجهة التفاعل والحالة الفيزيائية القياسية للمادة المكتوبة بها. وتعبّر
قيمتها عن مقدار $\frac{\text{تغير الانتالبية}}{\text{مول تفاعل}}$. يشار إلى انتالبية التفاعل ΔH° أيضاً بالرمز
 $\Delta_r H^\circ$ أو $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$.

لنأخذ على سبيل المثال التفاعل التالي:



تفسّر ΔH° المعطاة إلى جانب معادلة التفاعل هذه كمايلي:

⁻⁴ تعني rxn تفاعل (اختصاراً لكلمة reaction) ويُفهم من الرمز mol rxn مول تفاعل.

$$\frac{1367 \text{ kJ}}{\text{مول تفاعل}} = \frac{1367 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_5OH (l)} = \frac{1367 \text{ kJ}}{3 \text{ mol } O_2(g)} = \frac{1367 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } CO_2(g)}$$

$$= \frac{1367 \text{ kJ}}{3 \text{ mol } H_2O(l)}$$

أي يلزمنا 1367 kJ من الطاقة لدى تفاعل تشكل مول (غرامي) واحد من الإيثانول السائل، أو لدى تشكل 3 مولات من غاز الأكسجين، أو لدى تفاعل 2 مول من غاز الفحم أو لدى تفاعل 3 مول من الماء وفق المعادلة المعطاة تحت الشروط القياسية.

تذكر الملاحظات التالية في التعامل مع انتالبية التفاعل:

١. إن **انتالبية التفاعل** هي قيمة خاصة بعدد مولات المادة الموصوفة بالمعادلة الكيميائية الموزونة المقرونة بها وبشروطها. أما إذا استخدمت كميات تفاعل مغايرة بشكل يتناسب طردياً معها، فتسمى القيمة الناتجة **تغير الانتالبية**.
٢. نفضل التعبير عن ΔH بالوحدة الدولية kJ/mol.
٣. يجب الإشارة إلى الحالة الفيزيائية لكل مواد التفاعل لأن مزيداً من الحرارة يمكن أن تمتص أو أن تتحرر إذا ما حصل تغير طوري لإحدى المواد.
٤. لا تتغير قيمة ΔH عادةً بشكل محسوس مع تغيرات طفيفة في درجات الحرارة.

تمرين محلول (١.٤): حساب كمية الحرارة المنتشرة من تفاعل

احسب كمية الحرارة المنتشرة من تفاعل 5g من الألمنيوم مع الكمية الاستكيومترية من أكسيد الحديد الثلاثي.

الحل: تشير معادلة التفاعل الموزونة إلى أن 852 kJ تنتشر من تفاعل 2 mol من الألمنيوم. إذن لإيجاد كمية الحرارة التي ستتطلق من تفاعل 5 غرامات من الألمنيوم فإنه يلزم حساب كم مولاً من الألمنيوم توجد في 5 غرام:

وبما أن كل 2 mol من الألمنيوم تنشر 852 kJ من الحرارة فإن 0.185 mol تنشر :

١.٧ . القياسات المسعرية والسعة الحرارية

Calorimetry and heat capacity

يمكن تعيين التغير الطاقى المرافق لعملية فيزيائية أو كيميائية باستخدام تجهيز تجريبي خاص ممثل بالشكل (١.٧) يسمى المسعر calorimeter. يقوم مبدأ القياس على مراقبة تغير درجة الحرارة عندما تقوم الجملة المدروسة بامتصاص أو نشر للطاقة على شكل حرارة.

والمسعر أبسط صوره هو عبارة عن وعاء معزول مع محرك، ومقياس درجة الحرارة، وغطاء حر الحركة بحيث يبقى المحتويات تحت الضغط الجوي. يجري التفاعل في الوعاء وتحسب كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة من تغير درجة الحرارة. وبما أن الضغط داخل الوعاء ثابت (وهو الضغط الجوي نفسه) خلال التفاعل فإن قياس تغير درجة الحرارة يجعل من الممكن قياس تغير الانتالبية ΔH خلال التفاعل.

الشكل (١٠٧): شكل مبسط للمسعّر، يستخدم لقياس حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت

وتستخدم وسائل أكثر تعقيداً تسمى القنبلة المسعرية bomb calorimeter لقياس الحرارة المنتشرة من تفاعلات الاحتراق وغيرها (انظر الشكل ١٠٨).

الشكل (١٠٨): القنبلة المسعرية التي تستخدم لقياس الحرارة المنطلقة تحت حجم ثابت ΔE في تفاعلات الاحتراق.

توضع العينة في فنجان صغير ويُحكم إغلاق القنبلة الفولاذية، التي هي عبارة عن وعاء جدرانها سميكة وقابل لإحكام الإغلاق بحيث يمنع تبادل المادة مع الوسط

المحيط. وتوضع القنبلة الفولاذية في وعاء مملوء بالماء ومعزول بدوره نحو الخارج. تعطى شرارة انطلاق التفاعل كهربائياً، ثم تقاس كمية الحرارة المتحررة من التفاعل من خلال ارتفاع درجة حرارة الماء المحيط. وبما أن التفاعل قد أجري تحت حجم ثابت عوضاً عن ضغط ثابت فإننا نقيس ΔE عوضاً عن ΔH . كيف يمكن أن يستخدم تغيّر درجة الحرارة في حساب ΔH (أو ΔE) للتفاعل؟ عندما يمتص المسعر ومكوناته كمية معينة من الحرارة ترتفع درجة حرارته تبعاً لسعته الحرارية. السعة الحرارية (C) heat capacity هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم أو مادة بمقدار درجة من الحرارة، يعبر عن العلاقة بينهما بالمعادلة التالية:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (14)$$

حيث q هي كمية الحرارة المنتقلة، ΔT هي تغيّر درجة الحرارة المرافق كلما كانت السعة الحرارية كبيرة كلما كبرت كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة بالمقدار ΔT .

تُحسب كمية الحرارة المنتقلة من جداء السعة الحرارية بارتفاع درجة الحرارة:

$$q = C \times \Delta T \quad (15)$$

تأخذ السعة الحرارية خاصة الاتساع والشمول extensive property مثلها مثل الطول والحجم للدلالة على حجم العينة أو كميتها، لذلك تعتمد قيمتها على حجم الجسم وتركيبه الكيميائي. إلا أنه يفضل لمقارنة السعة الحرارية لمواد مختلفة أن نعرّف كمية تسمى السعة الحرارية النوعية specific heat capacity، أو ببساطة الحرارة النوعية specific heat، وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة

٥ - على عكس الخواص المكثفة intensive properties مثل درجة الحرارة ونقطة الانصهار وهي قيم لا تعتمد على كمية العينة

١ غرام من المادة درجة مئوية واحدة. وبالتالي، فكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم، هي الحرارة النوعية مضروبة بالكتلة (الوزن)، وبارتفاع درجة الحرارة:

$$q = c \times m \times \Delta T \quad (16)$$

حيث m هي كتلة المزيج و c الحرارة النوعية للمزيج و ΔT هو تغير درجة حرارة المزيج

كما تستخدم أيضاً السعة الحرارية المولية (molar heat capacity (c_m), وتعرف على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ مول من المادة درجة مئوية واحدة.

$$q = c_m \times n \times \Delta T \quad (17)$$

حيث n عدد مولات المادة الناقلة للحرارة

يعطي الجدول (١.١) قيم السعة الحرارية المولية والحرارة النوعية لبعض المواد الشائعة. تعتمد هذه القيم على درجة الحرارة، لذلك أعطيت درجة الحرارة القياس.

لاحظ أن الحرارة النوعية للماء السائل أعلى من الكثير من المواد الأخرى، ولهذا يتطلب تسخين أو تبريد كمية معينة من الماء نقل حرارة كبيرة. إحدى تبعات هذه الميزة هي أن البحيرات الكبيرة أو غيرها من المسطحات المائية تميل إلى تلطيف درجة حرارة الهواء في المناطق المحيطة بها. تبعة أخرى لهذه الميزة هي أن الجسم البشري، والذي يتألف من حوالي ٦٠% من وزنه ماء، قادر على الحفاظ على درجة حرارة داخلية ثابتة نسبياً في ظل تغيرات واسعة المجال من درجات الحرارة المناخية.

تمرين محلول (١.٥): حساب الحرارة النوعية
ماهي الحرارة النوعية للسيليكون إذا استهلك ل 192 لرفع درجة حرارة 45.0 g من
السيليكون 6.0 درجات مئوية؟
الحل: لإيجاد الحرارة النوعية لمادة، نحسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١
غرام من المادة درجة مئوية واحدة وذلك من المعادلة (١٥):

تمرين محلول (١.٦): حساب ΔH لتفاعل من معطيات تجربة مسعرة
يتفاعل أيون الفضة مع أيون الكلور لإنتاج راسب أبيض من كلور الفضة:

فعندما يضاف 10.0 mL من محلول $1.00M AgNO_3$ إلى 10.0 mL من
محلول 1.0 M NaCl عند الدرجة $25^\circ C$ في مسعر، يتشكل راسب من AgCl

وترتفع درجة حرارة المزيج إلى 32.6°C . احسب ΔH للتفاعل المذكور مقدراً بالكيلوجول، مع افتراض أن الحرارة النوعية للمزيج المائي هي $4.18 \text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$ ، وأن كثافة السائل هي 1.00 g/mL ، وأن المسعر نفسه يمتص كمية مهملة من الحرارة.

الحل: بما أن درجة حرارة المزيج قد ارتفعت، فهذا يعني أن التفاعل المذكور ناشر للحرارة، ΔH سالبة الإشارة، وكمية الحرارة التي تحررت جزاء التفاعل قد امتصها المزيج ويمكن حسابها من المعادلة (١٦). ثم تحسب كمية الحرارة المنتشرة على أساس مولي فنحصل على ΔH :

$$C = 4.18 \text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$$

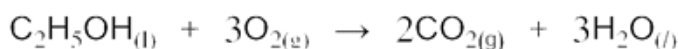
$$m = (20.0 \text{ mL})(1.0 \text{ g/mL}) = 20.0 \text{ g}$$

$$\Delta T = 32.6^{\circ}\text{C} - 25.0^{\circ}\text{C} = 7.6^{\circ}\text{C}$$

$$q = (4.18 \text{ J/g}^{\circ}\text{C})(20.0 \text{ g})(7.6^{\circ}\text{C}) = 6400 \text{ J}$$

وفقاً للمعادلة الموزونة فإن كل مول من Ag^+ (أو Cl^-) يوافقه ١ مول من AgCl .

تمرين محلول (١.٧): حساب ΔE و ΔH من معطيات تجربة في قنبلة مسعرية أحرق 1 g من الإيثانول في قنبلة مسعرية ذات سعة حرارية تساوي $2.71 \text{ kJ/}^{\circ}\text{C}$ ، فارتفعت درجة حرارة الماء في المسعر ذو الكتلة 3000 g من 24.284°C إلى 26.225°C .



المطلوب: حساب كل من ΔE و ΔH لهذا التفاعل مقدرة بالكيلوجول، مع افتراض أن الحرارة النوعية للماء في المسعر هي $4.18 \text{ J/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$.

الحل: لاحظ أولاً أن كل من الإيثانول المتفاعل والماء الناتج عن التفاعل في هذه التجربة هما في الحالة السائلة. فلو طُلب حساب طاقة التفاعل في حالتيهما الغازية لوجب أخذ انتالبية التبخر لكل منهما بالاعتبار.

$$\Delta E = -\frac{29.62}{0.0217} = -1365 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1, \quad R = 8.314 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C} \cdot \text{mol}}, \quad T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta n R T = -1 \times 8.314 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C} \cdot \text{mol}} \times 298 \text{ K} = -2473 \text{ J} = -2 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E - \Delta n R T \\ &= -1365 \text{ kJ/mol} - (-2 \text{ kJ/mol}) = -1367 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

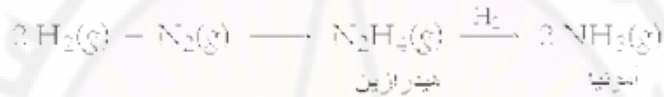
لاحظ أن العمل المرافق لحدوث التفاعل سيكون موجبا وقيمته ستكون 2 kJ/mol تقريباً.

١.٨. قانون هيس Hess's Law

الآن بعد أن قمنا بمناقشة عامة لتغيرات الطاقة التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية، لننظر إلى مثال محدد بالتفصيل عملية هابر-بوش: الطريقة الصناعية

التي يتم بها إنتاج أكثر من ١٢٠ مليون طن من الأمونيا سنويا في جميع أنحاء العالم، يستخدم جلها في إنتاج السماد. وهي عملية تفاعل الهيدروجين مع النيتروجين لاصطناع الأمونيا الناشر للحرارة.

إذا دققنا في تفاصيل هذا التفاعل، نجد أنه ليس بسيطاً كما يبدو. في الواقع، يحدث التفاعل في سلسلة خطوات يتم عبرها تشكّل الهيدرازين (N_2H_4) في مرحلة انتقالية (وسطية):



يمكن لانتالبية تفاعل تحول الهيدرازين إلى الأمونيا أن تقاس، وهي تساوي $\Delta H^0 = -187.6 \text{ kJ}$ ، ولكن إذا أردنا أن نقيس ΔH^0 لتفاعل تشكّل الهيدرازين من الهيدروجين والنيتروجين، فإن المهمة ستكون صعبة، ذلك لعدم حدوث هذا التفاعل بشكل نظيف، إذ أن بعض الهيدرازين سيتحوّل إلى أمونيا كما أن بعض النيتروجين والهيدروجين ستبقى بدون تفاعل.

لحسن الحظ، هناك طريقة للتغلب على هذه الصعوبة تجعل من الممكن قياس تغير الطاقة بشكل غير مباشر عندما يتعذّر القياس المباشر. فيما أن الانتالبية هو تابع حالة، تبقى ΔH نفسها بغض النظر عن المسار بين الحالتين. وهكذا، فإن مجموع التغيرات الانتالبية للخطوات الفردية في تسلسل تفاعلات يجب أن يساوي تغير الانتالبية الكلي للتفاعل، وهذا ما يعرف باسم قانون هيس:

ينص قانون هيس على أن تغيّر الانتالبية ΔH لأي تفاعل يساوي مجموع تغير انتالبيات خطوات هذا التفاعل.

يستفاد من هذا القانون في استنباط آليات التفاعل وفي حساب انتالبية التفاعل لتفاعل يصعب قياس انتالبيته. يمكن للمتفاعلات والمنتجات في خطوات التفاعل

الفردية أن تضاف أو تطرح مثل أية قيمة جبرية لتحقيق المعادلة الكلية للتفاعل. ففي تفاعل الأمونيا، على سبيل المثال، يمكن جمع الخطوات ١ و ٢ للحصول على التفاعل الكلي. وهكذا فإن انتالبية التفاعل الكلي تساوي مجموع انتالبية هذين التفاعلين. وبهذه المعرفة يمكن حساب تغير الانتالبية للخطوة ١ (انظر الشكل (١.٩)).

الشكل ١.٩: خطوات تحول الانتالبية في اصطناع الأمونيا من النتروجين والهيدروجين. إذا عرفت قيم ΔH° للخطوة ٢ وللتفاعل الكلي، أمكن حساب ΔH° للخطوة ١.

تمرين محلول (١.٨): استخدام قانون هيس في حساب ΔH° يحترق الميثان، وهو المكون الأساسي للغاز الطبيعي، مع الأكسجين ليعطي الماء وثاني أكسيد الكربون:



استخدم المعلومات التالية لحساب ΔH° بالكيلوجول، لاحتراق الميثان:

الحل: لاحظ أن طريقة الحل غالباً ما تكون طريقة محاولة وفشل إلى أن ننجح بتركيب التفاعلات الفردية بحيث يكون مجموعها هو التفاعل المنشود. وعليك عموماً الانتباه إلى النقاط التالية:

- جميع المتفاعلات ($\text{CH}_4(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$) يجب أن تظهر إلى اليسار
- جميع المنتجات ($\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$) يجب أن تظهر إلى اليمين
- كل المركبات الوسطية ($\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) يجب أن تحدث على الطرفين الأيمن والأيسر بحيث يمكن اختصارها
- إذا عكست جهة التفاعل [$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$] فإنه يستوجب قلب إشارة ΔH°
- إذا ضرب طرفي المعادلة بمعامل (٢ مثلاً) فإن ΔH° يجب أن تضرب بنفس المعامل

تمرين محلول (١.٩): استخدام قانون هيس

غاز الماء عبارة مزيج مؤلف من CO و H_2 . يحضّر من تفاعل البخار مع الكربون عند الدرجة 1000°C :

يُنقَى الهيدروجين الناتج ثم يستخدم في تحضير الأمونيا. استخدم المعلومات التالية لحساب ΔH° بالكيلوجول لتفاعل غاز الماء:

الحل: كما فعلنا في التمرين السابق، الفكرة الأساس هو تركيب التفاعل المنشود من مجموعة خطوات مستقلة تؤدي بجمعها إلى التفاعل المنشود. ففي هذا التمرين ينبغي أن نعكس الخطوة الثانية والثالثة وأن نضرب بالمعامل $1/2$ للحصول على معادلة هذا التفاعل. هنا يلزم تغيير إشارة إنتالبية خطوات التفاعل التي عكسناها، وأن نضربها بالمعامل $1/2$. لاحظ أن كل من $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ تختصر لأنها موجودة على طرفي معادلة التفاعل.

١.٩. حرارة (إنتالبية) التشكل القياسية Standard Heat of Formation

من أين تأتي قيم ΔH° التي استخدمناها في المقاطع السابقة؟ هناك الكثير من التفاعلات الكيميائية، بل مئات الملايين من التفاعلات المعروفة، فليس من الممكن قياس قيمة ΔH° لكل هذه التفاعلات. يجب البحث إذن عن طريق أفضل من ذلك. وُجد أن الطريق الأكثر فعالية هو استخدام إنتالبية (أي حرارة) التشكل القياسية ΔH°_f من خلال القيام بأقل عدد من القياسات.

تعرف إنتالبية التشكل القياسية بأنها تغير إنتالبية تشكّل مول واحد من المادة النقية في حالتها القياسية ابتداءً من عناصرها المشكلة لها وهي أيضاً في حالاتها

القياسية. نجد في كتب الترموديناميك المرجعية جداول تعطي قيم التشكل القياسية للكثير من المركبات.

يعطي جدول (١.٢) حرارة التشكل القياسية لبعض المركبات الشائعة، ويعطي جدول A في ملحق هذا الفصل قائمة أكثر تفصيلاً.

يجب ملاحظة بضعة نقاط إضافة إلى التعريف السابق لإنتالبية التشكل القياسية: أولاً، إن "تفاعل" تشكل المادة النقية ابتداءً من عناصرها من الممكن أن تكون (وغالباً هي كذلك) افتراضية. إذ لا نستطيع على سبيل المثال أن نركب الكربون مع الهيدروجين لنشكل الميثان في المختبر مع ذلك تحسب حرارة تشكل الميثان القياسية وهي $\Delta H_f^\circ = -74.8 \text{ kJ/mol}$ ، التي توافق تغير الإنتالبية القياسية للتفاعل الافتراضي:

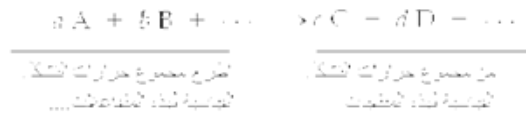
ثانياً، يجب أن تكون كل مادة مشاركة في التفاعل في حالتها القياسية الأكثر ثباتاً، عند الضغط ١ جو ودرجة الحرارة المعطاة (عادة 25°C). فالكربون، على سبيل المثال، يكون أكثر ثباتاً إذا كان على شكل غرافيت بدلاً من الماس تحت هذه الشروط. وعنصر الهيدروجين يكون أكثر ثباتاً على شكل غاز H_2 بدلاً من ذرة H ، وهكذا.

لاوجود لعناصر في الجدول (١.٢)، فهي حسب التعريف الصيغة الأكثر ثباتاً من العنصر وأن حرارة تشكيلها القياسية هي الصفر: $\Delta H_f^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$. أي أنها انتالبية تشكل العنصر من نفسه. وعندما نعرف ΔH_f° تساوي الصفر لكل العناصر فكأننا نحقق "مستوى سطح بحر" ترموكيميائي، أي مبدأ قياس تقاس بدءاً منه تغيرات الانتالبية الأخرى.

تعتبر انتالبية التشكل القياسية ΔH_f° لمركب ما قياساً نظرياً لمحتواه من الطاقة نسبةً إلى العناصر المشكلة له، وتفيد في مقارنة المركبات من حيث استقرارها، فالمركبات ذات القيمة السالبة العالية لـ ΔH_f° تكون أكثر ثباتاً من المركبات الأقل سلبية أو الموجبة منها.

كيف يمكن أن تُستخدم انتالبيات التشكل القياسية في الحسابات الترموكيميائية؟ تُحسب تغير الانتالبية القياسية لأي تفاعل كيميائي من خلال طرح مجموع انتالبيات تشكل المواد الداخلة في التفاعل من مجموع انتالبيات تشكل المواد الناتجة عن التفاعل، مع ضرب كل من هذه الانتالبيات بالأمثال الاستوكيومترية لهذه المواد وفق معادلة التفاعل الموزونة.

فلإيجاد ΔH° للتفاعل:



$$\Delta H_{\text{reaction}} = [c \Delta H_f^\circ(C) + d \Delta H_f^\circ(D) + \dots] - [a \Delta H_f^\circ(A) + b \Delta H_f^\circ(B) + \dots]$$

تكتب هذه المعادلة اختصاراً على الشكل التالي:

$$\Delta_R H^\circ = \sum_{i, \text{products}} v_i \Delta H_{f,i}^\circ - \sum_{j, \text{reactants}} v_j \Delta H_{f,j}^\circ \quad (18)$$

حيث v هي الأمثال الاستكيومترية للمركبات الناتجة i ، أو المتفاعلة j

كمثال على ذلك، لنحسب ΔH° لتفاعل تخمر الغلوكوز لاصطناع الكحول الإيثيلي (الإيثانول):

نستخدم للإجابة المعلومات الواردة في الجدول (١.٢) والمعادلة (١٨):

$$= (2 \text{ mol})(-277.7 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(-1273.3 \text{ kJ/mol}) = -69.1 \text{ kJ}$$

لماذا "تتجح" هذه الحسابات؟ تتجح هذه الحسابات لأن الانتالبية هو تابع حالة ولأن الحسابات هي تطبيق لقانون هيس. أي، إن مجموع خطوات المعادلات المستقلة الخاصة بانتالبية تشكل كل من هذه المواد في التفاعل تساوي انتالبية التفاعل الكلي:

لاحظ أن التفاعل (١) يمثل تشكل الغلوكوز من عناصره، لكن مكتوب باتجاه معكوس، لذلك تُعكس إشارة ΔH° ، ثم لاحظ أن التفاعلات (٢) و (٣)، التي تمثل

تشكل الكحول الإيثيلي وثاني أكسيد الكربون على الترتيب، مضروبة بالمعامل ٢ للوصول إلى المعادلة الموزونة للتفاعل الكلي.

فعندما نستخدم انتالبيات التشكل لحسابات انتالبيات التفاعل القياسية، إن ما نقوم به حقاً هو إرجاع الانتالبيات لكل من المواد الناتجة المتفاعلة إلى نفس مبدأ القياس، أي عناصره المؤلفة له. وإرجاع الانتالبيات للمواد الناتجة والمتفاعلة إلى نفس المبدأ، فإننا بالوقت نفسه أرجعناها إلى بعضها البعض، والفرق فيما بينها هو انتالبية التفاعل. انظر الشكل (١.١٠) والتمارين المحولة للتعرف على استخدام درجات التشكل القياسية.

الشكل (١.١٠) انتالبية التفاعل القياسية، ΔH° ، لتفاعل عام $A \rightarrow B$. إن قيمة ΔH° للتفاعل هي الفرق بين انتالبيات التشكل القياسية للمنتج B والمتفاعل A .

تمرين محلول (١.١٠): استخدام انتالبيات التشكل لحساب ΔH° احسب ΔH° بالكيلوجول لتفاعل اصطناع الكلس الحي (CaO) من الحجر الكلسي ($CaCO_3$)، التفاعل الهام في تصنيع الاسمنت:

الحل: نطرح انتالبية تشكّل المتفاعل من مجموع انتالبيات تشكّل المنتجات وفق المعادلة (١٨):

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= [\Delta H_f^{\circ}(\text{CaO}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^{\circ}(\text{CaCO}_3)] \\ &= (1\text{mol})(-634.9\text{kJ/mol}) + (1\text{mol})(-393.5\text{kJ/mol}) \\ &\quad - (1\text{mol})(-1207.6\text{kJ/mol}) = 179.2\text{ kJ}\end{aligned}$$

تمرين محلّول (١٠.١١): استخدام انتالبيات التشكّل لحساب ΔH°
يستخدم تفاعل احتراق الاستيلين، $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ ، في اللحام وقص المعادن. استخدم المعلومات الواردة في الجدول (١٠.٢) لحساب ΔH° لتفاعل الاستيلين إلى $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
الحل:

نكتب أولاً معادلة التفاعل بشكل موزون، ثم نبحث عن قيم انتالبيات التشكّل القياسية التي نحتاجها من الجدول (١٠.٢)، ثم نجري الحسابات اللازمة. نتأكد أيضاً من ضرب كل ΔH_f° بالمعامل الاستوكيومترى حسب معادلة التفاعل الموزونة. نذكر أيضاً أن $\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2) = 0\text{ kJ/mol}$.



انتالبيات التشكّل القياسية الضرورية هي:

نحسب الآن تغيّر الإنتالبية:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= [4\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2)] + [2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2)] \\ &= (4\text{ mol})(-393.5\text{ kJ/mol}) + (2\text{ mol})(-241.8\text{ kJ/mol}) - \\ &\quad (2\text{ mol})(227.4\text{ kJ/mol}) = -2512.4\text{ kJ}\end{aligned}$$

١.١٠. طاقات تفكك الروابط Bond Dissociation Energies

إن الإجراء المتبع في المقطع السابق لتعيين انتالبية التفاعل من حرارات التشكل ΔH_f° هو مفيد للغاية، ولكنه لا يزال يواجه مشكلة. فلاستعمال الطريقة من الضروري أن نعلم ΔH_f° لكل مادة في التفاعل. هذا يتضمن بدوره، الحاجة لعدد كبير من القياسات، أي لأكثر من ٤٠ مليون مركب كيميائي. بينما عملياً لا يوجد قياسات ΔH_f° إلا لبضعة آلاف من المركبات.

لهذه التفاعلات، حينما لا تتوفر معلومات عن ΔH_f° يمكننا من إجراء حسابات دقيقة لـ ΔH° ، يمكن غالباً أن نقدر قيمة ΔH° باستخدام متوسط طاقات تفكك الروابط (D). فطاقة تفكك الرابطة (D) هي تغير الانتالبية القياسية لتفاعل كسر الرابطة الموافقة. أي من أجل التفاعل:

فعندما نقول مثلاً أن طاقة تفكك الرابطة في Cl_2 هي 243 kJ/mol، فإننا نعني تغير الانتالبية القياسية للتفاعل: $\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Cl}_{(g)}$ هي $\Delta H^\circ = 243 \text{ kJ}$. طاقات تفكك الروابط هي دوماً موجبة لأنها تستهلك من قبل الروابط لأجل التكسير. تذكر أن طاقة تفكك الرابطة هي كمية الطاقة اللازمة لكسر الرابطة الكيميائية في جزيء معزول وهو في الحالة الغازية، وهكذا فهي أيضاً كمية الطاقة التي تنتشر عندما تتشكل الرابطة.

من المفيد أن نعلم أنه بالرغم من افتراضنا أن طاقة الرابطة بين نفس الزوج من العناصر متساوية في أي مركب كيميائي. إلا أن ذلك ليس صحيحاً تماماً، فقوة الرابطة هذه قد تتأثر بهندسة الجزيء وعوامل أخرى كطول السلسلة واختلاف العناصر في جوارها. لذلك نتحدث هنا عن متوسط طاقات تفكك الروابط، كما هي مدرجة في الجدول (١.٣)، ونبقي في ذهننا أن هذه القيم يمكن أن تتباين حسب الجزيء بنسبة $\pm 10\%$ من المتوسط.

نستطيع بتطبيق قانون هيس أن نحسب قيمة تقريبية لتغير الانتالبية لأي تفاعل من خلال طرح مجموع طاقات تفكك الروابط في المواد الناتجة من مجموع تفكك الروابط في المواد المتفاعلة:

$$\Delta H^{\circ} = \sum D(\text{روابط تتفك}) - \sum D(\text{روابط تتشكل})$$

ففي تفاعل H_2 مع Cl_2 لتشكيل HCl ، يكون لدى المتفاعلات رابطة واحدة من $Cl-Cl$ و $H-H$ رابطة واحدة $H-H$ ، بينما في المنتج هناك رابطتين $H-Cl$.



يمكن وفقاً للمعلومات الواردة في الجدول (١.٣) أن نحسب بشكل تقريبي تغير انتالبية هذا التفاعل:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= D(\text{روابط المتفاعلات}) - D(\text{روابط المنتجات}) \\ &= (D_{H-H} + D_{Cl-Cl}) - (2D_{H-Cl}) \\ &= [(1 \text{ mol})(243 \text{ kJ/mol}) + (1 \text{ mol})(243 \text{ kJ/mol})] - (2 \text{ mol})(432 \text{ kJ/mol}) \\ &= -185 \text{ kJ}\end{aligned}$$

جدول (١.٣) متوسطات طاقات تفكك الروابط D (kJ/mol)

H-H	436	C-H	410	N-H	390	O-H	460	F-F	159
H-O	410	O-O	350	N-O	300	O-O	350	C-O	249
H-F	570	C-F	450	N-F	270	O-F	380	Br-Br	193
H-Cl	432	C-Cl	330	N-Cl	200	O-Cl	200	-	151
H-Br	360	C-Br	270	N-Br	240	O-Br	210	S-F	310
H-I	298	C-I	240	N-I	---	O-I	210	S-Cl	250
H-Cl	390	C-Cl	300	N-Cl	240	O-Cl	200	S-Br	210
H-O	460	C-O	350	N-O	200	O-O	180	S-S	225
H-S	340	C-S	260	N-S	---	O-S	---		

روابط مضاعفة وثلاثية

C=C	611	C=O	805	C=O	752	O=O	498	N=N	418
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

تمرين محلول (١.١٢): استخدام طاقات تفكك الروابط لحساب ΔH°
استخدم المعلومات الواردة في الجدول (١.٣) لحساب ΔH° بالكيلوجول بشكل
تقريبي لتفاعل اصطناع الكلوروفورم صناعياً خلال تفاعل الميثان مع Cl_2 .

الحل:

نبدأ بتحديد كل الروابط في المتفاعلات والمنتجات، ثم نبحث عن قيم طاقة تفككها
من الجدول (١.٣)، ثم نطرح مجموع طاقات تفكك روابط المنتجات من مجموع
طاقات تفكك روابط المتفاعلات لنحصل على تغير انتالبية التفاعل.
بالنسبة للمتفاعلات لدينا أربع روابط $\text{C}-\text{H}$ وثلاث روابط $\text{Cl}-\text{Cl}$ ، أما في
المنتجات فلدينا رابطة $\text{C}-\text{H}$ وثلاث روابط $\text{C}-\text{Cl}$ وثلاث روابط $\text{H}-\text{Cl}$. طاقاتها
من الجدول (١.٣) هي كما يلي:

نطرح طاقات تفكك روابط المنتج من طاقات تفكك روابط المتفاعل لنحصل على
تغير الانتالبية:

١.١١. الوقود المستحاثي، فعالية الوقود، حرارة الاحتراق

Fossil Fuels, Fuel Efficiency, and Heat of Combustion

لاشك أنك على دراية بأن جلّ التفاعلات الناشئة للحرارة من حولك هي تفاعلات
احتراق الوقود الكربوني مع الأكسجين لإنتاج CO_2 و H_2O والحرارة. تدعى كمية
الحرارة التي تتحرر عند احتراق إحدى هذه المواد حرارة الاحتراق heat of
combustion أو انتالبية الاحتراق combustion enthalpy، $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ ، وهي

ببساطة عبارة عن تغير الانتالبية القياسية عند تفاعل مول واحد من هذه المادة مع الأكسجين. فعلى سبيل المثال، انتالبية احتراق الهيدروجين (وهو أيضاً مادة احتراق) $\Delta H_c^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$ ، وانتالبية احتراق الميثان $\Delta H_c^\circ = -890.3 \text{ kJ/mol}$. لاحظ أن H_2O الناتج عن الاحتراق هو سائل $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ وليس غازي $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

يفيد لمقارنة فعالية أنواع مختلفة من الوقود أن نحسب انتالبية الاحتراق لكل واحد غرام أو لكل واحد ميليليتراً من المادة، عوضاً عن كل واحد مول، وذلك تبعاً للغرض المرجو من استخدام مادة الاحتراق.

فمن أجل التطبيقات التي يهتم فيها اعتبار الوزن، كوقود محركات الصواريخ، فإن الهيدروجين هو الوقود المثالي لأن انتالبية احتراقه منسوبة للغرام الواحد هي أعلى من كل أنواع الوقود. أما من أجل التطبيقات التي يكون فيها الحجم مهماً، مثل محركات السيارات، فإن مزيج الهيدروكربونات (غازولين، أو الديزل) هو الوقود المثالي، حيث يكون احتراقه أكثر فعالية لكون انتالبية احتراقه منسوبة للميليليتراً الواحد أعظمية. ويُتخذ الأوكتان والتولوين على التوالي كأمتلة نموذجية تعبر عنهما.

لكل من أنواع الوقود ميزته العملية الخاصة بالإضافة إلى خواصه الحرارية. إذ يمكن للفحم الحجري أن يستخدم بمجرد استخراجِه من منجمه، لكن النفط يحتاج إلى تنقية refining. تبدأ تنقية النفط بتقطير (فصل بالحرارة) سائل النفط الخام إلى قطرات وفق مجالات محدّدة من نقاط الغليان، التي هي بدورها مرتبطة مباشرة بالوزن الجزيئي للمكونات. ثم تمر هذه القطرات عبر سلسلة من عمليات التصنيع والتنقية لكي تصبح مشتقات نفطية قابلة للاستخدام. وأضحى هذه المشتقات، أهمها الغازولين والديزل، عصب الطاقة للاقتصاد العالمي الحالي.

يُشجّه احتياطي النفط العالمي للأسف نحو النضوب، ونحتاج لذلك إلى مصادر بديلة عنه. فالهيدروجين يحترق احتراقاً نظيفاً وتاماً، ولا يعاني من مشاكل بيئية. لكنه بالرغم من ذلك يعاني سينات عدّة، كانخفاض الوفرة والصعوبة في النقل والتخزين وانخفاض الكثافة الطاقية الحجمية. أما الإيثانول والميثانول فينظر إليهما على أنهما بدائل واعدة، وذلك لإمكانية إنتاجهما بتكلفة مقبولة، إضافة إلى تمتعهما بانبثالية احتراق معقولة. يُنتج الإيثانول بكثرة، في الوقت الحاضر بواسطة تخمير الذرة وقصب السكر في البلدان التي تتمتع بخصوبة الأرض ووفرة المياه والشمس، وكذلك هناك طرق يتم تطويرها لإنتاج الإيثانول من بقايا الخشب، والمخلفات الزراعية عموماً، عبر تحويل السللوز إلى غلوكوز ثم تخميره في خطوة لاحقة. أما الميثانول فينتج مباشرة من الغاز الطبيعي عبر عملية تصنيع تتألف من خطوتين رئيسيتين:



١.١٢. تلقائية التغيرات الفيزيائية والكيميائية

Spontaneity of Physical and Chemical Changes

كنا قد ذكرنا في مقدمة هذا الفصل أن التفاعلات الكيميائية (والتغيرات الفيزيائية المرتبطة بها) تحدث تلقائياً عندما تكون الحالة النهائية أكثر استقراراً من الحالة الابتدائية. فالمواد الأقل استقراراً (المتفاعلة) هي عادةً مواد ذات طاقة داخلية عالية، تتحول إلى مواد تكون بمجموعها أكثر ثباتاً وأخفض طاقة نتيجة التفاعلات الكيميائية، ويترافق ذلك مع انتشار للطاقة على شكل حرارة. كما في عملية احتراق الميثان والمواد الهيدروكربونية الموجودة في الغازولين والديزل. لكننا لا نستطيع التعميم، فليس كل عملية ناشئة للحرارة هي تلقائية الحدوث، حيث أن هناك عمليات ناشئة للحرارة لكنها لا تحدث بشكل تلقائي كعملية تجمد الماء عند درجات حرارة أعلى من 0°C .

تعرفنا بالمقابل إلى عمليات تلقائية يرافقها امتصاص (وليس انتشار) للحرارة. فتفاعل هيدروكسيد الباريوم ثنائي الماء مع كلور الأمونيوم، كما أظهرنا سابقاً، يحدث تلقائياً ويجعل درجة حرارة الوسط المحيط به تهبط دون درجة الصفر مئوية.

كما أن هناك تحولات فيزيائية تحدث بشكل تلقائي، مع كونها ماصة للحرارة، مثل عملية ذوبان مكعب الجليد عند درجات حرارة أعلى من 0°C .

إذن، لا بد من أن يكون هناك عوامل أخرى، بالإضافة إلى الطاقة، تحدّد إمكانية حدوث التفاعل أو التغير الفيزيائي تلقائياً.

قبل استكشاف الوضع أبعد من ذلك، من المهم أن نشرح أولاً المعنى الخاص لفكرة التلقائية spontaneity concept في الترموديناميك:

إن التغير الكيميائي، أو الفيزيائي، التلقائي هو تلك العملية التي يمكن أن تحدث بدون تأثير خارجي مستمر.

مثال ذلك فقدان المعدن الساخن للحرارة إلى الوسط المحيط الأبرد منه، وتمدد الغاز ليحتل حجماً أكبر، وتفاعل صدأ الحديد، وذوبان مكعب الجليد عند درجة حرارة الغرفة. كل هذه التغيرات هي ذات ميل تلقائي spontaneous (أي طبيعي) للحدوث دون أن تُقاد عبر تأثير خارجي. من هنا يمكننا أن نستنتج أن التفاعل التلقائي هو التفاعل الذي يكون فيه المنتج مفضلاً ترموديناميكياً على المادة المتفاعلة عند شروط معينة. كما أن عكس أي من الحوادث المذكورة أنفاً هي عملية غير تلقائية non spontaneous، أي أنها لا تحدث طبيعياً. فعملية انضغاط الغاز ليأخذ حجماً أصغر لا يمكن أن تحدث لوحدها، بل يجب أن يطبق على الجملة عمل من الخارج، كالعمل الذي يؤديه الضاغط على سبيل المثال. وتتوقف عملية الانضغاط هذه مباشرة بتوقف الضاغط عن العمل، أي بتوقف تأثير العامل الخارجي.

ليس بالضرورة أن يحدث التحول التلقائي بسرعة، كعملية تمدد الغاز، ولا أن يحدث ببطء كعملية تشكّل الصدأ. إن مفهوم التلقائية، حسب معناها الترموديناميكي، منفصل تماماً عن السرعة.

لإعلاقة لتلقائية العملية الكيميائية أو الفيزيائية بسرعة حدوثها

سنستعرض في الفقرة التالية العوامل التي تؤثر في تلقائية حدوث التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية.

١.١٢.١ العوامل المحددة للتلقائية

اتفقنا في الفقرة السابقة أنه لا بد أن يكون هنالك عوامل أخرى، بالإضافة إلى الطاقة، تحدّد إمكانية حدوث التفاعل، أو العملية الفيزيائية، تلقائياً.

يُظهر الشكل (١.١١) ما الذي سيحدث إذا سُمح لغازين منعزلين، ضغطهما متساوٍ، أن يمتزجا. لاشك أن الجزيئات ستنتقل بشكل عشوائي بين الحجرتين إلى أن يمتزج

الغازين. إن هذه الحادثة بالمفهوم الترموديناميكي هي عملية تلقائية، إذ لا يمكن أن نتخيل أبداً (أي أنه من غير المحتمل) أن تبقى إحدى الحجرتين حكرًا على غاز دون الآخر بعد فتح الصنبور بينهما.

الشكل (١.١١): عملية انتشار تلقائية لغازين منفصلين تحت ضغط متساو.

(a) يفصل حجرتي الغاز صنبور مغلق، كل حجرة تحوي غاز مختلف عن الأخرى

(b) تحوي كل حجرة بعد فتح الصنبور نفس العدد من كلا الغازين

مثال آخر: عندما يبرد المعدن الساخن، فإن بعضاً من طاقة اهتزاز ذراته تنتقل إلى الوسط المحيط به، بشكل تلقائي، مؤدية إلى تسخينه. وتستمر هذه العملية حتى تتعادل درجة حرارة المعدن ودرجة حرارة الوسط المحيط. بنفس المنطق السابق، لا يمكننا أن نتوقع حدوث عكس هذه العملية، وهو أن تنتقل الحرارة من الوسط المحيط (الأبرد) إلى المعدن الساخن، كما لا يمكننا تخيل أن يبقى المعدن ساخناً دون أن تتبدد طاقته، فهذا غير محتمل أيضاً.

نلاحظ جلياً من هذين المثالين أن كل من الطاقة والمادة تميلان إلى التشتت (الانتشار، التوسع، العشوائية) بشكل طبيعي. ويتبين لنا أن عملية التشتت هذه هي القوة المحركة الأساسية التي تؤثر في التلقائية.

عندما تنتشت الطاقة فهذا يعني أنها ستتوزع على عدد أكبر من الجزيئات عوضاً عن اقتصرها على بعض منها. أما عندما تنتشت المادة فذلك يعني أن تحلّ حيزاً أكبر من الحجم، وأن تفقد من درجة انتظامها، أي تزداد عشوائيتها.

إذن، هناك في الحقيقة عاملان يقرران تلقائية حدوث عملية التغير الكيميائي أو الفيزيائي، هما انتشار الحرارة (ΔH) وتشتت الطاقة والمادة.

يُفضَّل حدوث التغيّر الفيزيائي أو الكيميائي بشكل تلقائي إذا رافقه:

١. انتشار للحرارة (ΔH سالبة)

٢. ازدياد في تشتت الطاقة والمادة

ليس بالضرورة أن يكون تأثير كلا العاملين في الاتجاه المذكور. فتفاعل هيدروكسيد الباريوم ثنائي الماء مع كلور الأمونيوم، وعملية ذوبان مكعب الجليد عند درجات حرارة أعلى من 0°C هما عمليتان ماصتان للحرارة، ولكنهما تحدثان تلقائياً. ولابدّ أنهما حدثتا تلقائياً نتيجة تفوق عامل تشتت الطاقة والمادة على عامل الانتالبية. سنأتي على كيفية تنقيل كل من هذين العاملين عددياً في فقرة قادمة بعد أن نعرّج على تعريف تابع ترموديناميكي جديد هو تابع الانتروبية ونتعرّف على القانون الثاني في الترموديناميك.

١.١٢.٢ الانتروبية S ، وتغيّر الانتروبية ΔS

يوصف تشتت الطاقة والمادة في الترموديناميك بتابع الحالة المسمّى الانتروبية entropy, S . وهي كمية تحدّد للمادة النقية، وتقاس بوحدة جول لكل مول كلفن ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$). يمكننا النظر إلى الانتروبية أيضاً على أنها مقدار العشوائية (عدم الانتظام)، وبالتالي فإن ارتفاع عشوائية الجملة يعني كذلك ارتفاع انتروبيتها.

الانتروبية (S) هي كمية تشتت الطاقة والمادة، وهي عشوائيتها.

يحدّد القانون الثالث في الترموديناميك نقطة الصفر (المبدأ) لكمية الانتروبية، إذ ينص على:

تبلغ انتروبية مادة نقية، بلورتها كاملة الانتظام، الصفر عند درجة الصفر المطلق (0 K).

فكلّما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت شدّة اهتزازات القسيمات المكونة لها، وزادت بالتالي انتروبيتها. ويتسبّب ادخال مزيداً من الحرارة إلى الجملة إما إلى ارتفاع أكثر

في درجة الحرارة أو إلى حصول تحوّل طوري (انصهار، تصدّد، غليان) وفي كلا الحالتين تزداد انتروبية الجملة. وبالتالي فانتروبية المادة تحت أيّ ظرف هي انتروبية مطلقة^٦، وتدعى الانتروبية الجزيئية القياسية standard molar entropy. يعطي الجدول (1.5) الانتروبيات المطلقة القياسية لبعض المركبات عند 298 K. تكون المادة النقية عند 298 K أقل انتظاماً من حالتها عند الصفر المطلق، حيث الانتروبية معدومة. لذلك فإن قيم S°_{298} المُجدولة لأي مركب أو لأي عنصر هي دوماً موجبة. لاحظ بشكل خاص قيمة S°_{298} للعناصر، فقيمتها ليست معدومة كما هي الحال بالنسبة لقيم ΔH°_f . وذلك لأن نقطة المبدأ بالنسبة للحالة القياسية للانتروبية محدّدة بالقانون الثالث في الترموديناميك، في حين أن قيم ΔH°_f قد اتخذت صفراً للعناصر وهي في حالتها القياسية المستقرة اتفاقاً (انظر الفقرة ٩). ويعطي ملحق هذا الفصل قيم الانتروبية المطلقة S°_{298} لأنواع كثيرة من المركبات عند الشروط القياسية.

وكما هو الحال مع كل توابع الحالة الترموديناميكية يُمثّل التغير في الانتروبية بالعلاقة:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} \quad (19)$$

ويشار إلى تغيّر الانتروبية عند الشروط القياسية بالرمز ΔS° . حيث أن قيم S° مُجدولة بوحدة J/mol.K عوضاً عن كيلوجول كما هو معتاد في التعبير عن تغير الانتالبية نظراً لصغر قيمتها، انظر الجدول (١.٥) وجدول A في ملحق هذا الفصل. تعني كلمة "mol" في الواحدة لكل واحد مول من المادة. وعندما نريد التعبير عن انتروبية التفاعل $\Delta_R S^{\circ}$ يستحسن إعطاء الواحدة على شكل J/(mol.K)، أي بوحدة جول لكل مول تفاعل كلفن^٧.

٦ - ليست نسبية كما هي الحال في تابع الانتالبية

٧ - وربما تجد $\Delta_R S^{\circ}$ مكتوبة على الشكل $\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}}$

يحسب تغير الانتروبية القياسية لتفاعل $\Delta_R S^\circ$ انطلاقاً من الانتروبية المطلقة S° لكل من المتفاعلات والمنتجات وفق العلاقة (20) اعتماداً على قانون هيس.

$$\Delta_R S^\circ = \sum_{i, \text{products}} \nu_i S_i^\circ - \sum_{j, \text{reactants}} \nu_j S_j^\circ \quad (20)$$

جدول (١.٥): الانتروبية المطلقة القياسية عند 298 K لبعض

المركبات. انظر ملحق هذا الفصل لمزيد من المركبات

أي أن تغير انتروبية التفاعل القياسية تساوي مجموع حاصل جداء الانتروبيات المطلقة القياسية لكل من المنتجات مضروبة بأمثالها الاستكيومترية ناقصاً منه مجموع حاصل جداء الانتروبيات المطلقة القياسية لكل من المتفاعلات مضروبة بأمثالها الاستكيومترية.

بعض القواعد الهامة المتصلة بتابع الانتروبية:

يمكن أن يفهم ازدياد الكمية الترموديناميكية "الانتروبية" على أنه الازدياد في تشتت الطاقة وازدياد العشوائية الجزيئية. من هنا، يمكن لنا أن نتنبأ دوماً بإشارة تغير انتروبية الجملة ΔS_{sys} . سنحاول فيما يلي استعراض كيفية عمل ذلك للعديد من العمليات الشائعة:

١- التحول الطوري: تنتظم جزيئات المادة الصلبة في ترتيب معين يتيح لها فقط الاهتزاز النسبي حول موقعها الثابت. أما في السوائل فتكون الجزيئات أكثر

عشوائية، حيث تتبادل جزيئاتها الطاقة أكثر حرية، وتكون بسبب ذلك ذات انتروبية أعلى. وبنفس المنطق، تحتل جزيئات الغازات حجوماً أكبر بكثير من السائل. بالإضافة إلى ذلك، تكون حركتها في الحالة الغازية أكثر عشوائية سواء من حيث السرعة أو الاتجاه. بناءً عليه، يكون للغاز انتروبية أعلى بكثير من السائل، وهذا بدوره ذو انتروبية أعلى من الصلب. وتكون عمليات الانصهار والغليان والتصعد مترافقة دوماً مع ازدياد الانتروبية، شكل (١٠١٢). أما عكس هذه العمليات أي التجمد أو التكاثف أو الترسيب فتترافق مع انخفاض الانتروبية.

تزداد انتروبية المادة حسب حالتها وفق التسلسل: $S_{(g)} > S_{(l)} > S_{(s)}$ أما عمليات الانتقال بين أطوار المادة فيرافقها ازدياد أو تناقص بالانتروبية كما يلي:

- $\Delta S_{sys} > 0$: لعمليات الانصهار، التبخر، الغليان، أو التصعد

- $\Delta S_{sys} < 0$: لعمليات التجمد، أو التكاثف، أو الترسيب

الشكل (١٠١٢): الانتروبية كمقياس العشوائية

٢- تغيّر درجة الحرارة: عندما ترتفع درجة حرارة مادة ما تزداد معها الطاقة الحركية الإجمالية لجزيئاتها. تستطيع هذه الطاقة أن تنتشّت على كامل جزيئات المادة سواء عبر ازدياد الحركة الانسحابية والاهتزازية كما في السوائل والغازات أو عبر ازدياد الحركة الاهتزازية فقط كما في المواد الصلبة، فإنها تقود إلى ازدياد انتروبيتها.

تزداد انتروبية المادة بارتفاع درجة حرارتها

٣- تغيّر الحجم: عندما يزداد حجم عينة من الغاز فإن جزيئاتها ستكون قادرة على احتلال مواقع أكثر، وتكون بذلك ذات ترتيب أكثر عشوائية، أي ستكون إمكانية تشبّثها أكبر. إذن يكون للغاز انتروبية أكبر عندما يزداد حجمه.

تزداد انتروبية الغاز بازدياد حجمه

٤- مزج المواد: عند مزج المواد، حتى وإن لم يحدث تفاعل، فإن قسيمات المواد الممتزجة ستصبح أقل انتظاماً في ترتيبها السابق، أي أن انتروبيتها قد ازدادت. ويندرج تحت هذه العملية امتزاج الغازات، وامتزاج السوائل، وانحلال المواد الصلبة في السوائل.

تزداد انتروبية المواد إذا خلّطت أو مُزجت وعند انحلالها في السوائل

٥- تغيّر عدد جزيئات التفاعل الغازية: تقود التفاعلات التي تترافق مع ازدياد في عدد الجزيئات الغازية كما هو الحال في التفاعلين التاليين:

إلى إمكانية أكبر لتوزّع المادة وعشوائيتها، أي إلى زيادة انتروبيتها.

يرافق تفاعلات التفكك والتفاعلات التي يزداد عدد مولاتها الغازية ازدياد في انتروبيتها.

٦- الوزن الجزيئي والبنية المعقّدة: تزداد الانتروبية المطلقة للجزيئات المتشابهة الصيغة مع ازدياد الوزن الجزيئي. فعلى سبيل المثال، تزداد انتروبية هاليدات الهيدروجين وفق الترتيب التالي:

$$\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$$

$$137.7 \quad 136.3 \quad 193.59 \quad 206.5 \quad \text{J/mol.K}$$

ونجد في بنى جزيئية أكثر تعقيداً أن هناك طرقاً أكثر لحركة الذرات في الفراغ ثلاثي الأبعاد، بالتالي فانثروبيتها تزداد تبعاً لذلك. فمثلاً تزداد الانتروبية بازدياد عدد ذرات الكربون والهيدروجين (بالإضافة إلى ازديادها نتيجة فعل ازدياد الوزن الجزيئي) وفق الترتيب التالي:



تزداد الانتروبية بازدياد الوزن الجزيئي للمركبات ذات الصيغة المتشابهة، وتزداد أيضاً بازدياد عدد الذرات في الجزيء

٧- المركبات الأيونية ذات الصيغ المتشابهة: إن زيادة شدة التجاذب الأيوني نتيجة فعل الشحنات العالية أو نتيجة لقرب البعد بين الشحنتين تجعل قوى التماسك أكبر بين الأيونات في مواقعها البلورية، وهو ما يقلل من حرية اهتزازها، وينتج عن ذلك تناقص في انتروبيتها. فالمركبين CaS و KCl لهما وزن جزيئي متقارب، لكن جزيء CaS الذي يحوي شحنات $2+$ و $2-$ ، يمارس قوى تجاذب أيوني أعلى من KCl، الذي يحوي شحنات $1+$ و $1-$ فقط. وهذا ما نجده مترجماً من خلال قيم الانتروبية المطلقة لكل منهما:

$$\text{CaS} (56.5 \text{ J/mol.K}) < \text{KCl} (82.6 \text{ J/mol.K})$$

تزداد الانتروبية بتناقص القوى الكولونية الرابطة بين شحنات الأيونات الموجبة والسالبة في المركبات الأيونية.

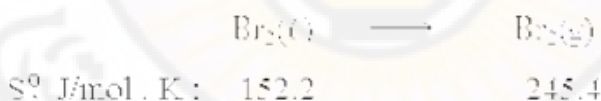
تمرين محلول (١٠١٣): التنبؤ بإشارة ΔS° لأجل تفاعل ماهي إشارة ΔS° المتوقعة للتفاعلات التالية؟

الحل: ننظر إلى كل من التفاعلات ونحاول أن نتوقع فيما إذا كانت العشوائية الجزيئية سوف تزداد أم تنقص. التفاعلات التي يرافقها ازدياد بعدد الجزيئات الغازية يكون لها عموماً ΔS° موجبة، بينما التفاعلات التي تترافق مع تناقص في عدد جزيئاتها الغازية لها ΔS° سالبة.

ففي التفاعل (a) تتناقص العشوائية الجزيئية لأن مولين غازيين يتراكبان لإعطاء ١ مول من المنتج السائل، وبالتالي فالتفاعل ذو ΔS° سالبة. أما في التفاعل (b) فإن تسعة مولات غازية تتفاعل لإعطاء عشرة مولات غازية، وبالتالي فالتفاعل ذو ΔS° موجبة.

تمرين محلول (١٠١٤): حساب ΔS° لعملية تغير فيزيائي (تحول طوري) استخدم قيم الانتروبية المولية المطلقة المعطاة في جدول A في ملحق هذا الفصل في حساب تغير الانتروبية لدى تبخر ١ مول من البروم عند 25°C .

الحل: من المعادلة (١٩) والقيم المدرجة في الجدول A في ملحق الفصل، ولأجل تبخر ١ مول من البروم السائل نحصل على:



$$\Delta S^\circ = 245.4 - 152.2 = 93.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

ندعى القيم التي حصلنا عليها بالتعريف انتروبية تبخر البروم Br_2 المولية عند الدرجة 25°C .

تمرين محلول (١٠١٥): حساب $\Delta_r S^\circ$ (انتروبية تفاعل كيميائي) استخدم قيم الانتروبية المولية المطلقة المعطاة في الجدول A في ملحق هذا الفصل في حساب تغير الانتروبية عند الضغط الجوي وعند الدرجة 25°C لتفاعل الهيدرازين مع الماء الأكسجيني. حيث استخدم هذا التفاعل كمادة دافعة للصواريخ. هل تستنتج أن هذا التفاعل هو تلقائي الحدوث؟

الحل: نستخدم المعادلة (٢٠) لحساب تغير الانتروبية القياسية بدلالة القيم
المجدولة للانتروبية المولية القياسية، S^0 ، لكل مادة من مواد التفاعل:

نلاحظ أن قيمة تغير الانتروبية هي قيمة موجبة وبالتالي تفضّل تلقائية حدوث
التفاعل. وبما أن هذا التفاعل هو أيضاً ناشر للحرارة. إذن كلا العاملين المحددين
لتلقائية العملية محققين، فالتفاعل كما هو مكتوب تلقائي الحدوث.

٣.١٢.١ القانون الثاني في الترموديناميك

نعلم الآن العاملين المؤثرين في جعل التغيرات تحدث تلقائياً عند شروط معينة.
فالعامل الأول، وهو تغير الانتالبية، يفضّل (لكنه لا يتطلب) انتشار الحرارة خلال
التغير. أما العامل الآخر فيلخصه القانون الثاني في الترموديناميك، والذي ينص
على:

يميل الكون (The universe) في أي تغير تلقائي نحو ازدياد الانتروبية، أي:
 $\Delta S_{\text{universe}} > 0$. أي أن انتروبية الكون في ازدياد.

بُني القانون الثاني في الترموديناميك اعتماداً على تجاربنا وخبرتنا، فكما رأينا في
الأمثلة السابقة كامتزاج الغازات، وذوبان الجليد عند درجة الحرارة فوق الصفر
مئوية، وميل الغازات للتمدد لتحل حجم الوعاء الذي تتواجد فيه، وانتقال الحرارة من
الجسم الأسخن نحو الأبرد، جميعها تحدث تلقائياً (أي بشكل طبيعي ودون مؤثر
خارجي مستمر).

إن عكس أية عملية تلقائية هي عملية غير تلقائية نظراً لأنه إن حدث ذلك، فإن العالم سوف يميل إلى انتروبية منخفضة (أي مزيداً من الانتظام وتركز في الطاقة)، وهو عكس تجربتنا ويُخالف لذلك القانون الثاني في الترموديناميك. فالغازات الممتزجة لا تتفصل عن بعضها بدافع ذاتي، والغاز الموجود في وعاء لا يحترق جزءاً منه لوحده دونما تدخل خارجي، والحرارة لا تنتقل من الجسم الأبرد نحو الأسخن لوحدها.

كيف يُسمح إذن بحدوث تغير تلقائي يرافقه تناقص، وليس ازدياد، في الانتروبية (ذو ΔS سالبة)؟ هل هو يخالف القانون الثاني في الترموديناميك، أم أنه ينسجم معه؟ تعلمنا أنفاً أنه، إن زادت انتروبية جملة خلال عملية ما فإن تلقائية هذه العملية هي مفضلة لكنها في الوقت ذاته ليست متطابقة. ومن جهة ثانية يقول القانون الثاني في الترموديناميك أن انتروبية الكون (وليس الجملة) في ازدياد خلال أية عملية تلقائية. فالكون من هذا المنظور هو الجملة وكل ما يحيط بها من الكون. ويمكننا عندئذ أن نعبر عن القانون الثاني في الترموديناميك رياضياً بالعلاقة التالية: (لأجل عملية تلقائية)

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} > 0 \quad (21)$$

يمكن للجملة، وفق المعادلة (٢١)، أن تكون ذات تغير سالب للانتروبية ($\Delta S_{\text{sys}} < 0$)، وبالرغم من ذلك تبقى العملية تلقائية نظراً لكون تغير انتروبية الوسط المحيط أكثر منها إيجابية. مثال ذلك: تلقائية حادثة تجمد الماء عند درجة حرارة دون الصفر مئوية. ففي هذه الحالة تكون ΔS_{sys} سالبة لأن التغير قد تم من الحالة السائلة إلى الصلبة. يخسر الماء خلال عملية التجمد حرارة نحو الوسط المحيط، فتتسبب الحرارة بزيادة حركة جزيئات الوسط المحيط من حوله (عشوائية

٨ - sys: هي اختصار كلمة **system**، و **surr**: هي اختصار كلمة **surrounding**، و **univ**:

اختصار كلمة **universe**

أكبر وتشتت للمادة)، ويصبح تغير انتروبية الوسط المحيط بالتالي موجباً ($\Delta S_{\text{surr}} > 0$) بالتزامن مع انخفاض درجة الحرارة وتجمّد الماء. إذن، عندما تكون درجة الحرارة دون نقطة التجمّد، فإن ΔS_{surr} الموجب يتغلب على ΔS_{sys} السالب. وبالمحصلة فإن ΔS_{univ} موجبة وعملية التجمّد تحت هذه الشروط تلقائية. وبنفس المقاربة، عندما تكون ΔS_{sys} موجبة و ΔS_{surr} أكثر سلبية، فإن ΔS_{univ} تبقى سالبة. وتكون العملية عندئذ غير تلقائية.

نخلص من ذلك إلى أن ΔS_{univ} الموجبة هي شرط تلقائية حدوث العمليات الفيزيائية والكيميائية. لكننا مع الأسف لا نستطيع قياس ΔS_{univ} بشكل مباشر. ما نستطيع قياسه بدقة هو فقط تغير انتروبية الجملة ΔS_{sys} ، وتكتب عادةً دون استخدام رمز الجملة "sys" (ΔS). يمكننا عوضاً عن ذلك استخدام تابعاً ترموديناميكياً آخر، يُشتق من العلاقة (٢١)، ويتبع لحالة الجملة فقط، يسمى تابع الطاقة الحرة أو تابع جيبس نسبة إلى J. W. Gibbs (1839–1903) أول من صاغ علاقة تجمع بين الانتالبية والانتروبية في تابع حالة جديد، G :

١.١٢.٤. تغير الطاقة الحرة، والتلقائية

يمكننا الآن تنقيح المساهمة النسبية لكل من تغير الانتالبية (ΔH) وتغير الانتروبية (ΔS) في تقرير تلقائية العملية الفيزيائية أو الكيميائية من خلال استخدام تابع الحالة المسمى تغير الطاقة الحرة، أو تغير طاقة جيبس الحرة Gibbs free energy change (ΔG)، ويعطى بالعلاقة التالية عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين:

إن قيمة ΔG هي التي ستقرر فيما إذا كانت العملية الفيزيائية أو التفاعل الكيميائي سيحدث بشكل تلقائي. فإذا كانت قيمة ΔG سالبة، فالطاقة الحرة ستتشتت من الجملة والعملية يجب أن تكون تلقائية. أما إذا كانت قيمة ΔG معدومة، فإن العملية ليست تلقائية كما أنها ليست غير تلقائية، بل هي في توازن. وإذا كانت ΔG ذات قيمة موجبة، فالطاقة الحرة تمتص والعملية يجب أن تكون غير تلقائية:



تتحدد تلقائية التغير الفيزيائي أو الكيميائي، عند درجة حرارة معينة، من خلال تعيين إشارة ΔG . وتتم الإشارة السالبة عن تحول تلقائي.

إن الحالة القياسية لأجل ΔG° هي نفسها لأجل ΔH° ، وهي ضغط ١ جو ودرجة الحرارة المعطاة، والتي غالباً ما تكون (298 K) 25°C .

يجعل الشق $T\Delta S$ علاقة تغير الطاقة الحرة (٢٢) متعلقة بدرجة الحرارة، وذلك يعني أن بعض العمليات تتوقف تلقائية حدوثها على درجة الحرارة. فعند درجة حرارة منخفضة على سبيل المثال، يمكن لانتالبية موجبة أن تكون أكبر من الشق

$T\Delta S$ الموجب، أما عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة فإنه يمكن للشق $T\Delta S$ أن يكون أكبر وتصبح عندها تلقائية. وهكذا تكون عملية ماصة للحرارة غير تلقائية

عند درجة حرارة منخفضة تصبح تلقائية عند درجة حرارة أعلى. هذا، في الواقع،

هو ما يحدث بالضبط في الانتقال بين الجليد / الماء. فعند درجة حرارة أخفض من

0°C ، يكون انصهار الجليد غير مفضل بسبب كون قيمة ΔH أكبر من قيمة الشق

$T\Delta S$. وعند درجة حرارة أعلى من 0°C ، يكون انصهار الجليد مفضل بسبب كون

قيمة الشق $T\Delta S$ أكبر من قيمة ΔH . أما عند 0°C ، فإن قيمة الشقين ΔH و

$T\Delta S$ متعادلة:

الشكل (١٠١٣): الانصهار والتجمد. انصهار الجليد عند درجة حرارة أعلى من 0°C غير مفضل بالانتالبية ($\Delta H > 0$) لكنه مفضل بالانتروبية ($\Delta S > 0$). تجمد الماء عند درجة حرارة أدنى من 0°C مفضل بالانتالبية ($\Delta H < 0$) لكن غير مفضل بالانتروبية ($\Delta S < 0$).

وكمثال آخر عن الحالة التي تتحكم درجة الحرارة بتلقائيتها نذكر تفاعل الكربون مع الماء لإعطاء أول أكسيد الكربون والهيدروجين. فالتفاعل غير مفضل حسب شق ΔH (موجب) لكنه مفضل حسب شق $T\Delta S$ (موجب) لأن العشوائية تزداد بازدياد عدد المولات الغازية نتيجة التفاعل:

لا يحدث التفاعل إذا خلط الكربون مع الماء عند درجة حرارة الغرفة لأن الشق غير المفضل ΔH (موجب) يفوق الشق المفضل $T\Delta S$. عند درجة حرارة 978 K

(705 °C تقريباً) (وما فوق) سيصبح التفاعل تلقائياً لأن الشق $T\Delta S$ المفضل يفوق الشق ΔH الغير مفضل. تحت الدرجة K 978، تحمل ΔG إشارة موجبة، وعند K 978 تكون $\Delta G = 0$ ، أما فوق K 978 فتحمل ΔG إشارة سالبة. (تذكر أن هذه الحسابات ليست دقيقة لأن قيم ΔH و ΔS نفسها تتغير بتغير درجة الحرارة).

إن تفاعل الكربون مع الماء، هو بالواقع، الخطوة الأولى في عملية انتاج الميثانول (CH_3OH) على المستوى الصناعي. وبسبب نضوب الغاز الطبيعي والنفط يمكن لهذا التفاعل أن يصبح ذو أهمية في تصنيع الوقود الصناعي.

تصبح العملية عند التوازن عندما تتعادل تلقائيتها مع عدم تلقائيتها، أي عندما تكون طاقياً غير مفضلة نحو أي من المنتجات أو المتفاعلات. وهكذا فنقطة التوازن يمكن أن تعبر عنها بالمعادلة:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \text{عند التوازن}$$

وعند حل هذه المعادلة نحو T نحصل على:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (23)$$

نستطيع من خلال العلاقة (23) حساب نقطة الانقلاب، أي درجة الحرارة التي ينقلب عندها السلوك بين التلقائية والغير تلقائية. فيمكننا باستخدام القيم المعلومة

ΔH° و ΔS° لانصهار الجليد، مثلاً، إيجاد درجة حرارة الانصهار (أو التجمّد)، وهي درجة الحرارة التي يتوازن عندها الجليد الصلب مع الماء السائل عند الضغط الجوي، من العلاقة (23):

يمكن بنفس الطريقة حساب نقطة غليان المادة النقية (أو نقطة تصعّدها)، وحساب درجة الحرارة التي ينقلب عندها سلوك تفاعل بين التحول التلقائي وغير التلقائي، كتفاعل الكربون مع الماء وهي (705 °C) 978 K:

نقطة الانقلاب هي درجة الحرارة التي ينقلب عندها سلوك عملية ما بين التلقائية وعدم التلقائية. وتحسب من العلاقة (23). وتستخدم العلاقة أيضاً لحساب نقطة التحول الطوري لأية مادة نقية.

يجدر الذكر أن تابع الطاقة الحرة يعبر أيضاً عن كمية العمل المفيد الذي يمكن أن تقدّمه جملة التفاعل. فكلما كان تناقص طاقة جيبس كبيراً (قيمتها السالبة كبيرة) كان العمل المفيد الذي يمكن الحصول عليه، عند درجة حرارة وضغط ثابتين، عالياً.

يعطي الجدول A في ملحق هذا الفصل قيم طاقة التشكل الجزيئية الحرة القياسية ΔG_f° للكثير من المواد. وقد اصطلح، كما هي الحال في انتالبية التشكل القياسية، أن تكون قيمة طاقة التشكل الجزيئية الحرة للعناصر في حالتها القياسية معدومة، $\Delta G_f^\circ = 0$. تستخدم قيم ΔG_f° لحساب تغيّر الطاقة الحرة القياسية للتفاعل باستخدام العلاقة (24)، وهي تصلح فقط للضغط 1 جو ودرجة الحرارة 298 K:

$$\Delta_R G^\circ = \sum_{i, \text{products}} \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ - \sum_{j, \text{reactants}} \nu_j \Delta G_{f,j}^\circ \quad (24)$$

حيث ΔG° هي الأمثال الاستكيومترية لكل من المركبات الناجمة /، أو لكل من المركبات المتفاعلة /

تسمح لنا قيم $\Delta_R G^\circ$ (وتكتب أيضاً ΔG°_{rxn}) بالتنبؤ عن تلقائية حالة افتراضية خاصة جداً سمينها **التفاعل القياسي**. ونعني بالتفاعل القياسي أن عدد مولات المتفاعلات الظاهرة في المعادلة الموزونة قد تحولت تحولاً تاماً عند الشروط القياسية إلى عدد مولات المنتجات الظاهرة في نفس المعادلة، جميعها أيضاً عند الشروط القياسية.

يجب أن نتذكر دوماً أن ΔG هي المعيار العام للحكم على تلقائية التفاعل، وليست $\Delta_R G^\circ$. فمعظم التفاعلات لا تتم بشكل تام، وإنما تصل إلى مرحلة التوازن الكيميائي التي توصف بالتراكيز التوازنية للمتفاعلات والمنتجات معاً، ويكون فيها المزيج التوازني أكثر ثباتية من كل المتفاعلات وكل المنتجات.

سوف يتم مناقشة التوازن الكيميائي في الفصل التالي، وسنرى كيف يتم إيجاد ΔG للمزائج التوازنية.

تمرين محلول (١.١٦): حساب نقطة انقلاب تلقائية تفاعل

يُنتج الكلس الحي (CaO) عن تسخين الحجر الكلسي (CaCO_3) لطرد غاز CO_2 . هل التفاعل تلقائي تحت الشروط القياسية عند 25°C ؟ احسب درجة الحرارة التي يصبح عندها هذا التفاعل تلقائياً.

طريقة الحل: تتحدد تلقائية تفاعل ما عند درجة حرارة معينة من خلال تعيين إشارة ΔG فيما إذا كانت موجبة أو سالبة عند تلك درجة الحرارة. ويمكن أن نحسب نقطة الانقلاب بين التفاعل التلقائي والغير تلقائي من خلال جعل قيمة $\Delta G = 0$ و حل معادلتها نحو T (العلاقة (٢٢) و (٢٣)).

الحل: لدينا عند درجة 25°C (298 K)

وبما أن إشارة ΔG موجبة فالنفاعل غير تلقائي عند هذه درجة الحرارة. ونقطة الانقلاب بين التلقائية وعدم التلقائية لهذا النفاعل هي تقريباً:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{179.2 \text{ kJ}}{0.1600 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}} = 1120 \text{ K}$$

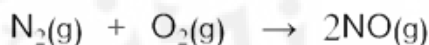
والنفاعل تلقائي فوق الدرجة (847 °C) 1120 K تقريباً.

تمرين محلول (١٠١٧): التنبؤ بإشارة كل من ΔH , ΔS , ΔG ماهي إشارة كل من ΔH , ΔS , ΔG لتحوّل افتراضي غير تلقائي كالموضح بالرسم:

طريقة الحل: نفكر أولاً ماهو نوع العملية الممثلة بالرسم. ثم نقرر هل العملية ستزيد أم تنقص من انتروبية الجملة، وهل هي ناشرة أم ماصة للحرارة. الحل: يُظهر الرسم جسيمات منتظمة في بنية متراسة (صلبة) تتحوّل إلى غاز، فالعملية هي تصعد (تسامي). إن عملية تشكّل غاز من صلب تزيد من العشوائية الجزيئية، وبالتالي فالانتروبية قيمتها (موجبة). بالإضافة إلى ذلك، كنا قد أخبرنا في نص المسألة أن العملية غير تلقائية، وبالتالي ΔG هي موجبة أيضاً. وبما أن العملية مفضّلة بالانتروبية (موجبة) ولكنها لا تحدث تلقائياً يُملي أن تكون ΔH موجبة وغير مفضلة.

تمرين محلول (١.١٨): تلقائية التفاعل القياسي

تؤلف جزيئات ثنائية الذرة من الأكسجين والنيتروجين ٩٩% من الهواء النقي. احسب ΔG° للتفاعل التالي عند 298 K باستخدام قيم ΔG°_f المعطاة في الجدول A في ملحق الفصل. هل هذا التفاعل القياسي تلقائي؟



طريقة الحل: بما أن شروط التفاعل هي ١ جو و ٢٩٨ كلفن، فيمكننا استخدام القيم المجدولة ΔG°_f من الجدول A لحساب $\Delta_R G^\circ$ وفق العلاقة (٢٤).
الحل:

من العلاقة (٢٤):

$$= +173.1 \text{ kJ/mol rxn}$$

بما أن $\Delta_R G^\circ$ موجبة فالتفاعل عند الشروط القياسية غير تلقائي.

ملاحظة: يمكن الحصول على نفس النتيجة السابقة باستخدام العلاقة (٢٢) عند الشروط القياسية:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (25)$$

تصلح العلاقة (٢٤) لتحديد تلقائية التفاعل عند الشروط القياسية فقط، ولكن بما أن ΔH° و ΔS° لا تتغيران كثيراً مع درجة الحرارة، لذلك يمكننا استخدام العلاقة (٢٥) لحساب تلقائية التفاعل عند أية درجة حرارة بتقريب أولي.

تمرين محلول (١٠٩): حساب نقطة غليان مادة نقية
 استخدم البيانات الترموديناميكية في الجدول A في ملحق هذا الفصل لحساب نقطة
 الغليان النظامية للبروم، Br_2 بشكل تقريبي. افترض أن كل من ΔH و ΔS لا
 تتغير مع درجة الحرارة.

طريقة الحل: إن العملية التي نحدد بصدها: $Br_2(l) \rightarrow Br_2(g)$
 إن نقطة الغليان النظامية هي بالتعريف: درجة الحرارة التي يتواجد فيها السائل
 النقي والغاز النقي معاً في توازن عند الضغط ١ جو، أي $\Delta G = 0$. نفترض أن
 $\Delta H = \Delta H^0$ و $\Delta S = \Delta S^0$. نحسب قيم هذه الكميات وفق العلاقتين (١٨)
 و (٢٠) ثم نعوضها في العلاقة (٢٣).

الحل: نجد من الجدول A:

وتساوي نقطة الغليان النظامي تقريباً:

وللعلم، فإن قيمة نقطة غليان البروم السائل النظامي المعطاة في جداول
 Handbook of Chemistry and Physics تساوي $58.78^\circ C$.

مطالعة: ماهو الوقود الحيوي؟

بدأ عصر النفط في آب ١٨٥٩ عندما حُفر أول بئر قرب Titusville في ولاية بنسلفانيا الامريكية. منذ ذلك الحين استهلك العالم قرابة 1.2×10^{12} برميل من النفط، جلّها كوقود محركات لآليات النقل.

لايعرف أحد كم تبقى من النفط داخل الأرض بالضبط. يقدّر استهلاك العالم الحالي بقرابة 3.1×10^{10} برميل سنوياً. ويقدر أيضاً احتياطي النفط القابل للاستخراج بحوالي 1.1×10^{12} برميل. وعلى هذا الأساس فإنه من المنتظر أن ينضب مخزون النفط خلال ٣٥ سنة عند نفس معدل الاستهلاك العالمي من النفط.

لأننفي أن المزيد من النفط سيتم اكتشافه، لكن بالوقت نفسه سيتزايد معدل استهلاك النفط، مايجعل التنبؤ بمدة كفاية مخزون النفط بدقة أمراً شبه مستحيل، لكنه من المؤكد أن كمية النفط محدودة وأننا سنعاني قريباً من نضوب النفط. لهذا لابد من التفكير بمصادر بديلة للطاقة.

من البدائل المتنوعة التي يجري استكشافها حالياً لمصادر الطاقة ما يسمى الوقود الحيوي biofuels. وتبدو أنواع الوقود المشتقة من organisms التي كانت حية، كالأشجار والذرة وسكر القصب وبذر اللفت rapeseed واعدة لأنها متجددة ولأنها تعتبر متعادلة كربونياً مقارنة مع الوقود المستحاثي، ما يعني أن كمية CO_2 المتوقع انتاجها عند الاستهلاك هي نفسها التي استهلكها النبات عند التكوين.

من هذا الوقود الحيوي هناك فقط نوعان فقط استقطبا أكثر الاهتمام، وهما الإيثانول والديزل الحيوي biodiesel. ويسمى الإيثانول المستخرج بهذه الطريقة أيضاً الإيثانول الحيوي bioethanol. ويعتبر أكثر جاذبية لكون طريقة تصنيعه سهلة، وتقوم على عملية تخمير باستخدام الخمائر كوسيط.

والفرق الوحيد بين الإيثانول الناتج بهذه الطريقة والإيثانول المستهلك كشراب كحولي هو مصدر السكر. فإيثانول الشراب الكحولي يصنع بشكل رئيسي من تخمير السكر الذي في العنب أو الحبوب، بينما يصنع الإيثانول الحيوي من تخمير سكر القصب أو الذرة. غير أنه تم مؤخراً تطوير طرق اقتصادية لتحويل أنواع رخيصة من المخلفات الزراعية ذات الأساس السللوزي إلى سكر قابل للتخمير. يتألف الديزل الحيوي بشكل أساسي من مركبات عضوية طويلة السلسلة تسمى ميثيل الاسترات طويلة السلسلة، التي تصنع من تفاعل الزيوت النباتية مع الكحول الميثيلي بوجود وسيط حمضي. ويمكن استخدام أي زيت نباتي لهذا الغرض، وأهمها زيت اللفت وزيت الصويا. وبعد أن يصنع الديزل الحيوي يخلط مع الديزل المشتق من النفط بنسبة ٣٠% ليصلح استخدامه كوقود في السيارات والشاحنات.

جدول A: بعض القيم الترموديناميكية عند 298.15 K





مسائل وتمارين الفصل الأول

١. احسب العمل المنجز بالكيلوجول جراء تفاعل كيميائي إذا أدى هذا إلى زيادة في الحجم من 3.2 L إلى 3.4 L ضد ضغط ثابت مقداره 3.6 atm. ماهي إشارة تغير الطاقة؟

٢. احسب كمية الحرارة التي نحتاجها لتسخين 250 g من الماء من الدرجة 22 °C إلى الدرجة 40 °C ثم إلى تحويلها إلى بخار، علماً أن الحرارة النوعية للماء 4.18 J/g.K وحرارة التبخير للماء تساوي 2260 J/g.

٣. إذا تفاعل 50 mL من H_2 مع 50 mL من الإيثيلين C_2H_4 عند الضغط 1.5 atm، فإن حجم الإيثان C_2H_6 الناتج هو 50 mL. احسب كمية العمل الحاصل، وحدد اتجاهه. ثم احسب تغير الطاقة الداخلية للجملّة إذا علمت أن $\Delta H = -0.31$ kJ.

٤. يسبب تفاعل داخل وعاء اسطواني مزود بمكبس متحرك تغيراً في الحجم من 12.0 L إلى 18.0 L بينما يبقى الضغط خارج الاسطوانة ثابتاً عند 0.975 atm. (حجم الاسطوانة $V = 2h$ حيث h هي ارتفاع الاسطوانة، 1 L.atm = 101.325 J):

أ) ماقيمة العمل المنجز في هذا التفاعل بالجول

ب) يبلغ قطر المكبس 17.0 cm ماهي المسافة h التي تحركها المكبس؟

٥. يستعمل تفاعل الاستيلين مع الاكسجين في لحام المعادن:

ماهي قيمة العمل من نوع PV بالكيلوجول، وماقيمة ΔE لتفاعل 6.50 g من الاستيلين عند الضغط الجوي إذا كان تغير الحجم -2.80 L؟

٦. يستخدم ثنائي إيثيل الإيثر $(C_2H_5)_2O$ في التخدير. تبلغ طاقة تبخره 26.5 + kJ/mol عند نقطة الغليان. كم من الطاقة بالكيلوجول نحتاج لتحويل 100

mL من هذا الإيتر عند نقطة الغليان إلى بخار إذا كانت كثافته تساوي 0.7138 g/mL ؟

٧. يتفاعل الألمنيوم مع الكلور معطياً توهجاً مميزاً. كم من الحرارة بالكيلوجول ينتشر عن هذا تفاعل 5.0 g من الألمنيوم؟

٨. كم من الحرارة ينتشر أو يمتص من تفاعل 2.50 g من Fe_2O_3 مع كمية كافية من أول أكسيد الكربون لإنتاج معدن الحديد؟ هل التفاعل ناشر أم ماص للحرارة؟

٩. يستخدم الصوديوم أحياناً كعامل تبريد في المبادلات الحرارية نظراً لامتعه بسعة حرارة مولية عالية نسبياً حيث تساوي $28.2 \text{ J/(mol}^\circ\text{C)}$. ماهي الحرارة النوعية للصوديوم مقدرة بـ $\text{J/(g}^\circ\text{C)}$.

١٠. عندما يضاف 1.045 g من CaO إلى 50 mL من الماء عند درجة حرارة 25°C في مسعر حراري ترتفع درجة حرارة الماء إلى 32.3°C . مع افتراض أن الحرارة النوعية للمحلول $4.18 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}$ وأن المسعر يمتص كمية مهملة من الحرارة، احسب ΔH لهذا التفاعل بالكيلوجول:

١١. سُخِّن 15 g من الذهب من الدرجة 15 إلى الدرجة 50°C تحت الضغط الجوي. فإذا علمت أن $C = 25.4 \text{ J/(K}^\circ\text{mol)}$ للذهب، وأن وزنه الذري 197 g/mol احسب تغير الطاقة ΔH و ΔE لهذه العملية.

١٢. عندما يضاف محلول 8.0 g من NaOH في 50 g من الماء عند الدرجة 25°C إلى محلول 8.0 g من HCl في 250.0 g من الماء عند الدرجة 25°C في مسعر حراري تزداد درجة حرارة المحلول إلى 33.5°C . فعلى

افتراض أن الحرارة النوعية للمحلول هي $4.18 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}$ وأن المسعر يمتص كمية مهملة من الحرارة، احسب ΔH بالكيلوجول للتفاعل:

١٣. حرقت عينة مقدارها 0.900 g من التولوين C_7H_8 بشكل كامل في قنبلة مسعرية تحوي 4560 g من الماء الذي ارتفعت درجة حرارته من 23.800 إلى 25.718°C . ماهي ΔE للتفاعل مقدرة بالكيلوجول لكل مول، حيث أن السعة الحرارية للمسعر هي $780 \text{ J/}^\circ\text{C}$ والحرارة النوعية للماء هي $4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$.

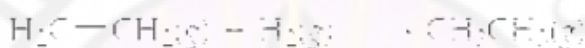
١٤. عندما تعاد التجربة باستخدام محلول 10.0 g من HCl في 248 غرام من الماء لوحظ نفس ارتفاع درجة الحرارة علل ذلك.

١٥. يصنع حمض الكبريت H_2SO_4 وفق عملية أكسدة الكبريت بخطوتين إلى ثلاثي أكسيد الكبريت SO_3 يتبعها تفاعل مع الماء. احسب ΔH_f° لـ $\text{SO}_3(\text{g})$ بالكيلوجول لكل مول من المعطيات التالية:

١٦. تبلغ تغير الانتالبية $\Delta H^\circ = -277.8 \text{ kJ}$ لتفاعل $\text{SO}_3(\text{g})$ مع $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ لإعطاء $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. احسب المعلومات الواردة في السؤال السابق لحساب ΔH_f° للـ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ بوحدة kJ/mol . علماً أن للماء السائل $\Delta H_f^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$.

١٧. للستايرين (C_8H_8) حرارة احتراق -4395 kJ/mol . اكتب معادلة الاحتراق الموزونة للستايرين ثم احسب ΔH_f° للستايرين بـ kJ/mol .

١٨. احسب ΔH° بالكيلوجول بشكل تقريبي باستخدام طاقات التفكك المعطاة في الجدول (١.٣) لتفاعل الهيدروجين مع الإيثيلين لإعطاء الإيثان.



١٩. احسب بشكل تقريبي حرارة احتراق البوتان مقدرة بالكيلوجول باستخدام طاقات التفكك الواردة في الجدول (١.٣) والمعلومات التالية:

٢٠. اختبر التفاعلات المعطى لها ΔH و ΔS فيما إذا كانت ستحدث تلقائياً أم لا عند 400K، وفيما إذا كانت ناشرة أم ماصة للحرارة؟

٢١. لنفترض أن لتفاعل كيميائي الكميات الترموديناميكية التالية: $\Delta H = -33\text{kJ}$ و $\Delta S = -58\text{ J/K}$. عند أية درجة حرارة ينقلب هذا التفاعل من إمكانية التفاعل التلقائي إلى الغير تلقائي؟

٢٢. أي من التفاعلات a-d الواردة في السؤال ماقبل السابق تلقائية عند كل درجات الحرارة، وماهي التفاعلات الغير تلقائية عند كل درجات الحرارة؟

٢٣. للكحول الإيثيلي حرارة انصهار 5.02 kJ/mol وينصهر عند -114.1°C . احسب تغير الانتروبية لعملية الانصهار للكحول الإيثيلي.

٢٤. عندما يتفاعل 1.5 g من معدن المغنيزيوم مع 200 mL من محلول 6.0 M HCl ، ترتفع درجة الحرارة من 25°C إلى 42.9°C . احسب ΔH بالكيلوجول لهذا التفاعل مفترضاً أن السعة الحرارية للمسعر $776 \text{ J/}^\circ\text{C}$ ، وأن الحرارة النوعية للمحلول النهائي هو نفسه للماء، وأن كثافة المحلول هي 1.0 g/mL .

٢٥. احسب ΔH° بالكيلوجول لتفاعل أكسيد الأزوت مع الأكسجين:
 $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ من المعطيات التالية:

٢٦. ماهي نقطة انصهار البنزن بالكلفن إذا كان $\Delta H_{\text{fusion}} = 9.95 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta S_{\text{fusion}} = 35.7 \text{ J/(K.mol)}$
 ٢٧. استخدم طاقات تفكك الروابط الواردة في الجدول (١.٣) لحساب القيمة التقريبية لحرارة التفاعلات التالية بالكيلوجول:

٢٨. احسب ΔH° لتفاعل تحول الميثان إلى إيثيلين باستخدام قانون هيس:



مستخدماً المعلومات التالية:

حلول تمارين ومسائل الفصل الأول

107 kJ/mol	17	-72.95 kJ	1
-123 kJ/mol	18	18.8 kJ, 646.51 kJ	2
-2605 kJ/mol	19	$\Delta E = -0.30 \text{ kJ}, W = 7.6 \text{ J}$	3
(a) تلقائي ناشر للحرارة، (b) غير تلقائي ناشر للحرارة، (c) تلقائي ماص للحرارة، (d) غير تلقائي ماص للحرارة	20	$w = -592.8 \text{ J}, h = 26.5 \text{ cm}$	4
570 Kw	21	$w = 0.284 \text{ kJ}, \Delta E = 313.8 \text{ kJ}$	5
(a) تلقائي عند كل درجات الحرارة، b و c لها نقطة انقلاب (d) غير تلقائي عند كل الدرجات	22	25.56 kJ	6
31.6 J/(K.mol)	23	-130.4 kJ	7
-469 kJ/mol	24	-0.388 kJ	8
-171.5 kJ/mol	25	1.23 J/(g.°C)	9
279K	26	-83.5 kJ	10
a) +34 kJ, b) -451 kJ, c) -87 kJ	27	$\Delta E = \Delta H + + 67.6 \text{ J}$	11
+201.9 kJ	28	56.1 kJ/mol	12
		-3900 kJ/mol	13
		56.1 kJ، يبقى الأثر الحراري نفسه لأن كمية NaOH لم تتغير	14
		-395.7 kJ/mol	15
		-959.3 kJ/mol	16

الفصل الثاني

الحركية الكيميائية

Kinetic Chemistry

نسمي الفرع من الكيمياء التي يعنى بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآلية حدوثها بالحركية الكيميائية Chemical Kinetics.

للحركية الكيميائية أهمية بيئية وأخرى اقتصادية: ففي طبقات الجو العليا، على سبيل المثال، فإن المحافظة على طبقة الأوزون التي تحمي الأرض من الإشعاعات فوق البنفسجية الضارة بالحياة تعتمد على المعدلات (السرعة) النسبية لحدوث تفاعلات منتجة وأخرى مخربة للأوزون. كما تتوقف ربحية العملية الكيميائية الصناعية على السرعة التي يتم بها اصطناع المادة الكيميائية، كسرعة اصطناع الأمونيا NH_3 من الهيدروجين والنيتروجين لاستخدامها في صناعة الأسمدة الكيميائية.

سوف نقوم في هذا الفصل بوصف سرعات التفاعلات الكيميائية ونتفحص كيفية تأثرها بالمتحولات كتركيز مواد التفاعل ودرجة الحرارة وتأثرها بالحفازات. وسوف نرى أيضاً كيف يقوم الكيميائي باقتراح الآلية التي يحدث وفقها التفاعل، والتي نستطيع من خلال فهمها السيطرة عليه وربما اكتشاف تفاعلات جديدة.

2.1 سرعة التفاعل Reaction Rate

تختلف سرعة حدوث التفاعلات الكيميائية بشكل كبير. فبعض هذه التفاعلات تحدث بشكل آني كاتحاد البروم مع الصوديوم، بينما يحدث بعضها الآخر بصورة بطيئة للغاية كتفاعل تشكل صدأ الحديد.

تتراوح سرع التفاعلات بين بطيئة للغاية وآنية

نحتاج لوصف سرعة التفاعل كميًا أن نحدّد كم هي سرعة تغير تركيز أحد المتفاعلات أو أحد المنتجات بالنسبة لوادة الزمن.

$$(١) \quad \text{تغير التركيز} \\ \text{تغير الزمن} = \text{السرعة}$$

أحد أمثلة التفاعلات التي درست بالتفصيل هو التفكك الحراري لغاز N_2O_5 الذي يعطي غاز NO_2 ذو اللون البني والأكسجين الجزيئي O_2 عديم اللون.

يمكننا هذا المثال من دراسة سرعة تغير التركيز كتابع للزمن من خلال مراقبة كثافة اللون البني بواسطة أجهزة المطيافية أو بواسطة أجهزة الكروماتوغرافيا الغازية. وهكذا يعطي الجدول (٢.١) تراكيز المتفاعلات والمنتجات لهذا التفاعل كتابع للزمن عند الدرجة 55°C . لاحظ أن تراكيز كل من NO_2 و O_2 تزداد بينما تركيز N_2O_5 يتناقص.

تعرف سرعة التفاعل على أنها مقدار تناقص تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو مقدار تزايد تركيز إحدى المواد الناتجة في واحدة الزمن. لننظر أولاً إلى سرعة تشكل المنتج. فمن أجل تفاعل تفكك N_2O_5 ، تعطى سرعة تشكل O_2 ، r_{O_2} ، بالعلاقة:

حيث تشير الأقواس المتوسطة [] المحيطة بـ O_2 إلى التراكيز المولية، و $\Delta[O_2]$ هو تغير التركيز المولي لـ O_2 ، و Δt هو تغير الزمن، و $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$ هو تغير التركيز المولي للأكسجين خلال الفترة من $t_1 \rightarrow t_2$.

فخلال الفاصل الزمني 300-400s، مثلاً، تكون سرعة تشكل O_2 :

إن واحدة سرعة التفاعل هي مولية بالثانية M/s، أي مول لكل ليتر. ثانية mol/(L.s). وقد عُمد إلى اتخاذ تعريف سرعة التفاعل بدلالة التراكيز عوضاً عن

الكميات (عدد المولات مثلاً) لجعل السرعة مستقلة عن قياس التفاعل (كحجم المفاعل مثلاً). فعندما يتفكك ضعف كمية N_2O_5 $0.020M$ في وعاء ذو حجم أكبر بمرتين، فإن ضعف عدد مولات الأكسجين ستتتشكل في الثانية، لكن عدد مولات O_2 المتشكلة في اللتر الواحد في الثانية الواحدة سيبقى نفسه.

نحصل برسم النتائج الواردة في الجدول (٢.١) بيانياً على ثلاثة منحنيات كما هو موضح بالشكل (٢.١). يساعد هذا الرسم في فهم سرعة التفاعل. فلو نظرنا إلى الفترة الزمنية بين ٣٠٠ و ٤٠٠ ثانية على منحنى الأكسجين، سنلاحظ كيف أن قيم $\Delta[O_2]$ و Δt ممثلة أيضاً على ضلعي مثلث افتراضي قائم الزاوية. يمثل الوتر فيه ميل المنحنى، $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$ ، وهي سرعة تشكل الأكسجين الوسطية خلال ذات الفترة من التفاعل. فكلما كان الميل كبيراً، كان التفاعل أسرع. فلو تأملنا المثلث المحدد بـ $\Delta[NO_2]$ و Δt خلال الفترة من ٣٠٠ إلى ٤٠٠ ثانية فنجد أن السرعة الوسطية لتشكل NO_2 هي $3.7 \times 10^{-5} M/s$:

وهي أربعة أضعاف سرعة تشكل O_2 ، وهذا يتوافق مع النسبة الاستوكيومترية 4:1 لهذين المكونين في معادلة التفاعل الموزونة.

الشكل (٢.١): التراكيز المقاسة بدلالة الزمن لتفاعل تفكك غاز N_2O_5 إلى NO_2 و O_2 عند الدرجة $55^\circ C$ ، وتركيز ابتدائي مقداره $0.020M$. لاحظ أن تركيز كل من NO_2 و O_2 يزداد في حين أن تركيز N_2O_5 يتناقص. إن ميل الوتر لكل مثلث يعطي سرعة التفاعل الوسطية في تركيز أحد المنتجات أو إحدى المتفاعلات خلال الفاصل الزمني المحدد من التفاعل. فسرعة تشكّل O_2 هي ربع سرعة تشكّل NO_2 ، وهي نصف سرعة تفكك N_2O_5 .

يرافق تشكّل O_2 و NO_2 ، اختفاء N_2O_5 . وبناءً على ذلك، تصبح إشارة $\Delta[N_2O_5]/\Delta t$ سالبة. يتوافق هذا أيضاً مع ميل سالب لوتر المثلث القائم المعرف بـ $\Delta[N_2O_5]$ و Δt في الشكل (٢.١). بما أن سرعة التفاعل هي بالتعريف قيمة موجبة، فإنه يجب أن ندخل دوماً إشارة سالبة إلى حساب سرعة اختفاء المادة المتفاعلة. ففي نفس الفاصل الزمني من ٣٠٠ إلى ٤٠٠ ثانية تبلغ سرعة تفكك المركب N_2O_5 الوسطية $1.9 \times 10^{-5} M/s$:

تتعلق السرعات النسبية لتشكل المنتجات واستهلاك المتفاعلات بأمثالها الاستكيومترية في معادلة التفاعل الموزونة. لذا من المهم أن نبين ماهي المادة التي تعود معطيات السرعة لأجلها.

ففي تفاعل تفكك N_2O_5 ، يتشكل ٤ مولات من NO_2 ويختفي ٢ مول من المادة N_2O_5 كلما تشكل مول واحد من O_2 . ولذلك، فإن سرعة تشكل الأوكسجين هي ربع سرعة تشكل NO_2 ولكنها نصف سرعة تفكك N_2O_5 :

$$\left(\text{سرعة تشكل } O_2 \right) = \frac{1}{4} \left(\text{سرعة تشكل } NO_2 \right) = \frac{1}{2} \left(\text{سرعة تفكك } N_2O_5 \right)$$

أو:

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} \right) = \frac{-1}{2} \left(\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \right)$$

من المهم أيضاً أن نحدد الزمن عند إعطاءنا للسرعة، ذلك أن السرعة تتغير مع تقدم التفاعل.

فعلى سبيل المثال، إن سرعة تشكل NO_2 الوسطية هي $3.7 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ خلال الفاصل الزمني ٣٠٠ إلى ٤٠٠ ثانية، لكن سرعة تشكله الوسطية هي أبطأ من ذلك بكثير خلال الفاصل الزمني ٦٠٠ إلى ٧٠٠ ثانية، وهي تبلغ $2.2 \times 10^{-5} \text{ M/s}$.
 $\Delta[NO_2]/\Delta t = 0.0022 \text{ M/100s} = \text{M/s}$

تنخفض سرعة التفاعل عادةً مع انقضاء الزمن وتتناقص تركيز المادة المتفاعلة، ويظهر ذلك جلياً، من خلال تناقص ميل وتر المثلث القائم، الشكل (٢.١).

يمكننا أن نعمم كتابة معادلة السرعة لأي تفاعل من المثال السابق كما يلي:



$$r = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

ومن أجل تفاعل عام من الشكل: $aA + bB \rightarrow dD + eE$

تكتب معادلة سرعة التفاعل على الشكل:

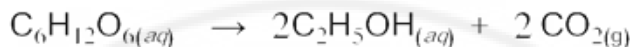
$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \frac{1}{e} \frac{\Delta[E]}{\Delta t} \quad (3)$$

يرغب الكيميائي، في الغالب، أن يعطي سرعة التفاعل عند زمن محدد t ، بدلاً عن السرعة الوسطية خلال فاصل زمني Δt . فعلى سبيل المثال، لو أردنا معرفة كم تبلغ سرعة التفاعل عند $t=350s$ ، فإذا قمنا بقياسات التراكيز عند فواصل زمنية أصغر فأصغر، فإن المتلثات المحددة بالقيم Δt و $\Delta[NO_2]$ سوف تتقلص تبعاً لذلك حتى بلوغها نقطة يصبح معها ميل الوتر موافقاً لميل مماس المنحني عند الزمن t ، الشكل (٢.٢).

الشكل (٢.٢): تركيز NO_2 تبعاً للزمن عند تفكك N_2O_5 عند الدرجة $55^\circ C$.

يدعى ميل مماس منحني التركيز بدلالة الزمن عند زمن معين، t ، السرعة اللحظية للتفاعل instantaneous rate عند ذلك الزمن. كما تدعى سرعة التفاعل عند لحظة انطلاقه ($t = 0$) السرعة الابتدائية initial rate.

تمرين محلول ٢.١: مقارنة السرعات الوسطية لاستهلاك ولتشكل المواد
يستخدم الإيثانول كمعزّر لعدد الأوكتان في غازولين السيارات، وهو ينتج عن
تخمّر الجلوكوز، وفق المعادلة:



(أ) ماهي سرعة تشكل الإيثانول نسبة إلى سرعة استهلاك الجلوكوز؟
(ب) اكتب العلاقة بين الشق $\Delta[C_2H_5OH]/\Delta t$ و الشق $\Delta[C_6H_{12}O_6]/\Delta t$.
(الحل: أ) تبعاً للمعادلة الموزونة فإن ٢ مول من الإيثانول تتشكل نتيجة استهلاك ١
مول من الجلوكوز في التفاعل. لذلك، فإن سرعة تشكل الإيثانول هي ضعف سرعة
استهلاك الجلوكوز.

(ب) بما أن سرعة تشكل الإيثانول هي $\Delta[C_2H_5OH]/\Delta t$ وسرعة استهلاك
الجلوكوز هي $\Delta[C_6H_{12}O_6]/\Delta t$ (لاحظ الإشارة السالبة)، إذن نكتب:

$$\frac{\Delta[C_2H_5OH]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[C_6H_{12}O_6]}{\Delta t}$$

2. قوانين السرعة ومرتبة التفاعل

Rate Laws and Reaction Order

ذكرنا في الفقرة السابقة أن سرعة تفكك N_2O_5 تعتمد على تركيزه، كما أن
التفاعل يتباطئ مع تناقص تركيز N_2O_5 . تتعلّق إذن سرعات التفاعلات الكيميائية
عادة بتركيز المواد المتفاعلة. لنفترض لدينا معادلة التفاعل التالية:



حيث أن كل من A و B هي متفاعلات، و a و b هي الأمثال الاستوكيومترية
لمعادلة التفاعل الموزونة. يُعطى تعلّق سرعة التفاعل بتركيز كل من المواد
المتفاعلة بقانون السرعة rate law. وتكتب معادلة قانون السرعة عموماً على
الشكل:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^m [B]^n \quad (4)$$

حيث k هو ثابت التناسب ويدعى ثابت السرعة rate constant.

لاحظ أننا عبّرنا عن الطرف الأيسر لقانون السرعة (4) بدلالة سرعة اختفاء المادة المتفاعلة A، غير أنه يمكننا أيضاً كتابته تبعاً لسرعة استهلاك المادة B، أو تبعاً لسرعة تشكّل إحدى المواد الناتجة. أما الطرف الأيمن فيكتب بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة حصراً. ويمكن كتابة علاقة قانون السرعة (4) على الشكل: $r = k [A]^m [B]^n$. وتسمى أيضاً عبارة قانون السرعة rate law expression.

تدل القوى m و n في عبارة قانون السرعة (4) على مدى حساسية السرعة لتغير $[A]$ و $[B]$ ، وليس لها علاقة عادة بالأمثال الاستكيومترية لمعادلة التفاعل. تأخذ هذه القوى أرقاماً صحيحة أو كسرية، سالبة أو موجبة أو صفراً. للتفاعلات البسيطة التي سنتناولها في هذا الكتاب أرقام صحيحة صغيرة موجبة.

تعني المرتبة 1 أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع التركيز. فمثلاً، إذا كانت $m = 1$ فإن السرعة سوف تتضاعف ($r_2 = 2r_1$) بمجرد مضاعفة تركيز المادة A (أي $[A]_2 = 2[A]_1$)، أما إذا كانت $m = 2$ فإن مربع تركيزها الجديد سيصبح أربعة أضعاف مربع التركيز القديم ($[A]_2^2 = (2[A]_1)^2$)، فلو ضاعفنا تركيز المادة A تزداد بذلك السرعة بمعدل أربع مرات ($r_2 = 4r_1$). وعندما تكون $m = 0$ وتضاعفت قيمة $[A]$ ، فإن السرعة سوف لا تتغير لأن السرعة تصبح غير متعلقة بالتركيز، أي $[A]^0 = 1$.

وإذا كانت مرتبة التفاعل سالبة فإن السرعة ستتناقص كلما ازداد التركيز. فمثلاً إذا كانت $m = -1$ وأن $[A]$ قد تضاعفت، فإن $[A]^{-1}$ سوف تنخفض إلى النصف $^{-1}$ ($(2[A]_1)^{-1} = [A]_2^{-1}$) وبالتالي فإن السرعة سوف تنخفض إلى النصف.

تحدّد قيم القوى m و n مرتبة التفاعل reaction order بالنسبة للمادتين A و B على التوالي. ويعطي مجموع القوى ($m + n$) مرتبة التفاعل الكلية.

وهكذا إذا كانت عبارة قانون سرعة تفاعل ما هي التالية:

$$r = k [A]^2[B]$$

فإن $m = 2$ و $n = 1$ ومرتبة التفاعل الكلية $m + n = 3$. ونقول عن هذا التفاعل بأنه من المرتبة الثانية بالنسبة لـ A ومن المرتبة الأولى بالنسبة لـ B ومن المرتبة الثالثة الكلية.

تعيّن قيم مرتبة التفاعل بالتجربة حصراً، إذ لا يمكن التنبؤ بها من خلال استكويومترية التفاعل، ويظهر الجدول (٢.٢) من خلال بعض الأمثلة بأنه لا يوجد عموماً أية علاقة بين استكويومترية التفاعل ومرتبة التفاعل. فالأمثال الاستكويومترية لكل من $(CH_3)_3CBr$ و H_2O هي ١ في التفاعل الأول من هذا الجدول، لكن القوة المرفوعة لـ $(CH_3)_3CBr$ هي ١، بينما القوة المرفوعة لـ H_2O هي ٠. ومعادلة السرعة لهذا التفاعل هي:

$$r = k [(CH_3)_3CBr]^1 [H_2O]^0 = k [(CH_3)_3CBr]$$

وسوف نرى في الفقرة ٢.٦ أن هذه القوى (مراتب التفاعل) في عبارة قانون السرعة تتعلق بآلية حصول التفاعل.

تمرين محلّول (٢.٢): الاستدلال على مرتبة التفاعل من عبارة قانون السرعة
انظر إلى التفاعل الثاني في الجدول (٢.٢)، ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المواد المتفاعلة؟ وماهي مرتبة التفاعل الكلية؟

الحل: لإيجاد مرتبة التفاعل، ننظر إلى القوى في قانون السرعة للمادة المعنية بالسؤال. من الجدول (٢.٢):

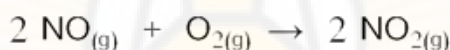
$$r = k [\text{Br}_2]$$

بما أن HCO_2H لا يظهر في قانون السرعة فمعنى ذلك أن سرعة التفاعل لا تتعلق بتركيزه، وبالتالي فمرتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة هي الصفر. وبما أن قوة $[\text{Br}_2]$ هي ١، فمرتبة التفاعل بالنسبة للبروم هي ١. ومرتبة التفاعل الكلية هي أيضاً ١.

3. 2 تعيين قانون السرعة تجريبياً

Experimental Determination of a Rate Law

إحدى الطرق المتبعة في تعيين قيم مراتب التفاعل في قانون السرعة هي أن تُجرى سلسلة من التجارب يتم من خلالها قياس السرعة الابتدائية كتابع للتركيز الابتدائية. لنأخذ على سبيل المثال، الأكسدة الهوائية لأكسيد الآزوت، وهو أحد التفاعلات المساهمة في تشكّل المطر الحامضية:



ولننظر إلى بيانات السرعة الابتدائية المقاسة لهذا التفاعل في الجدول (٢.٣).

لاحظ أن أزواجاً من التجارب قد صمّمت لبحث تأثير تغيّر تركيز أحد المتفاعلات في السرعة الابتدائية للتفاعل. فقد تم، على سبيل المثال، مضاعفة تركيز NO الابتدائي في التجربتين الأولى والثانية من 0.015 إلى 0.030 M، بينما أبقى على تركيز O_2 ثابتاً، فازدادت السرعة الابتدائية بمقدار أربع مرات؛ من 0.048

إلى 0.192 M/s . يدل ذلك، أن سرعة التفاعل تتعلّق بمربع تركيز NO ، أي $r \sim [\text{NO}]^2$. وعندما أبقى على $[\text{NO}]$ ثابتاً وضوعف $[\text{O}_2]$ في التجريبتين الأولى والثالثة فإن السرعة الابتدائية تضاعفت أيضاً من 0.048 إلى 0.096 M/s ، مظهرة أن سرعة التفاعل تتعلّق طردياً بتركيز O_2 ، أي من المرتبة الأولى، أي $r \sim [\text{O}_2]$. لهذا يمكن كتابة قانون السرعة للتفاعل المعطى على الشكل التالي:

$$r = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

ونجد بشكل متفق مع هذا القانون، الذي هو من المرتبة الثانية بالنسبة لـ NO ومن المرتبة الأولى لـ O_2 ومن المرتبة الثالثة الكلية، أن السرعة الابتدائية قد زادت ثمان مرات عندما تضاعفت التراكيز الابتدائية لكل من NO و O_2 في التجارب ١ و ٤. نستخدم الطريقة السابقة في إيجاد قانون السرعة الابتدائية عوضاً عن السرعة التي تقاس عند أوقات متقدمة من التفاعل كي نتلافى إمكانية تداخل التفاعلات العكسية: منتجات $\leftarrow$ متفاعلات. فمع تراكم تركيز المنتج خلال تقدم التفاعل، تزداد سرعة التفاعل العكسي. فإذا كانت سرعة التفاعل العكسي غير قابلة للإهمال مقارنة مع سرعة التفاعل الأمامي، فإن سرعة التفاعل سوف تتعلّق بكل من تركيز المتفاعلات والمنتجات معاً. أما عند بدء التفاعل فتكون تراكيز المنتجات معدومة ولا يمكنها التأثير في سرعة التفاعل المقاسة. إذن، عندما نقيس السرعات الابتدائية فإننا نقيس سرعة التفاعل الأمامي فقط، بحيث أن المتفاعلات سوف تظهر فقط في قانون سرعة التفاعل.

إن إحدى مهام تعيين قانون سرعة التفاعل هي تعيين مرتبة التفاعل، لكن المهمة الثانية هي إيجاد القيمة العددية لثابت السرعة k . فلكل تفاعل قيمة خاصة لثابت السرعة، وهي تتعلّق بدورها بدرجة الحرارة، ولا تتعلّق بالتراكيز. لإيجاد قيمة ثابت السرعة لتفاعل تشكّل NO_2 على سبيل المثال، يمكننا استخدام بيانات أي من تجارب الجدول (٢.٣). فإعادة ترتيب معادلة عبارة قانون السرعة نحو k وتبديل قيم السرعة والتراكيز وفق أولى التجارب نحصل على المطلوب:

$$k = \frac{r}{[NO_2]^2[O_2]} = \frac{0.048 \frac{M}{s}}{(0.015 M)^2(0.015 M)} = 1.4 \times 10^4 \frac{1}{M^2 \cdot s}$$

حاول إعادة هذه الحسابات للتجارب ٢-٤ ولاحظ أنك ستحصل على نفس قيمة k . لاحظ أيضاً أن واحدة ثابت السرعة في هذا المثال هي $\frac{1}{M^2 \cdot s}$ ، وبالتالي فإن واحدة k ستعتمد على واحدة التركيز وعلى قيمة مرتبة التفاعل الكلية. يوضح الجدول (٢.٤) علاقة واحدة ثابت السرعة بمرتبة التفاعل لبعض الحالات العامة.

الجدول (٢.٤): علاقة واحدة ثابت السرعة بمرتبة التفاعل لبعض الحالات

واحدة k	مرتبة الفاعل الكلية	قانون السرعة
1/s	1	$r = k[A]$
1/(M.s)	2	$r = k[A][B]$
1/(M ² .s)	3	$r = k[A][B]^2$

كن حريصاً ولا تخلط بين سرعة التفاعل وثابت السرعة. فسرعة التفاعل تتعلّق بالتراكيز، بينما ثابت السرعة لا يتعلّق بها، ولهذا سمي بثابت. وللسرعة دوماً واحدة تركيز مقسومة على الزمن (M/s)، بينما تعتمد واحدة ثابت السرعة على مرتبة التفاعل الكلية.

تمرين محلّول (٢.٣): تعيين عبارة قانون السرعة من خلال سرعات ابتدائية يعطي الجدول التالي بيانات السرعات الابتدائية لتفاعل تفكك N_2O_5 الغازي عند الدرجة 55 °C:

التجربة	$[N_2O_5]$ الابتدائي	سرعة تفكك N_2O_5 الابتدائية M/s
1	0.020	3.4×10^{-5}
2	0.050	8.5×10^{-5}

أ) ماهو قانون السرعة لهذا التفاعل؟

ب) ماهي قيمة ثابت السرعة؟

الحل: أ) يمكن التعبير عن قانون سرعة هذا التفاعل عموماً بالعلاقة:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k [N_2O_5]^m$$

حيث m هي مرتبة التفاعل بالنسبة لـ N_2O_5 وب نفس الوقت هي مرتبة التفاعل الكلية. وقد أعطيت بيانات السرعة بدلالة سرعة تفكك N_2O_5 ، أي $\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$.

إن مقارنة التجريبتين ١ و ٢ تظهر أن زيادة التركيز الابتدائي لـ N_2O_5 بعامل ٢.٥ مرة يرفع سرعة التفاعل بعامل ٢.٥ مرة أيضاً.

$$\frac{[N_2O_5]_2}{[N_2O_5]_1} = \frac{0.050 \text{ M}}{0.020 \text{ M}} = 2.5 \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{8.5 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{3.4 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 2.5$$

فالتناسب بين سرعة التفاعل والتركيز هو طردي ونستخلص من ذلك أن مرتبة التفاعل هي الأولى:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k [N_2O_5]$$

هناك طريقة أكثر ملائمة لتعيين m ، وهي أن نكتب قانون السرعة كما افترضناه بدلالة التراكيز المعطاة في التجارب:

$$r_1 = k [N_2O_5]_1^m = k (0.020 \text{ M})^m$$

$$r_2 = k [N_2O_5]_2^m = k (0.050 \text{ M})^m$$

إذا قسمنا الآن المعادلة الثانية على الأولى لحصلنا نظرياً على:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k (0.050 \text{ M})^m}{k (0.020 \text{ M})^m} = (2.5)^m$$

ثم نقارن هذه النسبة مع نسبة السرعتين المقاستين حسب معطيات الجدول:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{8.5 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{3.4 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 2.5$$

تُظهر المقارنة أن m يجب أن تساوي الواحد. وبالتالي فقانون السرعة لهذا التفاعل هو:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k [N_2O_5]$$

ب) يمكن إيجاد ثابت سرعة التفاعل من حل معادلة قانون السرعة الناتج من (أ) نحو k ، ثم استبدال قيم المتحولات بالقيم التجريبية المعطاة في الجدول:

$$k = \frac{-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}}{2[N_2O_5]} = \frac{3.4 \times 10^{-5} M/s}{2 \times 0.020 M} = 8.5 \times 10^{-4} s^{-1}$$

تمرين محلول (٢.٤): حساب سرعة التفاعل باستخدام قانون السرعة
متابعة للتمرين السابق (2.3)، ماهي سرعة التفكك الابتدائية للمركب N_2O_5 عند الدرجة $55^\circ C$ عندما يكون التركيز $0.030 M$ ؟
الحل: نحسب سرعة تفكك N_2O_5 من خلال استبدال قيمة ثابت السرعة ($1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$) الناتج من التمرين السابق والتركيز الابتدائي ($0.030 M$) المعطى في قانون السرعة:

$$-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = 2k [N_2O_5] = \left(\frac{2 \times 8.5 \times 10^{-4}}{s} \right) (0.030 M) = 5.1 \times 10^{-5} M/s$$

٢.٤ تابعة التركيز للزمن: معادلة السرعة التكاملية

Concentration versus Time: integrated rate law

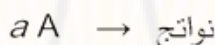
لقد ركزنا اهتمامنا حتى الآن على عبارة قانون السرعة، وهي المعادلة التي تخبرنا كيف تتعلّق سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة. لكننا نريد أيضاً أن نعلم كيف يتغيّر تركيز كل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة مع الزمن. فعلى سبيل المثال، من المهم أن نعلم سرعة تلف طبقة الأوزون في طبقات الجو العليا، لكننا نريد علاوة على ذلك أن نعلم مثلاً كم سيبلغ تركيز الأوزون بعد ٥٠ سنة؟ وكم سيستغرق من الوقت للوصول التركيز إلى قيمة تساوي مثلاً ١٠% من قيمته الحالية؟

تدعى المعادلة التي تربط التركيز بالزمن حسابياً قانون السرعة التكاملية. وهي تمكننا أيضاً من حساب عمر النصف $t_{1/2}$ لإحدى المواد المتفاعلة، والذي هو بالتعريف الوقت الذي يلزم ليتحول نصف المادة المتفاعلة إلى منتج. تتغير معادلة السرعة التكاملية وعمر النصف بتغير مرتبة التفاعل. سوف نتطرق فيما يلي إلى هذه العلاقة من خلال بعض الحالات البسيطة، علماً أنه يلزم للطالب الإلمام ببعض قواعد التفاضل والتكامل.

١. ٤. ٢ قانون السرعة التكاملي لتفاعلات المرتبة الأولى

Integrated rate law for a first order reaction

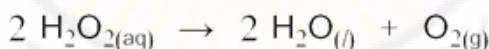
ليكن لدينا تفاعلاً بسيطاً من الشكل:



عندما يكون هذا التفاعل من المرتبة الأولى تتناسب سرعته طردياً مع تركيز المادة المتفاعلة:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A] \quad (٥)$$

مثال ذلك تفكك الماء الأكسجيني في محلول قلوي الذي سيناقش في التمرين المحلول (٢.٥):



نعبّر رياضياً عن التغير الحاصل في الوقت اللامتناهي في الصغر dt بمشتق التركيز $d[A]$ ، فتصبح العلاقة (٥) على الشكل التالي:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (6)$$

(قارن مفهوم السرعة المتوسطة والسرعة اللحظية). وبإعادة ترتيب المتحولات، نحصل على:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = ak dt$$

وبمكاملة هذه العلاقة بين الحدود: تغيّر الزمن من القيمة ٠ (بدء التفاعل) إلى القيمة t (زمن التفاعل)، وتغيّر تركيز المادة الأولية من القيمة $[A]_0$ (عند $t=0$) إلى القيمة $[A]$ (عند الزمن $t=t$):

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = ak \int_0^t dt$$

ينتج عن ذلك المعادلة التكاملية لقانون السرعة:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -akt \quad (7)$$

تشير $\ln$ في المعادلة (7) إلى اللوغاريتم الطبيعي، و $[A]_0$ إلى تركيز المادة A عند الزمن الابتدائي، أي عند $t = 0$. وتشير $[A]_t$ إلى تركيز المادة A عند أي زمن بعده، و a هي الأمثال الاستوكيومترية للمادة المتفاعلة A. وتمثل النسبة $\frac{[A]_t}{[A]_0}$ في المعادلة (7) تركيز الجزء من المادة A الذي يتبقى عند الزمن t .

قانون السرعة التكاملي هو معادلة تركيز - زمن، وهو يمكّن من حساب تركيز المادة المتفاعلة A عند أي زمن t من التفاعل، أو حساب الجزء المتبقي من A عند هذا الزمن. كما يمكن استخدام قانون السرعة التكاملي لحساب الوقت اللازم ليصل التركيز الابتدائي للمادة A إلى أية قيمة معينة انطلاقاً من تركيز ابتدائي معطى (انظر الشكل a, 2.6).

يُظهر التمرين المحلول (٢.٥) كيف يمكن استخدام قانون السرعة التكاملي. بما أن $\ln([A]_t/[A]_0) = \ln[A]_t - \ln[A]_0$ فإنه يمكننا إعادة صياغة قانون السرعة التكاملي في المعادلة (7)، ليصبح:

$$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0 \quad (8)$$

والمعادلة الناتجة هي من شكل $y = mx + b$ ، التي نقول أن $\ln[A]$ هو تابع خطي للزمن t :

فإذا مثّلنا $\ln[A]$ بيانياً مقابل الزمن نحصل على مستقيم ذو ميل (Slope) يساوي: $m = -ak$ ويقطع محور الترتيب عند $b = \ln[A]_0$ ، انظر الشكل (2.6, b). وبالتالي فإن قيمة ثابت السرعة هي ببساطة: $k = -m/a$.

الشكل (٢.٦): رسم بياني: (a) التركيز مقابل الزمن، (b) اللوغاريتم الطبيعي مقابل الزمن. يظهر تفاعل المرتبة الأولى تناقص أسّي لتركيز المادة المتفاعلة مع الزمن (a). ويظهر تفاعل المرتبة الأولى تناقص خطي للوغاريتم التركيز مع الزمن.

إن هذه الطريقة في تعيين ثابت السرعة بيانياً، والموضحة بالتمرين المحلول (٢.٦)، هي طريقة بديلة لطريقة السرعات الابتدائية المستخدمة في التمرين المحلول (٢.٣). ويجب التأكيد أن الرسم البياني لـ $\ln[A]$ مقابل الزمن تعطي مستقيماً فقط إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى. وهي في الواقع طريقة جيّدة في اختبار فيما إذا كان تفاعلاً ما من المرتبة الأولى، وذلك من خلال إظهاره على شكل خط مستقيم في مثل هذا الرسم البياني.

تمرين محلول (٢.٥): حساب التركيز عند زمن معين
يوصف تفكك الماء الأكسجيني في محلول ممدّد من هيدروكسيد الصوديوم بالمعادلة التالية:



التفاعل هو من المرتبة الأولى في H_2O_2 ، ويبلغ ثابت سرعته عند 25°C : $1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ، والتركيز الابتدائي هو 0.30 M .

- أ) ماهو تركيز H_2O_2 بعد أربع ساعات؟
- ب) كم من الوقت سيستغرق هبوط تركيز H_2O_2 إلى 0.12 M ؟
- ت) كم من الوقت سيستغرق تفكك H_2O_2 بنسبة ٩٠%؟

الحل: أ) بما أن التفاعل من المرتبة الأولى، فقانون سرعته وفق المعادلة (٥):

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -2kt$$

وبما أن زمن ثابت السرعة معطى بالثانية فعلياً نحول الزمن إلى ثوان:

$$t = (4.0 \text{ h}) \left(\frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \right) = 14,400 \text{ s}$$

ثم نستبدل القيم المعلومة من تركيز H_2O_2 الابتدائي وثابت السرعة في معادلة السرعة:

$$\ln \frac{[H_2O_2]_t}{0.30 M} = -2 (1.8 \times 10^{-5} s^{-1})(1.44 \times 10^4 s) = -0.518$$

ونأخذ عكس اللوغاريتم الطبيعي لطرفي المعادلة:

$$\frac{[H_2O_2]_t}{0.30 M} = e^{-0.518} = 0.596$$

$$[H_2O_2]_t = (0.596)(0.30 M) = 0.179 M \quad \text{وبالتالي:}$$

ب) أولاً نحل المعادلة (د) نحو الزمن:

$$t = -\frac{1}{2k} \ln \frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0}$$

ثم نحسب المطلوب:

$$t = -\left(\frac{1}{2 \times 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}}\right) \ln \frac{0.12 M}{0.30 M}$$

$$t = -\left(\frac{1}{2 \times 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}}\right) (-0.916) = 25444 s$$

إذن يصل تركيز H_2O_2 إلى $0.12 M$ بعد 25444 ثانية (تقريباً 7 ساعات).

ت) عندما يتفكك ٩٠% من H_2O_2 يتبقى ١٠%، إذن:

$$\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = \frac{(0.10)(0.30 M)}{0.30 M} = 0.10$$

وبالتالي فالوقت اللازم لتفكك ٩٠% من H_2O_2 هو:

$$t = -\left(\frac{1}{2 \times 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}}\right) \ln 0.10$$

$$t = -\left(\frac{1}{2 \times 1.8 \times 10^{-5} s^{-1}}\right) (-2.30) = 6.4 \times 10^4 s (18 h)$$

تمرين محلول (٢.٦): إثبات مرتبة التفاعل بيانياً وحساب ثابت السرعة

أعطت القياسات المجراة على تفاعل تفكك N_2O_5 عند الدرجة $55^\circ C$ النتائج

المعطاة في الجدول (٢.١) والمرسومة في الشكل البياني (٢.١). استخدم هذه

البيانات للبرهنة على أن هذا التفاعل هو من المرتبة الأولى. ماهي قيمة ثابت هذا التفاعل؟

الحل: للبرهان على أن هذا التفاعل هو من المرتبة الأولى نتأكد من أن الرسم البياني للقيم $\ln[N_2O_5]$ مقابل الزمن يعطي خطاً مستقيماً. نأخذ قيم $\ln[N_2O_5]$ المعطاة في الجدول التالي ونمثلها بيانياً في الشكل الجانبي الأيمن:

وبما أن هذه النقاط قد وقعت على خط مستقيم كما يوضح الرسم البياني فإن تفاعل تفكك N_2O_5 هو من المرتبة الأولى. ويمكن تعيين قيمة ثابت السرعة من خلال الميل، وهذا بدوره يمكن أن يحسب من إحداثيات أية نقطتين بعيدتين عن بعضهما على هذا المستقيم.

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(-5.02) - (-4.17)}{650 \text{ s} - 150 \text{ s}} = \frac{-0.85}{500 \text{ s}} = -1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k = -m/2 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}/2 = 8.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

نصف عمر تفاعلات المرتبة الأولى

يرمز لنصف عمر التفاعل بالرمز $t_{1/2}$ ، وتعرف بأنها الزمن اللازم ليهبط تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الابتدائية. فلو اعتبرنا التفاعل المرتبة الأولى التالي:



ويمكن أن ينسب نصف عمر التفاعل إلى ثابت السرعة انطلاقاً من معادلة السرعة التكاملية (٥) كما يلي:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -akt$$

وعندما يصبح $t = t_{1/2}$ ، فإن الجزء المتبقي من A هو: $[A]_t/[A]_0 = 1/2$ ولذلك:

$$\ln \frac{1}{2} = -a k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} \quad \text{وبالتالي:}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak} \quad (9) \quad \text{أو:}$$

وهكذا فإنه يمكن حساب نصف عمر تفاعل من المرتبة الأولى بمعرفة ثابت السرعة، وكذلك العكس بالعكس.

كما يظهر جلياً من المعادلة (9) فإن نصف عمر تفاعل المرتبة الأولى هو ثابت نظراً لتعلقه فقط بثابت السرعة، وعدم تعلقه بالتركيز. ولهذه النتيجة تحديداً أهمية خاصة نظراً لتعلق أنصاف أعمار التفاعلات الأخرى، التي لا تتبع المرتبة الأولى، بالتركيز كما سنرى لاحقاً. يُظهر الشكل (٢.٧) هذه التبعية في تفاعل المرتبة الأولى. حيث يمثل كل نصف عمر تالي فترة مساوية من الزمن يتناقص فيها التركيز بعامل يساوي ٢. تفيد أنصاف أعمار التفاعل بشكل خاص في وصف سرع تحلل النظائر المشعة.

الشكل (٢.٧): تركيز المادة A كتابع للزمن في تفاعل من المرتبة الأولى. لاحظ كيف يهبط تركيز المادة A من قيمة ابتدائية $[A]_0$ إلى القيمة $[A]_0/2$ بعد نصف عمر تفاعل واحد، ثم إلى $[A]_0/4$ بعد نصف عمر التفاعل ثاني، ثم إلى $[A]_0/8$ بعد نصف عمر التفاعل ثالث، وهكذا... فمن أجل تفاعل من المرتبة الأولى يمثل كل نصف عمر تفاعل قيمة متساوية ثابتة

تمرين محلول (٢.٧): حسابات نصف عمر التفاعل

أ) حدّد نصف عمر تفكك غاز N_2O_5 عند الدرجة $55^\circ C$ باستخدام بياني التركيز مقابل الزمن الوارد في الشكل (٢.١).

ب) احسب نصف عمر التفاعل من ثابت السرعة $(8.5 \times 10^{-4} s^{-1})$.

ت) إذا كان التركيز الابتدائي للمركب N_2O_5 هو $0.020M$ فما هو تركيزه بعد خمسة أضعاف نصف عمر تفاعل؟

ث) كم يستغرق من الزمن ليتفكك N_2O_5 إلى 12.5% من قيمته الابتدائية؟

الحل:

أ) يُظهر الشكل (٢.١) أن تركيز N_2O_5 يهبط من التركيز 0.020M إلى التركيز 0.010M خلال زمن مقداره 400 s تقريباً. وعند 800 s تناقص تركيز N_2O_5 بعامل ٢ مرة أخرى إلى 0.0050M. لذلك فإن $t_{1/2} = 400$ s.
ب) وفق قيمة ثابت السرعة والمعادلة (٧) فإن:

$$(ت) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = \frac{0.693}{1.7 \times 10^{-3} s^{-1}} = 4.1 \times 10^2 s (6.8 \text{ min})$$

عند $t_{1/2} = 5$ سيكون $[N_2O_5]$ مساوياً $(1/2)^5 = 1/32$ من قيمته الابتدائية:

$$[N_2O_5] = \frac{0.020M}{32} = 0.00062 M$$

ث) بما أن ١٢.٥% من التركيز الابتدائي تعادل $1/8$ أو $(1/2)^3$ من التركيز الابتدائي، إذن فالزمن الذي يلزم هو ثلاثة أضعاف نصف العمر:

$$t = 3 t_{1/2} = 3(4.1 \times 10^2 s) = 1.2 \times 10^3 s (20 \text{ min})$$

٢.٤.٢ قانون السرعة التكاملي لتفاعلات المرتبة الثانية

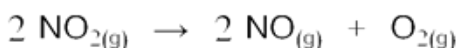
Integrated rate law for second-order reactions

يعتبر تفاعل ما من المرتبة الثانية إذا كانت سرعته تتعلّق بتركيز المادة المتفاعلة الوحيدة مرفوعة إلى الأس اثنين، أو إذا كانت سرعته تتعلّق بتركيز كلتا مادتي التفاعل كل منها مرفوعة إلى الأس واحد.

ومن أجل تفاعل بسيط من الشكل: $a A \rightarrow$ نواتج ، تكتب عبارة قانون السرعة على الشكل:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^2 \quad (١٠)$$

مثال ذلك تفكك ثاني أكسيد النتروجين منتجاً NO و O_2 وفق المعادلة:



وبشكل مماثل لما فعلنا في تفاعل المرتبة الأولى، نعبّر رياضياً عن التغير الحاصل في الوقت اللامتناهي في الصغر dt باشتقاق التركيز $[A]$ بالنسبة للزمن:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

وبإعادة ترتيب المتحولات، نحصل على:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = ak \, dt$$

وبمكاملة هذه العلاقة بين الحدود: تغير الزمن من القيمة $\bullet$ (بدء التفاعل) إلى القيمة t (زمن التفاعل)، وتغير تركيز المادة الأولية من القيمة $[A]_0$ (عند $t=0$) إلى القيمة $[A]$ (عند الزمن $t=t$).

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = ak \int_0^t dt$$

وينتج عن ذلك المعادلة التكاملية لقانون السرعة:

$$\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0} \quad (11)$$

تسمح لنا هذه المعادلة بحساب تركيز المادة A عند أي زمن t إذا كان التركيز الابتدائي لهذه المادة $[A]_0$ معلوماً.

وبما أن الصيغة التكاملية لقانون السرعة هي من شكل $y = mx + b$ ، فإن الرسم البياني أن $1/[A]_t$ هو تابع خطي للزمن t :

فلو مثلنا $1/[A]_t$ مقابل الزمن بيانياً نحصل على مستقيم ميله: $m = ak$ ويقطع محور الترتيب عند $b = 1/[A]_0$. ويمكن بحصولنا على خط مستقيم من هذا الرسم البياني أن نثبت أن التفاعل من المرتبة الثانية.

للحصول على عبارة $t_{1/2}$ من المرتبة الثانية نعوض $[A]_t = [A]_0/2$ و $t = t_{1/2}$ في المعادلة التكاملية لسرعة التفاعل (١١)، فينتج:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} \quad (12)$$

بالمقارنة مع تفاعل المرتبة الأولى فإن الزمن الذي يتطلبه انخفاض تركيز المادة A إلى نصف قيمته الابتدائية في تفاعل المرتبة الثانية يتعلّق بكل من ثابت السرعة و التركيز الابتدائي. وهكذا، فإن قيمة $t_{1/2}$ تزداد مع تقدّم التفاعل لأن قيمة $[A]_0$ في بداية كل نصف عمر تالي تكون أصغر بمقدار النصف. وبالنتيجة، فإن كل نصف عمر تفاعل في تفاعل من المرتبة الثانية هو أطول بمرتين من النصف عمر الذي سبقه (انظر الشكل ٢.٨).

يظهر البياني a في (الشكل 2.9) كيف يتغيّر التركيز بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى، ونرى من خلاله أن تركيز المادة A يهبط خلال نصف عمر التفاعل الأول، ١.٧٣ ثانية، من $M \ 1.00$ إلى $M \ 0.50$. كما أنه بانقضاء ١.٧٣ ثانية أخرى يهبط التركيز من $M \ 0.50$ إلى $M \ 0.25$ ، وهكذا. فوفقاً للمعادلة (9) نلاحظ أنه من أجل تفاعلات المرتبة الأولى لا تتعلّق قيمة $t_{1/2}$ بتركيز المادة المتفاعلة عند تلك اللحظة. أما البياني b في (الشكل 2.9) فيظهر تغيّر التركيز بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية، وقد استخدمت فيه نفس قيم a و k و $[A]_0$ التي استعملت في بياني الشكل (a). نرى هنا أيضاً أن تركيز المادة A يهبط خلال نصف عمر التفاعل الأول، ٢.٥ ثانية، من القيمة $M \ 1.00$ إلى $M \ 0.50$. ثم يهبط إلى نصف القيمة الأخيرة ابتداء من ٢.٥ ثانية إلى ٧.٥ ثانية، وبالتالي فإن نصف عمر التفاعل الثاني هو 5.0 ثوان. كما أن نصف عمر التفاعل عند $M \ 0.25$ هو ١٠ ثوان. وهكذا فإن لتفاعلات المرتبة الثانية، وكما تنتبأ العلاقة (١٢)، فإن نصف عمر تفاعل يتناسب عكساً مع التركيز عند بداية الفترة الزمنية.

الشكل (٢.٨): تركيز المادة المتفاعلة A كتابع للزمن في تفاعل من المرتبة الثانية. لاحظ أن كل نصف عمر تفاعل أطول بمرتين من نصف العمر الذي يسبقه.

الشكل (٢.٩): مقارنة نصف عمر التفاعل $t_{1/2}$ للتفاعل المرتبة الأولى (a). مع تفاعل المرتبة الثانية (b).

تمرين محلول (٢.٨): حسابات حول تفاعل المرتبة الثانية
يتفكك غاز ثاني أكسيد النتروجين إلى غاز أول أكسيد النتروجين والأكسجين
الجزئي عند درجات حرارة عالية:



وكانت بيانات تركيز زمن للتفاعل عند 300°C كما يلي:

- (أ) هل التفاعل من المرتبة الأولى؟
(ب) ماهي قيمة ثابت السرعة؟
(ت) ماهو تركيز NO_2 عند $t = 20.0 \text{ min}$ ؟
(ث) ماهو نصف عمر التفاعل عندما يكون التركيز الابتدائي للمركب NO_2 هو $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ؟
(ج) ماهي قيمة $t_{1/2}$ عندما تكون $[\text{NO}_2]_0$ مساوية $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ؟
الحل:

(أ) لنقرر فيما إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية نحسب $1/[\text{NO}_2]$ و $\ln[\text{NO}_2]$ ونمثل هذه القيم بيانياً مقابل الزمن. يظهر بنتيجة التمثيل البياني أن $\ln[\text{NO}_2]$ مقابل الزمن هو منحنى بينما $1/[\text{NO}_2]$ مقابل الزمن هو خط مستقيم. فنستخلص من ذلك أن التفاعل هو من المرتبة الثانية.

ب) نحسب ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم في الرسم البياني $1/[NO_2]$ مقابل الزمن، وهذا يمكن أن نحصل عليه من خلال إحداثيات أية نقطتين بعيدتين عن بعضهما نسبياً بما يكفي لدقة قراءة القياس:

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{340 \text{ M}^{-1} - 150 \text{ M}^{-1}}{400 \text{ s} - 50 \text{ s}} = \frac{190 \text{ M}^{-1}}{350 \text{ s}} = 0.54 \frac{1}{\text{M.s}}$$

$$k = \frac{m}{a} = \frac{0.54}{2} = 0.27 \frac{1}{\text{M.s}}$$

ت) يمكن حساب تركيز NO_2 عند $t=20 \text{ min}(1200 \text{ s})$ باستخدام القانون التكاملي (١١):

$$\frac{1}{[NO_2]_t} = 2kt + \frac{1}{[NO_2]_0}$$

وباستخدام القيم المعطاة للزمن والتركيز الابتدائي وقيمة k التي حصلنا عليها:

$$\frac{1}{[NO_2]_t} = \left(2 \times 0.27 \frac{1}{M.s}\right) (1200 s) + \frac{1}{8.0 \times 10^{-3} M} = 773/M$$

$$[NO_2]_t = 1.3 \times 10^{-3} M$$

ث) يمكن حساب نصف عمر تفاعل من المرتبة الثانية من خلال ثابت السرعة والتركيز الابتدائي وفق المعادلة (١٠):

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[NO_2]_0} = \frac{1}{\left(\frac{2 \times 0.27}{M.s}\right)(6.0 \times 10^{-3} M)} = 3.1 \times 10^2 s$$

ج) عندما يكون: $[NO_2]_0 = 3.0 \times 10^{-3} M$ فإن $t_{1/2} = 6.2 \times 10^2 s$ وهي أطول بمرتين من الحالة التي كان فيها $[NO_2]_0 = 6.0 \times 10^{-3} M$.

٢.٤.٣ قانون السرعة التكاملي لتفاعلات المرتبة صفر

Integrated rate law for zeroth-order reactions

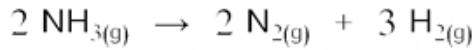
تتنسب معظم التفاعلات التي تشمل على مادة متفاعلة واحدة:

(نواتج $\rightarrow A \rightarrow a$) إلى تفاعلات المرتبة الأولى أو الثانية، إلا أن بعض التفاعلات قد ينتسب إلى المرتبة صفر أيضاً. يعتبر تفاعل ما من المرتبة صفر إذا كانت سرعته لا تتعلق بتركيز المادة المتفاعلة، تكتب عبارة قانون السرعة على الشكل:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^0 = k \quad (١٣)$$

ينتمي إلى تفاعلات المرتبة صفر بعض التفاعلات الحفزية (الوساطية) غير المتجانسة التي ينفكك فيها غاز على سطح الحفاز، مثل تفاعل تفكك الأمونيا. حيث تكون معظم جزيئات NH_3 في الطور الغازي بعيدة عن سطح الحفاز وغير قادرة على التفاعل. أما جزيئات NH_3 الممتزة على سطح الحفاز فهي التي تتفكك. ويحل محل الجزيئات المتفككة نفس العدد من الجزيئات من الطور الغازي بحيث يبقى عدد جزيئات NH_3 الممتزة على سطح الحفاز ثابتاً (انظر المقطع ٢.٨). وبما

أن جزيئات NH_3 الممتزة على سطح الحفاز هي التي تتفاعل فقط فإن التفاعل لا يكون متعلقاً بتركيز NH_3 في الطور الغازي.



نعبّر رياضياً عن التغير الحاصل في الوقت اللامتتاهي في الصغر dt باشتقاق التركيز $[A]$ بالنسبة إلى الزمن:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

وبإعادة ترتيب المتحولات، نحصل على:

$$-d[A] = ak \, dt$$

ثم بمكاملة هذه العلاقة بين الحدود: تغيّر الزمن من القيمة 0 (بدء التفاعل) إلى القيمة t (زمن التفاعل)، وتغيّر تركيز المادة الأولية من القيمة $[A]_0$ (عند $t=0$) إلى القيمة $[A]$ (عند الزمن t).

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = ak \int_0^t dt$$

وينتج عن ذلك المعادلة التكاملية لقانون السرعة:

$$[A]_t = -akt + [A]_0 \quad (14)$$

تسمح لنا هذه المعادلة بحساب تركيز المادة A عند أي زمن t إذا كان التركيز الابتدائي لهذه المادة $[A]_0$ معلوماً.

وبما أن الصيغة التكاملية لقانون السرعة هي من شكل $y = mx + b$ ، فإن الرسم البياني أن $[A]_t$ هو تابع خطي للزمن t :

فإذا مثلنا $[A]_t$ بيانياً مقابل الزمن نحصل على مستقيم ذو ميل يساوي: $m = -ak$ ويقطع محور الترتيب عند $b = [A]_0$. كما يمكن بحصولنا على خط مستقيم من هذا الرسم البياني أن نثبت أن التفاعل من المرتبة صفر، انظر الشكل (٢.١٠).

الشكل (٢.١٠): تركيز المادة A كتابع للزمن لتفاعل من المرتبة صفر

لإيجاد عبارة $t_{1/2}$ من المرتبة صفر نعوض $[A]_t = [A]_0/2$ و $t = t_{1/2}$ في المعادلة التكاملية لسرعة التفاعل (١٤)، فينتج:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak} \quad (15)$$

وبالتالي فإن الزمن الذي يتطلبه انخفاض تركيز المادة A إلى نصف قيمته الابتدائية في تفاعل المرتبة صفر يتعلّق بكل من ثابت السرعة والتركيز الابتدائي. وهكذا، فإن قيمة $t_{1/2}$ تتناقص مع تقدّم التفاعل لأن قيمة $[A]_0$ في بداية كل نصف عمر تالي تكون أصغر بعامل ٢. وبالنتيجة، فإن كل نصف عمر تفاعل في تفاعل من المرتبة صفر هو أقصر بمرتين من النصف عمر الذي سبقه.

يلخّص الجدول (٢.٥) أهم الفروقات بين تفاعلات من نوع: $a A \rightarrow$ ذات المرتبة صفر والمرتبة الأولى والمرتبة الثانية.

الجدول (٢.٥): أهم سمات تفاعلات المرتبة صفر والأولى والثانية من نوع $a A \rightarrow$ (نواتج)

ما المعادلة التي يجب استخدامها لحل مسألة حركية معينة؟

١. يجب أن تقرر فيما ستتخذ عبار قانون السرعة أو معادلة السرعة التكاملية. تذكر: تربط عبارة قانون السرعة بين السرعة و التركيز، بينما يربط قانون السرعة التكاملية الزمن مع التركيز. فعندما تحتاج لأن تحدّد السرعة الموافقة لتراكيز معينة، أو التراكيز التي تحتاجها للوصول إلى سرعة معينة فسوف تختار عبارة قانون السرعة. أما عندما يتدخل عامل الزمن في المسألة فإنك ستختار قانون السرعة التكاملية.

٢. عليك أن تختار أيضاً صيغة مناسبة لعبارة قانون السرعة أو معادلة السرعة التكاملية وفق مرتبة التفاعل.

عند توفر معلومة عن واحدة ثابت السرعة k ، فذلك يساعد في استنتاج مرتبة التفاعل:

واحدة k	مرتبة الفاعل الكلية	قانون السرعة
M/s	0	$r = k$
1/s	1	$r = k[A]$
1/(M.s)	2	$r = k[A]^2$

كما أن هناك طريقة أخرى تفيد في استنتاج مرتبة التفاعل وذلك من خلال مقارنة أنصاف أعمار التفاعل المتتالية. فلقد رأينا أن نصف عمر التفاعل لتفاعل المرتبة الأولى لا يتعلّق بالتركيز الابتدائي. لذلك لو قمنا بقياس الزمن اللازم لتراكيز مختلفة من المادة المتفاعلة لكي تهبط إلى نصف قيمها الابتدائية وكانت هذه الأزمنة متساوية فنستدلّ أنّ التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة لهذه المادة المتفاعلة. وبالمقابل، فإن نصف العمر للمراتب الأخرى سوف يتعلّق بالتركيز الابتدائي: فنجد أن ازدياد الأرقام المقاسة لزمن نصف التفاعل وفق العامل اثنان كلما خفّضنا التركيز الابتدائي بمقدار اثنان هو دليل أن التفاعل من المرتبة الثانية بالنسبة لهذه المادة.

٥. ٢. نظرية التصادم Collusion Theory

لكي يحصل تفاعل كيميائي يلزم للجزيئات أو الذرات أو الأيونات أن تتصادم أولاً. هذا هو المبدأ الذي تركز عليه نظرية التصادم. يقود زيادة تركيز المادة المتفاعلة إلى عدد أكبر من التصادمات في واحدة الزمن والحجم، لكن مع ذلك، لا تقود في الحقيقة جميع التصادمات إلى تفاعل، بل يجب على هذه التصادمات أن تكون فعالة كي تحدث تفاعل.

يتطلب حدوث التفاعل أن يحصل تصادم بين القسيمات المتفاعلة، لكن التصادمات لوحدها لا تضمن أن يحدث تفاعل.

يتفاعل حمض الكبريت الممدد مع معدن الزنك ببطء (الكأس اليسارية)، بينما يتفاعل حمض الكبريت المركز بشكل سريع (الكأس اليمنى):
يزداد تركيز $H^+_{(aq)}$ فتزداد التصادمات بين Zn و $H_{(aq)}$

تتطلب التصادمات الفعالة effective collisions أن تملك القسيمات المتفاعلة:
(١) حداً أدنى من الطاقة يكفي لإعادة ترتيب الإلكترونات الخارجية بحيث تتكسر روابط وتتشكل روابط جديدة و (٢) أن تملك فيما بينها توجه فراغي مناسب لحظة حصول التصادم.

يجب أن يكون لدى الجزيئات المتصادمة التوجه النسبي المناسب لبعضها البعض، ولديها ما يكفي من الطاقة كي تتفاعل.

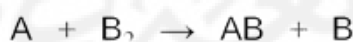
إذا كانت الجزيئات المتصادمة لديها توجه غير مناسب، فإنها لا تتفاعل حتى على الرغم من أنها قد تكون في حوزتها ما يكفي من الطاقة. يصور الشكل (٢.١١) بعض الاصطدامات المحتملة بين جزيئات NO و N_2O ، التي يمكن أن تتفاعل لتشكل NO_2 و N_2 .

الشكل (٢٠١١): بعض أنواع الاصطدامات الممكنة بين جزيئات N_2O و NO في الطور الغازي. (a) تصادم يؤدي إلى تفاعل، (b) و (c) تصادمات لا تؤدي إلى تفاعل. يجب على الجزيئات أن تكون بوضعية فراغية مناسبة وأن تملك طاقة كافية عند التصادم كي تتفاعل.

إن الاصطدام الممثل في الشكل (a, 2.11) هو في الاتجاه الصحيح لنقل ذرة الأكسجين من جزيء N_2O الخطي لتشكيل جزيء NO_2 الزاوي. يمكن وجود حفاز غير متجانس (وسيط) بالنسبة لبعض التفاعلات من زيادة حصة اصطدامات الجزيئات التي لديها التوجهات الفراغية المناسبة.

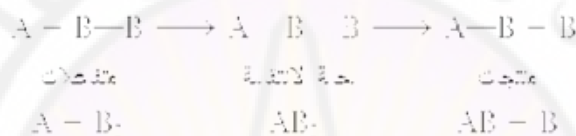
١. ٥. ٢ نظرية الحالة الانتقالية Transition state theory

تتضمن التفاعلات الكيميائية كسر روابط كيميائية وبناء روابط جديدة. كما أن الطاقة الموافقة للرابطة الكيميائية هي إحدى أشكال الطاقة الكامنة. إذن تترافق التفاعلات الكيميائية مع تغير للطاقة الكامنة. لنتصور على سبيل المثال التفاعل الافتراضي التالي الذي يحدث وفق خطوة واحدة:



يظهر الشكل (٢٠١٢) كيفية تغير الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل. إذ تظهر في الشكل (a, 2.12) طاقة المتفاعلات A و B_2 وهي في حالتها الأرضية قبل التفاعل، وهي تبدو أعلى من حالة الطاقة الأرضية للمنتجات AB و B بعد التفاعل. إن الطاقة المنطلقة جراء هذا التفاعل هي عبارة عن الفرق بين هاتين الطائفتين ΔE . وكما هو الحال غالباً، لكي يحدث التفاعل لابد من أن تتفصم روابط

ويتشكّل غيرها. ولا يحدث ذلك إلا إذا حصل تصادم بين الجزيئات التي بحوزتها طاقة حركية كافية للتغلب على استقرار الطاقة الكامنة للروابط. وفقا لنظرية الحالة الانتقالية، تمر المتفاعلات عبر حالة وسطية قصيرة الأجل وعالية الطاقة تسمى الحالة الانتقالية transition state قبل أن يتم تشكيل المنتجات. نرسم لروابط المرحلة الانتقالية خلال عملية فصم إحدى الروابط وتشكّل رابطة جديدة بخطوط منقطعة (أو منقطة) بين الذرات.



إن طاقة التنشيط activation energy (أو الحاجز الطاقوي)، E_a ، هي الطاقة الحركية التي على الجزيئات المتفاعلة أن تحوزها ليسمح لها الوصول إلى الحالة الانتقالية. فإذا كانت الجزيئتان A و B_2 لا تملكان الطاقة الحركية الكافية، E_a ، عند الاصطدام فلا يتم التفاعل. أما إذا كانتا تملكان الطاقة اللازمة لنقل لتسلق الحاجز الطاقوي للوصول إلى الحالة الانتقالية فإن التفاعل سيتقدّم. وعندما يتقدم التفاعل من الحالة الانتقالية إلى المنتجات فإن طاقة سوف تتحرّر. إذا نتج عن التفاعل انتشار للحرارة، انظر الشكل (2.12, a)، فإنه سيتحرر إلى الوسط المحيط طاقة أعلى من طاقة التنشيط، والتفاعل عندئذ هو ناشر للحرارة. أما إذا رافق التفاعل امتصاص للطاقة، انظر الشكل (2.12, b)، فإن كمية أقل من طاقة التنشيط E_a ستتحرر بعد الحالة الانتقالية نحو المنتجات، والتفاعل عندئذ هو ماص للحرارة. وصافي انتشار الحرارة هو ΔE_{rxn} .

وإذا أردنا أن يحدث عكس التفاعل، فإن جزيئات من AB و B يجب أن تحوي طاقة حركية تعادل طاقة التنشيط للتفاعل الخلفي $E_{a,reverse}$ ليسمح للتفاعل أن يصل إلى الحالة الانتقالية.



الشكل (٢.١٢): مخطط الطاقة الكامنة. تمثل إحداثيات محور السينات إلى أي مدى يتقدم التفاعل على المسار الذي يقود من المتفاعلات نحو المنتجات. هذا ما يمثل تقدم التفاعل.

(a) تفاعل ناشر للحرارة: مثال تفاعل الطور الغازي:



(b) تفاعل ماص للحرارة: مثال تفاعل الطور الغازي:



سنرى لاحقاً أن رفع درجة الحرارة من شأنه أن يغيّر من سرعة التفاعل عن طريق تغيير نسبة الجزيئات التي باستطاعتها تخطّي الحاجز الطاقي (الفقرة ٢.٧). كما أن إدخال حفّاز (وسيط) يزيد من هذه السرعة عبر تأمين طريق مختلف للتفاعل ذو طاقة تنشيط أخفض (الفقرة ٢.٨).

يوضح المثال النوعي التالي فكرتي نظرية التصادم الفعال ونظرية الحالة الانتقالية معاً، تفاعل أيون اليود مع جزيئة كلور الميثان:



فقد أكدت العديد من الدراسات تقدّم هذا التفاعل على النحو المبين في الشكل (2.13, a).



الشكل (٢.١٣):

- (a) تصادم يقود إلى تفاعل للتقسيمات $CH_3Cl + I^-$ لإعطاء $CH_3I + Cl^-$. يجب على I^- أن يدنو من "الجهة الخلفية" لروابط C-Cl عبر مركز مثلث ذرات الهيدروجين الثلاث.
- (b) تصادمان ليسا بالتوجه الصحيح الذي يمكن أن يقود إلى تفاعل.

حيث يدنو أيون I^- من جزيئة CH_3Cl من "الجهة الخلفية" للرابطة $C-Cl$ ، عبر مركز مثلث ذرات الهيدروجين الثلاث. أما تصادمات أيون I^- مع جزيئة CH_3Cl من أية جهة أخرى (شكل 2.13, b) فإنها لا تقود إلى تفاعل. إن التصادم الوحيد ذو الطاقة الكافية والاتجاه الملائم هو الذي يسمح لرابطة جديدة من $I-C$ أن تتشكل عند نفس اللحظة التي تنفصم فيها رابطة $C-Cl$. هذا التصادم الذي نعبر عنه بالشكل:

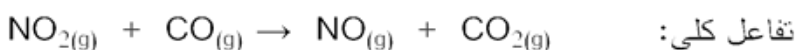
وندعوه بالحالة الانتقالية. يمكن من تلك الحالة أن يحدث أحد أمرين:

(١) أن يتم تشكل الرابطة $I-C$ وانفصام الرابطة $C-Cl$ ومغادرة أيون Cl^- ، وهي نشوء المنتجات، أو

(٢) أن يحصل تداعي للرابطة $I-C$ ومغادرة أيون I^- وإعادة تشكيل الرابطة $C-Cl$ ، وبالتالي العودة إلى المتفاعلات.

٢.٦. آليات التفاعل Reaction Mechanisms

تحدث بعض التفاعلات الكيميائية وفق خطوة واحدة، لكن أكثرها يحدث حقيقة عبر سلسلة من الخطوات. نسمي الخطوة المفردة في آلية التفاعل "تفاعل أولي" elementary reaction أو "تفاعل أساسي" fundamental reaction. ولتوضيح الفرق بين التفاعل الأولي (الابتدائي، الأساسي) والتفاعل الإجمالي (الكلي) نأخذ التفاعل الغازي بين ثنائي أكسيد الأزوت وأول أكسيد الكربون الذي ينتج عنه أول أكسيد الأزوت وثنائي أكسيد الكربون:



وقد وجد أن هذا التفاعل إنما يتم على خطوتين (تفاعلين أوليين):



فالخطوة الأولى تتجم عن تصادم فعال بين جزيئتي NO_2 (تفاعل أولي أول)، ينتج عنه انتقال ذرة أكسجين من جزيئة NO_2 إلى أخرى مشكلة جزيئة NO_3 وجزيئة NO . أما في الخطوة الثانية، فإن جزيئة NO_3 المتشكلة من الخطوة الأولى تصطدم (تصادماً فعالاً) سريعاً مع جزيئة CO وتنقل إليها ذرة أكسجين مشكلة جزيئة NO_2 وجزيئة CO_2 ، انظر الشكل (٢٠١٤).

الشكل (٢٠١٤): الخطوات الأولية في تفاعل NO_2 مع CO

تصف المعادلة الكيميائية لتفاعل أولي (ابتدائي) حادثة جزيئية مفردة تتضمن فصم و/أو تشكّل روابط كيميائية، في حين أن المعادلة الكيميائية لتفاعل إجمالي تصف فقط العلاقة الكمية (الاستوكيومترية) لكامل العملية، دون تقديم أية معلومة عن كيفية حدوث التفاعل (آليته).

آلية التفاعل هي سلسلة التفاعلات الأولية التي تحدّد المنحى (الطريق) المسلك من المتفاعلات إلى المنتجات. تعطي التفاعلات الأولية في الآلية المقترحة بمجموعها معادلة التفاعل الإجمالية.

عند جمع الخطوة الأولية الأولى مع الخطوة الأولية الثانية في آلية تفاعل NO_2 مع CO ، فإننا نختصر الجزيئات التي تظهر على جانبي المعادلة الناتجة لنحصل على المعادلة الإجمالية للتفاعل:

—

يسمى المركب (NO_3) المتشكل من خطوة التفاعل الأولى والمستهلك في الخطوة الثانية مركب التفاعل الوسيط^{١٠} reaction intermediate. لاحظ أن مركب التفاعل الوسيط لا يظهر في معادلة التفاعل الإجمالي. لاحظ أيضاً أنه بالرغم من أن جزيئين من NO_2 قد اشتركتا في التفاعل الأولي الأول، إلا أن هناك جزيئة من NO_2 قد تشكلت في التفاعل الأولي الثاني. وبالتالي فإن صافي عدد جزيئات NO_2 المتفاعلة في التفاعل الإجمالي هو جزيئة واحدة. سنعود لهذه الآلية مجدداً بعد قليل.

تصنّف التفاعلات الأولية على أساس جزيئيتها، أي عدد الجزيئات (أو الذرات) التي تتفاعل معاً وهي الجزيئات (أو الذرات) المتواجدة على الطرف الأيسر لمعادلة التفاعل الأولي. فالتفاعل أحادي الجزيء unimolecular reaction هو الذي ينجم عن تفكك (تحلل) جزيئة واحدة. مثال ذلك تفاعل تفكك الأوزون:

^{١٠} - رأينا في الفقرة السابقة مركب (أو معقد) الحالة الانتقالية وهو الحالة التي تجمع القسيمات المتصادمة في مركب واحد لحظة الاصطدام.

(تعني إشارة النجمة على جزيئة الأوزون أن الجزيء مهيج طاقياً بعد امتصاصه الأشعة فوق البنفسجية في خطوة سابقة. هذه الطاقة الممتصة تتسبب في كسر الرابطة الأحادية مع الأكسجين وخسارة ذرة أكسجين)

أما التفاعل ثنائي الجزيء $\text{bimolecular reaction}$ فهو التفاعل الأولي الذي ينتج من اصطدام فعال طاقياً بين جزيئتين. مثال ذلك التفاعل الذي يحصل في طبقة الجو العليا بين جزيئة أوزون مع ذرة أكسجين:

تعتبر تفاعلات أحادية الجزيء وثنائية الجزيء تفاعلات شائعة الحدوث. أما تفاعلات ثلاثية الجزيء $\text{termolecular reaction}$ فهي نادرة لأنها تتطلب تصادم فعال لثلاث جزيئات (أو ذرات). في الحقيقة هناك تفاعلات يتوقف حدوثها على تصادم ثلاثي الجزيء (أو الذرة)، لا سيما تفاعلات تشكّل جزيئات ثنائية الذرة. مثال ذلك تفاعل اتحاد ذرتي أكسجين في طبقات الجو العليا عند اصطدامهما مع جسم ثالث M لتشكل جزيء الأكسجين:

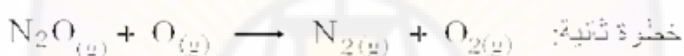
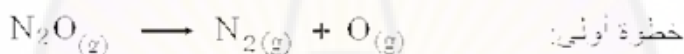
(قد تكون M في طبقات الجو العليا هي جزيئة N_2 ، ولكن من حيث المبدأ يمكن أن تكون أية ذرة أو جزيء)

إن دور M يتجسد في تأمين تبديد الطاقة الناجمة عن تشكّل الرابطة O-O. وفي حال غياب M فإن ذرتي الأكسجين ستصطدمان ثم ترتدان ببساطة عن بعضهما البعض دونما حدوث تفاعل.

الجزئية Molecularity: هي تصنيف للتفاعلات الأولية من حيث عدد الجزيئات (أو الذرات) على جانب المواد المتفاعلة في المعادلة الكيميائية.

تمرين محلول (٢.٩): فهم آلية التفاعل

اقترحت آلية التفاعل التالية ذات الخطوتين لتفاعل تفكك أكسيد الآزوت N_2O في الطور الغازي:



أ) اكتب معادلة التفاعل الإجمالي

ب) حدّد فيما إذا كان هناك مركبات وسطية للتفاعل

ت) ماهي جزيئية كل من التفاعلين الأوليين؟

ث) ماهي جزيئية التفاعل الإجمالي؟

الحل:

أ) إن التفاعل الإجمالي ماهو إلا مجموع التفاعلات الأولية (الابتدائية):

ب) إن ذرة الأكسجين هي مركب التفاعل الوسيط كونها تشكّلت في الخطوة الأولى واستهلكت في الخطوة الثانية

ت) إن التفاعل الأولي الأول هو تفاعل أحادي الجزيء لأنه يتضمن مشاركة جزيئة واحدة N_2O فقط، بينما التفاعل الأولي الثاني هو تفاعل ثنائي الجزيء لأنه يتضمن مشاركة جزيئة وذرة.

ث) إنه من غير المألوف أن نستخدم تعبير الجزيئية مع التفاعل الإجمالي، لأن مفهوم الجزيئية يرتبط بحادثة جزيئية مفردة. وهذا الأمر لايتوفر سوى في التفاعلات الأولية.

١. ٦. ٢ استنباط آلية التفاعل

Reaction mechanism postulation

تعلمنا سابقاً أن قوانين السرعة لتفاعل كيميائي (اجمالي) تعين تجريبياً، ولا يمكن استخلاصها من الأمثال الاستوكيومترية لمعادلة التفاعل الإجمالي الموزونة. لكن على نقيض ذلك، فإن قانون السرعة لتفاعل كيميائي أولي يتبع مباشرة جزيئية التفاعل. فتحلّ الأمثال الاستوكيومترية للمتفاعلات محلّ الأس المعبر عن مرتبة التفاعل في عبارة قانون السرعة.

لنأخذ مثال ذلك تفاعل تفكك الأوزون الأحادي الجزيء:

تتناسب عدد مولات O_3 المتحوّلة في اللتر الواحد ووحدة الزمن طرداً مع التركيز الجزيئي لـ O_3 :

$$r = -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = k [O_3]$$

فسرعة التفاعل الأحادي الجزيء هي دوماً من المرتبة الأولى بالنسبة لتركيز المادة المتفاعلة.

ومن أجل تفاعل ثنائي الجزيء من الشكل (نواتج $A + B \rightarrow$)، فإن سرعة التفاعل متناسب طردياً مع تركيز كل من جزيئات A و B. فلو تضاعف تركيز المادة A فسوف تتضاعف سرعة التفاعل نتيجة تضاعف فرص الاصطدام الفعال AB، ذلك أن أي جزيء من B ستتضاعف فرص اصطدامه نظراً لإحاطته بضعف العدد من جزيئات A في نفس الحيز الفراغي (حجم المفاعل مثلاً). وكذلك الأمر تتضاعف سرعة التفاعل بمضاعفة تركيز المادة B. أما عند مضاعفة تركيز كلا المادتين A و B بأن واحد فتتضاعف سرعة التفاعل أربع مرات (مرتبة التفاعل الكلية ٢)، وبالتالي:

$$r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k [A][B]$$

وبنفس المنطق، فإن سرعة أي تفاعل أولي من الشكل (نواتج $2A \rightarrow$) تعطى بالعلاقة:

$$r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^2$$

يلخص الجدول (٢.٦) قوانين السرعة لمختلف التفاعلات الأولية. لاحظ مجدداً أن مرتبة التفاعل الكلية لتفاعل أولي تساوي جزيئته.

جدول (٢.٦): قوانين السرعة للتفاعلات الأولية

يتعلق قانون السرعة المعين تجريبياً لتفاعل كيميائي، إجمالي، بآلية حدوثه، وبشكل أدق يتعلق بسلسلة الأحداث الفردية الجزيئية وسرعاتها النسبية. فإذا تألف التفاعل الكيميائي الإجمالي من خطوة أولية واحدة تطابق عندئذٍ قانون السرعة التجريبي مع قانون السرعة للتفاعل الأولي.

لنأخذ مثال على ذلك تفاعل تحوّل بروم الميثان إلى الميثانول في وسط قلوي:

يحدث هذا التفاعل عبر تفاعل أولي واحد ثنائي الجزيء تتشكّل فيه رابطة C-O في نفس الوقت الذي تتكسر فيه رابطة C-Br. وقانون السرعة التجريبي لهذا التفاعل هو:

$$r = -\frac{\Delta[CH_3Br]}{\Delta t} = k [CH_3Br][OH^-]$$

أما عندما يحدث التفاعل الكيميائي بأكثر من خطوة أولية واحدة فغالباً ما تكون إحدى هذه الخطوات الأولية بطيئة أكثر من غيرها. تسمى الخطوة الأبطأ في آلية التفاعل الخطوة المحددة لـ سرعة التفاعل rate-determining step، ويمكن تشبيهها بحالة عنق الزجاجة التي تعيق (بوجودها) سرعة تحوّل (انسياب) المتفاعلات إلى منتجات.

تخيّل على سبيل المثال أنك تنتقل بالسيارة بين موقعين غير متباعدين لكن هناك ازدحام مروري في الطريق الواصل بينهما. عندئذ ستكون سرعة وصولك إلى الموقع الآخر منوطة بشدّة الازدحام وليس بسرعة وصولك إلى مكان الازدحام أو مغادرتك له.

نعود إلى مثال تفاعل ثنائي أكسيد الآزوت مع أول أكسيد الكربون الذي ورد سابقاً، فخطوة التفاعل الأولى هي عملياً الأبطأ وبالتالي لا يمكن للتفاعل الإجمالي أن يحدث بصورة أسرع من هذه الخطوة، في حين أن الخطوة الثانية تحدث بسرعة أكبر:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[O]}{dt}$$

$$r = \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O]}{dt}$$

$$r = \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O]}{dt}$$

إن ثابتي السرعة k_1 و k_2 المكتوبين فوق سهمي المعادلتين السابقتين هي ثوابت السرعة للتفاعلات الأولية. أما ثابت السرعة للتفاعل الإجمالي فيحدد بسرعة التفاعل الأول (الأبطأ). إذ أن المركب الوسيط الناتج عن الخطوة الأولى NO_3 سيتفاعل بسرعة فور تشكله نظراً لفعاليته العالية.

يتعلق قانون سرعة التفاعل الإجمالي بآلية حدوثه. ونستفيد عادةً من هذه العلاقة في استنباط آلية التفاعل.

يتبع عادةً الإجراء التالي لاستنباط آلية للتفاعل: يتم أولاً تعيين قانون سرعة التفاعل تجريبياً، ثم تصاغ خطوات تفاعل أولية مناسبة، ويشق منها قانون نظري لسرعة التفاعل. تلغى آلية التفاعل المقترحة إذا لم يتطابق قانون السرعة النظري مع قانون السرعة التجريبي، ثم يعاد اقتراح آلية أخرى، وهكذا حتى يتم التطابق بين القانونين. وندعوها آلية مقترحة "معقولة" للتفاعل.

لتفاعل NO_2 مع CO ، على سبيل المثال، قانون سرعة تجريبي هو:

$$r = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k [NO_2]^2$$

ومن ناحية ثانية إن قانون السرعة وفق آلية التفاعل المقترحة سابقاً واعتبار الخطوة الأولى هي الأبطأ:

$$r = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k_1 [NO_2]^2$$

لاحظ أيضاً أن قانون السرعة الموضوع للآلية المقترحة يتبع مباشرة جزيئية التفاعل.

وبما أن كلتا عبارتي قانون السرعة من المرتبة الثانية بالنسبة لتركيز NO_2 ، فإن الآلية المقترحة تتسجم مع القانون التجريبي، حيث أن ثابت السرعة الملاحظ k_1 هو نفسه k ثابت سرعة التفاعل الأولي الأول.

كما يجب علاوة على ذلك دعم الآلية المقترحة تجريبياً لإثبات صحتها؛ كأن يتم عزل المركب الوسيط أو الكشف عن وجوده نوعياً إن كان قليل الثباتية باستخدام التقنيات التحليلية المناسبة.

تذكر دوماً أنه من السهل دحض آلية مقترحة لتفاعل ما، ذلك لإمكانية توفر مسارات أخرى للتفاعل تتسجم في الوقت ذاته مع قانون السرعة التجريبي. وكلما تم جمع براهين علمية أكثر حول الآلية المقترحة كلما زادت الثقة بها. لكنه من غير الممكن إثبات آلية تفاعل ما بشكل قاطع.

فبالرغم من أنه تم بالفعل البرهان على تشكل NO_3 كمركب وسطي قصير العمر في تفاعل NO_2 مع CO . لكن في الحقيقة هناك دراسة منفصلة تعرض آلية أخرى تتسجم أيضاً مع قانون السرعة التجريبي، وهي التالية:

إن الخطوة المحددة للسرعة في هذه الآلية تتضمن أيضاً تصادم ثنائي الجزيء بين جزيئين NO_2 . كما نلاحظ أن N_2O_4 المتشكلة وفق الخطوة الأولى يتم استهلاكها كاملاً في الخطوة الثانية.

لاحظ أن كلتا الآليتين تحققان متطلبات الآلية المعقولة للتفاعل، وهي:

- أن يعطي مجموع التفاعلات الأولية معادلة التفاعل الإجمالي

- أن تتوافق الآلية المقترحة مع عبارة قانون السرعة الملاحظة تجريبياً (يعني ذلك هنا أن فقط NO_2 وليس CO هو الذي يتفاعل في مرحلة التفاعل الأبطأ وأنه يجب أن يكون ثنائي الجزيء)

إن البرهان على تشكّل NO_3 لدعم الآلية الأولى، لا يثبت بشكل لا لبس فيه أنها هي الآلية الحقيقية، فلربما كان مسار التفاعل وفق تلك الآلية مواز للتفاعل الرئيسي، أو لربما أمكن أن نفكر بالآليات أخرى يندرج فيها NO_3 بشكل متوافق مع النتائج التجريبية.

٢.٦.٢ استنباط آلية تفاعل إذا كانت خطواته متقاربة السرعة

ماذا نفعل إذا كانت خطوات التفاعل جميعها سريعة؟ من المعلوم مثلاً أن التفاعل في طور الغازي بين NO و Br_2 هو من المرتبة الثانية بالنسبة للمركب NO ومن المرتبة الأولى بالنسبة للمركب Br_2 .

سيبتادر للذهن هنا أولاً أن التفاعل ينجم عن اصطدام فعال واحد يشارك فيه جزيئين من NO مع جزيئة واحدة من Br_2 نظراً لتساوي جزيئية التفاعل مع مرتبة التفاعل في عبارة سرعة التفاعل التجريبية. لكن رأينا أن الاصطدام ثلاثي الجزيء هو من الأمور النادرة الحدوث. لذلك يُعتقد أن آلية التفاعل هي التالية:

تتضمن الخطوة الأولى اصطدام جزيئة NO مع جزيئة Br_2 (كلاهما مواد متفاعلة) لإنتاج المركب الوسيط NOBr_2 ، الذي بدوره يمكن أن يتفاعل سريعاً. نقول عن هذه الخطوة أنها توازنية.

يصطدم المركب الوسطي قصير الحياة في الخطوة التالية مع جزيئة NO ليعطي جزيئين من المنتج NOBr.

لتحليل قانون السرعة بحيث يتوافق مع الآلية المقترحة، نبدأ باعتبار أن الخطوة الثانية هي الأبطأ وبالتالي هي المحددة لـ سرعة التفاعل. وبإعطاء ثابت سرعة لهذه الخطوة k_2 يمكن أن نعبر عن سرعة التفاعل كما يلي:

$$r = k_2[NOBr_2][NO]$$

لاحظ أن NOBr₂ في هذه المعادلة هو مركب وسطي، وليس من السهل قياس تركيزه بشكل مباشر عند بداية الخطوة الثانية. وبما أن NOBr₂ قد تشكل من خطوة توازن سريعة فبالإمكان أن ننسب تركيزه إلى تراكيز مواد التفاعل الابتدائية. فعندما يكون التفاعل (أو خطوة التفاعل الأولي) عند التوازن، فإن سرعة التفاعل الأمامي (f) تساوي سرعة التفاعل الخلفي (r). وبما أن هذه خطوة أولية إذن بالإمكان التعبير عن مرتبة التفاعل من خلال جزيئته:

$$r_{1,f} = r_{1,r}$$

$$k_{1f}[NO][Br_2] = k_{1r}[NOBr_2]$$

وبإعادة ترتيب العلاقة نحو [NOBr₂]:

$$[NOBr_2] = \frac{k_{1f}}{k_{1r}} [NO][Br_2]$$

ثم نبذل الجزء الأيمن من هذه العلاقة لتركيز NOBr₂ في عبارة قانون السرعة المحددة لـ سرعة التفاعل، فننتوصل إلى نفس عبارة قانون السرعة المحدد تجريبياً:

$$r = k_2 \left(\frac{k_{1f}}{k_{1r}} [NO][Br_2] \right) [NO] \quad \text{أو} \quad r = k[NO]^2[Br_2]$$

عبارة قانون السرعة التجريبية عبارة قانون السرعة وفق الآلية المقترحة

تطبق تفسيرات مشابهة على معظم تفاعلات المرتبة الثالثة (والأعلى منها)، وكذلك على الكثير من التفاعلات ذات مراتب التفاعل الأخفض.

٣. ٦. ٢ استنباط آلية تفاعل إذا كانت خطواته متقاربة البطء

أما عندما تكون خطوات التفاعل متقاربة في البطء (ليست سريعة) فإن تحليل النتائج التجريبية سيكون أكثر تعقيداً. ويمكن أن ينتج مراتب تفاعل إما كسرية أو حتى سالبة نظراً لكثرة خطوات التفاعل وتعقيداتها.

إن إحدى أوائل التفاعلات التي درست حركياً هي تفاعل الطور الغازي للهيدروجين مع اليود لتشكيل يود الهيدروجين. وقد وجد أن هذا التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة لكل من الهيدروجين واليود:



وكانت الآلية المقبولة لهذا التفاعل على مدى سنوات كثيرة هي أنه أحادي الخطوة، ثنائي الجزيء، كما هو مخمن نتيجة تطابق الأمثال الاستكيومترية للمعادلة الإجمالية مع مرتبة التفاعل في عبارة قانون السرعة التجريبية. لكن البراهين الحالية تشير إلى عملية أكثر تعقيداً. فالآلية المقبولة حديثاً هي التالية:

ففي هذه الحالة لا يظهر أي من المتفاعلات في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، في حين أن كل المتفاعلات تظهر في عبارة قانون السرعة التجريبية. لاحظ أن كل من هذه الخطوات هي أولية بحد ذاتها. تخبرنا نظرية الحالة الانتقالية أن كل خطوة من هذه الخطوات لها طاقة التنشيط الخاصة بها. وبما أن الخطوة الثالثة هي الأبطأ فإننا نتنبأ بناء على ذلك أنها ذات طاقة التنشيط الأعلى، كما يظهر في الشكل (٢.١٥).

الشكل (٢.١٥): تمثيل بياني لطاقات التنشيط النسبية في آلية مقترحة للتفاعل:



وقد أظهرت فيه مركبات الحالة الانتقالية مظلة

نلخص ما سبق:

تعبّر مراتب التفاعل في عبارة قانون السرعة التجريبي عن جزيئية المواد المتفاعلة المشاركة في:

(١) الخطوة البطيئة فقط من التفاعل، أو

(٢) الخطوة البطيئة وأي خطوات توازن سريعة تسبق الخطوة البطيئة

تمرين محلول (٢.١٠): استنباط آلية لتفاعل

للتفاعل التالي قانون سرعة من المرتبة الثانية:

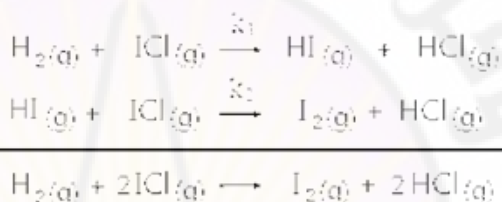


$$r = k [\text{H}_2][\text{ICl}]$$

استنبط آلية ممكنة لهذا التفاعل.

الحل:

لا يبدو أن التفاعل يحدث بخطوة أولية واحدة ذلك أنه لو كان كذلك لكانت مرتبة التفاعل هي الثالثة: $r = k [H_2][ICl]^2$. يمكن الحصول على قانون سرعة مطابق للتجريبي إذا كانت الخطوة المحددة للسرعة تتضمن تصادم ثنائي الجزيء لجزيئة H_2 مع جزيئة ICl . لذلك يمكن أن نقترح تسلسل معقول للخطوات الابتدائية كما يلي:



لاحظ أن قانون سرعة التفاعل المقترح وفق الخطوة الأولى الأولى:

$$r = k_1 [H_2][ICl]$$

يتوافق مع قانون السرعة التجريبي، وبالتالي تبدو الآلية معقولة.

٢. ٧ سرعة التفاعل ودرجة الحرارة: معادلة أرينوس

Reaction Rate and Temperature: the Arrhenius equation

تخبرنا تجربتنا اليومية أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد بازدياد درجة الحرارة. فمواد الاحتراق من غاز وبنفط وفحم حجري تكون خاملة نسبياً عند درجة الحرارة العادية، بينما تحترق بشدة عند درجات مرتفعة من الحرارة. كذلك الأمر، نعلم أنه بإمكاننا الاحتفاظ بالكثير من الأطعمة لفترات طويلة إذا ما بردناها إلى درجة التجمد، لكنها سرعان ما تتخرب بارتفاع درجة الحرارة. وإذا وضعنا قطع من معدن المغنيزيوم في الماء البارد نلاحظ أنها لا تتفاعل، بينما نجدها تتفاعل مع الماء الساخن:

لفهم لم تعتمد سرعة التفاعل على درجة الحرارة، نحتاج أولاً إلى معرفة كيف يجري التفاعل. فقد شاهدنا في الفقرات السابقة أن التفاعل ثنائي الجزيء مثلاً يحدث فقط إذا تصادمت الجزيئتان المتفاعلتان تصادمًا فعالاً. أي أن كلتا الجزيئتين تملكان، أثناء الاصطدام، الطاقة الكافية (طاقة التنشيط) والتوجه المناسب. لكننا لم نذكر كم هي نسبة عدد الاصطدامات الفعالة عادة من كامل عدد الاصطدامات.

يقوم كل جزيء غازي وفق النظرية الجزيئية الحركية عند الدرجة العادية من الحرارة (298 K) والضغط الجوي (1 atm) بما مقداره 10^9 من التصادمات في الثانية الواحدة. فإذا ما نتج تفاعل عن كل تصادم فإن تفاعل الطور الغازي سيكون منتهياً في 10^9 من الثانية. لكن ما نلاحظه عموماً أن أنصاف أعمار تفاعلات الطور الغازي تتراوح بين دقائق إلى ساعات. وبالتالي، نستنتج أن جزءاً يسيراً فقط من التصادمات يقود إلى تفاعل. أي، هناك العديد فقط من التصادمات التي تكون فعالة (منتجة).

يمثل الشكل (٢.١٦) منحنى توزع الاصطدامات وفق طاقتها الحركية عند درجتين حرارة مختلفتين. تساوي المساحة تحت كل منحنى الواحد (أي كامل عدد الاصطدامات التي تقوم بها مجموعة الجزيئات المراقبة). وتقابل المساحة المظللة

التي تنحصر بين منحنى توزع الاصطدامات ومحور السينات، إلى اليمين من القيمة E_a الجزء من عدد الاصطدامات (f) التي تملك طاقة تساوي أو تزيد عن طاقة التنشيط E_a . لاحظ كيف أن ارتفاع درجة الحرارة قد أدى إلى ازدياد عدد الاصطدامات ذات الطاقة الحركية الأعلى وكيف ازداد أيضاً وبشكل فائق الجزء من الاصطدامات التي تملك طاقة تساوي أو تزيد عن E_a .

الشكل (٢.١٦): تمثيل كيفي لتوزع عدد الاصطدامات وفق طاقتها عند درجتى حرارة مختلفتين. يزداد الجزء من الاصطدامات f التي لها طاقة كافية للقيام بالتفاعل بشكل سريع مع ارتفاع درجة الحرارة

يعلل ذلك رياضياً كما يلي: عندما تكون قيمة E_a كبيرة قياساً مع RT ، فإن الجزء f يمكن أن يقرب بالعلاقة التالية:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

حيث R هي ثابت الغازات العام (8.314 J/mol K)، T هي درجة الحرارة المطلقة.

لاحظ أن f هي عدد صغير جداً، فلأجل تفاعل ذو طاقة تنشيط 75 kJ/mol عند الدرجة 298 K تبلغ قيمة f 7×10^{-14} .

$$f = \exp\left(\frac{-75000}{8.314 \times 298}\right) = e^{-30.3} = 7 \times 10^{-14}$$

أي أن هناك ٧ تصادمات فقط من أصل ١٠٠ تريليون تملك طاقة التنشيط اللازمة لدخول التفاعل. أما إذا رُفعت درجة الحرارة من ٢٩٨ إلى 308 K فإن قيمة f ترتفع إلى 2×10^{-13} . أي يزداد جزء الاصطدامات f بمقدار ٣ أضعاف مع ارتفاع في درجة الحرارة بنسبة ٣%.

لكن الأمر لا يتوقف عند ذلك فحسب. فليس مضموناً أن ينشأ عن الجزء f من التصادمات تفاعل، بل يجب أن يكون التوجه الفراغي أثناء الاصطدام إضافةً إلى ذلك مناسباً. يرمز عادةً إلى الجزء من الاصطدامات التي تحقق صحة التوجه الفراغي بالعامل p ، ويسمى العامل الفراغي steric factor. تتعلّق قيمة p بحجم الجزيئات وخواصها الإلكترونية، وهي تساوي ٠.٥ لأجل تصادم ثنائي الجزيء من نوع A مع AB، لكن تقل قيمتها عن ذلك بكثير كلما تعقّدت هندسة الجزيئات المتصادمة وعندها.

لمعرفة كيف يساهم العاملان f و p في عبارة قانون السرعة نأخذ تفاعل أولي ثنائي الجزيء A و B كمثال. يتناسب معدل (سرعة) الاصطدامات $r_{collusion}$ طردياً مع تركيز كل من A و B، وبالتالي:

$$r_{collusion} = Z[A][B] \quad (17)$$

حيث Z هو ثابت تابع لتواتر الاصطدامات، ووحدته $(\frac{1}{M.S})$

وتعطى عندئذ سرعة التفاعل الناجمة عند الاصطدامات بالعلاقة التالية:

$$r = p \times f \times r_{collusion} = p \times f \times Z[A][B] \quad (18)$$

ومن ناحية أخرى تعطى سرعة التفاعل المعطاة بعبارة قانون السرعة:

$$r = k[A][B]$$

لهذا، فإن ثابت السرعة المشتق من نظرية التصادم هو: $k = pfZ$ أو:

$$k = pZ e^{-E_a/RT} \quad (19)$$

تكتب هذه العبارة على شكل معادلة أرينيوس نسبة إلى العالم السويدي الذي اقترحها في العام ١٨٨٩ بناءً على دراساته التجريبية على سرعة التفاعلات.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (20) \quad \text{معادلة أرينيوس}$$

حيث A ($-pZ$) هي معامل التواتر

تبعاً للإشارة السالبة في الأس النيبيري فإن ثابت السرعة، حسب معادلة أرينيوس (٢٠)، يتناقص مع ارتفاع طاقة التنشيط E_a ، ويزداد مع ازدياد درجة الحرارة.

يعرض الشكل (٢٠١٧) بياناً كيفية توزع الاصطدامات لتفاعلين افتراضيين ١ و ٢ متساويين بالجزيئية وتراكيز المواد المتفاعلة، إلا أن التفاعل الأول يملك طاقة تنشيط أصغر من التفاعل الثاني (أي: $E_{a,1} < E_{a,2}$). عند أية درجة حرارة، سيكون هناك جزء من الاصطدامات f ، التي لها طاقة كافية للقيام بالتفاعل، في التفاعل الأول أكثر منها في التفاعل الثاني (قارن المساحة المظللة تحت منحنى التوزيع). وبالتالي سيكون للتفاعل الأول ثابت سرعة أعلى من التفاعل الثاني.

الشكل (٢.١٧): تمثيل كفي لتوزع عدد تصادمات الجزيئات المتفاعلة وفق طاقتها الحركية لتفاعلين افتراضيين مختلفين (١ و ٢) يشتركان بنفس الجزيئية والتراكيز، يزداد الجزء من الاصطدامات f التي لها طاقة كافية للقيام بالتفاعل بشكل لافت مع انخفاض طاقة تنشيط التفاعل

كيفية استخدام معادلة أرينيوس

رأينا فيما سبق أن طاقة التنشيط E_a هي أحد أهم العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل. ويمكن تعيين قيمتها باستخدام معادلة أرينيوس إذا علمنا قيم ثابت السرعة عند درجات حرارة مختلفة. نحصل بأخذ اللوغاريتم الطبيعي لطرفي معادلة أرينيوس على الصيغة اللوغاريتمية التالية:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

بحيث يسهل تمثيلها بيانياً باسقاط قيم $\ln k$ مقابل $1/T$. يمكن أن يعاد ترتيب هذه المعادلة لتأخذ شكل معادلة مستقيم $y = mx + b$ ، ميله $m = -E_a/R$ ، ويقطع محور الترتيب عند القيمة $b = \ln A$ ، ويسمى بياني أرينيوس:

ونحصل قيمة طاقة التنشيط تجريبياً من ميل الخط المستقيم كما هو مبين في التمرين المحلول (٢-١١). كما يمكن حساب طاقة التنشيط باستخدام صيغة أخرى لعلاقة أرينيوس عند درجتَي حرارة مختلفتين. فعند درجة الحرارة T_1 :

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \ln A$$

وعند درجة الحرارة T_2 :

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) + \ln A$$

وبطرح المعادلة الأولى من الثانية، مع تذكر أن:

$$(\ln k_2 - \ln k_1) = \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

نحصل على:

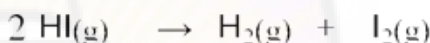
$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (22)$$

تستخدم هذه المعادلة لحساب E_a من ثوابت السرعة k_1 و k_2 عند درجتَي الحرارة T_1 و T_2 . كما تستخدم أيضاً لحساب k_1 بمعرفة طاقة التنشيط و k_2 عند درجة حرارة مختلفة T_2 .

لندخل الآن في المعادلة (٢٢) بعض القيم النونجية. إذ تبلغ طاقة التنشيط للتفاعلات التي تحدث بجوار درجة حرارة الغرفة 50 kJ/mol . وعند ارتفاع درجة الحرارة من 300 إلى 310 K ينتج عن ذلك:

لذلك يستخدم الكيميائيون قاعدة عملية تقول أن سرعة التفاعل الذي يجري قريباً من درجة الحرارة العادية يتضاعف بمجرد زيادة درجة الحرارة بمقدار ١٠ درجات. لكن استخدام هذه القاعدة يجب أن يتلائم مع الحرص، لأنه وكما يبدو فهي تتعلق بطاقة التنشيط وليس فقط بدرجة الحرارة.

تمرين محلول (٢٠١١): استخدام معادلة أرينيوس
يُظهر الجدول التالي ثوابت السرعة لتفكك يود
الهيدروجين في الطور الغازي وفق التفاعل
التالي:



- (a) أوجد قيمة طاقة التنشيط (kJ/mol K) باستخدام جميع البيانات النقاط.
- (b) احسب E_a من ثوابت السرعة عند 283°C و 508°C .
- (c) بمعرفة ثابت السرعة عند 283°C و E_a الناتجة من الطلب (b)، ماهي قيمة ثابت السرعة 293°C ؟
- الحل:

(a) يمكن تعيين طاقة التنشيط E_a من خلال ميل المستقيم في بياني $\ln k$ مقابل $1/T$. بما أن درجات الحرارة في علاقة أرينيوس معطاة بالكلفن وجب علينا تحويل درجات الحرارة أولاً من السيلسيوس إلى الدرجة المطلقة (الكلفن)، ثم حساب $1/T$ و

$\ln k$ ، انظر الجدول التالي، ثم اسقاط البيانات الناتجة بيانياً. ثم يحسب ميل الخط المستقيم (slope) الناتج من احداثيات أي نقطتين متباعدتين على هذا المستقيم.

$$\text{Slope} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(-14.0) - (-3.9)}{(0.00175) - (0.00130)} = \frac{-10.1}{0.00045} = -2.24 \times 10^4$$

وأخيراً حساب طاقة التنشيط من الميل:

$$\begin{aligned} E_a &= -R \times (\text{slope}) = -8.314 \times -2.24 \times 10^4 \\ &= 1.9 \times 10^5 \frac{J}{mol} = 190 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

لاحظ أنه ميل مستقيم بياني أرينيوس سالب بينما أن طاقة التنشيط قيمة موجبة. كلما كانت طاقة التنشيط كبيرة لتفاعل ما كلما كان الانحدار اكبر، وكان ازدياد ثابت السرعة أكبر بازدياد درجة الحرارة.

(b) لحساب E_a من قيم ثابت السرعة عند درجتَي حرارة مختلفتين، استخدم المعادلة (٢٢) والقيم

$$556 \text{ K } (283^\circ\text{C}) \text{ عند } k_1 = 3.52 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$781 \text{ K } (508^\circ\text{C}) \text{ عند } k_2 = 3.95 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

فنحصل على:

$$\ln \left(\frac{3.95 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}}{3.52 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}} \right) = - \frac{E_a}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} \left(\frac{1}{781} - \frac{1}{556} \right)$$

وبتبسيطها نحصل على:

$$11.628 = - \frac{E_a}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} \left(\frac{-5.18 \times 10^{-4}}{\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1.87 \times 10^5 \text{ kJ/mol}$$

(c) استخدم أيضاً المعادلة (٢٢) و E_a التي حسبناها من (b) وقيمة k_1 لحساب k_2 عند 566 K الذي نعتبره هنا مجهولاً:

$$\ln \left(\frac{k_2}{3.52 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}} \right) = - \frac{1.87 \times 10^5}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} \left(\frac{1}{566} - \frac{1}{556} \right)$$

وبأخذ عكس اللوغاريتم الطبيعي للطرفين نحصل على:

$$\frac{k_2}{3.52 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}} = e^{0.715} = 2.04$$

$$k_2 = 7.18 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

نلاحظ أنه في مجال درجة الحرارة المعطى أدى رفع درجة الحرارة بمقدار ١٠ درجات إلى مضاعفة ثابت سرعة التفاعل.

٨. ٢. الحفز (الوساطة) Catalysis

لا تتأثر سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة فحسب وإنما تتأثر أيضاً بوجود الحفّاز (الوسيط).

الحفّاز هو المادة التي يمكن بإضافتها إلى مزيج التفاعل أن تزيد من سرعته دون أن يتم استهلاكها. تزيد هذه المواد من سرعة التفاعل عبر توفير طريقاً مغايراً للتفاعل ذو طاقة تنشيط أخفض.

تخفّض طاقة التنشيط في جميع التفاعلات الحفزية (الوساطية) كما هو ممثّل في الشكلين (٢٠١٨) و (٢٠١٩). عند مشاركة الحفّاز في التفاعل قد يطرأ تحوّل عليه في إحدى خطوات التفاعل لكنّ الشكل الأساسي للحفّاز يتجدّد تلقائياً في خطوة لاحقة مع نهاية كل دورة حفزية^{١١}، ومن ثمّ يتداخل الحفّاز من جديد مع مواد متفاعلة أخرى ليحوّلهم إلى منتجات. يمكن للحفّاز النشط أن يقوم بملايين الدورات الحفزية هذه لأنه يتجدّد باستمرار، ونتيجة لذلك فلا يظهر الحفّاز على أيّ من طرفي معادلة التفاعل الكيميائية الموزونة، ويستحسن الإشارة إلى وجوده على سهم المعادلة.

لاحظ من الشكل (٢٠١٨) أن الفرق الطاقّي بين المتفاعلات والمنتجات (ΔE) لا يتأثر بوجود الحفّاز. ولاحظ أن طاقة تنشيط التفاعل الحفزي هي التي تتبع أعلى قمة في مراحل التفاعل، وهي عادة المرحلة الأبطأ والمحدّدة للسرعة.

^{١١} - الدورة الحفزية هي تتابع خطوات التفاعل الأولية في آلية حدوث التفاعل بمشاركة الحفّاز

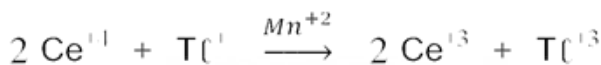
الشكل (٢.١٨): تكون طاقة تنشيط التفاعل الحفزي (الوساطي) أخفض بكثير من تلك التي تعود للتفاعل اللاحفزي (اللاوساطي).

الشكل (٢.١٩): تمثيل بياني كيفي لتوزع عدد اصطدامات جزيئات التفاعل حسب طاقتها الحركية. لاحظ كيف تنخفض قيمة الحاجز الطاقي E_a بوجود الحفاز، وهكذا تصبح نسبة الجزيئات المالكة للحد الأدنى من الطاقة الحركية اللازمة للتفاعل أكبر.

٢.٨.١ الحفز المتجانس homogeneous catalysis

نقول عن عملية تحفيز أنها متجانسة إذا تواجد الحفاز في نفس طور مزيج التفاعل. فأيون السيريوم الرباعي Ce^{+4} قادر على أكسدة أيون التالسيوم الأحادي Tl^{+} في المحلول لدى معايرات الأكسدة والإرجاع. يُحفز هذا التفاعل بإضافة كمية

قليلة من ملح ذواب في الماء يحوي أيون المنغنيز الثنائي Mn^{12} ، حيث يقوم أيون المنغنيز بدور حفّاز متجانس لهذا التفاعل.



ويعتقد أن هذا التفاعل يحدث وفق الخطوات الابتدائية المتتالية التالية:

يتفاعل بعض من Mn^{12} في الخطوة الأولى، لكن ينتج بالمقابل كمية مكافئة تماماً من Mn^{+2} في تفاعل الخطوة الثالثة، وهذه تستطيع أن تتفاعل مجدداً وفق الخطوة الأولى مع أيونات جديدة من Ce^{+4} في دورة حفزية تالية. أما أيونات Mn^{+3} و Mn^{+4} فهي مركبات تفاعل وسطية، حيث تنتج أيونات Mn^{+3} في الخطوة الأولى وتستهلك مباشرة في الخطوة الثانية، وبشكل مشابه تتشكّل أيونات Mn^{+4} في الخطوة الثانية وتستهلك مباشرة في الخطوة الثالثة.

تتصرّف الأحماض القوية كحفّازات متجانسة في تفاعلات حلمهة الاسترات. فإذا أخذنا تفاعل حلمهة خلات الإيثيل كمثال، فإنه يمكننا أن نكتب التفاعل الإجمالي التالي:

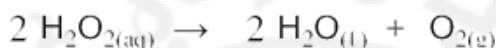
بالرغم من أن هذا التفاعل هو مفضّل ترموديناميكياً إلا أنه لا يحدث إلا ببطء شديد نظراً لارتفاع طاقة تنشيط التفاعل اللاحفزي. أما بوجود الحمض القوي (الحفّاز) فإن التفاعل يحدث بسرعة، إذ تتشكّل مركبات وسطية ذات طاقة تنشيط أخفض من

سابقتهأ. وبعقء أن عاعقب عطاوا الةاعل العفزي في ألة مقترعة لةاعل العلهة
ةةم كما يلي:

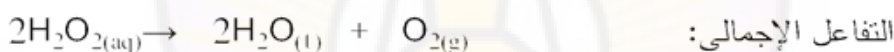
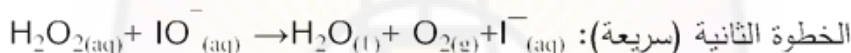
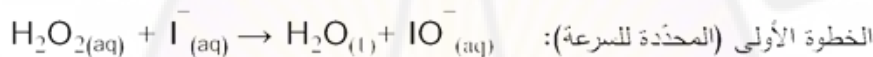
نةةطيع من علال الالة المقترعة هةة أن نرى بوضوح أن H^+ يةصرف كمادة
مةاعلة في العطة الأولى لكة يةعءء تمامأ في العطة العامسة. أما القسيماء
المظلة في العطاوا من ١ إلى ٤ فهي مركباء ةاعل وسطية ةُةئع وُةُةهلك
علال كل ءورة ةاعل. وبالةلي، ةظهر علاء الإيئل والماء في الةاعل الإجمالي
كمواء مةاعلة أما حمض الخل والإيئانول فهي نواةع الةاعل.

الحفّاز هو مادة تضاف إلى مزيج التفاعل، تشارك فيه لكنها لا تستهلك لأنه يعاد تجددّها تماماً. أما المركبات الوسيطة فهي مركبات تنتج في إحدى خطوات التفاعل ومن ثم تستهلك في أخرى.

كيف نضع قانون سرعة لتفاعل حفزي متجانس؟ لنأخذ مثال تفكك الماء الأكسجيني في الوسط المائي القلوي:



يُحفّر هذا التفاعل بإضافة أيون اليود الشكل (٢.٢٠)، ويصبح تفكّكه ممكناً عبر الآلية التالية:



يبدأ التفاعل في الخطوة الأولى بأكسدة الماء الأكسجيني لأيون اليود (الحفّاز) إلى أيون تحت اليوديد (IO^{-})، المركب الوسيطي، ثم يُرجع المركب الوسيطي IO^{-} مجدداً إلى I^{-} في الخطوة الثانية. بما أن الحفّاز قد ساهم في الخطوة الأولى المحدّدة لسرعة التفاعل فإنه لا بد أن يظهر في قانون سرعة التفاعل. يتناغم قانون السرعة التالي مع كون تفاعل H_2O_2 مع I^{-} هي الخطوة المحددة للسرعة:

$$r = k [\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^{-}]$$

الشكل (٢.٢٠): تفاعل تفكك الماء الأكسجيني الممدد.

(a) بغياب الحفّاز (b) بوجود حفّاز : محلول يوديد الصوديوم

لاحظ أنه يمكن متابعة سرعة تفكك الماء الأكسجيني بشكل كمي من خلال جمع الأكسجين المتشكل أثناء التفكك في بالون.

٢.٨.٢. الحفز غير المتجانس heterogeneous catalysis

يتواجد الحفّاز في العمليات الحفزية غير المتجانسة في طور مختلف عن المواد المتفاعلة. الحفّازات غير المتجانسة هي في الغالب مواد صلبة، تتغير طاقات التنشيط من خلال إتاحة سطوح تسمح بحدوث التفاعل بآلية مختلفة. تسمى الخطوة الأولى في العملية الحفزية الغير متجانسة عادةً الامتزاج adsorption، ويحدث فيها ارتباط جزيئة أو أكثر من المواد المتفاعلة على السطح الصلب. يمكن لبعض جزيئات المواد المتفاعلة أن تمتزّ وفق اتجاه فراغي معيّن، كما يمكن أن يتم إضعاف لروابط معينة في جزيئات، أو أن تنقسم إحدى الروابط لينتج عنها ذرات أو شظايا جزيئية أصغر. ينجم عن ذلك كلّ تنشيط للمواد المتفاعلة، ومن ثمّ

حدوث التفاعل المنشود على السطح بصورة أكثر سهولة من العملية اللاحفزية. أما الخطوة الأخيرة في الدورة الحفزية الغير متجانسة فهي عبارة عن ادمزاز desorption جزيئات نواتج التفاعل ومغادرتها السطح. ومن ثم إتاحة المراكز الفعالة على سطح الحفاز مرة أخرى لدورة حفزية جديدة.

تكون الحفازات غير المتجانسة أكثر فعالية إذا صنعت على شكل حبيبات صغيرة الحجم نظراً لاتاحتها سطحاً أكبر للتفاعل.

تستخدم الصناعة النفطية أنواعاً كثيرة من الحفازات، تتلون تبعاً لأيونات المعدن الانتقالي الذي تحويه. تعدّ تقريباً ٩٨% من الحفازات المستخدمة في الصناعة حفازات غير متجانسة، لذا عندما يتكلم الكيميائي عن الحفازات فهو يعني الحفازات الغير متجانسة بالدرجة الأولى.

وظفت المعادن الانتقالية ومركباتها كحفازات فعالة في الكثير من التفاعلات المتجانسة واللامتجانسة. إذ يمكن لمدارات d الفارغة في الكثير من أيونات المعادن الانتقالية أن تكتسب الكترونات المواد المتفاعلة لتشكيل مركبات وسطية، تتفكك المركبات الوسيطة في خطوة لاحقة معطية المنتجات. ويعتبر Pt و Pd و Ni من

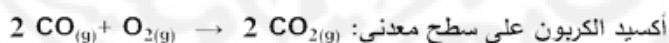
أهم المعادن الانتقالية ذات التطبيقات الحفزية غير المتجانسة، حيث تستخدم على الأغلب على شكل حبيبات غاية في النعومة موزعة بشكل مناسب على مساحات سطحية كبيرة نسبياً.

تركب المحولات الوسايطية (الحفزية) catalytic converters على عوادم السيارات (الشكل (٢.٢١))، وهي تحوي نوعين من الحفازات الغير متجانسة: بودرة معدن نيل وبودرة أحد أكاسيد المعادن الانتقالية، محملين على سطح حامل (مادة سيراميكية). تقوم هذه الحفازات بتسريع تفاعلات الأكسدة التامة لبقايا هيدروكربونات الوقود الغير محترقة (تفاعل ١) ولنواتج تفاعل الاحتراق الجزئي، أول أكسيد الكربون، (تفاعل ٢، الممثل بالشكل (٢.٢٢)).

يُرجب أن تتم هذه التفاعلات في أنظمة عوادم السيارات قبل نفثها إلى الجو. فأول أكسيد الكربون هو مركب سام، كما أن تفاعل أكسدته التامة (التفاعل الثاني) هو غاية في البطء، ويمكن أن يستغرق عدة آلاف من السنين بغياب الحفاز. عند إضافة كمية قليلة من حفاز فعال يحوي أحد المعادن الانتقالية تجعل سرعة التفاعل عالية. ونظراً لأهمية هذا التفاعل البيئية بالرغم من بساطته فقد كان موضوع بحث واهتمام لكيميائيي السطوح. وغدا من أكثر تفاعلات الحفز اللامتجانس دراسة وفهماً في الأونة الأخيرة. توضّح السمة الأساسية لهذه العملية الحفزية بالشكل (٢.٢٢).

الشكل (٢٠٢١): (a) ترتيب تركيب المحوّل الواسطي في سيارة. (b) مقطع لمحوّل وساطي يظهر بنية الحفّاز المستخدم بداخله

الشكل (٢٠٢٢): رسم توضيحي يمثّل العملية الحفزية في تفاعل الأكسدة التامة لأول



(a) الامتزاز: امتزاز كل من O_2 و CO على سطح الحفّاز، حيث ترتبط جزيئة

CO عبر ذرة الكربون إلى إحدى ذرات السطح المعدنية (أو أكثر)

(b) التنشيط: تتفكك جزيئات الأكسجين إلى ذرات O التي تبقى مرتبطة في

مكانها ولكن بشكل أقوى. أما جزيئات CO فتكون ملتصقة إلى السطح لكنها

يمكن أن تهجر عليه بحرية.

(c) التفاعل: تتفاعل ذرة O مع جزيئة CO لتشكل جزيئة CO₂. ترتبط جزيئة CO₂ الناتجة بالسطح بضعف شديد

(d) الادمزاز: تغادر جزيئات CO₂ المرتبطة بضعف على سطح الحفاز، وتترك خلفها سطحاً فعالاً جاهزاً لبدء دورة حفزية جديدة وفق الخطوة a.

يستطيع الحفاز المذكور أن يحفز تفاعلاً آخر، وهو تفاعل تفكك أكسيد الآزوت NO إلى نواتج غير مؤذية N₂ و O₂.

يعتبر أكسيد الآزوت أحد الملوثات الجدية للهواء كونه قابل للأكسدة إلى ثنائي أكسيد الآزوت، والذي بدوره يمكن أن يتفاعل مع الماء ليشكل حمض الآزوت، أو يمكن أن يشكل النترات مع منتجات تفاعلات الاحتراق غير التام للهيدروكربونات. تعتبر الأخيرة مثيرة لحساسية العيون، وتُعرف في وقتنا الحالي باسم الضباب الكيميائي الضوئي photochemical smog.

تعتبر التفاعلات الثلاثة المشار إليها مفضلة ترموديناميكياً، وهي ناشرة للحرارة، وتحدث جميعاً داخل المحوّل الواسطي. لكن للأسف، هناك تفاعلات أخرى مفضلة ترموديناميكياً تتسرّع أيضاً بوجود هذا الحفاز: فتحتوي كل أنواع الوقود مركبات كبريتية، تتأكسد هذه المركبات إلى ثنائي أكسيد الكبريت خلال عملية الاحتراق. يعتبر ثنائي أكسيد الكبريت بحد ذاته ملوثاً للهواء، لكنه يعاني من أكسدة تالية إلى ثلاثي أكسيد الكبريت لدى عبوره سرير حفاز المحوّل الواسطي.

يعتبر ثلاثي أكسيد الكبريت SO₃ ملوثاً أسوأ للهواء من ثنائي أكسيد الكبريت، لأن SO₃ هو بلاماء لحمض قوي ومخرش، هو حمض الكبريت. فيتفاعل SO₃ الناتج مع بخار الماء المتواجد في الهواء بسرعة، وكذلك الأمر في عادم السيارة، ليشكل قطيرات غاية في الصغر من حمض الكبريت. للتغلب على هذه المشكلة، قامت

أبحاث الصناعة النفطية بتطوير حفّازات جديدة أساسها الموليبدنوم والنيكل NiMo أو الموليبدنوم والكوبالت CoMo لتخليص أنواع الوقود المستخدمة في محركات السيارات من المركبات الكبريتية إلى مستوى مقبول بيئياً.

ينتسّم^{١٢} حفّاز المحوّل الواسطي مع الزمن، نظراً لترسب معدن الرصاص على سطحه. يأتي الرصاص من مركبات رباعي إيثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ التي كانت تضاف إلى الغازولين لرفع عدد أوكتانه. سنّت حديثاً قوانين وتشريعات بيئية تفرض على الصناعة النفطية إنتاج غازولين خالي من الرصاص ليلائم حاجة السيارات الحديثة التي تستخدم المحوّل الواسطي. وقد استعاضت الصناعة النفطية عن رباعي إيثيل الرصاص بميثيل ثالثي إيزوبوتيل إيتّر، أو ما يسمّى MTBE اختصاراً، و الإيتانول.

تتبع التفاعلات الحفزية الغير متجانسة التي تحدث بوجود حفّاز صلب، كما هي الحال على سطوح المعادن، في الغالب قانون سرعة التفاعل من المرتبة صفر.

$$r = k$$

فسرعة تفكك $NO_2(g)$ على سطح معدن البلاتين على سبيل المثال لا تتغيّر فيما إذا رفع تركيز NO_2 . لأن جزيئات NO_2 الممتزة على السطح هي فقط التي يمكن أن تقوم بالتفاعل. وإذا كان سطح الحفّاز مغطى كلياً بجزيئات NO_2 فإنه لا يمكن لجزيئات جديدة أن تمتاز حتى تغادر السطح جزيئات كانت ممتزة عليه (عملية ادمزاز). وبالتالي فإن سرعة التفاعل على سطح الوسيط محكومة فقط بمقدار إتاحة مراكز التفاعل على سطح البلاتين، وليس بعدد جزيئات NO_2 المتاحة.

^{١٢} - نقول عن حفّاز أنه تنسّم إذا ما أصبح عديم الفعالية

Enzymes as biological catalysts

الأنزيمات هي عبارة عن بروتينات تعمل كحفازات في تفاعلات كيميائية حيوية معينة في الأنظمة الحية. تسمى المواد المتفاعلة في التفاعلات المحفزة أنزيمياً الركازة substrates. هناك الآلاف من العمليات الحيوية التي تجري في أجسامنا تحفزها أنزيمات محدّدة كثيرة. فعلى سبيل المثال يحفز أنزيم كاربونيك أنهيدريز carbonic anhydrase اتحاد ركازة CO_2 مع الماء، وهذا ما يجعل الجسم قادراً على نقل معظم CO_2 في الدم. يجري هذا الاتحاد بسرعة كبيرة بوجود كاربونيك أنهيدريز، حيث تقوم جزيئة واحدة من هذا الأنزيم بحفز أكثر من مليون اتحاد لثنائي أكسيد الكربون مع الماء في الثانية. لكل إنزيم خصوصيته، وبإمكانه تحفيز بعض التفاعلات المتشابهة، وفي حالات كثيرة فإنه يحفز تفاعل واحد فقط لركازة معينة. تنسب النظريات الحديثة للأنزيمات هذه الخاصية إلى الشكل الهندسي للأنزيم الذي يجب أن يتواءم خصيصاً مع الشكل الهندسي للركازة معينة (انظر شكل (٢.٢٣)).

تعتبر التفاعلات الأنزيمية مثلاً هاماً على تفاعلات ذات المرتبة صفر. أي أن سرعة التفاعل هنا مستقلة عن تركيز الركازة (شرط توفر الحد الأدنى منها).

$$r = k$$

تستطيع المراكز الفعالة على الأنزيم أن تربط جزيئاً واحداً من الركازة (أو زوجاً واحداً منها إذا كان التفاعل يربط بين جزيئتين أصلاً) في كل مرة، بغض النظر عن تركيز الركازة.

تعتبر الأمونيا من أكثر الكيماويات أهمية، حيث تستخدم في إنتاج الأسمدة وفي إنتاج مواد أخرى كثيرة. إن تفاعل النيتروجين والهيدروجين هو تفاعل مفضل ترموديناميكياً عند درجة الحرارة العادية، لكنه لا يحدث بدون حفاز ويحتاج عندئذٍ

إلى درجات حرارة عالية نسبياً. إذ تتطلب طريقة هابر حضور حفّاز الحديد ودرجة حرارة بين ٤٥٠ و ٥٠٠ درجة مئوية وضغوط عالية. كما أن فعالية الحفّاز الحالي ليست جيدة.

الشكل (٢.٢٣): تمثيل تخطيطي لآلية مبسطة (القفل والمفتاح) لتفاعل أنزيمي. يلائم أحد جوانب الركيزة (المادة المتفاعلة) المركز الفعال على جزيئة الأنزيم كما يتلائم المفتاح مع القفل. بعد تمام التفاعل لا يتلائم شكل المنتج مع شكل المركز الفعال على الأنزيم كما تلائم مع شكل الركيزة. فتنفصل عن الأنزيم.

بالمقابل، فإن تفاعل N_2 مع H_2 عند درجة الحرارة العادية والضغط الجوي لتشكيل الأمونيا يجري باستخدام أنزيم نيتروجينيز nitrogenases داخل بعض البكتيريا التي تعيش على نباتات البقوليات.

إذا قارنا الأنزيمات بالحفّازات الصناعية فإننا نجد أن الأنزيمات ذات فعالية عالية تحت شروط معتدلة جداً. لذلك يمكن للكيميائيين القيام بتطوير حفّازات تحاكي عمل الأنزيم ولو كانت بفعالية أخفض منه بكثير. إن تطوير حفّازات كهذه يمكن أن يكون له أثر كبير على غذاء واقتصاد العالم. خصوصاً إذا علمنا أن إنتاج الأمونيا عالمياً يستهلك ما يقارب ١% من الطاقة نظراً للحاجة لإجراء هذا التفاعل عند درجات حرارة وضغط عاليين. وبالتالي تطوير حفّازات كهذه سيخفض كلفة إنتاج الأمونيا وبالتالي السماد، ومن ثم تكلفة إنتاج الغذاء القائم على استهلاك السماد عالمياً بشكل مفيد.

مسائل وتمارين الفصل الثاني

معلومات عامة وعبرة قانون السرعة

١. عبّر عن سرعة التفاعل التالي بدلالة $\Delta[N_2O_4]$ ثم بدلالة $\Delta[N_2]$:



٢. تبلغ سرعة تفاعل N_2 مع H_2 عند زمن معين 0.3 M/min لإنتاج NH_3 . ماهي سرعة تغير تركيز كل من المتفاعلات والمنتجات عند ذلك الزمن؟



٣. بلغت سرعة استهلاك الأمونيا وفق التفاعل التالي عند زمن معين 1.20 M/min . ماهي سرعة استهلاك المادة المتفاعلة الأخرى عند نفس الزمن، وماهي سرعة إنتاج كل من المنتجات؟

٤. لأحد التفاعلات علاقة قانون السرعة التجريبية التالية: $r = k[A]^2$. كيف ستتغير سرعة التفاعل إذا: أ) ضوعف تركيز المادة A ثلاث مرات؟ ب) خفّض تركيزها إلى النصف؟

٥. إذا كانت عبارة قانون السرعة للتفاعل التالي هي $r = k[N_2O_5]$. ماهي مرتبة التفاعل الكلية؟

٦. حصلنا على بيانات سرع التفاعل الظاهرة في الجدول عند الدرجة 25°C مئوية للتفاعل التالي. ماهي عبارة قانون السرعة لهذا التفاعل؟



تجربة	$[A]_0$ (mol/L)	$[B]_0$ (mol/L)	$R_{0,C}$ (M · min ⁻¹)
1	0.10	0.10	5.0×10^{-4}
2	0.20	0.30	9.0×10^{-4}
3	0.10	0.30	3.6×10^{-4}
4	0.20	0.40	9.0×10^{-4}

7. حصلنا على بيانات سرع التفاعل الظاهرة في الجدول عند الدرجة 25°C

للتفاعل التالي. ماهي عبارة قانون السرعة لهذا التفاعل؟



تجربة	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	$[C]_0$ (M)	$R_{0,D}$ (M · min ⁻¹)
1	0.10	0.10	0.20	5.0×10^{-4}
2	0.20	0.30	0.20	1.5×10^{-3}
3	0.20	0.10	0.20	5.0×10^{-4}
4	0.40	0.30	0.60	4.5×10^{-3}

8. إن تفاعل $\text{CO(g)} + \text{NO}_2\text{(g)}$ هو من المرتبة الثانية في NO_2 ومن المرتبة صفر في CO عند درجات حرارة 500K .

(أ) ما هو قانون السرعة لهذا التفاعل؟

(ب) كيف ستتغير سرعة التفاعل إذا خُفّض تركيز NO_2 إلى النصف؟

(ت) كيف ستتغير سرعة التفاعل إذا ضُوعف تركيز المادة CO؟

9. حصلنا على البيانات التالية لتفكك المادة Y عند درجة حرارة معينة:

Rate (mol/L · min)	0.228	0.245	0.202	0.158
[Y]	0.200	0.170	0.140	0.110

(أ) ما هي مرتبة هذا التفاعل؟

(ب) اكتب عبارة السرعة لتفكك المادة Y

(ت) احسب k للتجربة المعطاة

١٠. اكتب عبارة قانون السرعة للتفاعل $A + B \rightarrow C$ من البيانات التالية:

تجربة	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	$R_{0,C}$ (M·s ⁻¹)
1	0.10	0.20	5.0×10^{-4}
2	0.10	0.30	7.5×10^{-4}
3	0.20	0.40	4.0×10^{-4}

١١. (a) اكتب عبارة قانون السرعة للتفاعل $A + B \rightarrow C$ من البيانات الواردة.

(b) ماهي قيمة وواحدة ثابت السرعة النوعي؟

تجربة	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	$R_{0,C}$ (M·s ⁻¹)
1	0.10	0.10	2.0×10^{-4}
2	0.10	0.20	8.0×10^{-4}
3	0.20	0.40	2.56×10^{-4}

١٢. ليكن لديك التفاعل بين المادتين A و B. والتفاعل هو من المرتبة الأولى في

كل منهما. أملئ الفراغات في الجدول التالي:

Expt.	Rate (M·s ⁻¹)	[A]	[B]
1	0.24	0.20 M	0.050 M
2	0.20	___ M	0.030 M
3	0.80	0.40 M	___ M

١٣. ليكن لديك التفاعل بين المادتين A و B. والتفاعل هو من المرتبة الأولى في

A ومن المرتبة الثانية في B. أملئ الفراغات في الجدول التالي:

Expt.	Rate ($M \cdot s^{-1}$)	[A]	[B]
1	0.150	1.00 M	0.200 M
2	—	2.00 M	0.200 M
3	—	2.00 M	0.400 M

المعادلة التكاملية للسرعة وأنصاف أعمار التفاعل

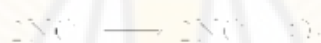
١٤. لتفاعل السكرور مع الماء قانون السرعة التالي: $r = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$



بعد 2.57 ساعة عند الدرجة $25^\circ C$ ، 6.00 غاليتير من $C_{12}H_{22}O_{11}$

تتأقصدت إلى ٥.٤٠ غاليتير. ماهي قيمة k لهذا التفاعل عند $25^\circ C$ ؟

١٥. يبلغ ثابت سرعة تفكك ثنائي أكسيد الآزوت $1.70 M^{-1} \cdot min^{-1}$.



أوجد الوقت مقدراً بالثانية الذي يلزم لهبوط تركيز NO_2 من 2.00 mol/L

إلى 1.25 mol/L.

١٦. يبلغ ثابت السرعة للتفاعل الغازي التالي من المرتبة الثانية $0.0442 M^{-1} \cdot s$

١. بدأنا التفاعل باستخدام 0.135 mol C_2F_4 في وعاء حجمه 2.00 L.

ولم يكن C_4F_8 موجوداً من قبل في الوعاء.



(أ) ما هو تركيز C_2F_4 بعد ساعة؟

(ب) ما هو تركيز C_4F_8 بعد ساعة؟

(ت) ما هو $t_{1/2}$ لأجل التركيز C_2F_4 الابتدائي المعطى في السؤال أ

(ث) كم من الزمن سيلزم لاختفاء نصف C_2F_4 الباقية بعد ساعة؟

١٧. لأجل التفاعل: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ أعطي قانون السرعة التالي عند الدرجة 25°C :

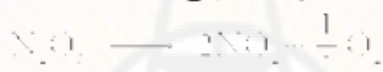
$$r = 1.4 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [\text{NO}_2]^2$$

(أ) إذا كان موجوداً 3.0 mol من NO_2 في وعاء حجمه 2 ليتر عند 25°C ، ماهو $t_{1/2}$ التفاعل؟

(ب) بناءً أ ماهو تركيز وكم غراماً من NO_2 سيتبقى بعد مرور 115 سنة؟
(ت) بناءً على الطلب ب ماهو تركيز NO المنتج خلال هذه الفترة؟

١٨. يبلغ ثابت سرعة التحلل الإشعاعي للراديووم-٢٢٣ هو 0.0606 day^{-1} . ماهو نصف عمر الراديووم-٢٢٣؟

١٩. يبلغ ثابت السرعة لتفاعل المرتبة الأولى:



$1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ عند الدرجة 25°C ، ويبلغ تركيز N_2O_5 الابتدائي 0.0150 M

(أ) كم يستغرق تركيز N_2O_5 لينخفض إلى 0.0010 M ؟

(ب) ثم كم يستغرق التركيز ليهبط مجدداً إلى 0.00090 M ؟

٢٠. يبلغ ثابت سرعة تفاعل تفكك HI عند درجة حرارة معينة على سطح الذهب $0.080 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

(أ) ماهي مرتبة التفاعل؟

(ب) كم يستغرق ليهبط تركيز HI من 1.50 M إلى 0.15 M ؟

طاقة التنشيط، ودرجة الحرارة، والحفازات

٢١. إن مرتبة التفاعل التالي هي الأولى: $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ ، وتبلغ كل

من $A = 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ و $E_a = 160 \text{ kJ/mol}$.

(أ) احسب قيمة ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة الغرفة (25°C)

(ب) احسب قيمة ثابت السرعة النوعي لهذا التفاعل عند درجة حرارة الغرفة (115°C)

٢٢. أ) لماذا يجب أن نتوقع أن تزداد سرعة التفاعل إذا ما رفعنا درجة الحرارة؟
ب) لماذا علينا أن نتوقع أن تكون سرعة التفاعل في الطور الغازي أكبر منها في الطور الصلب؟

٢٣. ماهي طاقة تنشيط تفاعل إذا كانت قيمة ثابت سرعته تتضاعف ثلاثة مرات عندما تزداد درجة الحرارة من 600 إلى 610 K ؟
٢٤. أعطيت لك تابعة ثابت سرعة التفاعل التالي لدرجة الحرارة:

أ) احسب طاقة تنشيط التفاعل من بياني $\log k$ مقابل $1/T$.

ب) ماهي القيمة العددية لمعامل تواتر التصادم A في علاقة أرينيوس؟

٢٥. يقوم أنزيم كربونيك أنهيدريز carbonic anhydrase بتحفيز تفاعل إمهاء ثاني أكسيد الكربون:

يساهم هذا التفاعل في نقل CO_2 من النسيج إلى الرئتين عبر جريان الدم. يميز كل أنزيم 10^6 جزيئة CO_2 في الثانية. كم غراماً من CO_2 يتم إزالتها في الدقيقة في كل ليتر بواسطة $M = 1.0 \times 10^{-6}$ أنزيم؟

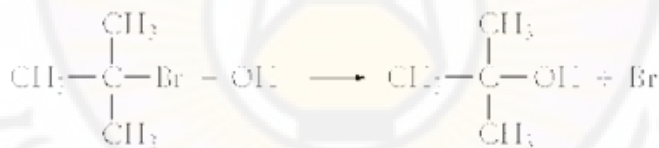
٢٦. يتبع التفاعل التالي المرتبة الأولى: $\text{ClO}_2\text{F} \rightarrow \text{ClOF} + \text{O}$ ، وتبلغ طاقة تنشيطه 186 kJ/mol ، وقيمة ثابت السرعة تساوي $6.76 \times 4 \text{ s}^{-1}$ عند الدرجة 322°C .

(أ) ماهي قيمة ثابت السرعة عند الدرجة 25°C ؟

(ب) ماهي درجة الحرارة التي سيبلغ قيمة ثابت السرعة عندها $3.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ؟

آلية التفاعل

٢٧. أعطيت عبارة قانون السرعة $r = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ لأجل التفاعل:



حدّد أي الآليات التالية تتسجم مع عبارة قانون السرعة المعطاة:

٢٨. اكتب التفاعلات الإجمالية وعبارات قانون السرعة الموافقة للآليات المقترحة التالية:

٢٩. اكتب التفاعلات الإجمالية وعبارات قانون السرعة الموافقة للآليات المقترحة التالية:



حلول تمارين ومسائل الفصل الثاني

1		16	أ) 0.003M ، ب) 0.0015M ، ت) 167.6 s ، ث) 3771 s
2		17	...
3	O ₂ : 1.50 M/min, NO: 1.2 M/min, H ₂ O: 1.8 M/min	18	١١.٤٤ يوم
4	أ) تزداد السرعة بمقدار تسع مرات، ب) تنقص بمقدار أربع مرات	19	أ) ٢٢٦ ، ب) ٣٣٤ ثانية
5	الأولى	20	8.4 s
6	$r = 3.0 \times 10^{-3} [A]$	21	
7		22	
8	أ) $r = k[NO_2]^2$ ، ب) تنخفض السرعة أربع مرات، ت) لا تتغير	23	340 kJ/mol rxn
9	أ) ١ ، ب) $r = k[Y]$ ، ت) ١.٤٤	24	
10		25	2600 gCO ₂ / L.min
11		26	
12	0.28 M, 0.08 M	27	a
13	0.3 M/s, 1.20 M/s	28	
14	0.041 h ⁻¹	29	
15	5.29 s		



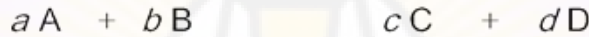
الفصل الثالث

التوازن الكيميائي

Chemical Equilibrium

مقدمة

تدعى التفاعلات الكيميائية التي تسير نحو التمام بالتفاعلات غير العكوسة. وتندر في الحقيقة التفاعلات من هذا النوع، حيث أن معظم التفاعلات عكوسة. والتفاعلات الكيميائية العكوسة هي تلك التفاعلات التي يمكن أن تحدث بالاتجاهين الأمامي والخلفي بآن واحد. فالمواد الناتجة عن التفاعل تتفاعل أيضاً فيما بينها لتعيد تشكيل المواد الداخلة في التفاعل. تمثل التفاعلات العكوسة بشكل عام على النحو التالي:



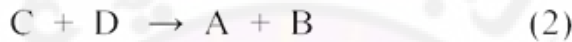
عندما تتفاعل المواد الداخلة A و B لتشكيل المواد الناتجة C و D بنفس السرعة التي تتشكل فيها A و B من تفاعل C و D، فإن جملة التفاعل هي في حالة توازن كيميائي. يحصل التوازن الكيميائي حين يحدث تفاعلين متعاكسين بوقت واحد وب نفس السرعة.

إن التوازن الكيميائي هو توازن ديناميكي؛ بمعنى أن الجزيئات تستمر بتفاعلها بالاتجاهين حتى بعد بلوغ التوازن، ثم يبقى التكوين العام لمزيج التفاعل ثابتاً لا يتغير. وبعد التوازن واقعاً على الجانب الأيمن للمعادلة الكيميائية إذا كان تركيز C و D أكبر من تركيز A و B بعد بلوغ التوازن، ونقول عن التوازن حينئذٍ أنه يفضل المنتجات. كما يعدّ التوازن واقعاً على الجانب الأيسر إذا كان تركيز A و B أكبر من تركيز C و D بعد بلوغ التوازن، والتوازن عندئذٍ يفضل المتفاعلات.

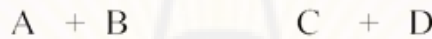
لننخذ حالة خاصة من التفاعل العام تكون فيها جميع الأمثال الاستكيومترية مساوية الواحد، وتنطلق الجملة من تراكيز متساوية للمواد A و B. يحدث عندئذٍ التفاعل المباشر (الأمامي) (١) بسرعة كبيرة. وبترافق حدوثه مع تناقص تركيز المادتين A و B مع مرور الوقت، كما تتناقص سرعة حدوثه:



وحالما تتراكم المادتين C و D تبدآن بإعادة تشكيل A و B من جديد:



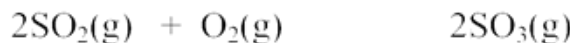
وكلّما تشكّلت جزيئات C و D بكمية أكبر، كلّما أمكن تفاعلها أكثر، وازدادت سرعة تفاعلها مع الوقت، إلى أن يحدث التفاعلان (١) و (٢) بنفس السرعة في نهاية المطاف، وتبلغ الجملة حالة التوازن (الشكل ٣.١).



الشكل (٣.١): تغيّر تراكيز مواد جملة التفاعل C + D و A + B مع الزمن

٣.١ دراسة توازن جملة $SO_2-O_2-SO_3$

لندرس التفاعل العكوس ثنائي أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتشكيل ثلاثي أكسيد الكبريت، عند الدرجة 1500 K:



شكل 3.2:

تحقق التوازن في جملة $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ، حيث تمثل (a) بدء التفاعل بكميات استوكيومترية من SO_2 و O_2 وبدون SO_3 . وتمثل (b) بدء التفاعل بوجود SO_3 فقط. نلاحظ أن تغيراً أكبر في التراكيز قد حصل عند بلوغ التوازن في حالة البدء بوجود SO_3 فقط. فالتوازن يفضل SO_2 و O_2 .

٣.٢ ثابت التوازن The Equilibrium Constant

لنفرض أن تفاعلاً توازانياً يحدث بخطوة واحدة (تفاعل أولي):



ستكون عندئذ سرعة التفاعل المباشر: $\text{rate}_f = k_f[\text{A}]^2[\text{B}]$ وسرعة التفاعل العكسي: $\text{rate}_r = k_r[\text{A}_2\text{B}]$. تسمى k_f و k_r في هاتين العبارتين ثابت السرعة النوعي لكل من التفاعل الأمامي والعكسي على التوالي. تكون السرعتان متساويتين وفق التعريف عند تحقق التوازن ($\text{rate}_f = \text{rate}_r$). لذا يمكننا أن نكتب عند التوازن:

$$k_f[\text{A}]^2[\text{B}] = k_r[\text{A}_2\text{B}]$$

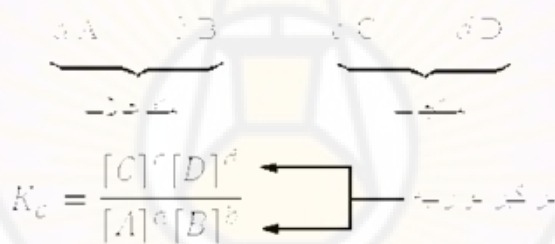
وبقسمة طرفي المعادلة على k_r وعلى $[\text{A}]^2[\text{B}]$ نحصل على:

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{A}_2\text{B}]}{[\text{A}]^2[\text{B}]}$$

تتبع قيم k_f و k_r لدرجة الحرارة فقط، وبالتالي فإن k_f/k_r ثابتة بثبات درجة الحرارة. تدعى هذه النسبة ثابت التوازن ويرمز لها K_c أو ببساطة K .

$$K_c = \frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} \quad \text{عند التوازن:}$$

يمكننا بالحقيقة البرهان على أنه حتى لو لم يكن التفاعل أولياً، أي لو كان التفاعل يحدث وفق آلية متعددة الخطوات، فإن ثابت التوازن الجديد هو جداء ونسبة كل ثوابت توازن خطوات التفاعل في هذه الآلية. وبالتالي فإن تراكيز المركبات الوسيطة سوف تسقط من الطرفين وتصبح عبارة ثابت التوازن نفسها. ويمكننا دوماً كتابة ثابت التوازن لتفاعل عام على الشكل التالي:



يعرف ثابت التوازن K_c بأنه جداء التراكيز الحجمية الجزيئية التوازنية (مول/ليتر) للمواد الناتجة، كل منها مرفوعة إلى القوة المساوية لأمثالها الاستكيومترية في معادلة التفاعل الموزونة، مقسوماً على جداء التراكيز الحجمية الجزيئية التوازنية للمتفاعلات، أيضاً كل منها مرفوع إلى القوة المساوية لأمثالها الاستكيومترية في المعادلة الموزونة.

يمكن استخراج قيم K_c العددية بالتجربة كما سنرى من خلال الأمثلة التالية أو من البيانات الترموديناميكية (انظر الفقرة 3.9).

ونورد فيما يلي بعض عبارات ثابت التوازن وقيمها العددية عند الدرجة 25°C :

تذكر دوماً أن الحسابات الرياضية مع قيم K_c تتضمن فقط قيماً توازنية للتراكيز .
يتضمن التعريف الترموديناميكي لثابت التوازن قيم الفعالية عوضاً عن التراكيز .
وتساوي فعالية مكوّن ما في مزيج مثالي نسبة تركيزه إلى التركيز القياسي IM أو
ضغطه الجزئي إلى الضغط القياسي 1 atm . لذلك تعدّ فعالية أي مكوّن قيمة
عددية عديمة الواحدة، ويستعان لإيجاد قيمها العديدة بالقواعد التالية:

١. تعطى لفعالية كل مادة سائلة نقية (كالبنزن $(C_6H_6(l))$ أو مركب صلب نقي
(مثل $AgCl(s)$) القيمة ١

٢. تعطى فعالية مكونات المحاليل المثالية كنسبة تراكيزها المولية إلى التركيز
القياسي IM ، وبالتالي تحذف الواحدات مع بعضها

٣. تعطى فعالية مكوّنات المزائج الغازية المثالية كنسبة ضغطها الجزئي إلى
الضغط القياسي 1 atm ، وكذلك الأمر تحذف الواحدات مع بعضها

ليس لثابت التوازن واحدة وفق التعريف الترموديناميكي نظراً لاستخدام قيم الفعالية
في حسابه. وبما أنّ قيم K_c التي نحسبها باستخدام التراكيز الحجمية الجزئية
تساويه عددياً^{١٢}، فيعتبر عن ثابت التوازن عادة بدون واحدة.
تعتبر قيمة K_c مقياساً للمدى الذي يمكن أن يذهب إليه التفاعل عند حدوثه. وهي
قيمة:

١. ثابتة عند درجة حرارة معطاة

^{١٢} - طالما كانت المحاليل ممدّدة فإنّ فعاليتها تساوي تراكيزها الحجمية الجزئية

٢. تتغير بتغير درجة الحرارة

٣. لا تعتمد على التراكيز الابتدائية

تشير قيم K_c الأكبر من الواحد بكثير إلى تراكيز أعلى للمنتجات (في البسط) من تراكيز المتفاعلات (في المقام)؛ هذا يعني أنه عند بلوغ التوازن سيكون جزءاً كبيراً من المتفاعلات قد تحول إلى منتجات. تسمى تفاعلات كهذه "مفضلة للمنتج". من جهة أخرى، إذا كانت K_c أصغر من الواحد بكثير فهذا يعني أن جزءاً يسيراً فقط من المنتج سيتشكل في حين ستبقى معظم المتفاعلات على حالها. ويقال عن مثل هذه التفاعلات أنها مفضلة للمتفاعلات.

إن حاصل قسمة جداء تراكيز المواد الناتجة التوازنية مرفوعة إلى القوة المساوية لأمثالها الاستكيومترية على جداء تراكيز المواد الداخلة التوازنية، مرفوعة أيضاً إلى القوة المساوية لأمثالها الاستكيومترية، هو دوماً نفسه عند درجة حرارة معينة، وهي قيمة K_c . لكن ذلك لا يعني أن التراكيز التوازنية المفردة لكل من المتفاعلات والمنتجات ستكون نفسها، بل إن متوالفات قيمها العددية هي التي ستؤدي إلى قيمة K_c الثابتة. سنشرح ذلك رياضياً بالعودة إلى توازن جملة $SO_2-O_2-SO_3$ المطروح في المقطع السابق. فباستخدام التراكيز التوازنية للتجربة الأولى في حساب قيمة ثابت توازن التفاعل عند الدرجة 1500 K :

نحصل باستبدال قيم التراكيز (بدون وحدات) في عبارة ثابت التوازن على قيمة K_c عند درجة الحرارة المذكورة:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(0.056)^2}{(0.34)^2(0.172)} = 0.15$$

وإذا قمنا بنفس العمل باستخدام التراكيز التوازنية الواردة في التجربة الثانية فإننا نحصل أيضاً على نفس القيمة لثابت التوازن:

$$K_c = \frac{(0.076)^2}{(0.020)^2(0.212)} = 0.15$$

فبغض النظر عن التراكيز الابتدائية التي انطلق منها التفاعل، فإن التوالفات العددية للتراكيز التوازنية في عبارة ثابت التوازن تعطي دوماً نفس قيمة K_c .

تمرين محلول (3.1): حساب K_c

وضع بعض الهيدروجين وبعض النيتروجين في حاوية مغلقة حجمها 5.0 لتر عند الدرجة 500°C . فوجد 3.01 مولاً من N_2 ، و 2.10 مولاً من H_2 و 0.565 مولاً من NH_3 عند بلوغ التوازن. احسب K_c للتفاعل التالي عند هذه الدرجة.

الحل: نحصل على التراكيز التوازنية من قسمة عدد المولات على حجم الوعاء، ثم نستبدل هذه القيم في عبارة ثابت التوازن لهذا التفاعل. التراكيز التوازنية هي إذن كما يلي:

$$\begin{aligned}[\text{N}_2] &= 3.01 \text{ mol}/5.00 \text{ L} = 0.602 \text{ M} \\[\text{H}_2] &= 2.10 \text{ mol}/5.00 \text{ L} = 0.420 \text{ M} \\[\text{NH}_3] &= 0.565 \text{ mol}/5.00 \text{ L} = 0.113 \text{ M}\end{aligned}$$

وباستبدال القيم العددية للتراكيز في عبارة ثابت التوازن نحصل على:

وبالتالي فقيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل عند الدرجة 500°C هي 0.286.

لاحظ أن قيمة ثابت التوازن للتفاعل المعطى في هذا التمرين تختلف كثيراً عن القيمة التي تعود لنفس التفاعل عند الدرجة 25°C . فهذا التفاعل مفضل للمنتجات عند درجات حرارة منخفضة ($K_c = 3.6 \times 10^8$ عند 25°C)، ويصبح مفضلاً للتفاعلات عند درجات عالية من الحرارة ($K_c = 0.286$ عند 500°C). تذكر ما أوردناه في الفصل الثاني أن ثابت سرعة التفاعل k يزداد بازدياد درجة الحرارة. لكن K_c تتجاوب بشكل مختلف عن k بازدياد درجة الحرارة، فهي تزداد مع بعض التفاعلات، بينما تتناقص مع البعض الآخر كما سنرى في الفقرة 3.6 و 3.10.

تمرين محلول (٣.٢): حساب K_c

وضع ١٠٠٠ مول من N_2O في حاوية حجمها 2.00 لتر عند درجة حرارة معينة حيث تتفكك حسب المعادلة:

ويبقى عند التوازن 2.20 مول من N_2O . احسب قيمة K_c لهذا التفاعل.
خطة الحل: يعبر أولاً عن التراكيز بوحدة مول/لتر، ثم يحسب مقدار التغير في تراكيز مواد التفاعل بدلالة النسب المولية للمعادلة الموزونة، ثم تحسب التراكيز التوازنية باستخدام خلاصة التفاعل وتحسب منها قيمة K_c في عبارة ثابت التوازن.

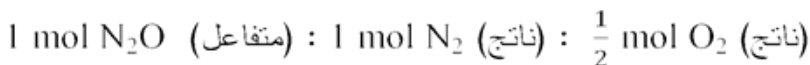
الحل: بقي عند التوازن ٢.٢٠ مول من N_2O حسب معطيات المسألة، فيكون قد تفاعل منه:

$$10.00 - 2.20 = 7.80 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}$$

وتركيذه الابتدائي: $[\text{N}_2\text{O}] = 10.00 \text{ mol} / 2.00 \text{ L} = 5.00 \text{ M}$

ويكون مقدار تغير التركيز: $7.80 \text{ mol} / 2.00 \text{ L} = 3.90 \text{ M}$

تدل المعادلة الموزونة أن كل ٢ مول من N_2O يتفاعل ليعطي ٢ مول من N_2 وواحد مول من O_2 ، أو نقول أن نسب التفاعل هي كنسبة:



ونكتب خلاصة التفاعل بناء على ذلك:



ثم نستبدل التراكيز التوازنية في عبارة ثابت التوازن: لنحسب قيمة K_c :

٣.٣ تغيّر K_c مع شكل معادلة التفاعل

Variation of K_c with the form of the reaction equation

تعتمد قيمة K_c على الكيفية التي نكتب بها معادلة التفاعل. فقد كتبنا سابقاً معادلة تفاعل SO_2 مع O_2 لإنتاج SO_3 وعبارة ثابت التوازن كما يلي:

لنفرض أننا كتبنا معادلة التفاعل نفسها بشكل معكوس، فإن شكل معادلة التفاعل وعبارة ثابت توازنها سيكتبان عندئذ على الشكل التالي:

نرى أن ثابت التوازن K'_c لمعادلة التفاعل المكتوبة بشكل معكوس هي مقلوب K_c ثابت توازن التفاعل الأصلي. أما إذا كتبت معادلة التفاعل الأصلية على الشكل التالي:

ف نجد أن ثابت توازن معادلة التفاعل الجديدة K''_c تأخذ قيمة الجذر التربيعي لثابت توازن التفاعل الأصلي K_c . ومنه نخلص إلى ما يلي:

إذا ضربت معادلة التفاعل بعامل n ، فإن قيمة K_c الأصلية ترفع إلى القوة n . لهذا يوصى دوماً بكتابة معادلة التفاعل الكيميائي الموزونة إلى جانب قيمة K_c .

تمرين محلول (3.3): تغيّر قيمة K_c بتغير شكل معادلة التفاعل

أعطيت معادلة التفاعل الكيميائي وثابت توازنه عند درجة حرارة معينة:

اكتب عبارة وقيمة ثابت التوازن لكل من أشكال معادلات التفاعل التالية عند نفس درجة الحرارة:

الحل: نطبق تعريف عبارة ثابت التوازن لأجل معادلة التفاعل الأصلية:

(a) تمثل هذه الحالة المعادلة الأصلية مضروبة بالعامل 2، لهذا يجب تربيع ثابت التوازن الأصلي.

(b) ضربت معادلة التفاعل الأصلية هنا بالمعامل $\frac{1}{2}$ (قسّمت على اثنان)، لهذا يجب رفع قيمة K_c الأصلية إلى القوة $\frac{1}{2}$. وبالتالي فإن قيمة K_c هي الجذر التربيعي لقيمة K_c الأصلية.

3.4 قانون فعل الكتلة (حاصل قسمة التفاعل)

The Reaction Quotient

يعطى قانون فعل الكتلة Q لأجل تفاعل عام بالعلاقة التالية:



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

لاحظ أن لقانون فعل الكتلة (حاصل قسمة التفاعل) نفس شكل عبارة ثابت التوازن، غير أنه يتضمن قيماً للتركيز ليست بالضرورة توازنية. وتتطابق قيمة Q مع قيمة K_c فقط في حالة خاصة؛ عندما تصبح التركيزات توازنية. إن فكرة قانون فعل الكتلة مفيدة جداً لأنها تجعلنا قادرين على تقرير فيما إذا كان تفاعل ما سيحدث عند شروط معينة بدرجة محسوسة بالاتجاه الأمامي أم العكسي لمعادلة التفاعل المكتوبة بمجرد مقارنة قيم Q و K_c . كما يمكننا اعتبار قيمة Q مقياساً لتقدم التفاعل. فإذا كان مزيج التفاعل يحوي مواد متفاعلة فقط، فإن تراكيز البسط ستكون معدومة، وبالتالي فإن $Q = 0$. سيتقدم التفاعل عندئذ نحو الأمام فتتزايد تراكيز المنتجات (في البسط) حتى بلوغها قيماً لا نهائية عندما تكون المواد المتفاعلة قد استهلكت بشكل كامل وتحولت إلى منتجات.

إذا كانت عند أي وقت $Q < K_c$ ، فالتفاعل الأمامي سيحدث بدرجة أكبر من حدوث التفاعل العكسي حتى يتحقق التوازن. هذا لأنه عندما تكون $Q > K_c$ يكون البسط أصغر والمقام أكبر مما ينبغي. فحتى يزداد البسط ويتناقص المقام لا بد للمواد A و B أن تتفاعل لإنتاج C و D . وبالعكس، عندما تكون $Q > K_c$ فالتفاعل العكسي سيحدث بدرجة أكبر من حدوث التفاعل الأمامي حتى يتحقق التوازن.

وعندما تصل قيمة Q إلى قيمة K_c فالجملة تصبح في حالة توازن، ولا يحدث أي صافٍ تفاعل بعد ذلك.

$Q < K_c$: يسيطر التفاعل الأمامي حتى يتحقق التوازن

$Q = K_c$: الجملة في حالة توازن

$Q > K_c$: يسيطر التفاعل العكسي حتى يتحقق التوازن

تمرين محلول (3.4): حساب Q لتحديد جهة تقدم التفاعل

تبلغ $K_c = 65.0$ عند درجة حرارة عالية للتفاعل التالي:

وقد وجدت التراكيز التالية في المزيج عند لحظة ما:

$$[HI] = 0.500 \text{ M}, [H_2] = 2.80 \text{ M}, [I_2] = 3.40 \text{ M}$$

هل جملة التفاعل في حالة توازن؟ إذا كان الجواب هو النفي فبأي اتجاه سوف يتقدم التفاعل ليتحقق التوازن؟

الحل: نبذل التراكيز المعطاة في قانون فعل الكتلة لحساب Q . ثم نقارن Q مع K_c لمعرفة فيما إذا كانت الجملة في حالة توازن:

نجد أن $Q < K_c$ فالجملة ليست في حالة توازن. ولكي يتحقق التوازن يجب أن تزداد Q حتى تصبح مساوية K_c . وهذا يتحقق إذا ازداد البسط ونقص المقام. وبالتالي

فالتفاعل الأمامي يجب أن يحدث بدرجة أكبر من حدوث التفاعل العكسي. أي أن HI يجب أن تتفاعل لتشكل H_2 و I_2 بكمية أكبر حتى يتحقق التوازن.

3.5 استخدامات ثابت التوازن K_c

Uses of the Equilibrium Constant

١. وجدنا في الفقرة (3.2) كيف تحسب قيمة K_c من مجموعة واحدة من التراكيز التوازنية. وعند حصولنا على تلك القيمة يمكن إيجاد تراكيز توازنية أخرى من ثابت التوازن.

تمرين محلول (3.5): إيجاد التراكيز التوازنية

أعطي التفاعل التالي وقيمة K_c عند درجة حرارة معينة. يحتوي حجم المفاعل 1.0 L عند التوازن على ٠.٢٥ مولاً من PCl_5 و ٠.١٦ مولاً من PCl_3 . فما هو تركيز Cl_2 التوازني؟

الحل: إذا كتبنا عبارة ثابت التوازن فإننا نلاحظ أنها تحوي مجهولاً واحداً هو $[Cl_2]$ ، وهو المطلوب حسابه. بما أن حجم الوعاء 1.00 ليتر فإن التراكيز المولية تساوي القيم العددية لعدد المولات.

٢. نعلم غالباً التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة ونرغب أن نعلم التراكيز الحاضرة عند بلوغ التوازن لكل من المواد المتفاعلة والنااتجة. يشرح المثالان التاليان هذا النوع الهام من الحسابات.

تمرين محلول (3.6): إيجاد التراكيز التوازنية

للتفاعل التالي ثابت توازن قيمته 49.0 عند درجة حرارة معينة. فإذا وضعنا 0.40 مولاً من كل من A و B في وعاء تفاعل حجمه 2.0 ليتر عند تلك الدرجة من الحرارة، فما هي التراكيز التوازنية لكل القسيمات الحاضرة عند التوازن؟

الحل: نكتب أولاً التراكيز الابتدائية ثم نضعها في خلاصة التفاعل ونمثل التراكيز التوازنية فيها بشكل جبري. ثم نعوض التراكيز التوازنية بشكلها الجبري في عبارة ثابت التوازن، ونحسب التراكيز التوازنية. فالتراكيز الابتدائية هي:

نعلم أن التفاعل سيسير نحو الأمام لأنه لا يوجد سوى متفاعلات عند لحظة الانطلاق. تتضمن خلاصة التفاعل قيم ورموز القيم لكل من: (١) التراكيز الابتدائية، (٢) التغير في التركيز، و (٣) التراكيز عند التوازن. لنفترض أن x مول/ليتر من A سيتفاعل؛ عندئذ x مول/ليتر من B سيتفاعل و x مول/ليتر من كل من C و D سيتشكل.

نحن نعلم K_c ، لكن لا نعلم التراكيز، كما أن التراكيز التوازنية معبر عنها بدلالة متحول وحيد هو x . نبذل إذن التراكيز التوازنية (وليس الابتدائية) في عبارة K_c ونحلها بالنسبة إلى x .

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 49.0$$

$$\frac{(x)(x)}{(0.200 - x)(0.200 - x)} = \frac{x^2}{(0.200 - x)^2} = 49.0$$

نلاحظ أن المعادلة مربعة الطرفين. لذا نأخذ الجذر التربيعي لهما ونعيد ترتيب المعادلة تبعاً للمتحوّل x .

$$\frac{x}{0.200 - x} = 7.00$$

$$x = 1.40 = 7.00x \quad 8.00x = 1.40 \quad x = \frac{1.40}{8.00} = 0.175$$

حصلنا الآن على قيمة x ، فنحسب من خلالها قيم التراكيز التوازنية كما يلي:

لاحظ أن التراكيز التوازنية للمنتجات هي أكبر من تلك العائدة للمتفاعلات ذلك لأن قيمة K_c أكبر بكثير من الواحد.

للتأكد من صحة الإجابات نستعمل التراكيز التوازنية لحساب Q ونتأكد من أن قيمتها تتطابق مع K_c .

وهي فعلاً مطابقة لقيمة $K_c = 49$.

٣. تطبق فكرة المثال ٦.3 أيضاً على الحالات التي تمزج فيها المتفاعلات بنسب غير استكيومترية. وهذا ما يظهره التمرين التالي.

تمرين محلول (3.7): إيجاد التراكيز التوازنية

لنعمد جملة التفاعل في المثال ٣.٦ عند نفس درجة الحرارة. فإذا مزج ٠.٦٠ مولاً من A مع ٠.٢٠ مولاً من B في وعاء حجمه ٢ لتر وسمح للجملة أن تبلغ حالة التوازن، فما هي التراكيز التوازنية لجميع القسيمات؟
الحل: نسير بالحل كما ورد بالمثال ٣.٦ مع فارق أنه ليس لدينا كميات استكيومترية للمتفاعلات. إذن لنفترض أن x مول/لتر من A قد تفاعل، فإن x مول/لتر من B ستفاعل و x مول/لتر من كل من C و D قد تشكلت.

نحكم التراكيز التوازنية بكميات المتفاعلات الممزوجة مع بعض، لكن التغير في التركيز بسبب التفاعل يجب أن يكون بنفس نسبة الأمثال الاستكيومترية للمعادلة الموزونة.

نستطيع إعادة ترتيب هذه المعادلة ثنائية الدرجة إلى: $ax^2 + bx + c = 0$ كما يلي:

يمكن أن تُحل معادلات الدرجة الثانية: $ax^2 + bx + c = 0$ باستخدام الصيغة:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

ففي هذه الحالة لدينا: $a = 48.0$ و $b = -19.6$ و $c = 1.47$ وباستبدال هذه القيم نحصل على:

يعطي حل المعادلة ثنائية الدرجة قيمتين للجذر التربيعي، إحداهما (وهي الجواب الصحيح) سيكون ذو معنى فيزيائي أما الآخر فلا، ويهمل. تعرّف قيمة x بأنها عدد المولات من A الذي يتفاعل في الحجم واحد ليتر، وهو عدد المولات من B في الليتر الذي يتفاعل. لا يمكن أن يتفاعل من المادة B أكثر مما كان حاضراً منها في بداية التفاعل (0.10M)، وبالتالي فإن الجذر $x = 0.309$ هو رقم بدون معنى فيزيائي ويهمل، أما الجذر $x = 0.099$ فهي ذات معنى فيزيائي وهي الجواب الصحيح. تكون عندئذ التراكيز التوازنية:

يلخص الجدول التالي التمارين ٣.٦ و ٣.٧:

يمكن لهذه التراكيز التوازنية أن تعوض في عبارة قانون فعل الكتلة Q للتأكد. نلاحظ عندئذ أن $Q = 49 = K_c$ في الحالتين، وذلك بالرغم من أن التفاعل قد انطلق بدءاً من تراكيز ابتدائية مختلفة.

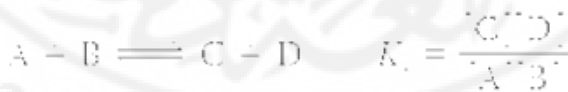
3.6 الإخلال بالتوازن Disturbing an Equilibrium

عندما تبلغ جملة ما حالة التوازن فإنها تبقى كذلك طالما لم يطرأ أي تغيير في شروط التوازن. فإذا ما حصل ذلك فإن الجملة ستسعى لمعاكسة تأثير التغيير الطارئ لتصل إلى حالة توازن جديدة، بعد فترة من الزمن. يُعرف المبدأ الناظم لهذا الأمر بمبدأ لوشاتولييه Le Chatelier's Principle:

إذا أحدث فعل خارجي على جملة واقعة في توازن أي تغيير في الشروط التي تعين وضع التوازن، فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك التغيير. هناك ثلاثة أنواع من التغييرات في الشروط التي يمكن أن تؤثر في توازن تفاعل، وهي: التركيز والضغط (أو الحجم) ودرجة الحرارة. سندرس تأثير هذه الأنواع من التغيير أولاً بشكل كافي ثم نتناول كيفية حسابها كمياً لأجل تغيير التركيز والضغط من خلال التمارين المحلولة. نذكر أن قيمة ثابت التوازن لا تتغير إلا بتغيير درجة الحرارة.

(١) تأثير تغيير التركيز:

لننظر إلى التفاعل التالي الواقع في حالة توازن:



عندما نضيف إلى هذه الجملة المتوازنة أحد المتفاعلات (A أو B) فإن قيمة Q ستصبح مغايرة لقيمة K_c ، ويختل التوازن. فنتزاح الجملة بالاتجاه الذي يقلل من المادة المضافة (استهلاكها) إلى أن تتطابق قيمة Q بقيمة K_c ، وتصبح الجملة في حالة توازن مجدداً. ويحدث الأمر نفسه عند إزالة إحدى المواد الناتجة.

يؤدي إضافة أحد المتفاعلات أو إزالة أحد المنتجات في جملة تفاعل متوازنة إلى تغيير في قيمة Q ، في حين تبقى قيمة K_c ثابتة. يُستعاد التوازن مجدداً عندما يتقدم التفاعل بالاتجاه الذي يجعل Q متطابقة مع K_c .

يمكننا النظر إلى مبدأ لوشاتولييه من الناحية الحركية أيضاً، فعند إضافة المادة A مثلاً إلى جملة التفاعل المتوازنة فإن سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر سوف تزداد

$$\text{نظراً لازدياد تركيز } A: \quad \text{rate}_f = k_f[A]^x[B]^y$$

فيستهلك كمية إضافية من B ويُنتج كميات أكثر من C و D . ثم تتناقص سرعة التفاعل المباشر مع استهلاك A وتزداد سرعة التفاعل العكسي حتى تتساوى السرعتان، وتصل الجملة إلى شروط توازن جديدة تكون فيها تراكيز A و C و D أعلى من تراكيزها في حالة التوازن الأصلية.

وبصورة مشابهة، إذا أزيل متفاعل أو منتج من جملة تفاعل متوازنة فإن التفاعل الذي ينتج تلك المادة سوف يحدث بسرعة أكبر من سرعة التفاعل المعاكس له حتى استعادة حالة التوازن بشروط جديدة من التراكيز.

يجدر الذكر أن لهذا النوع من التغيرات في الشروط أهمية اقتصادية كبيرة، حيث تقود إزالة إحدى المواد الناتجة إلى إنتاج كمية أكبر من خلال إجبار التفاعل على تعويض كمية المادة المزالة.

تمرين محلول (٣.٨): حسابات الإخلال بتوازن جملة تفاعل كيميائي

تفاعل الهيدروجين واليود عند الدرجة 229°C في وعاء حجمه 1.0 L . ووجدت التراكيز التالية عند بلوغ التوازن: $[I_2] = 0.080\text{ M}$, $[H_2] = 0.490\text{ M}$, $[HI] = 0.060\text{ M}$. فإذا أُضيف 0.3 مولا من HI فيما بعد، فما هي التراكيز التوازنية الجديدة؟

خطة الحل: نستخدم التراكيز التوازنية قبل إضافة HI لحساب قيمة ثابت التوازن K_c ، ثم نحسب التراكيز التوازنية الجديدة بعد إضافة HI كما يلي: نحسب Q بدلالة

التركيز الجديدة لنحدّد اتجاه التفاعل، ثم نمثّل التركيزات التوازنية الجديدة في خلاصة التفاعل بدلالة تغيير التركيز x ، ونستبدل هذه القيم في عبارة K_c ونحل المعادلة الناتجة بالنسبة إلى x .
الحل: حساب قيمة K_c :

حساب Q بدلالة التركيزات الجديدة:

نلاحظ أن $Q > K_c$ ، فالتفاعل سيتجه إلى اليسار لاستعادة التوازن. نعيّن الآن التركيزات التوازنية الجديدة بدلالة x حسب المخطط التالي:

ونعوّض هذه القيم في عبارة K_c من جديد، بدلالة x :

وحلول هذه المعادلة من الدرجة الثانية هي: $x = 0.032$ و $x = -0.25$.
نلاحظ أن الحل الثاني غير مناسب لأن قيمته السالبة ستجعل تركيز HI التوازني

الجديد أعلى من تركيزه الأصلي مع أنه يستهلك. إذن، فالقيمة المقبولة فيزيائياً هي $x = 0.032$. وبالتالي:

ختاماً، لاحظ خلاصة المسألة من الجدول التالي: K_c نفسها، لكن بإضافة HI جعلت التوازن ينزاح نحو إنتاج H_2 و I_2 .

٢) تأثير الضغط (أو الحجم)

تؤدي التغيرات في الضغط P إلى تأثير طفيف (مهملاً) في تراكيز المواد الصلبة والسائلة كونها مواد غير قابلة للانضغاط، لكنها تؤدي إلى تغير كبير في تراكيز الغازات. فتؤثر تغيرات تراكيز الغازات في قيمة Q للتفاعل عندما لا تتساوى عدد المولات الغازية الداخلة في التفاعل مع عدد المولات الغازية الناتجة عنه، جاعلةً جملة التفاعل تنزاح نحو اليمين أو نحو اليسار للوصول إلى قيمة K_c . لفهم ذلك، ننطلق من قانون الغازات العام:

$$PV = nRT \quad \text{أو} \quad P = (n/V) (RT)$$

يمثل الشق n/V التركيز، ويعطى بوحدة mol/L، ويمثل R ثابت الغازات العام. فعند ثبات درجة حرارة T وعدد مولات المادة n ، يزداد الضغط الجزئي للمادة إذا نقص الحجم الذي يحتله الغاز، ويزداد تركيزه. أما إذا زاد حجم الغاز فإن كل من

الضغط الجزئي والتركيز سوف يتناقص. لنطبق هذا الكلام على توازن جملة التفاعل التالية:

يرفع نقصان الحجم (أو ازدياد الضغط) تركيز كل من A و D عند درجة حرارة ثابتة، لكن تركيز D مرفوع إلى قوة اثنان وتركيز A مرفوع إلى القوة واحد في عبارة Q ، فيزداد بنتيجة ذلك بسط Q أكثر من ازدياد مقامها بازدياد الضغط. وهكذا تصبح: $Q > K_c$ فينزاح التوازن نحو اليسار. وبالعكس، فإن ازدياد الحجم (نقصان الضغط) يزيح التوازن نحو اليمين حتى تصل الجملة إلى التوازن، لأن $Q < K_c$. نعم فنقول: يتنبأ مبدأ لوشاتولييه لأجل تفاعلات تتضمن مواداً غازية النتائج التالية:

١. إذا لم يكن هناك تغير في عدد مولات الغاز على جانبي معادلة التفاعل الكيميائية الموزونة فإن تغير الحجم (أو الضغط) لا يؤثر في موقع التوازن، ولا تتغير Q بتغير الحجم أو الضغط.
 ٢. إذا تضمنت معادلة التفاعل تغيراً في عدد المولات الغازية فإن تغير حجم (أو ضغط) مزيج التفاعل يغير من قيمة Q ولكن لا يغير من قيمة K_c ونميز ما يلي:
 - أ. يؤدي تناقص الحجم (أو زيادة الضغط) إلى إزاحة التوازن إلى الجهة التي لها العدد الأصغر من جزيئات الغاز، حتى تصبح Q مساوية K_c .
 - ب. يؤدي زيادة الحجم (أو نقصان الضغط) إلى إزاحة التوازن بالاتجاه الذي ينتج عدداً أكبر من جزيئات الغاز، حتى تصبح Q مساوية K_c .
- تصح القاعدة السابقة فقط عندما يكون تغير الضغط هو بسبب تغير الحجم، لكن لا تنطبق إذا رفع الضغط الكلي عبر ضخ غاز خامل (لا علاقة له بالتفاعل)، فإن الضغط الجزئي لكل من الغازات المتفاعلة يبقى ثابتاً، وبالتالي فإن الجملة تبقى متوازنة.

تمرين محلول (٣.٩): حسابات الإخلال بتوازن جملة تفاعل كيميائي
تبلغ قيمة ثابت التوازن K_c للتفاعل التالي 4.66×10^{-3} عند الدرجة 22°C :
أ) إذا أدخل 0.80 mol من N_2O_4 إلى وعاء تفاعل حجمه 1 ليتر عند هذه
الدرجة، فما هو عدد مولات كل غاز موجود عند التوازن؟
ب) إذا خُفّض الحجم إلى النصف عند نفس درجة الحرارة، كم عدد مولات كل غاز
موجود عند حالة التوازن الجديدة؟

خطة الحل:

أ) نعلم قيمة ثابت التوازن K_c ، والتركيز الابتدائي للمادة N_2O_4 . نكتب ملخص
التفاعل ونأخذ منه التراكيز التوازنية، ثم نعوضها في عبارة K_c لنحصل على
التراكيز التوازنية.

ب) نحصل هنا على التراكيز الابتدائية بمضاعفة التراكيز التوازنية من الجزء أ
نظراً لانخفاض الحجم إلى النصف. ثم نحلّ التراكيز التوازنية كما في الجزء أ.

الحل:

أ) لنفرض أن $x \text{ mol/L}$ من N_2O_4 قد استهلكت فتكون $2x \text{ mol/L}$ من NO_2
قد تشكّلت:

حلول معادلة الدرجة الثانية: $x = 3.0 \times 10^{-2}$ و $x = -3.11 \times 10^{-2}$
نستخدم منها $x = 3.0 \times 10^{-2}$. وبالتالي فالتراكيز التوازنية الأصلية هي:

ويكون عندئذ عدد المولات لكل غاز:

ب) عند تخفيض حجم التفاعل إلى النصف فإن التراكيز سوف تتضاعف، وبالتالي
فإن التراكيز الابتدائية الجديدة هي:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 2(0.770) = 1.54 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2] = 2(6.0 \times 10^{-2} \text{ M}) = 0.120 \text{ M}$$

يعطي حل المعادلة: $x = 0.104$ و $x = 0.017$. وبما أن القيمة العظمى للتغير x
هي 0.060 M ، لأن $2x$ يمكن أن لا يتجاوز تركيز NO_2 الذي كان حاضراً بعد
تخفيض الحجم. وهكذا فإن $x = 0.017 \text{ M}$ هو الجذر المقبول فيزيائياً. وبالتالي
فالتراكيز التوازنية بعد تخفيض الحجم إلى 0.5 L هي:

وعدد المولات في حالة التوازن الجديدة هي:

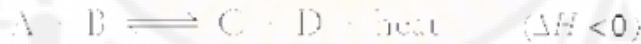
وتكتب خلاصة المسألة على الشكل التالي:

توازن تام	توازن محيد
0.770 mol of N_2O_4	0.780 mol of N_2O_4
0.0500 mol of NO_2	0.045 mol of NO_2

لاحظ أن بعد تخفيض حجم الجملة إلى النصف فإن عدد مولات NO_2 قد انخفض بينما عدد مولات N_2O_4 قد ازداد، وهذا ما نستنتجه أيضاً من مبدأ لوشاتولييه.

٣) تأثير درجة الحرارة

ليكن لدينا التفاعل المتوازن التالي الناشر للحرارة:



ينتج عن التفاعل المباشر حرارة، فلو رفعنا درجة الحرارة مع إبقاء الضغط ثابتاً وذلك بإدخال كمية من الحرارة إلى الجملة فإن ذلك سيدفع التفاعل بالاتجاه العكسي لإزالة الحرارة الفائضة. أما إذا خفّضنا درجة الحرارة بإزالة الحرارة من الجملة فإن التفاعل الأمامي سيكون مهيمناً بحيث أن جملة التفاعل ستعوض كمية الحرارة المفقودة.

وبالمقابل فإنه لأجل تفاعل ماص للحرارة متوازن:

فإن ارتفاع درجة الحرارة عند ضغط ثابت سوف يفضل التفاعل الأمامي، كما أن خفض درجة الحرارة سيقود إلى تفضيل التفاعل العكسي. وسنستعرض في المقطع 3.10 كيفية حساب أي ثابت توازن عند تغيير درجة الحرارة.

إن تغيير درجة الحرارة في تفاعل متوازن يؤدي إلى اختلاف القيمة Q عن K_c لكن الحال هنا هو بسبب تغيير قيمة K_c نفسها. وسيُتجه التفاعل بالاتجاه الذي يزيد Q نحو K_c الجديدة. إذن:

تتناقص قيم K_c للتفاعلات الناشئة للحرارة مع ارتفاع درجة الحرارة، وتزداد قيم K_c للتفاعلات الماصة للحرارة مع ارتفاع درجة الحرارة، ولا يوجد تأثير آخر غير درجة الحرارة يقود إلى تغيير قيم K_c .

٤) تأثير إضافة حفّاز (وسيط):

تؤدي إضافة حفّاز إلى جملة تفاعل إلى تغيير سرعة التفاعل، لكنها لا تستطيع إزاحة التوازن باتجاه المنتجات أو المتفاعلات، ذلك لأن الحفّاز يؤثر في طاقة التنشيط لكل من التفاعل الأمامي والخلفي على حدّ سواء، أي أنّه يغيّر ثابتي السرعة الأمامي والخلفي بنفس المقدار وبالتالي تبقى النسبة K_c دون تغيير.

إنّ إضافة حفّاز إلى تفاعل عكوس ليس له أي تأثير على Q أو على K_c . ولا يتغيّر تركيب مزيج التفاعل التوازني سواء بوجود أو عدم وجود الحفّاز، وإنّما يتم الوصول إلى حالة التوازن بوجود الحفّاز بصورة أسرع.

٣.٧ العلاقة بين K_c و K_p

إذا أعدنا ترتيب علاقة الغاز الكامل، فسيكون التركيز المولي لأحد الغازات:

وباستبدال P/RT بـ n/V في عبارة K_c لتوازن الجملة $N_2-H_2-NH_3$ فإننا نحصل على علاقة: K_p و K_c لهذا التفاعل.

ويصح عموماً العلاقة التالية بين K_p و K_c :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{أو}$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}, \Delta n = (n_{gas,prod}) - (n_{gas,react})$$

للتفاعلات التي فيها عدد مولات متساوية من الغازات على جانبي المعادلة الكيميائية تصبح: $\Delta n = 0$ و $K_p = K_c$. وقد شاهدنا في المثال 3.1 أن تفاعل

الأمونيا عند $500^\circ C$ كانت: $K_c = 0.286$

يمكننا أن نعبر عن التوازن بدلالة الضغوط الجزئية باستعمال K_p .

لاحظ أننا استعملنا القيمة $R = 0.08206 \text{ L. atm/mol. K}$ للتحويل بين K_c و K_p بسبب الواحدات (الليتر للحجم والجو للضغط).

ولاحظ أيضاً أنه يمكننا إجراء الحسابات التوازنية للتفاعلات الغازية باستخدام K_p أو K_c على حدٍ سواء، ونحصل على نفس النتائج.

تمرين محلول (٣.١٠): حسابات التوازن باستخدام K_p

وضعنا ١٠ غ من SbCl_5 عند الدرجة 448°C في وعاء حجمه 5.0 L. وتركنا التفاعل ليصل إلى حالة التوازن. كم غراماً من SbCl_5 ستكون موجودة عند التوازن؟

الحل: نحسب أولاً الضغط الجزئي الابتدائي للمركب SbCl_5 ثم نكتب خلاصة التفاعل. ونستبدل الضغوط الجزئية التوازنية الموافقة في عبارة ثابت التوازن K_p ونحل المعادلة الناتجة.

حساب الضغط الجزئي الابتدائي للمركب SbCl_5 باستخدام $PV = nRT$:

ونكتب خلاصة التفاعل باستخدام الضغوط الجزئية بدلالة y وعبارة ثابت التوازن:

وبحل المعادلة من الدرجة الثانية نحصل على الحلين:

ثم نستخدم قانون الغازات العام مجدداً لحساب عدد المولات من SbCl_5 ومنها نحسب كتلتها.

أخي الطالب أعد هذه الحسابات باستخدام K_c الذي تحسبه من K_p . ماذا تجد؟

٣.٨ التوازنات غير المتجانسة Heterogeneous Equilibria

لقد اعتبرنا إلى الآن حالات التوازن التي تتضمن فقط تواجد لمكونات التفاعل في طور واحد، أي التوازنات المتجانسة homogeneous equilibria. لكن هناك أيضاً توازنات لا تتواجد مكوناتها في نفس الطور وإنما في أطوار مختلفة heterogeneous equilibria. لننظر إلى التفاعل العكس التالي.

لاحظ أن جملة التوازن هذه تتكون من ثلاثة أطوار بذات الوقت. كما أن كل من الطور الصلب والطور السائل لا يؤثر في تغيرات الضغط بشكل ملحوظ. إن التعريف الترموديناميكي الأساسي لثابت التوازن هو بدلالة فعالية المواد المشاركة. وبالتالي لا تظهر المواد النقية الصلبة ولا السائلة في عبارة ثابت التوازن الغير متجانس. نكتب لأجل التفاعل المذكور :

تشير عبارات ثابت التوازن هذه إلى أن التوازن يوجد عند درجة حرارة معينة لتركيز أو لضغط جزئي واحد للأكسجين الذي على تماس مع الزئبق السائل وأكسيد الزئبق الثنائي الصلب.

تمرين محلول (٣.١١): كتابة K_c و K_p للتوازن الغير متجانس

اكتب كل من K_c و K_p للتفاعلات العكوسة التالية:

خطة الحل:

نطبق التعريف السابق لعبارة ثابت التوازن الترموديناميكي الأساسي.

الحل:

تمرين محلول (٣.١٢): التوازن غير المتجانس

تبلغ قيمة K_p لتفكك كلورات البوتاسيوم حرارياً ٢٧ عند درجة حرارة معينة. ما هو الضغط الجزئي للأكسجين في حاوية مغلقة يتوازن فيها الجملة التالية عند درجة الحرارة المعطاة:

خطة الحل: بما أن كل من $KClO_3$ و KCl هي مواد صلبة فإن غاز الأكسجين هو المتضمن فقط في K_p :

$$K_p = (P_{O_2})^3 = 27$$

لنفترض أن $P_{O_2} = x$ atm عند التوازن، فنحصل على: $(P_{O_2})^3 = 27 = x^3$

أي: $x = 3.0$ atm. يخبرنا ذلك أن ضغط O_2 الجزئي عند التوازن هو 3.0 atm.

٣.٩ العلاقة بين ΔG^0 وثابت التوازن K

Relationship between ΔG^0 and the equilibrium constant K

لننظر الآن إلى ما يمكن أن يحدث من الناحية الترموديناميكية عندما تمزج مادتين مع بعضهما عند درجة حرارة وضغط ثابتين. أولاً، سيتولد كنتيجة للمزج ازدياد في الانتروبية نظراً إلى ازدياد العشوائية. فإذا كان بمقدور هاتين المادتين أن تتفاعلا مع بعضهما، فإن التفاعل الكيميائي سيبدأ وستنتشر حرارة أو تمتص، كما ستغيّر تراكيز المواد في المزيج. أي سيبدأ تغيّر إضافي في الانتروبية يتعلّق بتغيّر التراكيز وبطبيعة المواد المتفاعلة والناجمة. هذا الانتشار أو الامتصاص للحرارة والتغيّر في الانتروبية والتغيّر في التراكيز سيستمر حتى تصل الجملة إلى حالة التوازن.

إن تغيّر الطاقة الحرّة القياسية لتفاعل هي ΔG^0 . وهي تغيّر الطاقة الحرّة التي ستوافق تحوّل تام لكل المتفاعلات الموجودة عند بداية التفاعل عند تراكيز الحالة القياسية (التركيز 1M أو 1 atm) وكذلك جميع المنتجات عند الحالة القياسية. أما تغيّر الطاقة الحرّة لأي تغيّر بالتركيز أو الضغط فهو ΔG (أي بدون رمز zero). وتترابط هاتين الكميتين من خلال العلاقة:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

حيث R هو ثابت الغازات العام. T هي درجة الحرارة المطلقة، و Q هي حاصل قسمة التفاعل.

وعندما تصل الجملة إلى حالة التوازن تصبح: $\Delta G^0 = 0$ و $Q = K$. وبإعادة ترتيب العلاقة السابقة نحصل على:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

أي:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

وهي تُظهر العلاقة بين انتالبية التفاعل الحرّة القياسية وثابت التوازن الكيميائي.

لاستخدام العلاقة $\Delta G^0 = -RT \ln K$ يجب مراعاة ما يلي:

١. تكتب K_p بدل K إذا كانت مكونات مزيج التفاعل غازية

٢. تكتب K_c بدل K إذا كانت مكونات مزيج التفاعل في المحلول

٣. تكتب K إذا كانت مكونات مزيج التفاعل مختلطة الطور

يبين الشكل (٣.٣) كيفية ارتباط الطاقة الحرّة القياسية بالتوازن الكيميائي، فتظهر على الطرف الأيسر للبيانيات الطاقة الحرّة القياسية للمتفاعلات في حين تظهر على الطرف الأيمن الطاقة الحرّة القياسية للمنتجات، والفرق بينهما هو ΔG^0 ، علماً أن قيمة كل من ΔG^0 و K ثابتة لأي تفاعل كيميائي معطى وتتبعان فقط لدرجة الحرارة. يظهر في الشكل 3.3a، كيفية تغير الطاقة الحرّة أثناء تقدّم تفاعل كيميائي تلقائي بالاتجاه الأمامي، أي تفاعل يفضل المنتجات لأن $K > 1$ و $\Delta G^0 < 0$ ، أما الشكل 3.3b فيظهر كيفية تغير الطاقة الحرّة أثناء تقدم تفاعل كيميائي تلقائي بالاتجاه العكسي، أي تفاعل يفضل المتفاعلات، حيث $K < 1$ و $\Delta G^0 > 0$. نلاحظ في كلتا الحالتين أن لمنحني الطاقة الحرّة نهاية صغرى توافق تركيباً ثابتاً لمزيج التفاعل هو المزيج التوازني. ويتّصف هذا المزيج التوازني في البياني 3.3a بأنه أغنى بالمنتجات منه بالمتفاعلات، بينما يصبح المزيج التوازني أغنى بالمتفاعلات في حالة البياني 3.3b.

الشكل (٣.٣):

تغير الطاقة الحرة الإجمالية لتفاعل عكوس عند الدرجة T ، تمثل الطاقة الحرة القياسية ΔG^0 تغير الطاقة الحرة لأجل تفاعل قياسي تام التحول من المتفاعلات إلى المنتجات، كلها عند الحالة القياسية (التركيز 1M أو 1 atm). في الشكل (a): يشير التغير السالب في ΔG^0 إلى أن التفاعل القياسي يفضل المنتجات تلقائياً. توافق النهاية الصغرى للمنحنى تركيباً ثابتاً لمزيج التفاعل هو المزيج التوازني. وبما أن ΔG^0 سالبة و $K > 1$ فإن المزيج التوازني سيكون أغنى بالمنتجات من المتفاعلات. أما الشكل (b) فهو لمنحنى تفاعل قياسي موجب القيمة في ΔG^0 (مفضل المتفاعلات)، وتوافق النهاية الصغرى للمنحنى مزيج توازني أغنى بالمتفاعلات من المنتجات.

هناك حالة نادرة من التفاعلات الكيميائية يكون فيها $\Delta G^0 = 0$ و $K = 1$ ويعني ذلك حينئذٍ تساوي البسط والمقام في عبارة ثابت التوازن، أي تساوي جداء تراكيز المنتجات مع جداء تراكيز المتفاعلات. يلخص الجدول التالي الحالات الحدية جميعاً لمعادلة ثابت التوازن.

ΔG^0	K	تشكل المنتجات
$\Delta G^0 < 0$	$K > 1$	هنا تفضل المنتجات على المتفاعلات
$\Delta G^0 = 0$	$K = 1$	عند التوازن يتساوى جداء تراكيز المنتجات مع جداء تراكيز المتفاعلات
$\Delta G^0 > 0$	$K < 1$	هنا تفضل المتفاعلات على المنتجات

إن اتجاه السعي نحو التوازن وتغيّر الطاقة الحرة الفعلية ΔG غير ثابت، بل يختلف تبعاً للشروط وتبعاً للتركيز الابتدائية. فإذا كانت التراكيز الابتدائية تتوافق مع $Q < K$ فإن التفاعل سيسعى نحو التوازن من اليسار نحو اليمين من المنحني في الشكل ٣.٣ وسيسود التفاعل الأمامي، أما إذا كانت $Q > K$ فإن التفاعل سيسعى نحو التوازن من اليمين نحو اليسار ويسود التفاعل العكسي. أما مقدار ΔG^0 فتشير إلى المدى الذي سيذهب إليه التفاعل عند الشروط القياسية كي يحصل التوازن. وكلما كانت قيمة ΔG^0 أكثر سلبية كلما كانت قيمة K أعلى، والتفاعل نحو المنتجات أشد تفضيلاً، وبالتالي يقاد التفاعل نحو "النمام". وعندما تكون قيمة ΔG^0 أكثر إيجابية فإن قيمة K ستكون أصغر وبالتالي فالتفاعل أقل تفضيلاً نحو المنتجات.

٣.١٠ حساب ثابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة

Evaluation of equilibrium constant at different temperatures

إذا عيّنّا ثابت التوازن K_{T1} لتفاعل ما عند الدرجة T_1 وانتالبيتّه القياسية فإنه يمكننا حساب قيمة ثابت التوازن K_{T2} لهذا التفاعل عند أية درجة حرارة أخرى T_2 باستخدام معادلة فانت-هوف Van't Hoff's equation:

$$\ln\left(\frac{K_{T2}}{K_{T1}}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

تمرين محلول (٣.١٣): حساب ثابت التوازن عند درجات حرارة مختلفة
للتفاعل التالي ثابت توازن قيمته $K_p = 4.4 \times 10^{-31}$ عند الدرجة 25°C (298 K، وانتالبيتّه 180.5 kJ/mol. احسب ثابت التوازن عند 2400 K:

الحل: نفرض $T_1 = 298\text{ K}$, $T_2 = 2400\text{ K}$ ، ونعوّض في علاقة فانت هوف:

ثم نأخذ عكس اللوغاريتم ونعوّض قيم K_p :

لاحظ ارتفاع قيمة K_p مع ارتفاع درجة الحرارة نظراً لكون التفاعل ماص للحرارة.



مسائل وتمارين الفصل الثالث

١. يمثل التفاعل بين النروجين والأكسجين لتشكيل NO(g) بالمعادلة الكيميائية التالية:

فكانت التراكيز التوازنية عند الدرجة 1500 K كما يلي:

$$9.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L for } \text{N}_2, 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L for } \text{O}_2, 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L for } \text{NO}.$$

احسب K_c لهذا التفاعل.

٢. تبعاً لمعادلة التفاعل التالي: $\text{A(g)} + \text{B(g)} = \text{C(g)} + 2\text{D(g)}$ وضع ١

مول من A و ١ مول من B في وعاء مفاعل سعته ٤.0 ليتر، وبعد حصول

التوازن وجد 0.2 مول من C في المفاعل. ما هي قيمة K_c لهذا التفاعل؟

٣. تبلغ قيمة ثابت التوازن للتفاعل التالي $K_c = 7.9 \times 10^{11}$ عند الدرجة 500 K .

ماهي قيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل وفق المعادلات التالية:



٤. يتفكك SbCl_5 عند درجات حرارة عالية وفق المعادلة التالية:

(a) وجد عند درجة حرارة معينة التركيب التوازني التالي في وعاء حجمه ٥

ليتر: ٦.٩ غ من SbCl_5 ، ١٦.٤٥ غ من SbCl_3 ، ٥.١١ غ من Cl_2 .

احسب K_c

(b) إذا وضع ٢٥ غ من $SbCl_5$ في وعاء حجمه ٥ لتر وسمح له بالوصول إلى حالة التوازن عند نفس درجة حرارة الطلب السابق a فما هي التراكيز التوازنية لمكونات المزيج؟

٥. للتفاعل التالي ثابت توازن K_c عند $1800^\circ C$ قيمته ١٥٣٨. ماهي قيمة ثابت التوازن لعكس التفاعل؟

٦. للتفاعل الموصوف بالمعادلة التالية ثابت توازن $K_c = 2.3 \times 10^{-4}$. ما هو التركيز التوازني لسيان الهيدروجين HCN ، إذا كانت التراكيز الابتدائية هي 3.5 mol/l للنيتروجين، و 2.5 mol/l للاستيلين؟

٧. للتفاعل الموصوف بالمعادلة التالية ثابت توازن $K_c = 96.2$. ما هو التركيز التوازني للكور Cl_2 ، إذا كانت التراكيز الابتدائية هي 5.5 mol/l للمركب للكور، و 0.24 mol/l للمركب PCl_3 ؟

٨. لديك التفاعل التالي عند درجة حرارة معينة: $A_{(g)} = B_{(g)} + C_{(g)}$

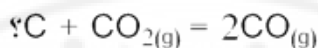
أ. وجد عند التوازن أن التراكيز كما يلي:

$$K_c \text{ احسب } [A]=0.30 \text{ M}, [B]=[C]= 0.25 \text{ M}$$

ب. إذا ضوعف حجم المفاعل بعد حصول التوازن في أ عند نفس درجة الحرارة فماهي التراكيز التوازنية الجديدة

ت. إذا خُفّض حجم المفاعل إلى النصف بعد حصول التوازن في أ عند نفس درجة الحرارة فما هي التراكيز التوازنية الجديدة؟

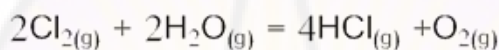
٩. مرّر غاز الفحم على الغرافيت عند الدرجة K 500، ووجد أن الغاز الناتج يحتوي على $4.0 \times 10^{-3}\%$ من غاز CO عند ضغط كلي يساوي 1 atm. فإذا افترضنا بلوغ حالة التوازن ماهو K_p للتفاعل:



١٠. تبلغ قيمة K_p للتفاعل التالي ٢٥٥٠ عند الدرجة K ٤٠٠٠:



١١. أعطيت $K_p = 4.6 \times 10^{-14}$ للتفاعل:



وأعطيت انتالبيتته القياسية 115 kJ/mol. احسب K_p و K_c عند $400^\circ C$

١٢. حفظ مزيج من CH_4 و CO و H_2 و H_2O في وعاء حجمه 0.1 L حتى وصول التوازن عند الدرجة 1133K حسب التفاعل التالي:

ووجد المزيج التوازني:

1.21×10^{-4} mol CO, 2.47×10^{-4} mol H_2 , 1.21×10^{-4} mol CH_4 , 5.63×10^{-8} mol H_2O احسب K_p لهذا التفاعل عند نفس درجة الحرارة.

إجابات مسائل وتمارين الفصل الثالث

$K_c = 1.1 \times 10^{-5}$	١
$K_c = 0.12$	2
	3
	4
6.502×10^{-4}	5
0.044 M	6
5.3 M	7
أ. $K_c = 0.21$ ، ب. $ A = 0.12$, $ B = C = 0.15$ ، ج. $ A = 0.12$, $ B = C = 0.15$	8
$K_p = 1.6 \times 10^{-9}$	9
$K_c = 7.77$	10
$K_p = 0.008$, $K_c = 1.5 \times 10^{-4}$	11
$K_p = 0.00432$	12

الفصل الرابع

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

مقدمة

تلعب الكيمياء الكهربائية دوراً مهماً في حياتنا اليومية، فمن تطبيقاتها البطاريات الجافة المستخدمة في إضاءة المصابيح وعمل الحواسيب وألعاب الأطفال وتشغيل السيارات وأجهزة التحكم عن بعد. وهناك العديد من المعادن التي تنقى أو تلبس بواسطة الطرق الكهركيميائية، كما أن هناك العديد من المنتجات العضوية الصناعية التي تنتج بواسطة هذه الطرق.

تعرف الكيمياء الكهربائية بأنها دراسة تبادل الطاقة الكيميائية والكهربائية. فهي تعنى بالتفاعلات الكيميائية التي تنطوي على أكسدة وإرجاع نتيجة تدفق الإلكترونات بين طرفي التفاعل في منظومة تدعى الخلية الكهركيميائية. تؤمن هذه الخلية سطوح للأكسدة وأخرى للإرجاع مفصولة فيزيائياً، تدعى المساري أو الإلكترودات electrodes، كما تؤمن طرق انتقال الإلكترونات بين هذه المساري. تصنف الخلايا تبعاً لذلك إلى نوعين:

- ١- الخلايا الفولتية أو الغلفانية^{١٤} Voltaic cells or Galvanic cells: وهي الخلايا التي تنتج التيار الكهربائي من تفاعل أكسدة وإرجاع تلقائي الحدوث.
- ٢- خلايا التحليل electrolytic cells: وهي الخلايا التي تستهلك التيار الكهربائي لإحداث تفاعل أكسدة وإرجاع غير تلقائي الحدوث.

سنناقش عدداً من أنواع الخلايا الكهركيميائية ونتفحص من خلال المشاهدات التجريبية ما يحدث على كل من المساري والتفاعل الكيميائي الإجمالي وننشئ مخططاً مبسطاً للخلايا.

^{١٤} - سميت نسبة إلى العالم الإيطالي Galvani، وتدعى أيضاً الخلايا الفولتية نسبة إلى العالم Volta

٤.١. المساري والعمليات المسروية

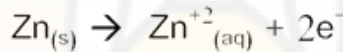
Electrodes and electrode-processes

المساري (الإلكترودات) هي السطوح التي تحدث عليها أنصاف تفاعلات الأكسدة أو الإرجاع. تعرّف المساري بغض النظر عن كون الخلية فولتية أم خلية تحليل وفق ما يلي:

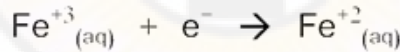
يعرّف المهبط cathode بأنه المسرى الذي يحدث عنده الإرجاع، أي حيث تكتسب القسيمة الكترونات. أما المصعد anode فهو المسرى الذي تحصل عنده الأكسدة، أي حيث تخسر القسيمة الكترونات. ويكتسب المهبط والمصعد شحنة موجبة أو سالبة تبعاً لنوع الخلية فولتية. أو تحليلية.

تتضمن عمليات الأكسدة عند المصعد واحداً (أو أكثر) من التفاعلات التالية:

١. تأكسد معدن المسرى نفسه وتحوله إلى شرجية تسبح في المحلول، مثال:



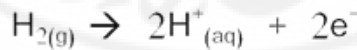
٢. تأكسد إحدى الأيونات وبقاؤها في المحلول، مثال:



٣. تأكسد شرسبة في المحلول وانطلاقها على شكل جزئي غازي، مثال:



٤. تأكسد جزئي غازي ليتحول إلى شرجية تسبح في المحلول، مثال:

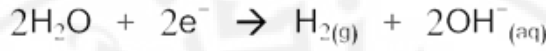


٥. تأكسد الماء وانطلاق الأكسجين:



أما عمليات الإرجاع عند المهبط فتتضمن واحداً (أو أكثر) من عكس التفاعلات الواردة سابقاً من ١ إلى ٤: حيث تُرجع شرجيات في المحلول لتترسب على المهبط

أو تُرجع إحدى أيونات المحلول مع بقاءها في المحلول أو يُرجع غاز ليتحول إلى شرسبنة تسبح في المحلول أو تُرجع شرجبة لتتحول إلى غاز ينطلق على المهبط على التوالي. كما يمكن أن يُرجع الماء ليطلق غاز الهيدروجين ويشكّل أيونات الهيدروكسيل:



٤.٢ خلايا التحليل Electrolytic cells

يتم في هذه الخلايا إجبار تفاعل كيميائي لا تلقائي على الحدوث عبر إضافة طاقة كهربائية. تدعى هذه العملية تحليل كهربائي electrolysis. تتألف خلايا التحليل من وعاء يحوي مسربين مغمورين في مواد التفاعل وموصلين إلى منبع التيار المستمر. يستخدم غالباً لهذه العملية مساري خاملة بحيث لا تتأثر بحدوث التفاعل الحاصل. سنتطرق فيما يلي إلى شرح بعض منها:

٤.٢.١ التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم (خلية داونز (Downs cell)

لا ينقل كلوريد الصوديوم الصلب الكهرباء نظراً لأن أيوناته تهتز حول موقعها الثابت داخل الشبكة البلورية. أما مصهور كلوريد الصوديوم^{١٥} فهو ناقل ممتاز للتيار الكهربائي لأن أيوناته تتحرك بحرية. ليكن لدينا خلية مبرونة على منبع للتيار المستمر بأسلاك موصولة إلى مسربين من الغرافيت، شكل (4.1a). وأن هذين المسربين مغموران في مصهور كلوريد الصوديوم. سنلاحظ عند مرور التيار الكهربائي ما يلي:

١. تحرر غاز أصفر اللون هو غاز الكلور Cl_2 على أحد هذه المسربين.
٢. تشكّل مصهور ذو لمعان فضّي لمعدن الصوديوم^{١٦} Na على المسرى الآخر وطفوه على سطح مصهور كلوريد الصوديوم.

^{١٥} - ينصهر كلوريد الصوديوم عند درجة 801°C

^{١٦} - يبقى الصوديوم سائلاً بسبب نقطة انصهاره المنخفضة، 97.8°C ، ويطفو على السطح لأن كثافته أقل من كثافة مصهور NaCl

يمكننا أن نخلص من هذه المشاهدات أن الكلور لا بد أنه قد نتج عن أكسدة أيونات الكلوريد Cl^- ، وأن المسرى الذي تم ذلك على سطحه هو المصعد. أما الصوديوم المعدني فقد نتج عن إرجاع أيونات الصوديوم Na^+ ، وأن المسرى الذي جرى ذلك على سطحه هو المهبط.

إن تشكّل الصوديوم المعدني Na وغاز الكلور Cl_2 من $NaCl$ هو تفاعل لا تلقائي إلا إذا كانت درجة الحرارة أعلى بكثير من $801^\circ C$. لذا كان على منبع التيار الكهربائي أن يزود طاقة كهربائية لإجبار التفاعل على الحدوث. وتستهلك الإلكترونات في نصف تفاعل الإرجاع (المهبط) بينما تُنتج في نصف تفاعل الأكسدة (المصعد). ولهذا على الإلكترونات أن ترحل عبر الأسلاك من المصعد إلى المهبط. يُجبر منبع التيار الكهربائي المستمر الإلكترونات على التدفق لا تلقائياً من المسرى الموجب إلى المسرى السالب. المسرى الموجب هو المصعد والمسرى السالب هو المهبط في كل خلايا التحليل الكهركيميائي. يعطي شكل (4.1a) مخططاً مبسطاً لهذه الخلية.

شكل (4.1): (a)

جهاز تحليل كهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم (b) خلية داونز، جهاز تجاري لإنتاج معدن الصوديوم وغاز الكلور. يطفو الصوديوم السائل فوق مصهور NaCl الأكثر كثافة

يجب أن لا يسمح للصوديوم الامتزاج مع الكلور الناتج لأن تفاعلهما سيكون تلقائياً وانفجارياً لتشكيل كلوريد الصوديوم من جديد. يظهر شكل (4.1b) خلية داونز التي تستخدم تجارياً للتحليل الكهركيميائي لكلوريد الصوديوم. يسحب الصوديوم بشكل مستمر ويبرد ويصب في قوالب، ويخزن في بيئة خاملة (كأن يغمر في الزيت المعدني) لمنع تلامسه مع الهواء والرطوبة. أما غاز الكلور فيبرد ويسيل ويبيع. لكن المصدر التجاري الأساسي لغاز الكلور هو من التحليل الكهركيميائي لمحلول كلوريد الصوديوم المائي.

٢.٢.٤: التحليل الكهركيميائي لمحلول كلوريد الصوديوم

The electrolysis of aqueous sodium chloride solution

إذا أخضعنا محلول مائي مركز لكلوريد الصوديوم إلى عملية تحليل كهركيميائي باستخدام مساري خاملة وكمون مناسب في خلية تحليل ملائمة فإننا سوف نلاحظ ما يلي:

١. انطلاق غاز الهيدروجين H_2 على أحد المساري واكتساب المحلول صفة القلوية

٢. تحرر غاز لكلور Cl_2 على المسرى الآخر

يظهر بأن أيونات الكلوريد تتأكسد إلى غاز الكلور في هذ الخلية أيضاً كما كانت تتأكسد في خلية التحليل الكهركيميائي لمصهور كلوريد الصوديوم، لكن أيونات الصوديوم Na^+ لا يصيبها إرجاع إلى معدن الصوديوم Na . يعزى ذلك بشكل أساسي إلى فعالية الصوديوم العالية وثباتية نواتج إرجاع الماء $H_2(g)$ و $OH^- (aq)$. فالمعادن القلوية تتفاعل بسرعة مع الماء لتعطي $H_2(g)$ و $NaOH$ ، لذلك فإننا لا نتوقع انتاج الصوديوم في المحاليل المائية. وسنتعلم في الفقرة (٤.٦) كيفية تنبؤ أي تفاعلات الأكسدة أو الإرجاع تحدث تفضيلاً. أما أنصاف تفاعلات الأكسدة والإرجاع لهذا التحليل الكهركيميائي فهي كما يلي:

يوضح الشكل (4.2) الخلية المستعملة. رأينا سابقاً كيف يجبر منبع التيار الكهربائي المستمر الالكترونات على التدفق من المصعد الموجب (+) إلى المهبط السالب (-) عبر الأسلاك. ينتج التفاعل الإجمالي للخلية غازي الكلور Cl_2 والهيدروجين H_2 ومحلل كوستيك الصوديوم $NaOH(aq)$. ثم يحصل منها على $NaOH$ الصلبة بعملية تبخير للمحلول. وتعد هذه التقنية أكثر طرق تحضير هذه المواد انتشاراً على المستوى التجاري، كون هذه الطريقة لا تستهلك الكثير من الطاقة بالمقارنة مع تقنية خلية داونز التي تعمل عند درجة حرارة عالية.

شكل (4.2): التحليل الكهربائي للمحلول المائي لكلوريد الصوديوم

٤.٢.٣ التحليل الكهركيميائي لمحلول كبريتات الصوديوم

The electrolysis of sodium sulfate solution

نلاحظ من التحليل الكهركيميائي لمحلول كبريتات الصوديوم في الماء باستعمال مساري خاملة ما يلي:

١. تحرر H_2 على أحد المساري، ويصبح المحلول قلويًا بجوار ذلك المسرى
٢. تحرر غاز O_2 على المسرى الآخر، ويصبح المحلول حمضيًا حول ذلك المسرى

وكما حصل في المثال السابق فإن الماء قد أرجع بشكل مفضل على Na^+ على المهبط. وتشير الملاحظة رقم ٢ إلى أن الماء قد تأكسد عوضاً عن أيون الكبريتات SO_4^{2-} عند المصعد.

وصافي التفاعل هنا هو التحليل الكهربائي للماء. يحدث ذلك لأن الماء أسهل إرجاعاً من Na^+ وأسهل أكسدة من SO_4^{2-} . أما أيونات الصوديوم والكبريتات فهي تساهم في نقل التيار في المحلول، لكنها لا تشارك في هذا التفاعل.

٤.٣ قوانين فاراداي في التحليل الكهركيميائي

Faraday's law of electrolysis

أدت دراسات فاراداي في التحليل الكهركيميائي (١٨٣٢-١٨٣٣) إلى النتائج التالية:

١. إن مقدار ما يترسب أو ينحل عند المساري يتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة في المحلول الكهربي
٢. يؤدي مرور ٩٦٤٨٥ كولون من الكهرباء^{١٧} إلى ترسب أو تحرر وزن مكافئ واحد من العنصر المعني
٣. عدد المكافئات الكهربائية يساوي عدد المكافئات الكيميائية المارة في الخلية:

$$\frac{\text{عدد المكافئات الكيميائية}}{\text{عدد المكافئات الكهربائية}} = \frac{\text{عدد المكافئات الكيميائية}}{\text{عدد المكافئات الكهربائية}}$$

نعلم أن:

$$\frac{\text{عدد المكافئات الكيميائية}}{\text{عدد المكافئات الكهربائية}} = \frac{\text{عدد المكافئات الكيميائية}}{\text{عدد المكافئات الكهربائية}}$$

^{١٧} - نعتبر عن كمية الكهرباء باستخدام الكولون (C) coulomb كوحدة الشحنة الكهربائية في الكيمياء والفيزياء والالكترونيات. ويعرف الكولون الواحد بأنه كمية الشحنة التي تعبر نقطة معينة عندما يمرر فيها تيار شدته ١ أمبير (A) لمدة ثانية واحدة. ويعادل ١ أمبير من التيار كولوناً في الثانية. ويساوي الفاراداي الواحد 96485 كولون من الشحنة.

وبالتالي:

حيث / هي شدة التيار مقاسة بالأمبير، / الزمن مقاساً بالثانية، x وزن المادة المترسبة أو المتحررة على المسرى مقدرة بالغرام، z الوزن المكافئ لهذه المادة

٤. يساوي عدد المكافئات الكيميائية لنواتج أحد المسريين عدد المكافئات الكيميائية عند المسرى الآخر

إن كمية المادة التي تخضع إلى عملية الأكسدة أو الإرجاع خلال التحليل الكهركيميائي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة عبر الخلية. الفاراداي الواحد هو كمية الكهرباء المؤلفة من شحنة واحد مول من الإلكترونات (وهي ٩٦٤٨٥ كولون) التي تمر في خلية فتكتسب أو تُخسر في تفاعل كهركيميائي.

$$1 \text{ faraday} = 6.022 \times 10^{23} e^{-} = 96,485 \text{ C}$$

يظهر الجدول التالي الكميات المنتجة من عدة عناصر خلال التحليل الكهركيميائي لدى مرور ١ فاراداي في الخلية. نسمي قياسات نسب كميات المتفاعلات أو المنتجات إلى كميات التيار في الخلايا كهركيميائية بالكولومتريّة coulometry.

تمرين محلول (4.1): حسابات التحليل الكهركيميائي

احسب كتلة معدن النحاس المنتجة خلال مرور تيار 2.5 A عبر محلول كبريتات النحاس الثنائي لمدة خمسين دقيقة.

الحل: حسب معادلة إرجاع أيونات النحاس الثنائي إلى النحاس:

كل 63.5 g Cu يتطلب شحنة 2 مول من الإلكترونات، $(9.65 \times 10^4\text{ C})$.
لذا نحسب أولاً كمية الكهرباء المارة خلال 50 دقيقة (= شدة التيار $\times$ الزمن):

$$I \cdot t = 2.5\text{ A} \times 50.0\text{ min} \times \frac{60\text{ s}}{1\text{ min}} = 7.50 \times 10^3\text{ C}$$

ثم نحسب كتلة النحاس المنتجة من مرور $7.50 \times 10^3\text{ C}$.

يمكن حل التمرين بطريقة تساوي المكافئات الكهربائية والكيميائية كما يلي:

$$\frac{x}{E} = \frac{I \cdot t}{96500}$$

حيث $I \cdot t$ هي الوزن المكافئ للنحاس، و x كتلته:

$$x = \frac{63.5}{2} \cdot \frac{I \cdot t}{96500} = 2.47\text{ g Cu}$$

تمرين محلول (4.2): حسابات التحليل الكهركيميائي

ما هو حجم غاز الأكسجين مقاساً عند الشروط القياسية STP الناتج عن أكسدة الماء على المصعد في التحليل الكهركيميائي لكبريتات النحاس الوارد في التمرين (4.1)؟

الحل: تظهر معادلة أكسدة الماء علاقة كمية الكهرباء بحجم الأكسجين عند STP:

فلكل (C $4(96.5 \times 10^4$) مازة خلال الخلية يتشكل واحد مول من غاز الأكسجين، أي 22.4 L O_2 . لكن عدد الكولونات المازة خلال الخلية هي $7.50 \times 10^3 \text{ C}$. إذن:

٤.٤ التطبيقات التجارية لخلايا التحليل الكهركيميائي

Commercial applications of electrolytic cells

هناك العديد من العناصر التي تنتج تجارياً بطريقة التحليل الكهركيميائي، فقد ذكرنا في المقاطع السابقة ٤.٣ إلى ٤.٥ بعض خلايا التحليل التي تنتج الصوديوم والكلور والهيدروجين والأكسجين. كما أن التحليل الكهركيميائي لمصهور المركبات هي طريقة سائدة في استحصال معادن الزمرة 1A و 2A عدا الباريوم، والألمنيوم. ويمكن أيضاً للمعادن المشوبة أن تُنقى بالطريقة الكهركيميائية. وكذلك فالأشياء الملبسة بالمعادن مشهورة أيضاً في مجتمعنا. إذ يمكن للذهب أن يلبس على المجوهرات وبعض القطع الالكترونية، كما أنه يتم تلبس النحاس لأغراض الديكور. وكذلك فإنه تم تلبس معدن الكروم على الكثير من قطع السيارات وعلب المشروبات الغازية.

٤.٥ الخلايا الفولتية أو الغلفانية Voltaic or Galvanic cells

الخلايا الفولتية أو الغلفانية هي خلايا كهركيميائية تقوم على تفاعلات أكسدة وإرجاع تلقائية لإنتاج طاقة كهربائية. مثال ذلك البطاريات شائعة الاستخدام لإصدار ضوء الفلاش والراديو المحمول وأجهزة التصوير والحواسيب والكثير من الألعاب. كما أن بطارية تشغيل السيارة تتألف من مجموعة من الخلايا الفولتية

المربوطة على التسلسل بحيث نستفيد من إضافة كموناتها. سننظر أولاً إلى دراسة بعض الخلايا المخبرية البسيطة وقياس كموناتها، ثم ندرس بعض الخلايا الفولتية شائعة الاستعمال.

٤.٥.١ بناء خلايا فولتية بسيطة

The construction of simple voltaic cells

يحتوي نصف الخلية على الشكل المؤكسد والشكل المرجع للعنصر أو المعقدات الأخرى على تماس مع بعضهما البعض. فالنمط المألوف لنصف التفاعل يتألف من قسيمة معدن (المسرى) مغموراً في محلول إحدى أيوناته. لنعتبر نصفي تفاعل كهذه في كأسين منفصلين (شكل 4.3). والمساري موصولة بواسطة سلك. يمكن ربط مقياس فولت إلى الدارة لقياس شدة التيار. إن التيار الكهربائي الناتج هو حصيلة حدوث تفاعل الأكسدة/إرجاع التلقائي. ونحن نقيس كمون الخلية.

تستكمل الدارة بين المحلولين ببناء جسر ملحي. وهذا الجسر يمكن أن يكون أي وسط يمكن للأيونات أن تنتقل من خلاله أو غشاء نصف نفوذ. يمكن صنع الجسر الملحي بملء أنبوب زجاجي على شكل حرف U بمحلول ملحي مشبع وساخن في محلول الأغار ذو التركيز ٥%، ثم يسمح له بالتبريد. يستريح المزيج الناتج البارد ليعطي جيلاتين متجانس، وبنتيجة ذلك لا يتسرب المحلول من الأنبوب عند قلبه رأساً على عقب (شكل 4.3)، لكن الأيونات التي في الجيلاتين مازال بإمكانها أن تتحرك. يؤدي الجسر ثلاث وظائف:

١. يسمح بالتماس الكهربائي بين المحلولين
٢. يمنع امتزاج محاليل المسريين
٣. يحافظ على اعتدال الشحنة في كل من نصفي الخلية عندما تتدفق الأيونات إلى ومن الجسر الملحي.

تدعى الخلية التي يكون كل محتوياتها من متفاعلات ومنتجات في حالاتها الترموديناميكية (IM للمحاليل و 1 atm للضغوط الجزئية للغازات) خلية قياسية.

٤.٥.٢ خلية الزنك- نحاس The Zinc-Copper Cell

لو أخذنا نصفي خلية أحدها مؤلف من صفيحة معدنية من Cu مغموسة في محلول CuSO_4 تركيزه IM والآخر مؤلف من صفيحة معدنية من Zn مغموسة في محلول ZnSO_4 تركيزه IM، فإننا نلاحظ المشاهدات التالية، شكل (٤.3):

١. يبلغ الكمون الابتدائي 1.10 V
 ٢. تتناقص كتلة مسرى الزنك، ويزداد بشكل مواز تركيز Zn^{+2} في المحلول حول المسرى عند تشغيل الخلية
 ٣. تزداد كتلة مسرى النحاس، ويتناقص بشكل مواز تركيز Cu^{+2} في المحلول حول المسرى عند تشغيل الخلية
- تدعى هذه الخلية خلية دانييل Daniell cell. يعود تناقص كتلة مسرى الزنك إلى أكسدة معدن الزنك Zn إلى الأيون Zn^{+2} الذي يذهب إلى المحلول. وهكذا فإن مسرى الزنك هو المصعد. أما على المهبط فتُرجع أيونات النحاس Cu^{+2} إلى معدن النحاس Cu. وهذا الناتج يكسو المسرى فتزداد كتلته.

شكل (4.3):

خلية زنك- نحاس تنجز التفاعل التالي:

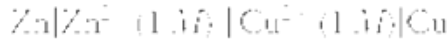
وكمونها القياسي: 1.100 Volt

فالالكترونات المحررة على المصعد يستهلكها المهبط، وهي تتدفق عبر السلك المعدني خارج المحلول. إذن، تتدفق الالكترونات تلقائياً في الخلية الفولتية من المصعد السالب إلى المهبط الموجب، فهي بالمقارنة مع خلايا التحليل مصعدها سالب ومهبطها موجب.

للمحافظة على اعتدال الالكترونات وإكمال الدارة ترحل أيونات من الكلور Cl^- من الجسر الملحي إلى محلول المصعد لكل أيون Zn^{+2} يتشكل. كما أن أيونات من K^+ تهاجران من الجسر إلى محلول المهبط لتحل محل كل أيون Cu^{+2} مرجع.

يؤدي استمرار استهلاك المتفاعلات من تفاعل الأكسدة/إرجاع إلى تناقص كمون الخلية، ومع وصوله إلى قيمة الصفر يبلغ التفاعل حالة التوازن فلا يتقدم التفاعل بعد ذلك. ولا يكون عند هذه اللحظة تركيز Cu^{+2} في محلول المهبط صفراً.

ينطبق ذات الوصف على أي خلية فولتية. ويمكن التعبير عن الخلية رمزاً كما يلي:



يدل الخط | في هذا التمثيل على سطح التبادل الذي يحصل عنده تطوّر للكمون، أي سطح المسرى. ومن المعتاد أن يكتب نصف خلية المصعد إلى اليسار ونصف خلية المهبط إلى اليمين.

يحصل نفس تفاعل الأكسدة/إرجاع المذكور عندما تغمس قطعة من الزنك في محلول كبريتات النحاس CuSO_4 . فتتحلل Zn ويتلاشى اللون الأزرق العائد لأيون Cu^{+2} . ويتشكّل معدن النحاس على سطح Zn ويترسّب إلى قعر الكأس. لكن بما أنّ أكسدة Zn وإرجاع Cu^{+2} قد تمّ بدون فصل نصفي التفاعل عن بعضهما في منظومة الخلية فإن الطاقة الحرة التلقائية التي كانت متاحة لإنجاز عمل كهربائي قد تبدّدت في المحلول على شكل حرارة.

٤.٥.٣ خلية النحاس-فضة The copper-silver cells

لو أخذنا خلية قياسية مشابهة مؤلفة من صفيحة من Cu مغموسة في محلول $1M \text{CuSO}_4$ وصفيحة Ag مغموسة في محلول $1M \text{AgNO}_3$ ، فإننا نلاحظ المشاهدات التالية:

١. يبلغ الكمون الابتدائي 0.462 V
 ٢. تتناقص كتلة مسرى النحاس، ويزداد بشكل مواز تركيز Cu^{+2} في المحلول
 ٣. تزداد كتلة مسرى الفضة، ويتناقص بشكل مواز تركيز Ag^+ في المحلول
- ففي هذه الخلية أصبح مسرى النحاس مصعداً لأنّه قد تأكسد إلى Cu^{+2} . ومسرى الفضة مهبطاً لأنّه أرجع إلى معدن الفضة Ag (شكل 4.4).

شكل (4.4): خلية نحاس - فضة، خلية فولتية تستعمل التفاعل التالي:

كمون الخلية: 0.462 V، ورمزها: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) || \text{Ag}^+ (1\text{M}) | \text{Ag}$
لاحظ أننا لم نستخدم KCl في الجسر الملحي لأن أيونات Cl ستتفاعل مع Ag^+ لتعطي مركباً راسباً $\text{AgCl}_{(s)}$. وأنصاف التفاعلات الحاصلة هي:

وكما رأينا سابقاً فإن أيونات الجسر الملحي ستهاجر بحيث تحافظ على اعتدال المحلول. وستهاجر بعض أيونات NO_3^- من محلول المهبط وبعض أيونات Cu^{2+} من وعاء المصعد ستهاجر أيضاً إلى الجسر الملحي.
تذكر أن مسرى النحاس في خلية نحاس - زنك قد لعب دور المهبط، وهو يلعب هنا دور المصعد في خلية نحاس - فضة، ومنه نستنتج أن:

إن الدور الذي سيلعبه مسرى ما في خلية فولتية كمصعد أو كمهبط يعتمد على طبيعة المسرى الآخر في الخلية.

تظهر الخليتان اللتان شرحناهما أن Cu^{+2} أسهل إرجاعاً (عامل أكسدة أقوى) من Zn^{+2} ، وبالتالي يؤكسد أيون Cu^{+2} معدن الزنك إلى Zn^{+2} . وبالمقارنة فإن أيون Ag^{+} أسهل إرجاعاً (عامل أكسدة أقوى) من Cu^{+2} ، وبالتالي فإن Ag^{+} يؤكسد ذرات Cu إلى Cu^{+2} . وبالعكس، فإن معدن Zn هو عامل إرجاع أقوى من Cu ، كما أن معدن Cu عامل إرجاع أقوى من معدن Ag . ويمكننا أن نرتب القسيمات التي درسناها وفق ازدياد قوة عوامل الأكسدة وقوة عوامل الإرجاع:

ازدياد قوة عوامل الأكسدة

ازدياد قوة عوامل الإرجاع

تشكل نتائج مماثلة من هذا القبيل سلسلة الفعالية.

٤.٥.٤ كمونات المساري القياسية Standard Electrode Potentials

وجدنا أن كمونات الخلايا الفولتية من نوع زنك-نحاس ونحاس-فضة هي 1.100 V و 0.462 V على التوالي. تعطي قيمة كمون الخلية قياساً لتفاعلية تفاعل الأكسدة/إرجاع. وتدلّ قيمة أكبر لكمون الخلية إلى قوة محرّكة أعظم للتفاعل كما هو مكتوب. فعند الشروط القياسية يملك تفاعل أكسدة معدن Zn بواسطة Cu^{+2} ميلاً أعظم للحدوث نحو التمام من ميل أكسدة Cu بواسطة أيون Ag^{+} . لذا من المناسب أن نفصل كمون الخلية الكلي إلى مساهمة كل من نصفي الخلية، لأن ذلك يمكننا من تعيين ميل أنصاف تفاعل الأكسدة أو إرجاع على الحدوث نسبياً. وتعطي معلومة كهذه أساساً كمياً لمقارنة قوى الأكسدة والإرجاع. وسنرى فيما يلي من المقاطع كيف أنجز ذلك.

٤.٥.٥ مسرى الهيدروجين القياسي

The standard hydrogen electrode (SHE)

يجب أن تترافق كل عملية أكسدة مع عملية إرجاع، أي أن الإلكترونات المتشكّلة بالأكسدة يجب أن تجد مكاناً تذهب إليه. فليس من الممكن عملياً تعيين كمون أي مسرى بشكل مطلق. لذلك اتفق على اتخاذ مسرى مرجعي بشكل اعتباطي (كيفي). واتفق على أن يكون مسرى الهيدروجين القياسي (SHE) هو ذاك المسرى المرجعي. يحتوي مسرى الهيدروجين القياسي قطعة معدنية مُبلّتة (مطلية كهربائياً بمعدن البلاتين الحبيبي الأسود) مغموسة في محلول H^+ IM. ويُقرر الهيدروجين H_2 عند ضغط 1 atm عبر مغلف زجاجي على المسرى المبلّتن، انظر شكل (4.5).

شكل (4.5):

مسرى الهيدروجين القياسي (SHE).

أُعطي لمسرى الهيدروجين القياسي وفق المعاهدة الدولية كموناً يساوي تماماً
0.0000 V

وكما سنرى في الفقرات التالية فإن هذا التعريف الاعتباطي سوف يقدّم أساساً لوصف الكمون النسبي (والتقائنية النسبية) لأي نصف تفاعل. فيمكن أن ننشئ خلية قياسية مؤلفة من مسرى الهيدروجين القياسي وأي مسرى قياسي آخر، وبما أن كمون مسرى الهيدروجين القياسي SHE يساوي بالتعريف 0 volts تماماً فإن كمون الخلية سيعزى عندئذ كاملاً إلى المسرى الآخر، مثال ذلك:

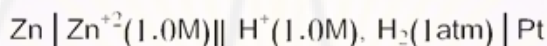
٤.٥.٦ خلية الزنك - SHE

تتألف الخلية من كأس يحوي SHE وكأس يحوي صفيحة من Zn مغموسة في محلول $1M \text{ ZnCl}_2$ ، وسلك وجسر ملحي يكملان الدارة، شكل (4.6). نلاحظ المشاهدات التالية:

١. كمون ابتدائي يساوي 0.763 V
 ٢. تتناقص كتلة مسرى الزنك، وتزايد تركيز Zn^{+2} في المحلول بشكل مواز
 ٣. تحرر غاز H_2 ، وتتناقص تركيز H^+ في المحلول حول مسرى SHE
- نستنتج من هذه الملاحظات أنصاف التفاعلات وتفاعل الخلية التالي:

إن الكمون القياسي على المصعد زائد الكمون القياسي على المهبط يعطي كمون الخلية القياسي. الكمون القياسي لمسرى SHE هو 0.0000 V والكمون القياسي للخلية هو 0.763 V . وبالتالي فإن الكمون القياسي لمصعد الزنك يجب أن يكون 0.763 V .

شكل (4.6): خلية الزنك-SHE:



يحدث التفاعل: $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{+2}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$ ويلعب مسرى SHE دور المهبط

لاحظ أنه في هذه الخلية يتم إرجاع H^+ إلى H_2 ، لذا فإن مسرى SHE قد لعب دور المهبط. هذا يعين أن مسرى الزنك هو مصعد في هذه الخلية:

وهذا يعني أن أكسدة Zn هنا هي أكثر تفضيلاً من أكسدة H_2 :



٤.٥.٧ خلية النحاس-SHE

تتألف الخلية من كأس يحوي SHE وآخر يحوي صفيحة من Cu مغموسة في محلول CuSO_4 1M، وسلك وجسر ملحي يكملان الدارة، انظر شكل (4.7). ولاحظ المشاهدات التالية:

١. يبلغ الكمون الابتدائي 0.337 V

٢. يستهلك الهيدروجين الغازي، ويزداد بشكل مواز تركيز H^+ في المحلول حول

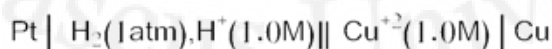
مسرى SHE

٣. تزداد كتلة مسرى النحاس ويتناقص بشكل مواز تركيز Cu^{+2} في المحلول حول المسرى

نستنتج من هذه الملاحظات أنصاف التفاعلات وتفاعل الخلية التالي:

يقوم مسرى SHE في هذه الخلية بدور المصعد، حيث تؤكسد أيونات Cu^{+2} الهيدروجين H_2 إلى H^+ . الكمون المسرى القياسي لنصف تفاعل النحاس هو 0.337 V الذي قام بدور المهبط في خلية Cu-SHE.

شكل (4.7): خلية النحاس-SHE



يحدث التفاعل: $\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ ، يلعب مسرى SHE دور المصعد

٤.٦ كمونات المساري القياسية

Standard electrode potentials

يمكننا أن نطوّر سلسلة من كمونات مساري نموذجية بقياس كمونات هذه

المساري مقابل مسرى SHE بالطريقة التي وصفناها مع خلايا الزنك-SHE والنحاس-SHE الفولتية. فكمون المسرى القياسي لأي نصف تفاعل هو كمونه مقابل مسرى الهيدروجين القياسي، مقاساً عند 25°C عندما تكون تراكيز كل من الأيونات المشاركة هي 1M وضغط أي غاز مشارك هو 1atm . فالكثير من المساري تتضمن معادن أو أشباه معادن على تماس مع محاليلها. وقد رأينا أن مسرى الزنك القياسي يتصرّف كمصعد مقابل مسرى SHE وأن كمون الأكسدة القياسي لنصف خليته هو $+0.763\text{ V}$.

ولجعل كمون إرجاع قياسي (أي كي يقوم بدور المهبط مقابل SHE) يجب أن تكون إشارته سالبة أي -0.763 V .

ووفقاً للاتفاقية الدولية فقد نُظِّمَت كمونات القياسية للمساري على شكل أنصاف تفاعل إرجاع.

وهي تمثل ميل هذه المساري لتلعب دور مهبط مقابل مسرى الهيدروجين القياسي SHE. تعني قيم E° الموجبة أن تفاعل الإرجاع يحدث بسهولة أكبر من إرجاع 2H^{+} إلى H_2 ، أي أن هذا المسرى سيقوم بدور المهبط مقابل مسرى الهيدروجين، الذي سيقوم عندها بدور المصعد. أما قيم E° السالبة فتعني أن تفاعل الإرجاع أصعب من إرجاع 2H^{+} إلى H_2 ، أي أن هذا المسرى سيقوم بدور المصعد مقابل مسرى الهيدروجين، الذي سيقوم عندها بدور المهبط.

كلما كانت قيم E^0 أكثر إيجابية لنصف تفاعل إرجاع كلما كان ميله أعظم ليحدث بالاتجاه الأمامي. وبالعكس فكلما كانت قيم E^0 أكثر سلبية كلما كان ميله أعظم ليحدث بالاتجاه العكسي.

يعطي الجدول ٢-٤ قيم كمونات الإرجاع القياسية لبعض العناصر. ونلاحظ فيه مايلي:

١. إن القسيمات الظاهرة على الطرف الأيسر هي لكاتيونات معادن أو للهيدروجين أو لعناصر لا معدنية، وكلها عوامل أكسدة (أي هي الصيغة المؤكسدة من العنصر). وتزداد قوة العوامل المؤكسدة من الأعلى نحو الأسفل، أي أن قيم $E_{reduction}^0$ تصبح أكثر إيجابية. ويعدّ الفلور F_2 أقوى عوامل المؤكسدة، و Li^+ عامل أكسدة ضعيف جداً.

٢. أما القسيمات التي على الجانب الأيمن فهي معادن حرة أو هيدروجين أو لامعادن. وكلها عوامل مرجعة (الصيغة المرجعة للعنصر). وتزداد قوتها الإرجاعية من الأسفل نحو الأعلى، أي أن قيم $E_{reduction}^0$ تصبح أكثر سلبية. فمعدن الليثيوم Li هو عامل إرجاع قوي جداً، و F^- هي عامل إرجاع ضعيف جداً.

جدول ٢-٤: بعض كمونات الإرجاع القياسية في المحاليل المائية

كلما كانت قيمة كمون الإرجاع أكثر إيجابية كلما كانت القسيمات إلى يسار المعادلة المكتوبة في الجدول عوامل أكسدة قوية وكانت القسيمات على الجانب الأيمن عوامل إرجاع ضعيفة.

يعدّ التنبؤ بتلقائية حدوث التفاعلات الكيميائية من نوع أكسدة/إرجاع أكثر تطبيقات كمونات المساري أهمية. فيمكن استخدام كمونات المساري القياسية لتقرير تلقائية حدوث تفاعل أكسدة/إرجاع عموماً بغض النظر فيما إذا كان التفاعل سيجرى في خلية كهركيميائية أم لا.

لنفرض السؤال التالي: هل يمكن لأيون Cu^{+2} أن يؤكسد معدن Zn إلى Zn^{+2} ، أو هل يمكن لأيونات Zn^{+2} أكسدة معدن النحاس Cu إلى Cu^{+2} ؟

نحن نعلم الإجابة سلفاً عن هذا السؤال من خلال ما تعلّمناه في الترموديناميك، لكننا سنتعلّم الإجراء المثبع للتنبؤ بتلقائية التفاعل انطلاقاً من كمونات المساري القياسية:

١. اختر انصاف التفاعل ذات الصلة من جدول كمونات المساري القياسية
 ٢. اكتب أولاً معادلة نصف التفاعل ذو قيمة $E_{reduction}^o$ الأكثر إيجابية (أو الأقل سلبية) مع كمونها القياسي
 ٣. اكتب معادلة نصف التفاعل الآخر على شكل معاكس واكتب كمونها القياسي مسبقاً بإشارة مغايرة للقيمة الموجودة في الجدول
 ٤. وازن عدد الالكترونات المتبادلة، لكن لا تضرب الكمون القياسي بأي رقم استخدم في موازنة الالكترونات، والسبب في ذلك هو أن كل كمون يمثل ميل عملية التفاعل للحدوث نسبة إلى مسرى SHE، ولا يتعلّق بعدد مرّات حدوث التفاعل.
 ٥. اجمع نصفي التفاعل واجمع الكمونات. والتفاعل الناتج كما هو مكتوب هو التفاعل المفضّل (تلقائي) إذا كانت قيمة كمون خلية التفاعل E_{cell}^o موجبة. ويكون التفاعل غير تلقائي إذا كانت قيمة E_{cell}^o سالبة.
- فلأجل الخلية الموصوفة هنا فإن الزوج Cu^{+2}/Cu القيمة الأكثر إيجابية للكمون، لذا نتركه مكتوباً على شكل إرجاع، بينما نكتب الزوج الآخر معكوساً ونعكس إشارة قيمة كمون إرجاعه ليصبح على شكل أكسدة:

إن قيمة كمون الخلية E_{cell}^o موجبة وبالتالي فالتفاعل هو تلقائي الحدوث حسب المعادلة كما هي مكتوبة. أي أن أيون النحاس Cu^{+2} سيؤكسد Zn تلقائياً.

أما عكس التفاعل فله قيمة سالبة لكمون الخلية وبالتالي فهو غير تلقائي:

ولجعله يحدث بالشكل المكتوب يجب تطبيق فرق كمون خارجي أكبر من 1.100 V، وخلية التفاعل عندئذ هي خلية تحليل.

تمرين محلول 4.3: التنبؤ بجهة التفاعل

هل تستطيع أيونات Cr^{+3} أكسدة معدن النحاس إلى Cu^{+2} عند الشروط القياسية، أم أن أيونات Cu^{+2} هي التي ستؤكسد الكروم إلى الكروم الثلاثي؟

الحل: نكتب أنصاف التفاعل المفترضة بادئين بنصف التفاعل ذو قيمة الكمون الأكثر إيجابية وهو نصف تفاعل إرجاع النحاس ثم نكتب نصف التفاعل الآخر معكوساً أي على شكل أكسدة ونعكس قيمة كمونه:

نلاحظ أن كمون الخلية موجب القيمة وبالتالي فالتفاعل تلقائي كما هو مكتوب، أي أن أيون النحاس سيؤكسد معدن الكروم تلقائياً عند الشروط القياسية.

نستخدم عادة مع أنصاف التفاعلات التي تتكوّن من قسيمات منحلة مساري خاملة، كالبلاطين. مثال ذلك نصف تفاعل Fe^{+3}/Fe^{+2} القياسي:

ونصف تفاعل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ الذي يتطلب وجود تراكيز 1M من كلا القسيتين إضافة إلى محلول حمضي 1M H^+ :



جدول ٣-٤: بعض كمونات المساري القياسية الأخرى:

تمرين محلول ٤.٤: التنبؤ بجهة التفاعل

هل يمكن للقصدير الرباعي Sn^{+4} أن يؤكسد غاز NO إلى أيون النترات في وسط حمضي، أم هل ستؤكسد NO_3^- أيون Sn^{+2} إلى Sn^{+4} ؟
الحل: نحصل أولاً على تفاعلات أنصاف التفاعل وكمونات القياسية من الجدول ٣-٤، ثم نوازن عدد الإلكترونات المتبادلة ونحسب كمون الخلية:

وبما أن كمون الخلية موجب فالنتفاعل الإجمالي كما هو مكتوب تلقائي الحدوث، أي أن أيون النترات سيؤكسد Sn^{+2} إلى Sn^{+4} في الوسط الحمضي.

٤.٧ التآكل Corrosion

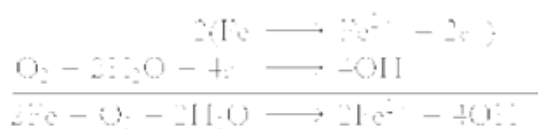
التآكل (أو التآكل) الشائع هو عملية أكسدة/إرجاع يتم من خلالها أكسدة المعدن بواسطة أكسجين الهواء بوجود الرطوبة. لمشكلة التآكل ومنعها أهمية نظرية وعملية بآن واحد لأن التآكل مسؤول عن خسارة اقتصادية كبيرة في المنتجات والمعدات المعدنية. وقد درست آلية حدوث التآكل بشكل مستفيض. فعُرف حالياً أن التآكل يحدث بسهولة عند نقاط الإلتواءات والإجهادات (حيث تكون المعادن أعلى فعالية). وهكذا فإن مسماراً من الستيل الذي يتكوّن بشكل رئيس من الحديد يتآكل أولاً عند الطرف المستدق وعند الرأس، وهكذا فالمسمار المنحني يتآكل أكثر سهولة عند الإنحناء.

تلعب نقطة الإجهاد في جسم من الستيل دور المصعد حيث يتأكسد الحديد إلى حديد ثنائي وتتشكّل تجاويف (شكل ٤.٨).

تتدفّق الالكترونات الناتجة بعدها عبر المسمار لتبلغ المناطق المعرضة للأكسجين O_2 . وهذه المناطق تقوم بدور المهبط حيث يُرجع الأكسجين إلى الهيدروكسيد OH^- :



وبنفس الوقت تهاجر أيونات Fe^{+2} عبر الرطوبة على السطح. والنتفاعل الإجمالي بعد موازنة الالكترونات المتبادلة هو:



وبوصول Fe^{2+} المهاجرة عبر الرطوبة إلى المهبط تتحد مع OH^- لتشكل معها هيدروكسيد الحديد الثنائي. ويتأكسد الحديد الثنائي مجدداً إلى ثلاثي. والمادة التي نسميها الصدأ هي عبارة عن معقد من أكسيد وهيدروكسيد الحديد الثلاثي المميّه بدرجات متفاوتة، شكل (4.9). ونعبر عنه بالصيغة $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. والتفاعل الكلي الناتج هو:

شكل (4.8): (a) مسمار ملتوي يتأكل عند نقطة الإجهاد (b) مسماران وضعا في هلام الأغار الذي يحوي مشعر الفئول قتالين وفري سيان اليوتاسيوم $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. عند حدوث التآكل يتشكل Fe^{2+} عند النهايات وعند نقطة الإنواء (مواقع اكسدة، مصعد). تتفاعل Fe^{2+} الناتجة مع أيون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ لتشكل مركب $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ذو اللون الأزرق الداكن. أما باقى ما تبقى من كل مسمار فيقوم بدور مهبط حيث يرجع الماء الى الهيدروجين H_2 وأيونات OH^- . تغير أيونات OH^- بدورها لون الفئول قتالين الى البنفسجي.

شكل (4.9): تأكل الحديد. تظهر التجاويف عند المنطقة المصعدية حيث يتأكسد الحديد أولاً إلى Fe^{2+} . ثم إلى Fe^{3+} . ويظهر الصدأ على منطقة المهبط.

يمكن أن تتم حماية المعادن من التآكل بإيقاف أية مرحلة من مراحل هذه الآلية: كمنع وصول الرطوبة إلى السطح بالطلاء مثلاً، طلي المعدن بطبقة رقيقة من معدن آخر أكسدته أقل سهولة، وصلها بمعدن "رخيص" يتآكل بسهولة أكبر مثل Zn، الغلفنة أو طلاء السليل بالزنك أو بمعدن أكثر فعالية، وهكذا.

٤.٨ تأثير التراكيز أو الضغوط الجزئية على كمونات المساري

علاقة نرنست Nernst equation

تنسب كمونات المساري القياسية إلى شروط الحالة القياسية، وهي محاليل واحدة المولية للأيونات والضغط الجوي للغازات مع كل المواد الصلبة والسائلة في حالتها القياسية عند الدرجة 25°C . عند عمل أي من الخلايا القياسية الموصوفة سابقاً تتغير التراكيز والضغوط، وبالتالي يهبط كمونها. وبشكل مشابه فإن الخلايا المبنية باستخدام محاليل ذات تراكيز مختلفة عن الواحد مولي، أو غازات ضغوطها مختلفة عن الواحد جوي، يتسبب بانزياح كمونها عن كمونات المساري القياسية. تستخدم علاقة نرنست لحساب كمونات المساري أو كمونات الخلية لأي تركيز وضغط جزئي مختلف عن القيم القياسية:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$

حيث: E الكمون عند الشروط غير القياسية، E° الكمون القياسي، R ثابت الغازات العام 8.314 J/mol.K، T درجة الحرارة المطلقة بالكلفن، n عدد مولات الإلكترونات المنتقلة في التفاعل أو في نصف التفاعل، F ثابت فراداي، Q حاصل قسمة التفاعل

يعبر حاصل قسمة التفاعل كما رأينا سابقاً عن نسبة تراكيز أو ضغوط المنتجات إلى المتفاعلات، وكل منها مرفوع إلى القوة الموافقة لأمثاله الاستوكيومترية في معادلة التفاعل الموزونة. ويستخدم لحساب Q في علاقة نرنست حاصل القسمة الترموديناميكي، أي يتضمن التراكيز والضغوط بلا واحدة. وباستبدال هذه القيم في معادلة نرنست عند 25°C نحصل على:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

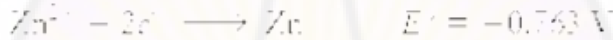
وبالعموم، تكتب أنصاف تفاعل الإرجاع القياسية على الشكل:

حيث يشير "Ox" إلى القسيمة المؤكسدة، و "Red" إلى القسيمة المرجعة، x و y هي الأمثال الاستكيومترية على التوالي.

فتصبح معادلة نرنست لأي نصف تفاعل إرجاع على الشكل:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Red]^y}{[Ox]^x}$$

ومن أجل نصف تفاعل مألوف كنصف تفاعل إرجاع الزنك:



نكتب معادلة نرنست، ونلاحظ أن Zn هو معدن نقي لا يظهر في عبارة Q:

تمرين محلول ٤.٥: تطبيق علاقة نرنست على نصف تفاعل

احسب كمون مسرى Fe^{+3}/Fe^{+2} عندما يصبح تركيز Fe^{+2} خمسة أضعاف تركيز Fe^{+3} .

الحل: نكتب نصف تفاعل مسرى Fe^{+3}/Fe^{+2} وكمونه القياسي:



أخبرونا بالمسألة أن: $[Fe^{+2}] = 5[Fe^{+3}]$ وبالتالي فإن Q:

ثم نحسب E من علاقة نرنست، علماً أن عدد الإلكترونات المتبادلة $n=1$:

تمرين محلول 4.6: تطبيق علاقة نرنست على تفاعل خلية

بنيت الخلية التالية عند 25°C كما يلي: يتألف نصف الخلية الأول من الزوج

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ حيث $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10\text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0\text{ M}$ ، بينما يتألف النصف الآخر من

الزوج: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ في محلول حمضي حيث:

$$[\text{MnO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-2}\text{ M}, [\text{Mn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}, [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3}\text{ M}$$

(a) احسب كمون المسرى لكل من نصفي تفاعل الخلية (b) احسب كمون الخلية

خطة الحل: (a) يمكن أن نطبق علاقة نرنست لكل من نصفي التفاعل على شكل

إرجاع (b) نكتب نصف التفاعل ذو قيمة الكمون الأكثر إيجابية أولاً ثم نكتب

نصف التفاعل الآخر بشكله المعكوس (أكسدة) وكمونه معكوس الإشارة ثم نوازن

عدد الإلكترونات ونجمع المعادلتين ونوجد كمون الخلية

الحل: (a) لأجل نصف خلية $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ على شكل إرجاع:

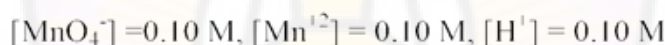
ولأجل نصف التفاعل الآخر $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ على شكل إرجاع:

(b) نكتب نصف خلية $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ على شكل إرجاع لأن كمونها أكثر إيجابية:

يمكن أن نرمز للخلية المستعملة هنا على الشكل التالي:

تمرين محلول 4.7: تطبيق علاقة نرنست على تفاعل خلية

بنيت الخلية التالية عند 25°C كما يلي: يتألف نصف الخلية الأول من الزوج Cl_2/Cl^- حيث كان ضغط الكلور الجزئي $\text{Cl}_2 = 0.100 \text{ atm}$ و $[\text{Cl}^-] = 0.10 \text{ M}$ ، بينما يتألف النصف الآخر من الزوج: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ في محلول حمضي حيث:



طبق علاقة نرنست على التفاعل الكلي لتعيين كمون الخلية

الحل: نلاحظ أن كمون مسرى نصف التفاعل $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ أكثر إيجابية، فنكتبه أولاً، ثم نكتب نصف التفاعل Cl_2/Cl^- على شكل أكسدة ونوازن بين عدد الإلكترونات المتبادلة فنحصل على E_{cell}^0 .

إن عدد الإلكترونات المتبادلة هي $n=10$. نطبق علاقة نرنست ونبدل التراكيز والضغط الجزئية وفق معطيات المسألة:

لاحظ أن طريقة الحساب المثبتة في التمرين 4-7 وذلك بتطبيق قانون نرنست على تفاعل الخلية الإجمالي أسهل من الطريقة المثبتة في التمرين 4-6 بتطبيق علاقة نرنست على نصفي التفاعل ثم جمعهما.

٤.٩ استعمال الخلايا الكهركيميائية لتحديد التراكيز

Using electrochemical cells to determine concentrations

استعملنا في الفقرة ٤.٨ التراكيز للنتبؤ بكمون الخلية. يمكننا الآن أن نعكس التفكير. أي نستفيد من قياس كمون الخلية لتحديد التراكيز من خلال علاقة نرنست. يشرح هذه الفكرة المثال التالي.

تمرين محلول ٤.٨: استخدام علاقة نرنست لحساب التراكيز
بنيت الخلية التالية عند 25°C كما يلي: يتألف نصف الخلية الأول من الزوج Zn^{+2}/Zn حيث $[\text{Zn}^{+2}] = 1.0 \text{ M}$ ، بينما يتألف النصف الآخر من مسرى الهيدروجين اللاقياسي، وتركيز الحمض فيه مجهول بينما يقرر غاز الهيدروجين في المحلول الحمضي عند ضغط جزئي 1 atm . وجد أن كمون الخلية يساوي 0.522 V .
(a) احسب قيمة Q ، (b) احسب $[\text{H}^{+}]$ في نصف الخلية الثاني. (c) احسب pH المحلول في نصف الخلية الثاني.

الحل: رأينا أن خلية الزنك-SHE تعمل بأكسدة الزنك وإرجاع أيون الهيدروجين، وكمونها القياسي هو 0.763 V .

(a) نعيد ترتيب علاقة نرنست بحيث نحسب Q بدلالة الكمون المقاس و $n=2$:

(b) نكتب عبارة Q وفق التفاعل الإجمالي ونحسب $[H^+]$:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(8.4 \times 10^{-3}) = \quad (5)$$

يحتوي مقياس درجة الحموضة pH-meter التجاري خلية فولتية كالتى في التمرين 4-8 لكنه يشتمل على زوج مصغر من المساري الكهربائية أكثر قابلية للحمل وأقل هشاشة من مسرى الهيدروجين (شكل 4.10). أحد هذه المقاييس التجارية الشائعة هي المسرى الزجاجي المؤلف من معدن الفضة المطلية بطبقة من $AgCl$ المغمور في محلول HCl 1M داخل بصيلة زجاجية غشائية. يتصل هذا المسرى بمسرى مقارنة هو مسرى الكالوميل المشبع كنصف تفاعل آخر للخلية

(شكل 4.10a). يتناسب كمون الخلية المقاس بهذه الطريقة مع درجة حموضة الوسط. ويقابل تغيّر كل درجة للحموضة 0.0592 V من الكمون.

شكل (4.10): (a) المسرى الزجاجي، عبارة عن نصف خلية $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}$ مغمورة في محلول قياسي من HCl مغلق في غشاء زجاجي. يطور هذا المسرى كمون حساس جدا تجاه pH الوسط الخارجي. مسرى الكالوميل المشبع هو مسرى مقارن (مرجعي). (b) مقياس pH محمول يمكن استخدامه في بيئات متنوعة

٤.١٠ خلايا التركيز Concentration cells

رأينا أن تراكيز مختلفة لأيونات نصف خلية تنتج كموناً مختلفاً. إذن باستطاعتنا إنشاء خلية تركيز تتألف من نصفي خلية متطابقين من حيث تفاعل نصف الخلية ولكن بتركيزين مختلفين لأجل أحد الأيونات، كأن نأخذ نصفي تفاعل Cu^{+2}/Cu وتركيز محلول Cu^{+2} في أحد الأنصاف يساوي 1.0 M وفي الآخر يساوي 0.1 M. ونصلهما كالعادة بالأسلاك والجسر الملحي. الكمون القياسي لأي من هذين النصفين هو 0.337 V. وهكذا يمكن اعتبار أيونات Cu^{+2} في نصف الخلية

المركزة مادة متفاعلة، في حين أن أيونات Cu^{+2} في نصف الخلية الممددة هي المنتج. وسيحصل "تفاعل" الخلية الإجمالي التالي:

يمكن حساب كمون الخلية بتطبيق علاقة نرنست على كامل الخلية، علماً أن E_{cell}^0 هو الصفر لأننا استخدمنا نفس المسرى في نصفي الخلية:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{المحلول الممدد}]}{[\text{المحلول المركز}]}$$

$$= 0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.10}{1.00} = +0.030 \text{ V}$$

كمون الخلية موجب وبالتالي فالتفاعل تلقائي الحدوث. وبتشغيل الخلية يتناقص تركيز Cu^{+2} في المحلول المركز من الخلية ويزداد تركيزها في المحلول الآخر حتى الوصول إلى تساوي التركيزين. يساوي تركيز Cu^{+2} عند التوازن نفس التركيز الذي سنحصل عليه فيما لو مزجنا هذين المحلولين مباشرة.

٤.١١ علاقة E_{cell}^0 بكل من ΔG^0 و K

The relationship of E_{cell}^0 to ΔG^0 and K

رأينا في فصل الكيمياء الحرارية والترموديناميك العلاقة بين طاقة جيبس الحرة ΔG^0 و ثابت التوازن الترموديناميكي K :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

هناك أيضاً علاقة بين ΔG^0 وكمون الخلية القياسي E_{cell}^0 لتفاعل أكسدة/إرجاع (المتفاعلات والمنتجات في حالتها القياسية):

$$\Delta G^0 = -nFE_{cell}^0$$

يمكننا النظر إلى ΔG^0 على أنها العمل الكهربائي الأعظمي الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل الأكسدة/إرجاع. تشير n في هذه المعادلة إلى عدد الإلكترونات

المتبادلة في عملية التفاعل الكلي. و I' هي ثابت فراداي. وبمساواة العلاقتين يمكن أن ننشئ علاقة بين كمون الخلية القياسي وثابت التوازن:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$$

$$E_{cell}^0 = \frac{RT \ln K}{nF} \quad \text{أو} \quad \ln K = \frac{nFE_{cell}^0}{RT} \quad \text{وبالتالي:}$$

فإذا كانت إحدى هذه الكميات الترموديناميكية ΔG^0 و E_{cell}^0 و K معلومة فيمكن حساب الكميتين الأخرين باستعمال هذه المعادلة. وعادة ما يكون أسهل أن نقيس K لتفاعل أكسدة/إرجاع من خلال القياسات الكهروكيميائية من قياس التراكيز التوازنية مباشرة.

تذكر دائماً القواعد التالية لتفاعلات الأكسدة/إرجاع عند الشروط القياسية.

	ΔG^0	K	E_{cell}^0	نوع التفاعل
تحدث تفاعل	-	>1	-	تحدث تفاعل
توازن	0	1	0	توازن
لا يحدث تفاعل	-	<1	-	لا يحدث تفاعل

تمرين محلول ٤.٩: حساب ΔG^0 من كمون الخلية

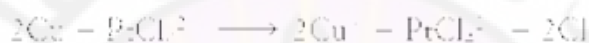
استخدم كمونات المساري القياسية لحساب طاقة جيبس الحرة ΔG^0 عند الدرجة 25°C للتفاعل التالي:

الحل: نحسب أولاً كمون الخلية القياسي كما فعلنا سابقاً مع ملاحظة أن الكروم يتأكسد حسب المعادلة المعطاة فيجب كتابة نصف تفاعله بشكل معكوس:

ثم نحسب طاقة جيبس الحرة:

تمرين محلول ٤.١٠: حساب K من كمون الخلية

استعمل كمونات المساري القياسية لحساب K عند الدرجة 25°C للتفاعل:



الحل: نحسب أولاً كمون الخلية القياسي مع ملاحظة أن النحاس يتأكسد حسب

المعادلة المعطاة فيكتب نصف تفاعله بشكل معكوس، ثم نحسب K :

٤.١٢ الخلايا الفولتية الأولية Primary Voltaic cells

تصنف الخلايا من حيث إعادة الاستعمال إلى خلايا أولية وأخرى ثانوية. فعند تشغيل أية خلية فولتية فإن موادها الكيميائية كالمسرى أو الكهرليت أو كليهما تُستهلك. فإذا أمكن إعادة تدويرها، أي تنشيطها، عبر تطبيق تيار مستمر من منبع خارجي دعيت الخلية ثانوية. وإن تعذر ذلك دعيت الخلية أولية. أما تسمية بطارية battery فتدل على خلية فولتية واحدة أو مجموعة خلايا مربوطة مع بعض لأداء

غرض معين، سواء كانت أولية أم ثانوية. وأكثر الأمثلة شيوعاً عن الخلايا الفولتية الأولية هي الخلايا الجافة والخلايا القلوية الجافة:

٤.١٢.١ الخلايا الجافة Dry Cells

اخترعت أول خلية جافة بواسطة ج. لوكلانسيه في العام ١٨٦٦ وما زالت تستعمل إلى اليوم. وعادوها مصنوع من الزنك، وهو بالوقت ذاته أحد مساريها، شكل (4.11)، أما المسرى الآخر فيتألف من قضيب من الفحم يتوضع في مركز الخلية. يفصل ورق مسامي وعاء الزنك من الداخل عن باقي مواد الخلية. ويملاً ما تبقى من الخلية بخليط رطب (فالخلية ليست جافة تماماً) من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl وثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 وكلوريد الزنك ZnCl_2 وحشوة مسامية خاملة. تُختم الخلايا الجافة لمنع الرطوبة من التبخر. عند تشغيل الخلية (بوصلها خارجياً) يتأكسد الزنك إلى Zn^{+2} . وتتدفق الإلكترونات المتحررة على طول الوعاء إلى الدارة الخارجية. فالزنك هو المصعد وشحنته سالبة:

وقضيب الفحم هو المهبط الذي تُرجع عليه أيونات الأمونيوم وشحنته موجبة:

وبجمع نصفي التفاعل نحصل على تفاعل الخلية الإجمالي:



شكل (٤.١١): (a) خلية لوكلانشية هي خلية جافة تولّد كمون كهربائي حوالي 1.6 V. (b) بعض الخلايا التجارية القلوية الجافة

يتأكسد الهيدروجين حال تشكّله بواسطة MnO_2 ، وهذا يمنع تجمع غاز H_2 :



أما الأمونيا الناتجة عند المهيّط فتتحد مع أيون الزنك لتشكل معقد منحل $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$:

يخفّف هذا التفاعل من الاستقطاب الناجم عن تراكم الأمونيا.

٤.١٢.٢ الخلايا القلوية الجافة Alkaline dry cells

تشبه الخلايا القلوية الجافة خلايا لوكلانشية الجافة فيما عدا أن الكهرليت قلوي لإحتواءه على KOH، إضافة إلى كون سطح الزنك خشناً وهذا ما يكسبه مساحة أكبر. للخلية القلوية الجافة صلاحية حياة أطول من الخلايا العادية وتستطيع مواجهة شروط استعمال أقصى. تعطي البطاريات القلوية أداء أفضل لأنها لا تحرّر

الأمونيا كما يحدث في خلايا الجافة المبنية على NH_4Cl . يساوي كمون الخلية القلوية الجافة تقريباً 1.5 V. وخلال تشغيلها تتم التفاعلات التالية:

٤.١٣ الخلايا الفولتية الثانوية Secondary Voltaic Cells

يمكن إعادة تنشيط المواد المتفاعلة الأصلية في الخلايا الثانوية، وتدعى أيضاً الخلايا العكوسة. يحدث ذلك بإمرار تيار مستمر خلال الخلية في الاتجاه المعاكس لتدفق التيار عند التفريغ discharge. وتسمى هذه العملية شحن Charge، أو إعادة شحن recharge الخلية أو البطارية. أكثر الأمثلة شيوعاً عن الخلية الفولتية الثانوية هو بطارية المذخرة الرصاصية المستعملة في أكثر السيارات.

٤.١٣.١ البطارية المذخرة الرصاصية The lead storage battery

تتألف هذه البطارية من مجموعة من الخلايا الفولتية الرصاصية. وتحتوي الخلايا مجموعة من رقائق الرصاص الإسفنجي المضغوط متناوبة التوضع مع مجموعة أخرى من رقائق أكسيد الرصاص الرباعي، PbO_2 . تغمر هذه المساري في محلول حمض الكبريت 40% تقريباً، شكل (٤.١٢). وعند التشغيل (التفريغ) يتأكسد الرصاص الاسفنجي إلى أيونات الرصاص وتكتسب الصفائح شحنة سالبة:

يتفاعل أيون الرصاص الناتج مباشرة مع أيون الكبريتات الحامضية مؤدياً لتشكل PbSO_4 الغير منحل وتغطية مسرى الرصاص:

وهكذا فإن صافي العملية عند التشغيل هي:

تنتقل الإلكترونات الناتجة عبر التوصيلات الخارجية إلى مسرى PbO_2 ، المهبط. يُرجع هنا أكسيد الرصاص الرباعي بوجود H^+ إلى Pb^{+2} . وهذه من جهتها تتفاعل مع أيونات HSO_4^- من H_2SO_4 لتشكل $PbSO_4$ وتغطية مسرى أكسيد الرصاص.

ينتج تفاعل الخلية الصافي من جمع تفاعلي المصعد والمهبط وجمع كموناتها بعد عكس إشارة تفاعل المصعد لكون الرصاص يتأكسد:

نحصل من كل خلية على كمون يساوي تقريباً 2 volts. ولأجل صناعة بطارية ذات كمون 12 V للسيارة يلزمنا أن نضع ستة خلايا منها على التسلسل. يتراجع أداء الكمون بشكل خفيف مع الاستعمال نظراً لاستهلاك المتفاعلات الصلبة. ومع استعمال الخلية يستهلك أيضاً H_2SO_4 ويتناقص تركيزه.

عندما يتم تطبيق كمون خارجي أكبر قليلاً من كمون البطارية عبر الأقطاب الكهربائية، ينعكس تدفق الإلكترونات. فيبدأ إعادة شحن البطارية. وتتلخص التفاعلات التي تحدث في بطارية المُنخَرة الرصاصية على النحو التالي:

شكل ٤.١٢: (a) مخطط توضيحي لإحدى الخلايا الرصاصية، (b) مخطط لبطارية المذخرة الرصاصية مؤلفة من ستة خلايا

يتساقط $PbSO_4(s)$ إلى أسفل الوعاء مع تكرار دورة الشحن والتفريغ ويتناقص تركيز حمض الكبريت فلا تعود البطارية قابلة للشحن من جديد.

٤.١٣.٢ خلية النيكل-كادميوم The NiCad cell

لاقت بطارية النيكل-كادميوم رواجاً كبيراً لأنه يمكن إعادة شحنها، وبذلك تكتسب عمر تشغيل أطول من خلايا لوكلائشيه الجافة. عند التشغيل (التفريغ) تحدث التفاعلات التالية:

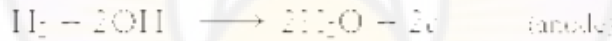
تلتصق منتجات التفاعل الصلبة إلى سطح المساري، ولا تحرر غازات، لذا يمكن إعادة شحن بطارية النيكاد بتطبيق كمون خارجي. يبلغ كمون الخلية حوالي 1.4 V. ونظراً لسمية الكادميوم ومحدودية قابلية إعادة الشحن لعدد قليل من مرّات اتجهت الأبحاث نحو تقنيات جديدة. كبطارية النيكل-معدن-هيدريد (NiMH) وبطارية الليثيوم-أيون التي أصبحت أجيال جديدة صديقة للبيئة وذات عمر تشغيل أطول.

٤.١٣.٣ خلية الوقود هيدروجين-أكسجين

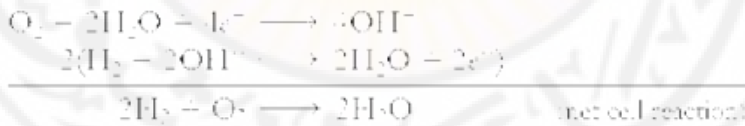
The Hydrogen-Oxygen Fuel Cell

خلايا الوقود هي الخلايا التي تزود بها المتفاعلات بشكل مستمر إلى الخلية وتزال المنتجات بشكل مستمر. منها خلية الوقود هيدروجين-أكسجين (شكل ٤.١٣) التي اكتسبت الكثير من التطبيقات. فيزود الهيدروجين (وقود) إلى حجرة المصعد بينما يزود الأكسجين إلى حجرة المهبط. المهبط عبارة عن فحم مسامي مشرب بحفاز ذو أبعاد دقيقة من Pd أو Pt.

تهاجر أيونات الهيدروكسيل عبر الكهرليت إلى المصعد، والمصعد هو أيضاً عبارة عن فحم مسامي مشرب بحفاز ذو أبعاد دقيقة من Ag أو Pt أو CoO، حيث يتأكسد الهيدروجين H_2 إلى الماء.



وصافي التفاعل للخلية هو :



أي أن صافي التفاعل لهذه الخلية عبارة عن تفاعل احتراق الهيدروجين، لكن معظم الطاقة الكيميائية لتشكل الرابطة H-O تتحول إلى طاقة كهربائية عوضاً عن أن ينجم حرارة احتراق. تتجه الأبحاث حالياً نحو تغيير تصميم الخلية بحيث تصبح أقل تكلفة وتحسين كفاءة الحفاز بحيث نحصل على سرعة تفاعل أكبر بالنسبة لواحدة الحجم. وهناك اتجاه آخر لاستخدام الميثانول أو الميثان عوضاً عن الهيدروجين.

شكل (٤.١٣): (a) مخطط خلية الوقود هيدروجين-أكسجين، (b) خلية الوقود التي استخدمت في المكوك الفضائي.

مسائل وتمارين الفصل الرابع

١. احسب لكل واحدة من الأيونات التالية: (a) Fe^{13} , (b) Sn^{12} , (c) Hg_2^{12}

(أ) كم فراداي يلزم لإنتاج مول واحد من المعدن الحر

(ب) عدد الكولونات اللازمة لإنتاج 1.0 g من المعادن الحرة

٢. حصلنا في ٤٠٠ دقيقة على 2.25 g من النحاس بالتحليل الكهركيميائي

لمحلول خلات النحاس الأحادي: (a) ما هو عدد الأمبيرات التي لزمّت لهذه

التجربة، (b) باستخدام نفس التيار والزمن ما هي كتلة النحاس التي يمكن

الحصول عليها فيما لو كان المحلول هو نترات النحاس الثنائي؟

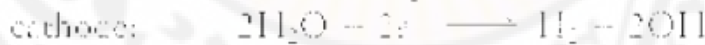
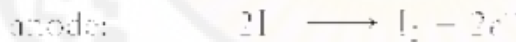
٣. ما هي كتلة معدن الروديوم الذي يمكن أن نطلي به كهربائياً انطلاقاً من

محلول $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ باستخدام تيار 0.755 A لمدة 15.0 min؟

٤. تبلغ كمية الفضة المرسّبة على ملعقة أثناء التحليل الكهربائي 0.976 mg. ما

هي كمية الشحنة الكهربائية التي مرّت في الخلية؟

٥. يمر تيار عبر ٥٠٠ مل من محلول CaI_2 . وتحدث التفاعلات المسروية التالية:



بعد مرور الوقت أعطت نتائج التحليل أن 45.5 mmol من I_2 قد تشكلت:

(a) كم فراداي من الشحنات قد مرّت خلال المحلول؟

(b) كم عدد الكولونات؟

(c) ما حجم H_2 الجاف عند الشروط القياسية؟ (d) ما هو pH المحلول؟

٦. لديك معادلة التحليل الكهركيميائي لمحلول مركّز من ملح كلوريد الصوديوم:

ما هو حجم غاز الكلور الناتج عند ضغط 752 torr و 15°C إذا كانت الفعالية العملية ٨٥% وشدة التيار 1.7 A لمدة ٥ ساعات؟

٧. مرّر نفس التيار الكهربائي عبر ثلاث خلايا مربوطة على التسلسل. فإذا تأكسد في الخلية الأولى 1.2 g من الكاديوم Cd إلى Cd^{12} ، وفي الثانية أرجع Ag^+ إلى Ag وفي الثالثة تأكسد Fe^{+2} إلى Fe^{+3} (a) كم فرادي قد مرّ في هذه الدارة؟ (b) ما هي كتلة الفضة المترسبة على على المهبط في الخلية الثانية (c) ما هي كتلة $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ التي يمكن أن تُستعاد في الخلية الثالثة؟
٨. احسب وقرّر بالاستناد إلى جدول الكمونات القياسية أي التفاعلات التالية يحدث تلقائياً عند الشروط القياسية؟

٩. احسب وقرّر بالاستناد إلى جدول الكمونات القياسية عند الشروط القياسية أي من الأزواج عامل إرجاع أقوى؟ (a) Ag أم H_2 (b) Sn أم Pb (c) Hg أم Au (d) Cl^- في محلول حمضي أم Cl^- في محلول قلوي (e) HCl أم H_2S (f) Ag أم Au

١٠. يشكل عنصر الإيتريوم الكاتيونات 2^+ و 3^+ في المحاليل المائية. فإذا علمت أن $E^0 = -2.797\text{ V}$ للزوج $\text{Yb}^{+2}/\text{Yb}_{(s)}$ وتساوي -2.267 V للزوج $\text{Yb}^{+3}/\text{Yb}_{(s)}$. فما هو كمون الإرجاع القياسي للزوج $\text{Yb}^{+3}/\text{Yb}^{+2}$ ؟
١١. لديك الاقتراح التالي لتنقية اليورانيوم بدون منبع طاقة خارجي باستخدام خلية فولتية:

فإذا كان كمون الإرجاع القياسي لنصف تفاعل اليورانيوم هو -1.798 ولنصف تفاعل المغنيزيوم هو -2.37 V فهل سينجح ذلك في الشروط القياسية؟ احسب E_{cell} للتفاعل.

١٢. لديك الخلية الفولتية التالية العاملة عند الدرجة 298 K:

(a) ما هو كمون الخلية القياسي؟ (b) إذا كان $[Ag^+] = 0.25$ M، $[Cd^{2+}] = 2.0$ M فما هو E_{cell} ؟ (c) إذا كان $E_{cell} = 1.25$ V و $[Cd^{2+}] = 0.10$ M فما هو تركيز Ag^+ ؟
١٣. لديك تفاعل الخلية الممثل بالرمز التالي:

احسب الكمون القياسي للخلية ثم احسب كمون الخلية: للتركيز $[ZnCl_2] = 0.35$ M ونصف تفاعل قياسي بالنسبة للمسر Cl_2/Cl^- .

١٤. كم يجب أن يكون ضغط غاز الفلور حتى ينتج كمون نصف تفاعل إرجاع للزوج F_2/F^- بمقدار 2.70 V في محلول يحتوي 0.34 M F؟
١٥. احسب كمون الخلية لكل من الخلايا الكهروكيميائية التالية عند الدرجة 298 K:

١٦. احسب E_{cell}^o من القيم المجدولة للكمونات القياسية للتفاعلات التالية في المحاليل المائية، ثم احسب ΔG^o ، K عند $25^\circ C$ من E_{cell}^o . أي التفاعلات هي تلقائية كما هي مكتوبة؟

١٧. استعمل أنصاف التفاعل التالية و E^0 عند الدرجة 25°C

لحساب ثابت توازن التفاعل التالي:



إجابات مسائل وتمارين الفصل الرابع

	١
(a) 0.142 A (b) 1.12 g Cu	٢
0.242 g Rh	٣
0.873 C	٤
	٥
3.2 L	٦
	٧
c و b	٨
	٩
-1.2 V	١٠
+0.57 V ، نعم	١١
(a) 1.202 V, (b) +1.16 V, (c) 2.0 M	١٢
$E^{\circ}=+2.123 \text{ V}$, $E=+2.143 \text{ V}$	١٣
$2.2 \times 10^{-7} \text{ atm}$	١٤
	١٥
	١٦
K=2	١٧



الفصل الخامس

المحاليل وخواصها

Solutions and their properties

١-٥ مقدمة:

نلاحظ أن المحاليل شائعة في الطبيعة وهي مهمة للغاية في جميع العمليات الحيوية، وفي كثير من العمليات الصناعية. وأيضاً سوائل الجسم هي عبارة عن محاليل. تعطي الاختلافات في تركيز سوائل الجسم لدينا، لا سيما في الدم والبول، الأطباء أدلة عن صحة الشخص.

المحلول : هو مزيج متجانس مؤلف من مادتين أو أكثر .

ويمكن أن يتكون المحلول من مذيباً واحداً وعدداً من المواد المذابة. المذيب هو الوسط الذي تتحل فيه المواد المذابة أما المواد الذوابة عادة ما تذوب لإعطاء أيونات أو جزيئات في المحلول.

وتشمل المحلول تركيبات مختلفة منها الصلبة والسائلة، أو الغازية تكون بمثابة المذيب أو المذاب. عادة المذيب هو السائل. على سبيل المثال، مياه البحر هو محلول مائي للعديد من الأملاح وبعض الغازات مثل ثنائي أكسيد الكربون والأكسجين. المياه الغازية هو محلول مشبع من ثنائي أكسيد الكربون في الماء.

من المحاليل التي المذيب ليس بسائل: الهواء هو عبارة عن انحلال الغازات بنسب مختلفة. حشوات الأسنان هي سبائك الصلبة، و الزئبق السائل الذائب في المعادن الصلبة(ملغمة). والمحلول الصلب مكون من المواد الصلبة الذائبة في المعادن.

تسمى المادة الأقل وفرة في المحلول مذاباً وتسمى المادة الأكثر وفرة مذيباً، فمثلاً محلول القهوة الماء هو المذيب والقهوة هي المذاب ، مزيج مؤلف من ١٠

غرامات من الماء مع ٩٠ غراما من الكحول، فالماء هو المذاب. ولكن من هو المذاب ومن هو المذيب في محلول من ٥٠ غراما من الماء، و ٥٠ غراما من الكحول؟

المحاليل المائية مهمة جدا. ما يقرب من ثلاثة أرباع سطح الكرة الأرضية هي مغطى بالمياه. تحدث أعداد هائلة من التفاعلات الكيميائية في المحيطات والسطوح المائية الصغيرة. سوانل النباتات والحيوانات هي في معظمها المياه. العمليات الحيوية (التفاعلات الكيميائية) من جميع النباتات والحيوانات تحدث في المحاليل المائية أو في اتصال مع الماء.

قبل أن نولد، كل واحد منا وضع في أكياس مليئة من المحاليل المائية، التي تحمي وتساعدنا في النمو .

٥-٢ عملية الذوبان (الانحلال) :The Dissolution Process

نحن الآن بصدد دراسة العوامل الرئيسية التي تؤثر في عملية الذوبان . يتفاعل الصوديوم المعدني مع الماء، وينتج فقاعات الهيدروجين وقدراً كبيراً من الحرارة. يحدث التغير الكيميائي بإنتاج غاز H_2 وتشكل هيدروكسيد الصوديوم الأيوني...



إذا تبخر المحلول الناتج نحصل على هيدروكسيد الصوديوم الصلبة وإنتاج غاز الهيدروجين . هذا النوع يسمى تفاعل كيميائي لأنه حصل بتغير بأعداد الأكسدة وليس عملية انحلال. بينما كلوريد الصوديوم يذوب بالماء دون حدوث تفاعل كيميائي :



ينتج من عملية التبخر ملح كلوريد الصوديوم الأصلي دون حدوث تفاعل كيميائي. تعتمد سهولة الانحلال على عاملين هما الأول التغير بالطاقة والثاني التغير بالأنثروبية سوف ندرس التغيرات الكيميائية والفيزيائية في فصل مفرد ولكن نذكر هنا أن عملية الانحلال تترافق مع انخفاض الطاقة والتي تتطابق مع أن العملية ناشرة للحرارة، مع ازدياد في اضطراب وعشوائية النظام.

دعونا نلقي نظرة على أول هذه العوامل وهي التغير بالطاقة الذي يترافق كما قلنا مع انتشار للحرارة تدعى انتالبية المحلول $\Delta H_{\text{solution}}$ وهذا التغير يعتمد بشكل رئيسي على مدى قوة المذاب وجزيئات المذيب المتفاعلة . القيمة السالبة من $\Delta H_{\text{solution}}$ يعين انتشار الحرارة. القيم (أقل إيجابية) أكثر سلبية من $\Delta H_{\text{solution}}$ تكون لصالح عملية الانحلال.

الشكل ٥-١ : مخطط عملية الانحلال المذاب مع المذيب

يوضح هذا المخطط أنه يجب التغلب على قوى التجاذب مابين جزيئات المذاب في المذاب النقي الذي يتطلب امتصاص قدر من الطاقة (a) وفصل جزيئات المذيب عن بعضها البعض والذي أيضا يتطلب امتصاص قدر من الطاقة (b) ومن ثم تفاعل جزيئات المذيب مع جزيئات المذاب الناشرة (c) للطاقة ويجب أن تكون الطاقة الممتصة للخطوتين (a, b) أقل من الطاقة المنتشرة في الخطوة (c).

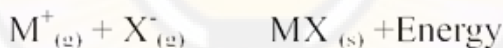
تترافق عملية انحلال مادة صلبة في سائل دائماً مع انتشار للحرارة وأيضاً تترافق مع زيادة في الاضطراب العشوائية لأن جزيئات المذاب تنتقل من مادة صلبة أكثر انتظاماً إلى السائل أي تتحرك بسهولة أكبر في المحلول ، لذلك أغلب عمليات الانحلال تكون ناشرة للحرارة وهو مفضل من الناحية الطاقية.

الأنواع الأكثر شيوعاً في المحاليل هي أن المذيب سائل لذلك كل دراستنا اللاحقة سوف تكون المذيب سائل.

٥-٣ انحلال صلب في سائل : Dissolution of Solids in Liquid

تعتمد قدرة المادة الصلبة على الانحلال في سائل على طاقة البلورة فيه أو على قوى التجاذب ما بين جسيماته .

يمكن تعريف طاقة البلورة هي التغير الطاقى الذي يترافق مع تشكيل مول من البلورة في الحالة المتبلورة من جسيماته في الحالة الغازية و هي دائماً ناشرة للحرارة أي أن الانتالبية دائماً لهذه العملية سلبية .



كمية الطاقة هذه تعتمد على قوى التجاذب الكهربائي ما بين الأيونات المتعاكسة الشحنة وتكون عالية عندما تكون الأيونات ذات شحنة كبيرة ونصف قطر صغير عندئذ تطلق كمية كبيرة من الطاقة مع زيادة الاستقرار .

على عكس التفاعل السابق كسر مول من المادة المتبلورة يلزمه طاقة لتحول إلى الأيونات في الحالة الغازية .



ويمكن اعتبار هذه العملية الخطوة (a) في الشكل (١-٥) في تشكيل محلول من المادة الصلبة في سائل وهو دائما ماص للحرارة و إذا كان المحل هو الماء يجب التغلب على الروابط الهيدروجينية التي تربط بين جزيئاته ويمكن اعتبار هذه الخطوة (b) في الشكل (١-٥).

الخطوة الثالثة تعتمد على مدى تفاعل الايونات مع المذيب وهنا الماء ، فجزيئات الماء تحيط بالأيون تسمى هذه العملية بالإماهة ويمكن تعريفها بأنها التغير الطافي (دائما ناشر للحرارة) الذي يترافق لإماهة مول واحد من الايونات في الحالة الغازية.



عملية الاماهة هي ناشرة للحرارة بشكل كبير لأن جزيئات الماء قطبية تتفاعل بقوة مع الأيونات والجزيئات القطبية، في الواقع المذاب القابل للاندخال في الماء هو الأملاح التي تتأين أو تتفكك أو قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء . فمثلا الغلوكوز ينحل بالماء لأنه قطبي بينما النفثالين غير قطبي لاينحل بالماء الشكل (٢-٥).

الشكل ٥-٢: قطيئة الغلوكوز والماء ولاقطيئة النفثالين

عند النظر فيما يحدث عند وضع قطعة من كلوريد الصوديوم في الماء مباشرة يتأين إلى كاتيون الصوديوم وانيون الكلوريد ثم تحاط جزيئات الماء القطيئة بالأيونات فتكون النهاية السالبة للماء باتجاه كاتيون الصوديوم بينما تكون النهاية الموجبة لجزيء الماء قريبة من انيون الكلوريد وهذا موضح في الشكل ٥ ٣ .

الشكل ٥-٣ : دور جزيئات الماء في تشكيل محلول من كلوريد الصوديوم .

كما أن نسبة الشحنة / الحجم تزيد من كثافة الشحنة في الأيونات في المركب الأيوني الصلب فتكون طاقة البلورة أكبر من طاقة الاماهة مما يجعل عملية انحلال مثل هذه الأملاح ماصة للحرارة وليست ناشرة أي تكون غير حلولة في الماء مثل AlF_3 فلوريد الألمنيوم و Cr_2O_3 أوكسيد الكروم.

الجدول ٥-١: نصف القطر الذري ونسبة الشحنة / الحجم وطاقات الاماهة لبعض الكاتيونات

٥-٤؛ انحلال سائل في سائل Dissolution of Liquids in Liquids:

تستخدم كلمة امتزاج لوصف قدرة انحلال سائل في سائل حيث أن هناك ثلاثة أنواع من التجاذب الحاصل (مذاب- مذاب، مذيب- مذيب، مذاب- مذيب) مع العلم أن عوامل الجذب مذاب- مذاب بما أنه سائل أضعف بكثير من عوامل جذب مذاب- مذاب في حالة انحلال صلب في سائل (في الفقرة السابقة) ، أي أن هذه العملية في امتزاج السوائل أقل أهمية ويكون الانحلال غالبا ناشر للحرارة. في السوائل القابلة للامتزاج ، تميل السوائل القطبية للانحلال في السوائل القطبية كما في انحلال الميثانول CH_3OH ، الإيثانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، الاستونتريل CH_3CN ، حمض الكبريت H_2SO_4 أي جميع السوائل القطبية تتحلل بالسوائل القطبية

الأخرى بسبب تشكيل روابط هيدروجينية مابين جزيئات السوائل كما في الشكل (٤-٥).

الشكل ٤-٥ :

الرابطة الهيدروجينية بين الماء والميثانول (a) وبين الاسيتو نتريل والماء (b)

بسبب الرابطة الهيدروجينية مابين جزيئات حمض الكبريت والماء قوية جدا فإنه يتم تحرير كمية كبيرة من الحرارة عند انحلال حمض الكبريت في الماء الشكل (٥-٦).

يمكن أن يسبب ذلك غليان المحلول وتطايره لذلك يجب إضافة الحمض إلى الماء ببطء وليس العكس .

الشكل ٥-٦ : الحرارة الناشئة عند مزج 50ml من حمض الكبريت في 50 ml ماء تزيد درجة الحرارة 100 درجة مئوية (من 21 C إلى 121 C).

بينما السوائل اللاقطبية لايمكن أن تمتزج مع السوائل القطبية بسبب عدم تطابق قوى التجاذب. عادة السوائل اللاقطبية قابلة للذوبان وليس الامتزاج في السوائل اللاقطبية الأخرى الحاوية على قوى التشتت فقط والتغلب عليها بسهولة لذلك يمكن خلط مابين السوائل اللاقطبية فيما بينها.

٥-٥ انحلال غاز في سائل Dissolution of Gases in Liquids :

استنادا إلى ما ذكر في الفقرة ٥-٤: يميل الغازات القطبية إلى الانحلال في السوائل القطبية والغازات اللاقطبية إلى الانحلال في السوائل اللاقطبية ، على الرغم من هذا يميل بعض الغازات مثل CO_2 و O_2 إلى الانحلال في الماء قليلا. غاز ثنائي أوكسيد الكربون يذوب في الماء إلى درجة تشكيل حمض الكربون H_2CO_3 (حوالي 1.45 g من CO_2 تتحل في لتر من الماء في الدرجة 25 C) الذي يتأين إلى ايون الهيدروجين والبيكربونات والكربونات كمايلي:



بينما انحلال غاز الأوكسجين بالماء ضئيل حوالي 0.041g تتحل في لتر من الماء في الدرجة 25 C وهذه الكمية كافية من أجل الحياة. أما بالنسبة لهاليدات الهيدروجين تتحل بسهولة بالماء بسبب ذرة الهاليد ذات الكهرسلبية العالية الذي يجذب الشائبة الالكترونية المشتركة نحوها مما يسهل انتقال الهيدروجين إلى الماء وإعطاء الهيدرونيوم لذلك تعتبر هاليدات الهيدروجين من الالكتروليات القوية التي تتأين بسهولة وبشكل تام في الماء.

بينما يتأين فلور الهيدروجين فقط بشكل جزئي بسبب قوة الرابطة المشتركة بالإضافة إلى أن قوة الرابطة القطبية المشتركة يجعل الرابطة الهيدروجينية ما بين فلور الهيدروجين وجزيئات الماء قوية جدا.

٥-٦ معدل الانحلال والاشباع Rates of Dissolution and Saturation :

عند درجة حرارة معينة، فإن معدل انحلال المواد الصلبة تزداد عندما تتحول البلورات الكبيرة إلى بودرة . أي أن عملية الطحن تزيد من مساحة السطح، وهذا بدوره يزيد من عدد من أيونات المذاب أو الجزيئات المتصلة مع المذيب.

عندما توضع مادة صلبة في الماء، وبعض الجزيئات تذوب وبعضها لا تذوب . معدل هذه العملية يتباطأ مع مرور الوقت لأن المساحة السطحية للبلورات تصبح أصغر وأصغر . في الوقت نفسه، عدد جزيئات المذاب تزداد في المحلول، فتصطدم مع بعضها البعض، في كثير من الأحيان بعض من هذه التصادمات يؤدي إلى التبلور . معدلات الانحلال والتبلور تكون متساوية بعد مرور بعض الوقت أي أن تصبح الأيونات الذائبة والمادة بشكلها الصلب في حالة توازن مع بعضها البعض، في هذه الحالة يقال بأن المحلول مشبع . عند وضع كمية ضئيلة من المادة الصلبة فوق المحلول المتوازن يرى أن هناك جزء من الصلب تشكل فيقال بأن المحلول فوق مشبع .

تزيد عملية الانحلال في العديد من المواد الصلبة عند ارتفاع درجات الحرارة. في المحاليل فوق المشبعة يكون المحلول يحتوي على تركيز من المذاب أعلى من المحاليل المشبعة. في بعض الأحيان يمكن أن تشبع المحاليل فوق المشبعة في درجة حرارة عالية. وعندما تبرد ببطء تعود إلى المحاليل فوق المشبعة.

الشكل ٥-٧ : تشكل بلورات من خلاات الصوديوم عند وضع كمية ضئيلة فوق المحلول المشبع

١-٦-٥ تأثير درجة الحرارة في الانحلالية

Effect of Temperature on Solubility

يجب التمييز فيما اذا كان عملية الانحلال ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة. فإذا كانت ماصة للحرارة فإنه تزداد الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة مثال على ذلك انحلال كلوريد البوتاسيوم في الماء هو عملية ماصة للحرارة فتزداد انحلاليته بارتفاع درجة الحرارة .



بينما انحلال كبريتات الصوديوم في الماء ناشر للحرارة فعند زيادة درجة الحرارة تنقص الانحلالية (تبلغ الانحلالية 0.014 g /L في الدرجة 25C° بينما تنقص بمقدار 34% عند الدرجة 50C° أي تصبح الانحلالية 0.027g/L) وذلك موضحا في الشكل ٨-٥.

الشكل ٨-٥. تأثير درجة الحرارة على بعض الاملاح.

٥-٦-٢ تأثير الضغط في الانحلالية

Effect of Pressure on Solubility

لا يوجد تأثير للضغط في انحلالية صلب في سائل أو انحلالية سائل في سائل وإنما تأثيره كبير على انحلالية غاز في سائل حيث تزداد انحلالية الغاز بالسائل بشكل كبير عند زيادة الضغط (الشكل ٥-٩). فمثلا المياه الغازية هو محلول مشبع من ثنائي أكسيد الكربون في الماء تحت الضغط. عندما نفتح زجاجة من المشروبات الغازية يقل الضغط على سطح المشروب إلى يتساوى ضغط بخاره إلى الضغط الجوي، ويعطي الكثير من فقاعات CO_2 .

ينطبق قانون هنري للغازات التي لا تتفاعل مع المذيب وإنما التي تذوب في السائل بواسطة الضغط. (أو في بعض الحالات، الغازات التي تتفاعل بشكل غير كامل).

الشكل ٥-٩ : تأثير الضغط على انحلالية الغاز (الممثل باللون الأحمر) بالسائل (الممثل باللون الأصفر).

يتناسب تركيز أو ذوبان غاز في سائل في أي درجة حرارة معينة مع الضغط الجزئي للغاز على المحلول حسب قانون هنري:

$$C_{\text{gaz}} = k P_{\text{gaz}}$$

حيث k ثابت هنري

P gaz ضغط الغاز فوق المحلول

Cgaz تركيز الغاز المنحل بالمولية

٥-٨ أهم التراكيز التي يمكن أن تعبر عن المحلول:

٥-٨-١ المولية (المولية) (التركيز المولاري) Molarity :

هي بالتعريف عدد مولات المادة المذابة في ليتر من المحلول.

$$M = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالليتر}}$$

واحدته M = mol/L

تمرين محلول ٥-١:

احسب مولارية محلول من حمض كلور الماء يحوي 3.65g منه في 2.00L

$$M = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالليتر}} = \frac{3.65/36.5}{2} = 0.05 \text{ mol/L}$$

تمرين محلول ٥-٢:

احسب كتلة Ba(OH)_2 المحضرة في 2.5L ذو تركيز 0.05M .

$$M = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالليتر}} = \frac{xg/171.3 \text{ g/mol}}{2.5L} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$x = 25.7g$$

٥-٨-٢ المولالية (التركيز المولالي) Molality :

هو بالتعريف عدد مولات المادة المذابة في كيلوغرام من المذيب.

$$m = \text{mol/Kg} \text{ واحدته}$$

$$m = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب بكغ}}$$

تمرين محلول ٥-٣ :

احسب مولالية محلول يحتوي على 128g من الايثانول في 108g من الماء.

$$m = \frac{\text{عدد مولات الايثانول}}{\text{كتلة الماء بكغ}} = \frac{128/32}{0.108} = 37m$$

تمرين محلول ٥-٤ :

ماكتلة الماء اللازمة لحل من السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) لتحضير محلول ذو 25 1.m منه.

$$m = \frac{\text{عدد مولات السكروز}}{\text{كتلة الماء بكغ}}$$

$$\text{كتلة الماء بكغ} = \frac{\text{عدد مولات السكروز}}{m}$$

$$\text{عدد مولات السكروز} = \frac{50g}{342 g/mol} = 0.146 mol$$

$$\text{كتلة الماء} = \frac{\text{عدد مولات السكروز}}{m} = \frac{0.146 mol}{1.25 m} = 0.117Kg H_2O$$

٥-٨-٣ الكسر المولي Mole Fraction:

هو بالتعريف عدد مولات أحد مكونات المزيج على مجموع عدد مولات كل مكونات المزيج .

إذا افترضنا مزيج مكون من مكونين A و B فالكسر المولي لكلا المكونين هما:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

الكسر المولي ليس له واحدة.

تمرين محلول ٥-٥:

مالكسر المولي لللايتانول والماء في مزيج يحتوي على $108g$ C_2H_5OH و $128g$ H_2O في التمرين المحلول ٥-٣.

$$n_{C_2H_5 OH} = \frac{128g}{32 g/mol} = 4 mol$$

$$n_{H_2O} = \frac{108g}{18 g/mol} = 6 mol$$

$$X_{C_2H_5 OH} = \frac{n_{C_2H_5 OH}}{n_{C_2H_5 OH} + n_{H_2O}}$$

$$X_{C_2H_5 OH} = \frac{4}{4 + 6} = 0.4$$

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{C_2H_5 OH} + n_{H_2O}}$$

$$X_{H_2O} = \frac{6}{4 + 6} = 0.6$$

٥-٨-: التركيز المئوي الوزني Mass percent

هو بالتعريف كتلة المادة المذابة في 100g من المحلول.

$$\text{التركيز المئوي الكتلي} = \frac{\text{كتلة المادة المذابة}}{\text{كتلة المحلول}} * 100$$

فمثلا محلول من خلات الكالسيوم ذي التركيز المئوي الكتلي 10% يعني أن حلت 10g في 100g من المحلول.

تمرين محلول ٥-٦:

احسب كتلة كبريتات النيكل الثنائي $NiSO_4$ في 200g من محلوله ذي التركيز المئوي الكتلي له 6%.

$$\text{التركيز المئوي الكتلي} = \frac{\text{كتلة المادة المذابة}}{\text{كتلة المحلول}} * 100$$

$$6 = \frac{xg}{200} * 100$$

$$x = 12 g$$

تمرين ٥-٧:

احسب كتلة محلول يحوي 40g من كبريتات النيكل الثنائي $NiSO_4$ في محلول منه ذو التركيز المئوي الكتلي له 6%.

تمرين محلول ٥-٨:

عينة من حمض الكبريت التجاري تركيزه المئوي الكتلي 96.4% وكثافته 1.84 g/cm³ احسب مولارية هذا المحلول.

نحسب كتلة حمض الكبريت في اللتر الواحد وفق مايلي

$$1.84 * 10^3 g = 1.84 * 1000 = \text{كتلة حمض الكبريت}$$

بمأن التركيز المئوي الكتلي نحسب كتلة حمض الكبريت النقي في $1/L$.

$$\text{كتلة حمض الكبريت النقي} = 1.84 * 10^3 * \frac{96.4}{100} = 1.77 * 10^3 \frac{g}{L}$$

$$M = \frac{C \text{ g/L}}{M_w} = \frac{1.77 * 10^3}{98} = 18 \text{ mol/L}$$

٥-٩: الخصائص الجمعية للمحاليل

Colligative Properties of Solutions

تتعلق الخواص الفيزيائية للمحلول بعدد جزيئات المادة المذابة و بكمية المذيب تدعى بالخواص الجمعية للمحاليل .
سوف ندرس أربعة من أهم الخصائص الجمعية وهي:

- انخفاض ضغط بخار المحلول
- ارتفاع درجة غليان المحلول
- انخفاض درجة تجمد المحلول
- الضغط الأسموزي

٥-٩-١ انخفاض ضغط بخار المحلول وقانون راؤول

Lowering of Vapor Pressure and Raoult's Law

تدل التجارب على أن ضغط بخار المحلول الذي يحتوي على سائل غير متطاير أو على صلب كمادة مذابة أخفض من ضغط بخار المحل النقي (الشكل ٥-١٠). يتعلق ضغط بخار محلول بسهولة هروب الجزيئات من على سطح السائل ، عندما تتحلل جزيئات المذاب في المحلول فإن جزء من حجمه تحتله جزيئات المذيب فعندئذ تكون عدد الجزيئات على سطح المحلول أقل من على

سطح المذيب فيكون تبخر المذاب في المحلول أقل من تبخر فيما لو كان المذاب لوحده وبالتالي فضغط بخار المذيب النقي أعلى من ضغط بخاره في المحلول. والجدير بالذكر إلى أن عند انحلال الغازات في السوائل فيحدث ارتفاع في ضغط البخار لذلك هذه المناقشة لا تنطبق على محاليل غاز - سائل.

الشكل ٥-١٠: انخفاض ضغط بخار محلول (سكر - ماء)

مقارنة مع ضغط بخار الماء النقي

يعطى انخفاض ضغط بخار المحلول في حالة المادة المذابة صلبة بقانون راؤول (الشكل ٥-١١) وهو :

$$P_{\text{مذيب}} = X_{\text{مذيب}} * P^0_{\text{مذيب}}$$

حيث :

$P_{\text{مذيب}}$: ضغط بخار المذيب فوق المحلول

$X_{\text{مذيب}}$: الكسر المولي للمذيب

$P^0_{\text{مذيب}}$: الضغط الجزئي للمذيب النقي

الشكل ٥-١١: قانون راؤول في حالة المذيب مادة صلبة

يحسب الانخفاض في ضغط بخار المذيب في المحلول كما يلي:

$$\Delta P = P_{\text{مذيب}}^0 - P_{\text{مذيب}}$$

$$\Delta P = P_{\text{مذيب}}^0 - \left(X_{\text{مذيب}} * P_{\text{مذيب}}^0 \right) = (1 - X_{\text{مذيب}}) P_{\text{مذيب}}^0$$

ونعلم أن

$$X_{\text{مذيب}} + X_{\text{مذاب}} = 1$$

فيكون :

$$\Delta P = X_{\text{مذاب}} * P_{\text{مذيب}}^0$$

تمرين محلول ٥-٩:

في التمرين المحلول (٥-٤) المطلوب احسب الانخفاض في ضغط البخار في الدرجة 25C للمحلول مع العلم بأن ضغط بخار الماء النقي عند ذات درجة الحرارة يساوي 23.8 torr.

الحل:

$$\text{عدد مولات السكر} = \frac{50g}{342 g/mol} = 0.146 \text{ mol}$$

$$\Delta P = X_{\text{مذاب}} * P^0_{\text{مذيب}} = 0.146 * 23.8 = 0.524 \text{ torr}$$

أما إذا كان المحلول يتألف من سائلين A, B (الشكل ٥-١٢) كل منهما له ضغط بخار جزئي عندئذ يمكن كتابة التالي:

$$P_A = X_A * P^0_A$$

$$P_B = X_B * P^0_B$$

$$P_{tot} = X_A * P^0_A + X_B * P^0_B$$

الشكل ٥-١٢: قانون راؤول في حال المادة المذابة سائلة

تمرين محلول ٥-١٠:

يتألف محلول من الهيتان 1 mol والأوكتان 4 mol . إذا علمت أن في الدرجة 40°C يبلغ ضغط بخار الهيتان 92 torr وضغط بخار الأوكتان في ذات الدرجة

31 torr . احسب ضغط بخار كلا المركبين في المحلول ثم أوجد الضغط الكلي.

الحل:

$$X_{heptane} = \frac{1mol}{4mol + 1mol} = 0.200$$

$$X_{octane} = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$P_{octane} = X_{octane} * P^0_{octane} = 0.8 * 31 = 24.8 \text{ torr}$$

$$P_{heptane} = X_{heptane} * P^0_{heptane} = 0.2 * 92 = 18.4 \text{ torr}$$

$$P_{tot} = X_{octane} * P^0_{octane} + X_{heptane} * P^0_{heptane}$$

$$P_{tot} = 24.8 + 18.4 = 43.2 \text{ torr}$$

أما إذا أردنا حساب الكسر المولي لكلا المركبين في بخار المحلول في التمرين السابق يحسب كالتالي:

$$X_{octane} = \frac{P_{octane}}{P_{tot}} = \frac{24.8}{43.2} = 0.547$$

$$X_{heptane} = \frac{P_{heptane}}{P_{tot}} = \frac{18.4}{43.2} = 0.426$$

تصرف العديد من المحاليل المخففة بشكل مثالي. بعض المحاليل لا تتصرف بشكل مثالي عندما تكون مركزة. بالنسبة لبعض المحاليل، لوحظ ضغط البخار أكبر من الذي تتبأ به قانون راؤول (الشكل ٥-١٧). هذا النوع من الانحراف، والمعروفة باسم انحراف إيجابي، ويرجع ذلك إلى الاختلافات في قطبية العنصرين. مثال على الانحراف الإيجابي محلول أسيتون (قطبي) - ثنائي كبريتيد الكربون (لاقطبي). الشكل (٥-١٥)

الشكل ٥-١٥: الاسيتون وثنائي كبريتيد الكريون

وهناك نوع أكثر شيوعاً ، لوحظ ضغط البخار أقل من الذي تتنبأ به قانون راؤول (الشكل ٥-١٧ b). هذا النوع من الانحراف، والمعروفة باسم انحراف سلبي، ويرجع ذلك الى أن هناك قوة جذب قوية (كالرابطة الهيدروجينية). مثال على الانحراف السلبي محلول الكلوروفورم- الايثانول الشكل (٥-١٦).

الشكل ٥-١٦: الايثانول والكلوروفورم

الشكل ٥-١٧ : الانحراف عن قانون راؤول (a) انحراف ايجابي. (b) انحراف سلبي.

٥-٩-٢ ارتفاع نقطة الغليان Boiling Point Elevation:

يذكر أن درجة غليان السائل هي درجة الحرارة التي ضغط بخاره يساوي الضغوط التي مورست على سطحه. السوائل المفتوحة، هذا هو الضغط الجوي. ولقد رأينا أن ضغط بخار المذيب في درجة الحرارة منخفضة بالنسبة للمحاليل ذات المادة المذابة غير متطايرة يجب تسخين المحلول ليصبح ضغط بخار مذيب فوق المحلول يساوي الضغط الجوي (الشكل ٥-١٨) حيث يبين أن بالنسبة للمحاليل ذات المادة المذابة غير المتطايرة الذي يخفض ضغط بخار المذيب تكون نقطة الغليان للمذيب في المحلول أعلى من نقطة غليان المذيب النقي بينما يملك درجة تجمد أخفض من درجة تجمد المذيب النقي.

في اتفاق مع قانون راؤول، ارتفاع درجة غليان المذيب الناجمة عن وجود مادة مذابة غير متطايرة وغير متأينة يتناسب مع عدد مولات المذاب الذائبة في كتلة معينة من مذيب. وأعبر عن ارتفاع نقطة الغليان كما يلي:

$$\Delta T_b = k_b m$$

حيث:

ΔT_b : الارتفاع في درجة غليان المذيب

k_b : ثابت ارتفاع نقطة الغليان المولالي ويملك واحدة C/m ويختلف باختلاف المذيب (جدول ٥-٢).

m : التركيز المولالي للمحلول

الجدول ٥-٢: قيم ثابتي ارتفاع الغليان وانخفاض التجمد المولالي بالنسبة لبعض المواد السائلة (المذيبات).

الشكل ٥-١٨: ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة التجمد

تمرين محلول ٥-١١:

احسب درجة غليان محلول السكر في الماء ذو التركيز $1.25m$ مع العلم أن

$$K_{b \text{ H}_2\text{O}} = 0.512^\circ\text{C}/m$$

الحل:

$$\Delta T_b = k_b m$$

$$\Delta T_b = 0.512 * 1.25 = 0.640 ^\circ C$$

$$T_b = 100 + 0.640 = 100.64 ^\circ C$$

٣-٩-٥ انخفاض نقطة التجمد

Freezing Point Depression

ويعبر عن انخفاض نقطة التجمد في محلول يحتوي على مذاب غير متأين كما يلي:

$$\Delta T_f = k_f m$$

حيث:

ΔT_f : الانخفاض في درجة تجمد المذيب

k_b : ثابت انخفاض نقطة التجمد المولالي ويملك واحدة C/m ويختلف باختلاف المذيب (جدول ٥-١).

m : التركيز المولالي للمحلول

ويمكن الاستفادة من تلك الخاصة من الناحية العملية بشكل كبير كإضافة ملح الطعام من أجل ذوبان الجليد وإضافة الإيثيلين غليكول للماء من أجل خفض درجة تجمد الماء في السيارات في المناطق شديدة البرودة.

تمرين محلول ٥-١٢:

حل 15g من الكحول الإيثيلي في 750 g من حمض الفورميك . درجة تجمد هذا المحلول هي $7.20^\circ C$ أما درجة تجمد حمض النمل النقي $8.40^\circ C$ احسب ثابت الانخفاض المولي .

الحل:

$$\Delta T_f = k_f m$$

$$k_f = \frac{\Delta T_f}{m}$$

لنحسب أولاً المولالية:

$$m = \frac{n \text{ mol } C_2 H_5 OH}{Kg \text{ HCOOH}} = \frac{15g/46gmol^{-1}}{0.750 kg} = 0.435m$$

لنحسب الآن الانخفاض في درجة التجمد:

$$\Delta T_f = 8.40C^0 - 7.20C^0 = 1.20C^0$$

$$k_f = \frac{\Delta T_f}{m} = \frac{1.20C^0}{0.435m} = 2.76 C^0/m$$

١-٣-٩-٥ تحديد الوزن المولي بالاستفادة من الخواص الجمعية :

يمكن الاستفادة من بعض الخواص الجمعية كارتفاع نقطة الغليان أو انخفاض درجة التجمد لتحديد الوزن الذري لمادة مجهولة .

تمرين محلول ١٣-٥:

عينة لمادة مجهولة وزنها $1.2 g$ حلت في $50 g$ من البنزن ، فكانت درجة تجمد المحلول $4.92C^0$ ، احسب الوزن المولي لهذه المادة مع العلم أن درجة تجمد البنزن النقي $5.48C^0$ وثابت الانخفاض المولي $5.12C^0/m$.

الحل:

$$\Delta T_f = 5.48C^0 - 4.92C^0 = 0.56C^0$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0.56 C^0}{5.12 C^0/m} = 0.11m$$

نعلم أن المولالية تساوي عدد مولات المذاب على وزن المذيب (البنزن) بكغ.

$$m = \frac{n \text{ mol ?}}{\text{بنزن Kg}}$$

$$n \text{ mol ?} = 0.11 * 0.0055 \text{ mol}$$

$$n \text{ mol} = \frac{m \text{ g}}{M_w}$$

$$M_w = \frac{m \text{ g}}{n \text{ mol}} = \frac{1.2 \text{ g}}{0.0055 \text{ mol}} = 2.2 \times 10^2 \text{ g/mol}$$

٢-٣-٩-٥ الخواص الجمعية في حال الالكتروليت متأين:

Colligative Properties and Electrolytes

يتغير عدد مولات المادة المذابة كونها مادة متأينة فمثلا عند حل مادة مذابة مشتركة (غير متأينة) تركيزها 0.1 m في الماء تعطي الانخفاض في درجة التجمد مقداره $0.186 C^0$ بينما عند حل مادة مذابة أيونية ككلور الصوديوم مثلا لها ذات التركيز (0.1 m) في الماء تعطي الانخفاض في درجة التجمد مقداره $0.362 C^0$ لأن مول من $NaCl$ يعطي 2 mol من الأيونات ($1 \text{ mol } Na^+$ $1 \text{ mol } Cl^-$) أي تركيز الايونات $0.1 \text{ m} * 2$.

عندما يكون محلول $NaCl$ أكثر تركيزا فنظريا يجب أن تكون درجة التجمد مقداره $3.72 C^0 = 2 * 1.86 C^0$ ، لكن هي فعليا فقد $3.40 C^0$. أي هناك الانخفاض حوالي 9% . أي هناك انحراف عن المحلول المثالي في المحلول الأكثر تركيزاً لأن كاتيونات الصوديوم وأنيونات الكلوريد تتجمع بسبب التجاذب الكهربائي وانحلالها بالماء يكون عالي بسبب القطبية (الشكل ٩-٥).

يعطى مقدار تأين الالكتروليت بالماء حسب عامل هوف (i) وهي نسبة الخاصة التجمعية الفعلية إلى هذه الخاصة فيما لو كان المحلول لم يحدث فيه تفكك أيوني (المثالي).

$$i = \frac{\Delta T_{f \text{ (الفعلية)}}}{\Delta T_{f \text{ (المثالية)}}} = \frac{K_f m_{\text{(الفعلية)}}}{K_f m_{\text{(المثالية)}}} = \frac{m_{\text{(الفعلية)}}}{m_{\text{(المثالية)}}}$$

الجدول ٣-٥ : قيم عامل هوف المثالية والفعلية لمحلولين $0.10m$, $1.00m$ لبعض الالكتروليتات القوية.

يبين الجدول (٣-٥) قيم عامل هوف المثالية والفعلية لبعض الالكتروليتات القوية. فمثلاً كلوريد الصوديوم مقدار التأين ٢ لأنه يحتوي على أيونين نجد حسب الجدول (٣-٥) أن عامل هوف بالنسبة لمحلول $1.00 m$ هو أقل بالنسبة إلى محلول $0.10 m$.



الشكل ٥-١٩: تجمع ايونات الصوديوم والكلوريد في المحلول المركز وانحلالها بالماء .

٥-٩-٣ الخواص الجمعية في حال الالكتروليت ضعيف

Colligative Property and Weak Electrolytes

أما بالنسبة إلى الالكتروليتات الضعيفة التي تتأين بصورة جزئية فإن نسبة التأين أقل من المئة و/ تحددتها بيانات نقطة التجمد.

تمرين محلول ٥-١٤:

يوجد حمض اللاكتيك (حمض اللبن) $C_2H_4(OH)COOH$ في اللبن الرائب وأيضاً يتشكل في العضلات خلال النشاط البدني الكثيف وهو المسؤول عن الألم خلال ممارسة التمارين الرياضية. هو حمض ضعيف أحادي البروتون درجة تجمد محلول منه تركيزه $0.01m$ هي $0.0206^\circ C$ والمطلوب احسب عامل هوف ثم النسبة المئوية للتأين

(علماً أن $K_f = 1.86^\circ C/m$).

الحل:

من أجل حساب عامل هوف يجب أولاً حساب m الفعلية كالتالي :

$$m_{\text{الفعلية}} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.0206}{1.86} = 0.0111m$$

$$i = \frac{m_{\text{(الفعلية)}}}{m_{\text{(المثالية)}}} = \frac{0.0111}{0.01} = 1.11$$

تعطى نسبة التأين بالعلاقة التالية:

$$\% \text{التأين} = \frac{m_{\text{(المثالية)}}}{m_{\text{(الحقيقية)}}} \times 100$$

يجب الآن حساب m المثالية كالتالي:

	$\text{HA}_{(\text{aq})}$	$\longrightarrow$	$\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{A}^-_{(\text{aq})}$	
التركيز الابتدائي	0.010 m		0 m	0 m
التغير في التركيز	-xm		+xm	+xm
التركيز النهائية	(0.010-x) m		xm	xm

ولكن المولالية الفعلية تساوي مولالية جميع مكونات المحلول:

$$m_{(\text{الفعلية})} = m_{(\text{HA})} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{A}^-}$$

$$0.0111 = (0.0100 - x) + x + x$$

$$x = 0.0011 \text{ m}$$

$$\% \text{ التأيين} = \frac{m_{(\text{المُتأينة})}}{m_{(\text{الحقيقية})}} \times 100 = \frac{0.0011}{0.0100} \times 100 = 11\%$$

أي أن هذا المحلول من حمض اللبن يتأين 11% ويبقى 89% من حمض اللبن دون تأين.

٥-٩-٤: الضغط الأسموزي Osmotic Pressure:

عند وضع غشاء نصف نفوذ مابين محلولين مختلفين بالتركيز فإن جزيئات المذيب (الماء في أغلب الحالات) تنتقل عبر الغشاء من المحلول الأكثر تركيزاً نحو المحلول الأقل تركيزاً فيحدث زيادة في وزن المحلول هذه الزيادة تجبر جزيئات المذيب بالانتقال العكسي (أي نحو المحلول الأقل تركيزاً) تستمر هذه العملية إلى أن يتساوى الضغط على جانبي الغشاء يدعى هذا الضغط بالضغط الأسموزي وذلك موضحاً في الشكل (٥-١٠) حيث الغشاء نصف النفوذ السلوفان يفصل بين محلول السكر في الماء والماء النقي.



الشكل ٥-١٠: (a) جهاز مختبري لتفسير الضغط الأسموزي
(b) تمثيل مبسط لوظيفة غشاء نصف نافذ

بدلاً من ذلك، يمكن أن نطبق ضغط خارجي يساوي الضغط الأسموزي على الغشاء ليمنع حدوث عملية الانتقال أو يحدث انتقال المذيب من المحلول المركز إلى المذيب النقي وتسمى هذه العملية بالضغط الأسموزي المعاكس ويكون الضغط

المطلوب (الشكل ٥-١١) يساوي الضغط الاسموزي أو تطبيق هذه العملية في استخلاص الملح من ماء البحر .

الشكل (٥-١١) : الضغط المطبق من أجل انتقال المذيب من جهة المذيب النقي إلى المحلول هو الضغط الاسموزي.

يعطى الضغط الاسموزي بالعلاقة:

$$\pi = MRT$$

حيث :

M : تركيز المحلول بالمولارية (mol/L)

R : ثابت الغازات العامة ويساوي $0.0821 \text{ L.atm/mol.k}$

T : درجة الحرارة بالكلفن (K)

إذا π بـ (atm)

أي هناك تناسب طردي مابين التركيز والضغط الاسموزي أي أن المحاليل ذات تركيز مرتفع لها ضغط أسموزي مرتفع على الغشاء نصف النفوذى وأيضا هناك تناسب طردي مابين الضغط الاسموزي ودرجة الحرارة أي يزداد بارتفاع درجة الحرارة.

في حال المحاليل الممددة تكون قيمة المولارية تساوي قيمة المولالية لأن الكثافة تكون تساوي $1 \text{ Kg/L} = 1 \text{ g/ml}$

تمرين محلول ٥-١٦:

احسب الضغط الأسموزي لمحلول من السكروز $1.25m$ في درجة $25C$ مع العلم أن كثافة المحلول $1.34g/ml$.

الحل:

في هذه الحالة لا يمكن تطبيق $M=m$ لأن الكثافة تكون لمتساوي:

$$1g/ml = 1 Kg/L$$

من أجل $50g$ من السكروز ($0.146 mol$) في $117g$ من الماء تعطي $168g$ من المحلول

فحجم المحلول يحسب كالتالي:

$$V = \frac{168}{1.34} = 125 ml$$

فالمولارية:

$$M = \frac{0.146}{0.125} = 1.17 mol/l$$

فالضغط الأسموزي لهذا المحلول:

$$\pi = MRT = 1.17 \times 0.082 \times 298 = 26.6 atm.$$

تمرين محلول ٥-١٧:

الببيسين هو الأنزيم في الجهاز الهضمي البشري. حل عينة من الببيسين $0.500g$ في $30 ml$ من محلول مائي وكان الضغط الأسموزي $8.92 torr$ في الدرجة $27C$. والمطلوب تقدير الوزن الجزيئي للببيسين.

الحل:

$$\pi = MRT = \frac{n}{V} RT$$

$$n = \frac{\pi V}{RT} = \frac{\frac{8.92}{760} \times 0.03}{0.082 \times 300} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

نحسب الآن الوزن الجزيئي :

$$? = \frac{0.500}{1.43 \times 10^{-5}} = 3.50 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

مسائل وتمارين الفصل الخامس

١- أعط أمثلة عن كل من الحالات التالية ثم حدد المذيب في كل منها :

✓ محلول صلب في سائل

✓ محلول غاز في سائل

✓ محلول سائل في سائل

✓ محلول صلب في صاب

✓ محلول غاز في غاز

٢- بين في كل من الحالات التالية يمكن ذوبان المادة المذابة في المذيب مع تبرير إجابتك

✓ كلوريد الليثيوم في نظامي الأوكتان C_8H_{18}

✓ كلوريد الكالسيوم في الماء

✓ نظامي الأوكتان في الماء

✓ نظامي الأوكتان في رباعي كلور الكربون

٣- بين في كل من الحالات التالية يمكن أن تكون ذوبانية المادة المذابة في المذيب مرتفعة أم منخفضة مع تبرير إجابتك

✓ حمض كلور الماء في الماء

✓ غاز فلور الهيدروجين بالماء

✓ أوكسيد الألمنيوم في الماء

✓ كربونات الصوديوم في الهكسان

٤- تبلغ كثافة محلول من حمض الخل 15% 1.0187 g/ml ما هي مولارية هذا المحلول.

- ٥- احسب مولارية محلول يحتوي 56.5g من حمض البنزويك C_6H_5COOH في 350 ml من الايثانول حيث تبلغ كثافة الايثانول 0.789g/ml.
- ٦- تبلغ انحلالية فلوريد الصوديوم 3.85g في 100g من الماء عند الدرجة $18^\circ C$ احسب تركيز هذا المحلول:

- بالمولية
- والكسر المولي
- والنسبة المئوية الكتلية.

- ٧- تبلغ كثافة محلول يحتوي 12.5g من كبريتات البوتاسيوم في 100g محلول 1.083 g/ml احسب تركيز هذا المحلول

- بالمولية
- والمولية
- والنسبة المئوية الكتلية

ثم احسب الكسر المولي للمذيب.

- ٨- احسب انخفاض ضغط بخار محلول يحوي 20.2 g من سكر المائدة $C_{12}H_{22}O_{11}$ في 400g من الماء في الدرجة المئوية $25^\circ C$. ثم احسب ضغط بخار المحلول مع العلم أن ضغط بخار الماء النقي عند الدرجة $25^\circ C$ هو 23.76 torr.

- ٩- احسب ضغط بخار محلول يحوي الايتلين غليكول $C_2H_6O_2$ في الماء عند الدرجة $22^\circ C$ مع العلم أن ضغط بخار الماء النقي عند الدرجة $22^\circ C$ هو 19.83 torr وان الايتلين غليكول مادة غير متطايرة في كل من الحالات التالية:

- $X_{C_2H_6O_2} = 0.288$
- النسبة المئوية الكتلية للايتلين غليكول 39%.
- 2.42m الايتلين غليكول.

١٠- باستخدام قانون راؤول ما هو ضغط بخار محلول يحتوي 0.55 mol من الأسيتون ($p^0=345 \text{ torr}$) و 0.55 mol من الكلوروفورم ($p^0=259 \text{ torr}$).

١١- محلول محضر بانحلال 8.89 g من السكر $C_{12}H_{22}O_{11}$ في 34 g من الماء والمطلوب :

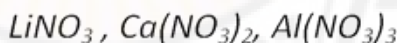
• احسب ارتفاع درجة غليان المحلول

• احسب انخفاض درجة تجمد المحلول

١٢- عزل 3.0 g من مادة دهنية غير متأينة من لحم البقر مع العلم بأن الوزن المولي لهذه المادة 137 amu حُلَّت العينة في 250 ml من الايثانول. ماهي درجة حرارة المحلول علماً أن درجة غليان الايثانول النقي -78.41°C و $K_b=1.22$ و الكثافة $=0.789 \text{ g/ml}$

١٣- درجة غليان البنزن النقي 80.1°C . حُلَّت عينة 0.72 g من مركب غير متطاير مع الوزن المولي 185 g/mol في 2.75 g من البنزن ما هي درجة غليان هذا المحلول.

١٤- لديك 0.1 M من المحاليل منفصلة تماماً التالية:



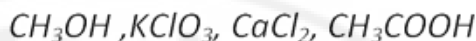
من هو المحلول الذي يحوي أعلى تركيز من الأيونات ومن هو المحلول الأعلى ناقلية للكهرباء .

١٥- ماهي أهمية عامل هوف i .

١٦- لصنع الثلجات (الأيس كريم) في المنزل نضيف ملح الطعام إلى الماء لجعل المحلول ملحيًا هذا المحلول يخفض درجة التجمد، لوحظ أن محلولاً ملحيًا 15% يخفض درجة التجمد إلى -10.89°C ما هو عامل هوف i لهذا المحلول.

١٧- قارن من حيث عدد الجزيئات الموجودة في حجم متساوٍ من المحلول و تركيز متساوٍ.

١٨- أربعة كؤوس زجاجية تحتوي على المحاليل التالية :



دون حسان درجة التجمد رتب هذه المحاليل من الأخفض إلى الأعلى درجة تجمد.

١٩- محلول من $K_3[Fe(CN)_6]$ يملك درجة تجمد $-0.28^\circ C$ احسب تركيز الكلي للمادة المذابة في هذا المحلول مع تفسير إجابتك.

٢٠- يبلغ الضغط الأسموزي لمحلول يحوي مادة غير متطايرة وغير متأيئة 1.21 atm عند الدرجة $0.0^\circ C$ ، ما هي مولارية هذا المحلول.

٢١- احسب الضغط الأسموزي عند الدرجة $25^\circ C$ لمحلول 1.20 m من K_2CrO_4 في الماء مع الأخذ بالحسبان الخاصة الجمعية (جدول ٥-٢) مع العلم أن كثافة هذا المحلول 1.25 g/ml .

٢٢- احسب الضغط الأسموزي عند الدرجة $25^\circ C$ لمحلول 1.20 m من K_2CrO_4 في الماء دون الأخذ بالحسبان الخاصة الجمعية مع العلم أن كثافة هذا المحلول 1.25 g/ml .

الفصل السادس

توازن الحموض والأسس في المحاليل المائية

Ionic Equilibria : Acids and Bases

١-٦ مقدمة:

تأتي أهمية المحاليل المائية بالنسبة للنبات والحيوان والنبات لأن معظم التفاعلات الكيميائية تجري في الماء، والمحاليل المائية مهمة جداً. حيث ما يقرب من ثلاثة أرباع سطح الكرة الأرضية هي مغطى بالمياه. تحدث أعداد هائلة من التفاعلات الكيميائية في المحيطات والسطوح المائية الصغيرة. على سبيل المثال سوائل النباتات والحيوانات هي في معظمها المياه. العمليات الحيوية (التفاعلات الكيميائية) من جميع النباتات والحيوانات تحدث في المحاليل المائية أوفي اتصال مع الماء.

قبل أن نولد، كل واحد منا وضع في أكياس مليئة من المحاليل المائية، التي تحمي وتساعدنا في النمو .

تأتي صناعة حمض الكبريت (H_2SO_4) في المرتبة الأولى من المواد الكيميائية المنتجة في الولايات المتحدة الأمريكية في عام ٢٠٠٦ وأيضاً توليد الأمونيا (NH_3) كان له الأولوية حيث أن خمسة وستين في المئة من H_2SO_4 يستخدم في صناعة الأسمدة.

تخدم الحموض والأسس والأملاح مجموعة متنوعة من الأغراض، على سبيل المثال، معدتك "عصير الهضمي" يحتوي على ما يقرب من 0.10 mol/L من حمض كلور الماء. والسائل في بطارية سيارتك هو ما يقرب من ٤٠٪ H_2SO_4 . صودا الخبز ($NaHCO_3$) هو ملح حمض الكربونيك (H_2CO_3). هيدروكسيد

الصوديوم (NaOH) يستخدم في صناعة الصابون، والورق، والعديد من الصناعات .

يستخدم كلوريد الصوديوم في الغذاء كمادة حافظة الطعام. يستخدم كلوريد الكالسيوم (CaCl_2) لإذابة الجليد على الطرق السريعة وفي معالجة حالات الطوارئ من السكتة القلبية. العديد من أملاح الأمونيوم تستخدم كسماد. العديد من الحموض العضوية (الأحماض الكربوكسيلية) موجودة في الطبيعة حمض الخليك موجود في الخل. لدغة النمل تحوي حمض الفورميك.

الحموض الأمينية هي الحجر الأساسي في بناء البروتينات، وهي أهم المواد التي تدخل في جميع أشكال الحياة. الروائح اللطيفة والنكهات من ثمرة ناضجة جزء كبير منه يعود إلى وجود استرات التي تتشكل من الحموض العضوية في الفواكه غير الناضجة.

٦-٢ خصائص الحموض والأسس:

تتميز الحموض في المحاليل المائية ببعض خصائص منها:

١. يكون طعم الحموض حامضاً. (عادة تحفظ المخلاتات في حمض الخل ٥٪).
٢. الحموض تغير لون المشعرات (فمثلاً تتحول ورقة عباد الشمس الأزرق إلى الأحمر، ويتغير لون أزرق البروموثيمول من الأزرق إلى اللون الأصفر).
٣. الحموض غير المؤكسدة تتفاعل مع المعادن فوق الهيدروجين في سلسلة النشاط لتحرير غاز الهيدروجين H_2 .
٤. الحموض تتفاعل مع أكاسيد المعادن وهيدروكسيدات المعادن لتكوين أملاح و الماء.

٥. الحموض تتفاعل مع أملاح الحموض لتشكل الحمض الأضعف وملح الحمض أقوى فمثلاً:



٦. المحاليل المائية من الحموض تنقل التيار كهربائي .

تتشابه وتختلف المحاليل المائية للأسس ببعض خصائص المحاليل المائية للحموض مثل:

١. يكون طعم الأسس مر .
٢. الأسس لديها شعور زلق. الصابون هي الأمثلة الشائعة تكون زلقة للغاية لأنه أساسية جدا.
٣. الأسس تغير ألوان العديد من المشعرات (تتحول ورقة عباد الشمس الحمراء إلى اللون الأزرق).
٤. تتفاعل الأسس مع الأحماض لتكوين الأملاح و الماء.
٥. المحاليل المائية منها تنقل التيار كهربائي .

الشكل ٦-١: محلول أزرق البروموثيمول الأزرق في المحاليل الأساسية والاصفر في المحاليل الحمضية.

٣-٦ نظرية أرينوس في الحموض والأسس:

في عام 1884 Svante Arrhenius (1859-1927) قدم تعريف للحموض والأسس كالتالي:

الحموض: هي المواد التي تتأين في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدروجين.

الأسس: هي المواد التي تتأين في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدروكسيد .

التعديل : تفاعل ما بين أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد وانتاج الماء.

ولكن وجد فيما بعد أن هذه النظرية قاصرة في تحديد بعض حموضة وقلوية بعض المركبات مثلاً الامونيا NH_3 .

٤-٦ أيون الهيدرونيوم :

على الرغم من أن أرينوس وصف أيون الهيدروجين بالبروتون H^+ لكن في الحقيقة يكون على شكل الأيون المميه أي تتجذب نحوه العديد من جزيئات الماء ويشكل $H(H_2O)_n^+$ ولكن عادة يكتب على شكل H_3O^+ أي أن $n=1$.

٥-٦ نظرية برونستد لوري في الحموض والأسس:

في عام 1923 قام كل من العالمين (Bronsted 1874-1936 و Lowry 1947) بوضع تعرف آخر للحموض والأسس كالتالي:

الحمض: هو المادة التي تعطي البروتون H^+ .

الأساس: هو المادة التي تستقبل البروتون H^+ .

تفاعل التعديل : هو انتقال البروتون من الحمض إلى الأساس.

فمثلاً تفاعل حمض كلور الماء مع الماء حيث أن HCl يعطي البروتون فهو حمض بينما الماء تستقبل هذا البروتون على أحد الأزواج الالكترونية الحرة على ذرة الأوكسجين فهو الأساس.

وأيضاً في تفاعل حمض فلور الهيدروجين مع الماء يجري بتخلي HF عن البروتون فهو حمض بينما تستقبل الماء هذا البروتون فتكون هي الأساس.

وحسب نظرية برونستد ولوري نلاحظ أن لكل حمض أساس مرافق ولكل أساس حمض مرافق.

ففي التفاعل السابق HF هو حمض بينما F^- هي الأساس المرافق و أيضاً نلاحظ أن H_2O هي الأساس بينما H_3O^+ هي الحمض المرافق أي أن في كل تفاعل

بين حمض وأساس حسب تعريف برونستد ولوري هناك زوجين مترافقين حمض - أساس .

وكلما زادت قوة الحمض ضعفت قوة الأساس المرافق فمثلاً حمض فلور الماء حمض ضعيف يتأين جزئياً أي يعطي بعض البروتون بينما أيون الفلور يعد من أقوى الأسس.

في التفاعل التالي الأمونيا هي أساس حسب برونستد ولوري والماء هنا يتفاعل كحمض، وفي المواد الناتجة أيون الامونيوم هي الحمض المرافق للأمونيا وأيون الهيدروكسيد هو الأساس المرافق للماء.

نلاحظ أن الماء يتفاعل كحمض (معطي بروتون) عند تفاعله مع الأمونيا بينما يتفاعل كأساس (مستقبل البروتون) عند تفاعله مع فلور الهيدروجين.

تمرين محلول ٦-١ :

اكتب تفاعل تأين حمض الازوت في الماء ثم بين الأزواج المترافقة .

الحل:

$\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ زوج حمض - أساس مترافقين

H_2O/H_3O^+ زوج حمض - أساس مترافقين

تمرين ٦-٢:

بين الأساس المرافق لحمض الفوسفور

بين الحمض المرافق لأيون الكبريتات.

٦-٦ نظرية لويس:

في عام 1923 قدم العالم لويس (1875-1946) تعريفاً آخر للحموض والأسس أكثر شمولية.

الأساس : هو أي مادة تحتوي على زوج الكتروني حر أو أكثر .

الحمض : هو أي مادة قادرة على استقبال الزوج الالكتروني .

أي أن حمض لويس تحتوي على مدارات فارغة لاستقبال الزوج الالكتروني من أساس لويس أي يمكن أن يتشكل فيما بينها رابطة تساندية.

تفاعل ثلاثي فلور البور مع الأمونيا مثال نموذجي عن تفاعل حمض لويس مع أساس لويس .

وأيضاً في تفاعل التآين الذاتي نجد أن إحدى جزيئات الماء حمض لويس ولأخرى أساس لويس .

وأيضاً تفاعل انحلال كلوريد الألمنيوم في حمض كلور الماء وإعطاء $AlCl_4^-$

٦-٧ الأمفوتيرية (التذبذب) Amphoterism:

تدعى المادة التي تسلك سلوك حمض أحياناً وأحياناً سلوك أساس بالمادة المذبذبة حسب المادة المتفاعلة الأخرى. رأينا أن الماء يمتلك خاصية الأمفوتيرية . أمفوتيرية تفاعل هو مصطلح أكثر عمومية تصف قدرة مادة كتفاعل كحمض أو كأكساس. يصف السلوك الأمفوتيري من خلال منح أو استقبال بروتون H^+ . العديد من هيدروكسيدات المعادن غير القابلة للذوبان هي مذبذبة. وهذا يعني أنها تتفاعل مع الحموض لتكوين الأملاح والماء، ولكنها أيضاً تذوب في الأسس القوية.

الشكل ٦-٢: بعض الأيونات التي تمتلك خاصية أمفوتيرية

على سبيل المثال هيدروكسيد الألومنيوم هو هيدروكسيد معدن مذبذب نموذجي. سلوكها كأساس يتضح من تفاعلها مع حمض الأزوت لتشكل الملح والماء. أما سلوكه كحمض يتضح من خلال انحلاله في هيدروكسيد الصوديوم.



٦-٨ المحاليل الكهرليتيّة وغير الكهرليتيّة:

يمكن تصنيف المواد القابلة للذوبان في الماء (المذاب) إما كهرليتيّة أو غير كهرليتيّة. المواد الكهرليتيّة هي المواد التي تتأين (أوتفصل إلى أيونات المكونة لها)

في المحاليل المائية ويمكن أن تنتقل التيار الكهربائي. أما غير الكهرليتيّة تكون على شكل جزيئات في المحلول المائي، ومثل هذه المحلول لا ينقل التيار الكهربائي.

الكهرليت القوي هو المركب الذي يتأين إلى أيوناته في المحلول المائي بصورة تامة أو شبه تامة. وتشمل الأحماض القوية والأسس القوية، وأكثر الأملاح القابلة للذوبان. والكهرليت الضعيف يتأين بشكل جزئي وكمية الأيونات الناتجة يحددها ثابت التوازن.

ويمكن حساب تركيز الأيونات للكهرليات القوية في المحاليل المائية مباشرة من مولية الكهرليت القوي، بينما حساب تركيز الأيونات للكهرليات الضعيفة في المحاليل المائية سوف يدرس بالتفصيل من خلال الحموض والأسس الضعيفة.

وفيما يلي بعض الأحماض القوية والأسس القوية:

الجدول ٦-١ : الأحماض القوية والأسس القوية

الأسس القوية	الحموض القوية
LiOH	HCl
NaOH	HNO ₃
KOH	HBr
Ca(OH) ₂	HClO ₄
RbOH	HI
CsOH	HClO ₃
Ba(OH) ₂	H ₂ SO ₄
Sr(OH) ₂	

تمرين محلول ٦-٣:

احسب تركيز كل من الـ Ba^{2+} و OH^- لمحلول من هيدروكسيد الباريوم $0.030M$.

الحل:

أولا نكتب معادلة تأين (تفكك) هيدروكسيد الباريوم
ثانيا من معادلة تفكك هيدروكسيد الباريوم، ونحن نرى أن مول واحد منه تنتج مول واحد من أيونات Ba^{2+} واثنين من مولات أيونات OH^-

	$Ba(OH)_2(s)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}_{(aq)}$	$+ 2OH^-_{(aq)}$
التركيز الابتدائي	$0.030M$			
التغير في التركيز	$-0.030 M$		$+0.030M$	$+2(0.030)M$
التركيزات النهائية	$0 M$		$0.030M$	$0.060M$

$$[Ba^{2+}] = 0.030 M$$

$$[OH^-] = 0.060 M$$

٩-٦ التآين الذاتي للماء The Autoionization of Water

يمكن أن يتآين الماء النقي بشكل طفيف :



وحسب نظرية برونستد ولوري يمكن كتابة ما يلي:

أي أن إحدى جزيئات الماء تلعب دور حمض وأيون الهيدروكسيد الأساس المرافق والجزيئة الأخرى تلعب دور أساس وأيون الهيدرونيوم الحمض المرافق. بما أن السائل تركيزه يعتبر ثابتا لذلك يمكن أن يكتب ثابت التوازن بجداء الأيونات الناتجة عن تأين الماء كما يلي :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

الماء النقي وفي درجة حرارة 25C يكون :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

فيكون K_w :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (at 25C)}$$

تختلف قيم K_w باختلاف درجة الحرارة كما في الجدول ٦-٢.

الجدول ٦-٢: قيم K_w مع درجات الحرارة

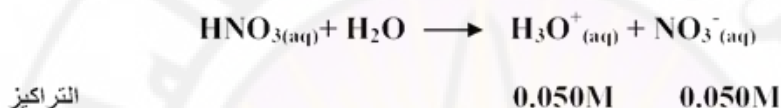
درجة الحرارة °C	K_w
0	1.1×10^{-15}
10	2.9×10^{-15}
25	1.0×10^{-14}
37	2.4×10^{-14}
45	4.0×10^{-14}
60	9.6×10^{-14}

تمرين محلول ٦-٤:

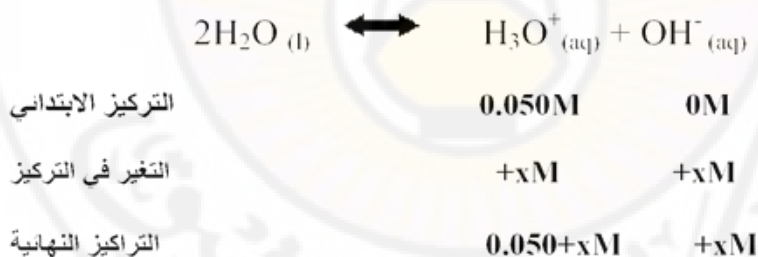
احسب تراكيز كل من H_3O^+ و OH^- من محلول من HNO_3 تركيزه 0.050M.

الحل:

أولا نكتب معادلة تأين الحمض وهو حمض قوي والذي يعطي H_3O^+ و NO_3^- ومن المعادلة تحسب تركيز H_3O^+ والتي تساوي تركيز الحمض كما يلي:



ثانيا نحسب تركيز OH^- من علاقة $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.050+x)x$$

بما أن التغير x صغير جدا لذلك يمكن اعتبار $0.050+x=0.050$

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.050)x$$

$$x = 1.0 \times 10^{-14} / 0.050 = 2.0 \times 10^{-13} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

وجدنا أن قيمة X جدا لذلك التقريب السابق صحيح .

لذلك يمكن حساب $[OH^-]$ مباشرة من العلاقة $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ على اعتبار أن:

$$[H_3O^+] = 0.050M \text{ كما يلي :}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.050 = 2.0 \times 10^{-13} M$$

نلاحظ في المثال السابق أن تركيز أيونات الهيدرونيوم أكبر بكثير من تركيز أيونات الهيدروكسيد لذلك فالمحلول الناتج حمضي.

فيما يلي الجدول ٣-٦ يبين طبيعة المحلول حسب تراكيز كل من $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$.

الجدول ٣-٦: طبيعة المحلول حسب تراكيز كل من $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$.

المحلول	الشروط	25 °C	
حمضي	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7} M$	$[OH^-] < 1.0 \times 10^{-7} M$
معتدل	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$	$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$
قلوي	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7} M$	$[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7} M$

١٠-٦ مفهوم الـ pH والـ pOH

يمكن معرفة طبيعة المحلول حمضي أو قلوي أو معتدل من خلال الـ pH والـ pOH.

يعرف الـ pH والـ pOH كما يلي :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ أو } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \text{ أو } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

ويمكن التعبير عن K_w بـ $\text{p}K_w$ حيث $\text{p}K_w = -\log K_w$.

فيكون :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14 \quad (25^\circ\text{C})$$

تمرين محلول ٦-٥ :

احسب pH محلول يحوي على 0.050M من أيونات الهيدرونيوم.

الحل:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.050\text{M} = 5 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5.0 \times 10^{-2}) = 1.30$$

تمرين محلول ٦-٦ :

إذا كان pH محلول تساوي 3.301، فاحسب تركيز أيونات الهيدرونيوم في هذا المحلول .

الحل:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.301} = 5.00 \times 10^{-4}$$

يمكن نعرف طبيعة المحلول الناتج أي حسب pH هذا المحلول اعتمادا على العلاقات التالية:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad (25^\circ C)$$

وذلك مبين في الجدول التالي ٤-٦.

الجدول ٤-٦ : طبيعة المحلول حسب قيم الـ pH

طبيعة المحلول

الشروط في $25^\circ C$

حمضي

$$[H_3O^+] > [OH^-]$$

$$[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7} M > [OH^-]$$

$$pH < 7 < pOH$$

معتدل

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} M = [OH^-]$$

$$pH = 7 = pOH$$

قلوي

$$[H_3O^+] < [OH^-]$$

$$[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7} M < [OH^-]$$

$$pH > 7 > pOH$$

والجدول التالي ٥-٦ يبين العلاقة بين $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ ، pH و pOH.

الجدول ٥-٦ : العلاقة بين $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ ، pH و pOH

الجدول ٦-٦ : قيم pH لبعض المواد

تمرين محلول ٦-٧:

احسب $[H_3O^+]$ ، pH و $[OH^-]$ ، pOH في محلول من حمض الازوت HNO_3 تركيزه (0.015M) .

الحل:



بما أن حمض الأزوت حمض قوي فإن :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = 0.015 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0.015) = 1.82$$

ومن العلاقة التالية نحسب $[\text{OH}^-]$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.015 = 6.7 \times 10^{-13}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14 \quad \text{وباستخدام :}$$

$$\text{pOH} = 14 - 1.82 = 12.18$$

تمرين ٦-٨ :

احسب $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، pH و $[\text{OH}^-]$ ، pOH في محلول من $\text{Ca}(\text{OH})_2$ تركيزه (0.015M) .

٦-١١ المشعرات :

يتم تقدير pH المحلول بواسطة جهاز يسمى $\text{pH} - \text{meter}$ (الشكل ٦-٣) أو بواسطة مشعرات.

الشكل ٦-٣ : $\text{pH} - \text{meter}$

المشعرات (حمض - أساس): هي عبارة عن مركبات عضوية ملونة يختلف لونها باختلاف pH المحلول .

بطريقة المشعرات نستخدم سلسلة من المحاليل معروفة الـ pH (standard solutions). نضيف المشعر إلى المحلول المراد قياس الـ pH فيظهر لون المشعر حسب الـ pH المحلول .

بشكل عام يستخدم ورق المشعر في هذه الطريقة بوضع الورقة داخل المحلول فيظهر اللون المطابق لـ pH.

1	2	3	4
5	6	7	8
9	10	11	12

الشكل ٦-٤: اختلاف لون المشعر باختلاف قيم الـ pH

١٢-٦ ثابت تأين الحموض الضعيفة .

Ionization Constants for Weak Monoprotic Acids

تتأين الحموض الضعيفة في الماء بشكل محدود حسب ما يسمى ثابت تأين الحمض K_a وتختلف قيمة هذا الثابت باختلاف الحمض .

فمثلا حمض الخل CH_3COOH (acetic acid) يوجد في الخل بنسبة 5%) وحمض الليمون $C_3H_5O(COOH)_3$ (citric acid) يوجد في عصير الفواكه).....

الحمض الضعيف يتأين بالماء وفق ثابت التوازن كحمض الخل مثلا:



ثابت التوازن يعطى بالعلاقة التالية:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

وبما أن تركيز الماء النقي = ١

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

حيث K_a ثابت تأين الحمض الضعيف.

بشكل عام إذا كان HA حمض ضعيف يتأين بالماء كما يلي:

فثابت تأينه يكون :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

وفيما يلي جدول ٦-٧ بين قيم K_a لبعض الحموض أحادية البروتون .

الجدول ٦-٧: قيم K_a لبعض الحموض أحادية البروتون

يمكن ترتيب الحموض السابقة الذكر في الجدول حسب قوتها كالتالي:



وبالعكس حسب برونستد- لوري يمكن ترتيب قوة الاسس المرافقة كالتالي :



تمرين محلول ٦-٩ :

حمض النيكوتين هو حمض عضوي أحدي البروتون نرمل له بـ HA يتأين كالتالي :



في المحلول المدد يحوي على التراكيز التوازنية المكونة لهذا المحلول كالتالي:

$$\text{و } [\text{HA}] = 0.049 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 8.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

والمطلوب احسب pK_a , k_a لهذا الحمض.

الحل:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = (8.4 \times 10^{-4}) (8.4 \times 10^{-4}) / 0.049 =$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1.4 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1.4 \times 10^{-5}) = 4.85$$

تمرين محلول ٦-١٠ :

محلول من حمض الخل تركيزه 0.0100M ودرجة تأينه 4.2% والمطلوب احسب ثابت تأين هذا الحمض.

الحل:

بما أن درجة التأين 4.2% فإن:

$$\text{تركيز الحمض المتأين} = 0.042 \times 0.0100M = 4.2 \times 10^{-4}M$$



التركيز الابتدائي 0.0100M

التغير في التركيز $-4.2 \times 10^{-4} M$ $+4.2 \times 10^{-4} M$ $+4.2 \times 10^{-4} M$

التركيزات النوازنية $9.58 \times 10^{-3} M$ $4.2 \times 10^{-4} M$ $4.2 \times 10^{-4} M$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(4.2 \times 10^{-4}) * (4.2 \times 10^{-4})}{9.58 \times 10^{-3}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

تمرين ٦-١١ :

إن pH محلول من حمض كلورو حمض الخل chloroacetic acid

ClCH₂COOH ذو التركيز 0.115M يساوي 1.92 احسب k_a لهذا

الحمض. الجواب: 1.4×10^{-3}

٦-١٢-١ حساب التراكيز التوازنية من خلال K_a

احسب التراكيز التوازنية لكل مكونات محلول من حمض هيبوكلوروز HOCl hypochlorous acid ذو التركيز 0.10M. علما أن $K_a = 5.3 \times 10^{-8}$ وثم احسب قيمة pH المحلول.

اولا نكتب معادلة تأين الحمض الضعيف ومن ثم عبارة ثابت التوازن .



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 3.5 * 10^{-8}$$

نفرض أن التغير في تركيز الحمض هو x mol/L فيمكننا كتابة التالي:

	$\text{HOCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OCl}^-_{(aq)}$	
التركيز الابتدائي	0.10 M	0 M	0 M
التغير في التركيز	-x M	+x M	+x M
التراكيز النوازنية	(0.10-x)M	xM	xM

بالتعويض تصبح عبارة ثابت التآين كالتالي:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = \frac{x * x}{(0.10 - x)} = 3.5 * 10^{-8}$$

بفرض أن قيمة x صغيرة فيمكننا القول بأن 0.10-x=0.10 M

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = \frac{x^2}{0.10} = 3.5 * 10^{-8}$$

وبالتالي :

$$x^2 = 3.5 * 10^{-9}$$

$$x = 5.9 * 10^{-5} \text{ M}$$

وبالتعويض :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 5.9 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OCl}^-] = x = 5.9 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HOCl}] = 0.10 - x = 0.10 - 0.000059 = 0.10 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.0 * 10^{-14}}{5.9 * 10^{-5}} = 1.7 * 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5.9 * 10^{-5}) = 4.23$$

٦-١٢-٢ درجة التأين Percent ionization :

احسب درجة تأين حمض الخل ذو التركيز 0.10M.

درجة التأين تعطى بالعلاقة التالية:

$$\% \text{ionization} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ionized}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}}} * 100$$

نكتب معادلة تأين الحمض ومن ثم عبارة ثابت التأين ومن ثم نحسب التغير في التركيز ويساوي تركيز الحمض المتأين



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x * x}{(0.10 - x)} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$x = 1.3 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$0.10 - x = 0.10 \text{ M} \text{ بفرض}$$

$$x = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ionized}} = 1.3 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ionization} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ionized}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}}} * 100 = \frac{1.3 * 10^{-3}}{0.10} * 100 \\ &= 1.3\% \end{aligned}$$

أي حسب درجة التأين السابقة هناك 13 جزئي متأين من حمض الخل على شكل خلايا وهناك 987 جزئي غير متأين منه وذلك من أجل 1000 جزئي من حمض الخل الكلي.

الجدول ٦-٨ يبين مقارنة قوة بعض الحموض .

المحلول الحمضي	ثابت التأين	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	درجة التأين
0.10 M HCl	كبير جدا	0.01 M	1	100
0.10 M CH ₃ COOH	$1.8 * 10^{-5}$	0.0013 M	2.89	1.3
0.10 M HOCl	$3.5 * 10^{-8}$	0.000059 M	4.23	0.059

٦-١٢-٣ مفهوم pK_a

إن قيمة ثابت تأين حمض الخل وحمض فلور الماء هي 1.8×10^{-5} أو 7.2×10^{-4} على التوالي احسب قيمة الـ pK_a لكل من الحمضين .
إن قيم الـ pK_a تعطي بالعلاقة :

$$pK_a = -\log K_a$$

من أجل حمض الخل :

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

من أجل حمض فلور الماء:

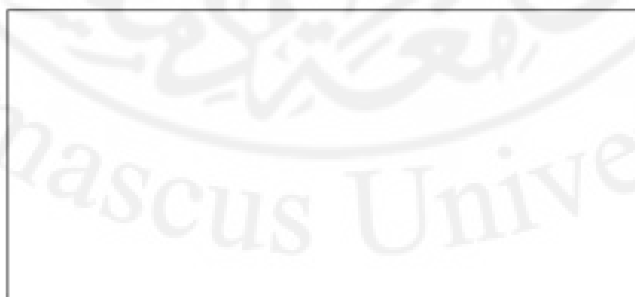
$$pK_a = -\log K_a = -\log(7.2 \times 10^{-4}) = 3.14$$

من أجل المقارنة إن HF يملك قيم K_a أكبر وقيمة الـ pK_a أصغر من CH_3COOH .

٦-١٢-٤ . مقارنة ما بين الحموض والمواد الأخرى

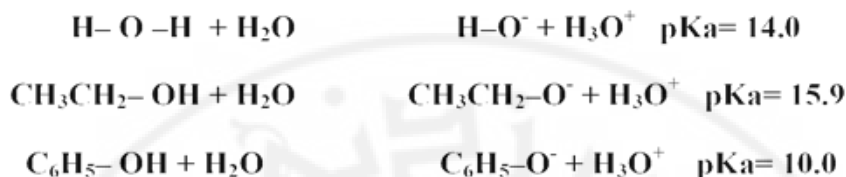
Comparison of the Acid Strength of Classes of Compounds

نقارن على سبيل المثال ما بين الفينول والايثانول والماء.



الشكل ٥-٦ : الفينول والايثانول والماء

في كل من هذه المواد يوجد زمرة OH^- وتتمتع أيضا بدرجة من الحموضة وفيما يأتي معادلات التأين وقيم الـ pK_a :



رتب المواد الثلاثة السابقة حسب درجة الحموضة ثم احسب pH محلول ذو التركيز 0.010M من الايتانول والفينول ومن ثم قارنهما مع حموضة الماء النقي. نلاحظ أن قيمة pK_a الفينول أقل من المواد الأخرى لذلك فهو يملك حموضة أعلى ومن ثم الماء ومن ثم الايتانول. لنحسب الآن pH المحاليل الثلاثة:

من أجل الماء



$$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

من أجل الفينول:



التركيز الابتدائي	0.010 M	0 M	$1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$
-------------------	---------	-----	--------------------------------

التغير في التركيز	-x M	+x M	+x
-------------------	------	------	----

التركيزات التوازنية	(0.010-x)M	xM	$(1.0 \times 10^{-7} + x)\text{M}$
---------------------	------------	----	------------------------------------

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = 1.0 * 10^{-10}$$

$$= \frac{x * (x + (1.0 * 10^{-7}))}{(0.010 - x)}$$

يمكن القول أن :

$$(x + (1.0 * 10^{-7})) = xM$$

$$0.010 + x = 0.010 \text{ M}$$

$$K_a = 1.0 * 10^{-10} = \frac{x * (x)}{(0.010)}$$

$$x = 1.0 * 10^{-6} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 6$$

من أجل الأيتانول:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
التركيز الابتدائي	0.010	0 M	$1.0 * 10^{-7} \text{ M}$
التغير في التركيز	-x	+x M	+x
التركيز التوازنية	$(0.010 - x)\text{M}$	xM	$(1.0 * 10^{-7} + x)\text{M}$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = 1.6 * 10^{-15}$$

$$= \frac{x * (x + (1.0 * 10^{-7}))}{(0.010 - x)}$$

يمكن القول أن :

$$(x + (1.0 * 10^{-7}) = xM$$

$$0.010+x=0.010 M$$

$$K_a = 1.6 * 10^{-15} = \frac{x * (x)}{(0.010)}$$

$$x = 1.26 * 10^{-11} M$$

$$[H_3O^+] = 1.26 * 10^{-11} + 1.0 * 10^{-7}$$

$$pH = 7$$

نتبين لدينا أن لمحلول الايتانول هذا درجة من الحموضة تساوي حموضة الماء وهي اخفض من حموضة الفينول.

١٣-٦ ثابت تأين الأساس الضعيف

: Ionization Constants for Weak Monoprotic Bases

عند اتحاد ذرة النتروجين إلى مجموعة الميثيل مثلاً لتشكيل الامونيا فإنها تزيد من أساسية هذه المجموعة بسبب الزوج الالكتروني الحر على ذرة النتروجين.

من المعروف أن الأمينات هي أسس ضعيفة فعلى سبيل المثال ثلاثي ميثيل أمين يتأين ويعطي أيون ثلاثي ميثيل الأمونيوم وأيونات الهيدروكسيد كما يلي:

وأيضاً الامونيا يتأين ويعطي الأمونيوم والهيدروكسيد :



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 * 10^{-5}$$

حيث K_b ثابت تأين الاساس الضعيف وبنفس طريقة الحمض الضعيف:

$$pK_b = -\log K_b$$

الجدول ٦-٩ : قيم pK_a لبعض الأمينات المعروفة

--

٦-١٣-١ حساب التراكيز التوازنية لمحاليل الاسس الضعيفة:
احسب $[\text{OH}^-]$ و pH لمحلول من الامونيا تركيزه 0.20M.

	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	
التركيز الابتدائي	0.20 M	0 M	0 M
التغير في التركيز	-x M	+x M	+x
التركيز التوازنية	(0.20-x)M	xM	xM

نكتب معادلة تأين الأمونيا ومن ثم عبارة ثابت التآين ومن ثم نحسب التغير في

التركيز ويساوي تركيز الأساس المتأين أي $x = [\text{NH}_3]_{\text{ionized}}$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x * x}{(0.20 - x)} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$x^2 = 3.6 * 10^{-6}$$

$$x = 1.9 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1.9 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1.9 * 10^{-3}) = 2.72$$

$$\text{pH} = 14 - 2.72 = 11.28$$

$$\% \text{ionization} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{ionized}}}{[\text{NH}_3]_{\text{initial}}} * 100$$

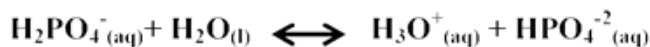
$$\% \text{ionization} = \frac{1.9 * 10^{-3}}{0.20} * 100 = 0.95\%$$

٦-٤ الحموض المتعددة البروتون Polyprotic Acids:

الحموض المتعددة البروتون هي الحموض التي تحوي على أكثر من بروتون .
تتأين الحموض المتعددة البروتون على مراحل وكل مرحلة يتم تأين بروتون واحد
ولها ثابت تأين خاص بها ، فمثلا حمض الفوسفور حمض ثلاثي البروتون يتأين
على ثلاث مراحل أي لدية ثلاث قيم لـ K_a



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 * 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 * 10^{-8}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 3.6 * 10^{-13}$$

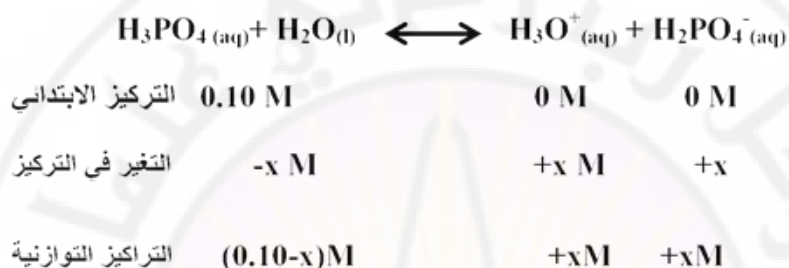
نلاحظ أن قيم تتناقص حيث أن ثابت تأين البروتون الأول أكبر من تأين الثاني وأكبر بكثير من تأين البروتون الثالث حيث أن قيم الثوابت تتناقص تقريبا بـ 10^{-6} إلى 10^{-13} .

قيم الثوابت تدلنا على أن تركيز الهيدرونيوم الناتج في مرحلة التأين الأولى أكبر بكثير من الثانية ومن الثالثة لذلك عند في محلول من حمض الفوسفور المدد يكون تركيز الهيدرونيوم يساوي تقريبا تركيز الهيدرونيوم الناتج عن مرحلة التأين الأولى.

حمض الستريك مثال آخر على حمض متعدد البروتون

٦-١٤-١ حساب التراكيز التوازنية لحموض متعددة البروتون:

احسب تركيز كل مكونات محلول من حمض الفوسفور تركيزه 0.10M.
بما أن حمض الفوسفور ثلاثي البروتون فإنه يتأين على ثلاثة مراحل وذكرنا سابقا ان يمكن حساب تركيز الهيدرونيوم من مرحلة التفكك الأولى.



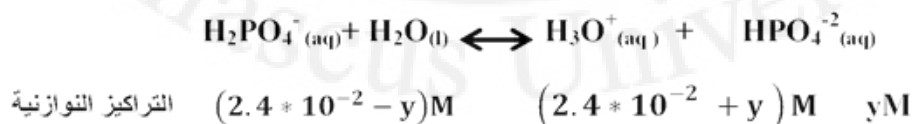
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 * 10^{-3} = \frac{x^2}{(0.10 - x)}$$

$$x = 2.4 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x = 2.4 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.10 - x = 7.6 * 10^{-2} \text{ M}$$

من أجل تفاعل التأين الثاني :

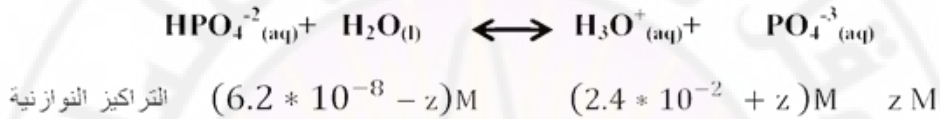


وبالتالي:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{2nd} * [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 * 10^{-8}$$

$$= \frac{(2.4 * 10^{-2} + y)y}{(2.4 * 10^{-2} - y)}$$

$$y = 6.2 * 10^{-8} M = [HPO_4^{2-}] = [H_3O^+]_{2nd}$$



$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+]_{3rd} * [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3.6 * 10^{-13}$$

$$= \frac{(2.4 * 10^{-2} + z)z}{(6.2 * 10^{-8} - z)}$$

$$z = 9.3 * 10^{-19} M = [PO_4^{3-}] = [H_3O^+]_{3rd}$$

فتركيز الهيدرونيوم الكلي يساوي:

$$[H_3O^+]_{1st} = 2.4 * 10^{-2} M = 0.024M$$

$$[H_3O^+]_{2nd} = 6.2 * 10^{-8}M = 0.000000062M$$

$$[H_3O^+]_{3rd} = 9.3 * 10^{-19}M = 0.00000000000000000093 M$$

$$[H_3O^+]_{tot} = 0.024 M$$

أي تركيز الهيدرونيوم الكلي يساوي تركيز الهيدرونيوم الناتج عن تأين المرحلة الأولى فقط مع إهمال تراكيز الهيدرونيوم الناتجة عن باقي المراحل.

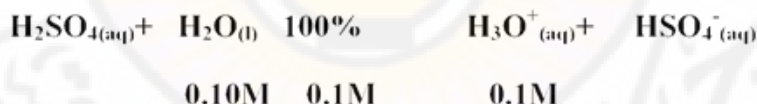
الجدول ٦-١٠ : تراكيز كل مكونان محلول من حمض الفوسفور ذو التركيز 0.10 M.

تمرين محلول ٦-١٢ :

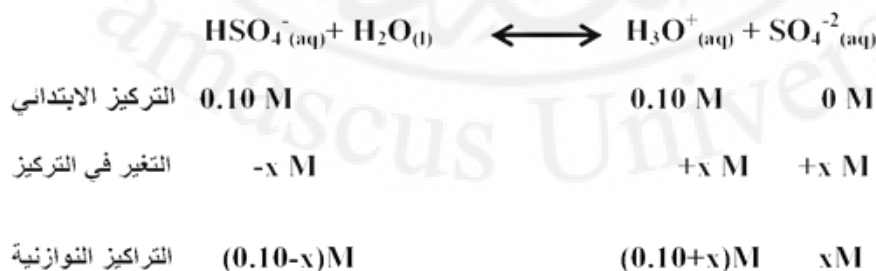
احسب تراكيز مكونات كل محلول من حمض الكبريت ذو التركيز 0.10M. حيث $Ka_2 = 1.2 \times 10^{-2}$

الحل:

تتأين المرحلة الأولى تأين تام :



من أجل التأين الثاني ليس تام :



بما أن x هي كمية كبيرة لأن K_{a1} له قيمة كبيرة لذلك لا تهمل

$$X=0.010M$$

$$x=-0.12 \text{ أو}$$

وبما أنه من غير المعقول أن تكون قيم التركيز سالبة نجد أن:

$$[H_3O^+]_{2nd} = 0.010 M = [SO_4^{-2}]$$

نجد أن تراكيز جميع مكونات محلول حمض الكبريت $0.10M$ هي :

$$[H_2SO_4] = 0$$

$$[HSO_4^-] = 0.10 - x = 0.09M$$

$$[SO_4^{-2}] = 0.010M$$

$$[H_3O^+] = 0.10 + x = 0.11M$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 * 10^{-14}}{0.11} = 9.1 * 10^{-14}$$

الجدول ٦-١١ : مقارنة ما بين حمض الفوسفور وحمض الكبريت ذوو التركيز $0.10M$

٦-١٥ تفاعلات التعديل Neutralization Reactions:

هي التفاعلات بين حمض وأساس لإعطاء ملح وماء. معظم المواد التي تحتوي على بروتون H^+ (حموض) تتفاعل مع المواد التي تحتوي على الهيدروكسيد OH^- (أسس) حسب قوة كل من الحمض والاساس وتعطي املاحا. فيما يلي جدولاً (٦-١٢) يبين بعض الحموض والأسس القوية.

الجدول ٦ ١٢: بعض الحموض والاسس القوية

٦-١٦ الحلمية Solvolysis:

هو تفاعل انحلال أي مركب مع المذيب وإذا كان المذيب هو الماء تسمى تفاعلات الإماهة.

بعد تفاعلات الإماهة تعطي تركيز معين من أيونات الهيدرونيوم أو أيونات الهيدروكسيد ان كمية الأيونات الناتجة تخبرنا فيما اذا كان المحلول الناتج حمضي أو قلوي.



المحلول قلوي بسبب تحرر أيونات الهيدروكسيد

يمكن التذكر بأن:

إذا كان $[H_3O^+] > [OH^-]$ يكون المحلول الناتج حمضي

إذا كان $[OH^-] < [H_3O^+]$ يكون المحلول الناتج قلوي

إذا كان $[H_3O^+] = [OH^-]$ يكون المحلول الناتج معتدل

حسب برونستد ولوري أنيون الحمض القوي هي أساس ضعيف وانيون الحمض الضعيف هي أساس قوي أي العلاقة مابين الحمض والاساس المترافقين عكسية.

حمض الازوت حمض قوي يتأين بالماء تأين تام الى H_3O^+ و NO_3^- ولكن ايون النترات لايتفاعل من جديد مع الماء إذا هي فعلا أساس ضعيف.



يتفاعل أيون الخلات من جديد مع الماء لأنه أساس قوي.

يتفاعل الحمض مع الأساس في المحلول لإعطاء أملاح وحسب طبيعة هذه الحموض والاسس يمكن معرفة طبيعة الملح الناتج حسب ما يلي:

فإذا تفاعل حمض قوي مع أساس قوي ينتج ملح معتدل.

وإذا تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف ينتج ملح حمضي.

وإذا تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي ينتج ملح أساسي.

٦-١٦-١ الأملاح التي تحوي على كاتيون ذو حجم صغير وشحنة

كبيرة Salts That Contain Small, Highly Charged Cations

عرفنا سابقا أن محاليل أملاح الحموض القوية ذو طبيعة حمضية ، لهذا السبب

جذبت هذه الأملاح الاهتمام وخاصة أمثال كبريتات الحديد $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (III)

و كبريتات الالمنيوم $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ لما لها تأثير على التربة .

ربما تكون قد قمت بتذوق ملح $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ذو طعم حامضي الذي يضاف عادة إلى المخللات .

نلاحظ أن مثل هذه الأملاح تحوي الكاتيون يملك شحنة موجبة مرتفعة والانيون عبارة عن أنيون حمض قوي، محاليل هذه الأملاح حمضية بسبب جلمهة الكاتيون الموجب وإعطاء فائض من ايونات الهيدرونيوم .

فمثلا كلوريد الألمنيوم يكون بالصيغة $AlCl_3$ إذا كان بشكله الصلب أما عند حله بالماء فجزئيات الماء تحاط مباشرة بـ Al^{+3} وتشكل شاردة الألمنيوم المميهة.

فإن التفاعل ما بين الشحنة الموجبة الكبيرة للكاتيون والنهايات السالبة لجزئيات الماء القطبية المتبلورة مع هذا الملح يكون قوي جدا .

فلأملاح التي تحتوي على الكاتيونات Fe^{+3} و Al^{+3} تكون متبلورة مع ست جزئيات الماء مرتبطة بروابط تساندية مع الكاتيون ، هذه الكاتيون تشكل الكاتيونات المميهة على التوالي $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ و $[Al(H_2O)_6]^{+3}$ هي بحالة ثابتة .

كل هذه الكاتيونات المميهة السابقة بشكل ثماني سطوح أي أن Al و Fe تكون بمنتصف المجسم وجزئيات الماء تكون بالزوايا الشكل ٦-٦ .

الشكل ٦-٦: بنية $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ و $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (a) والشكل الفراغي (b)

إن الرابطة أوكسجين - معدن في الكاتيون المميهه تخفض الكثافة الالكترونية حول ذرة الأوكسجين في نهاية جزيئة الماء بواسطة الشحنة الموجبة العالية للمعدن مما يضعف الرابطة في جزيئة الماء ينتج انفصال بروتون إلى جزيئة ماء أخرى وإعطاء الهيدرونيوم المسؤول عن الصفة الحمضية لمثل هذه الأملاح

يمكن أن نكتب معادلة حلمية الكاتيون المميه كالتالي :



$$K_a = \frac{[[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}] * [H_3O^+]}{[[Al(H_2O)_5]^{3+}]} = 1.2 * 10^{-5}$$

احسب ال pH والنسبة المئوية للحلمه لمحلول من كلوريد الالمنيوم 0.1M مع

العلم أن $K_a = 1.2 * 10^{-5}$ للكاتيون $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

	$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} +$	H_3O^+
التركيز الابتدائي	0.1 M		0M	0M
التغير في التركيز	-x M		+xM	+xM
التركيز التوازنية	(0.1-x) M		xM	xM

$$K_a = \frac{[[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}] * [H_3O^+]}{[[Al(H_2O)_5]^{3+}]}$$

$$K_a = \frac{x * x}{0.1 - x} = 1.2 * 10^{-5}$$

$$x = 1.1 * 10^{-3} M$$

$$pH = 2.96 \text{ فالمحلول حمضي.}$$

يمكن حساب النسبة المئوية للحلمية كالتالي:

$$\% \text{ حلمية} = \frac{[Al^{+3}]_{\text{المتحلمة}}}{[Al^{+3}]_{\text{البدائية}}} * 100 = \frac{1.1 * 10^{-3} M}{0.1 M} = 1.1\%$$

الجدول ٦-١٣: الكاتيونات المميّهة لبعض كاتيونات المعادن ذات الشحنة الموجبة

يبين الجدول ٦-١٣ الكاتيونات المميّهة لبعض كاتيونات المعادن ذات الشحنة الموجبة والمقارنة فيما بينه من حيث ثوابت تشكلها ونصف قطر الكاتيون المعدني، يبين الجدول أن كلما كان الكاتيون ذو حجم أصغر وشحنة أعلى كلما كانت صفته الحمضية أكبر.

٦-١٧ قوة الحمض :

✓ ٦-١٧-١ حمض أحادي البروتون غير أوكسجيني من الشكل HX:

هذه الحموض تتأين حسب نظرية برونستد لوري وتعتمد على كل من سهولة كسر الرابطة بين H-X واستقرار الأيونات الناتجة. مثل هذه الحموض تتشكل مع الهاليدات أي عناصر المجموعة 7A. فلوريد الهيدروجين لا يتأين إلا قليلا في المحاليل المائية أي أنه حمض ضعيف التأين .



بينما HCl , HBr , HI تتأين بشكل تام أي أنها حموض قوية



وذلك يعود للأسباب التالية:

١- إن الفرق بين كهرسلبية الذرتين في HF هو 1.9 بينما في HCl هو 0.9 و HBr هو 0.7 و HI هو 0.4. مكننا أن نتوقع أن قطبية الرابطة في HF كافية لتتأين بسهولة لكن الحقيقة أن HF أضعف من باقي الحموض تشير إلى أن هذا التأثير يجب أن تكون ذو أهمية ثانوية.

٢- قوة الرابطة في H-F أقوى بكثير HCl , H-Br , HI من مما يدل على صعوبة كسر الرابطة H-F من باقي الحموض.

٣- صغر حجم أيون F^- مما يؤدي إلى زيادة الحاجة إلى جزيئات الماء.

نتيجة لتلك الأسباب نلاحظ أن HF هو حمض ضعيف بينما HCl , HBr , HI هي حموض قوية. كما يمكن ترتيب القوة الحمضية لـ HCl , HBr , HI كالتالي:
 $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

نستنتج أن أيون الهيدرونيوم أقوى حمض وكل الحموض الأخرى تتفاعل مع الماء لإعطاء الهيدرونيوم والأسس المرافقة.

✓ ٦-١٧-٢ حمض متعدد البروتون غير أوكسجيني من الشكل H_2X :

تختلف القوة الحمضية للحموض ثنائية البروتون غير الأوكسجينية. يمكن أن نرتب قوة الروابط للحموض ثنائية البروتون غير الأوكسجينية مع عناصر المجموعة 6A كالتالي:

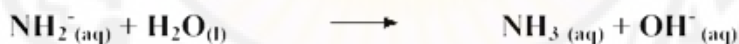


أي أن قوة الرابطة H-O أقوى بكثير من الروابط الهيدروجين مع عناصر المجموعة 6A فيجب أن تكون قوة الحمض عكس الترتيب السابق:



الجدول ٦-١٤: مقارنة قوة بعض الحموض وبعض الأسس.

فمثلاً عند وضع أميد المعدن في الماء مثل أميد الصوديوم يعطي أيون الاميد ثم يتفاعل مباشرة هذا الأيون الأخير مع الماء لإعطاء الامونيا.



✓ ٦-١٧-٣ الحموض الأوكسجينية:

معظم الحموض الأوكسجينية هي حموض ثلاثية (أي تحتوي على ثلاثة عناصر مختلفة) وهي عبارة عن مركبات الهيدروكسيد من غير المعادن (oxoacids) أن تأيين لإنتاج H^+ . فمثلاً صيغة حمض النيتريك هو مكتوب عادة HNO_3 للتأكيد على وجود ذرة الهيدروجين الحمضية. ذرة الهيدروجين تكون إلى واحدة من ذرات الأكسجين لذلك يمكن أيضاً أن تكون مكتوبة بأنها HONO_2 .

الشكل ٦-٧: بعض الحموض الأوكسجينية

في معظم هذه الحموض تكون الأوكسجين في زمرة الهيدروكسيد مرتبطة مع ذرة لامعدن. ففي حمض الازوت ذرة النيتروجين تسحب الإلكترونات الرابطة N-OH بالقرب منها وبالتالي ذرة الأوكسجين لتعويض العوز في الإلكترونات تقوم بسحب الكثرونات الرابطة O-H بحيث ذرة الهيدروجين تتأين بسهولة وتعطي H^+ ، NO_3^- ويبين مناطق الشحنة الموجبة في HNO_3 باللون الأزرق الشكل ٦-٧.



كالتالي $(OH)_2SO_4$ أي يتأين على مرحلتين.

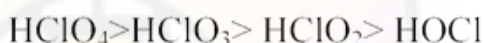
إن التأين الأول في حمض أوكسجيني متعدد البروتون أسهل بكثير من مراحل التأين الأخرى لأن نزع بروتون من جزيء معتدل أسهل بكثير من نزع بروتون من أنيون (أيون ذو شحنة سالبة).

بينما حمض الكبريتي H_2SO_3 (حمض السلفوروز Sulfurous acid) يحتوي على ذات ذرات حمض الكبريت ولكن أقل منه بذرة أوكسجين واحدة مما يجعل السحب الالكتروني أقل مما يجعله حمض أضعف من حمض الكبريت.

والطريقة نفسها وبالمقارنة بين القوة الحمضية لحمض الآزوت HNO_3 وبين حمض النتروز HNO_2 نجد أن حمض الآزوت أقوى بكثير كحمض من حمض النتروز.

أي أن تزداد القوة الحمضية الحموض الأوكسجينية المتعددة البروتون التي تحتوي على نفس الذرة المركزية كلما ازدادت ذرات الأوكسجين.

وبنفس الطريقة نجد أن:



وأيضاً نجد أن:

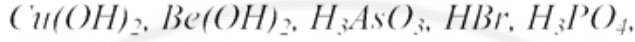
بالنسبة للحموض الأوكسجينية المتعددة البروتون التي تختلف بالذرة المركزية وتتساوي بعدد ذرات الأوكسجين تزداد القوة الحمضية بازدياد كهرسلبية الذرة المركزية وفق الجدول الدوري مثال على ذلك ما يلي:





مسائل وتمارين الفصل السادس

١. بين أي من هذه المواد الالكتروليت القوي من الضعيف.



٢. أحسب مولارية كل من المحاليل التالية:

• 25.65 g من كلوريد الصوديوم في 250 ml من المحلول

• 75.5 g من حمض الكبريت في 1.00 l من المحلول

• 0.126 g من الفينول في 1.00 l من المحلول

٣. أحسب تراكيز الايونات الموجودة في المواد التالية:

• 0.45M من HBr

• 0.045M من KOH

• 0.0112M من $CaCl_2$

• 0.012M من K_2SO

٤. أحسب تراكيز الايونات الموجودة في المواد التالية:

• 125g من KOH في 1.5l من المحلول

• 0.25g من $Sr(OH)_2$ في 250ml من المحلول

• 1.26g من $Ca(NO_3)_2$ في 100ml من المحلول

٥. احسب $[HO^-]$ في كل من المحاليل التالية:

$$[H_3O^+] = 6.3 \times 10^{-4} M \bullet$$

$$[H_3O^+] = 7.8 \times 10^{-8} M \bullet$$

٦. احسب الـ pH و الـ pOH في كل من المحاليل التالية ثم بين طبيعة هذه المحاليل:

$$[H_3O^+] = 1.0 M \bullet$$

$$[H_3O^+] = 1.7 \times 10^{-4} M \bullet$$

$$[H_3O^+] = 6.8 \times 10^{-8} M \bullet$$

$$[H_3O^+] = 9.3 \times 10^{-9} M \bullet$$

٧. عينة من الحليب $pH = 6.5$ ، احسب تركيز كل من الـ $[HO^-]$ و الـ $[H_3O^+]$ في هذه العينة.

٨. الـ pH الطبيعي لدم الانسان هو بين 7.35 و 7.45، احسب تركيز كل من الـ $[HO^-]$ و الـ $[H_3O^+]$ في احدى هاتين القيمتين.

٩. املا الجدول التالي بما هو مناسب:

المحلول	$[HO^-]$	$[H_3O^+]$	pH	pOH
0.35M HI				
0.77M RbOH				
0.15M Ba(OH) ₂				
0.0025M HClO ₃				

١٠. املا الجدول التالي بما ينقصه من الحسابات:

pOH	pH	$[H_3O^+]$	$[HO^-]$
	2.95	$1.0 * 10^{-4}$	
7.0			
			$4.5 * 10^{-8}$

١١. محلول من حمض أحادي البروتون تركيزه 0.075 M و درجة التأين 0.85% ، احسب قيمة ثابت التأين لهذا الحمض K_a .

١٢. إن قيمة الـ pH لمحلول من اليوريك أسيد 0.35M هو 2.17 ، احسب قيمة ثابت التأين لهذا الحمض K_a مع العلم أنه حمض أحادي البروتون.

١٣. احسب تراكيز كل محتويات محلول من حمض البنزويك تركيزه 0.52M ثم احسب الـ pH.

$$K_{a(C_6H_5COOH)} = 6.3 * 10^{-5}$$

١٤. احسب درجة تأين حمض النمل $HCOOH$ تركيزه

$$K_{a(HCOOH)} = 1.8 * 10^{-4} \cdot 0.075\text{M}$$

١٥. محلول من البيريدين أحادي الأساس تركيزه 0.005 M و درجة التأين 0.053% ، احسب قيمة ثابت التأين لهذا الأساس K_b .

١٦. احسب تراكيز كل محتويات محلول من حمض H_3AsO_4 تركيزه 0.10M ثم احسب الـ pH.

١٧. احسب تراكيز كل من H_3O^+ ، OH^- ، $HSeO_4^-$ ، SeO_4^{2-} محلول من حمض السيلينيك $HSeO_4$ تركيزه 0.15M ثم احسب الـ pH.

١٨. احسب pH كل من المحاليل التالية تركيز كل منها 0.15M :

.NaCH₃COO,KOBr, LiCN

١٩. ما هي طبيعة كل من الأملاح التالية :

a) (NH₄)HSO₄, (b) (NH₄)₂SO₄, (c) LiCl, (d) LiBrO

٢٠. محلول حمض ضعيف HA تركيزه 0.10 M قيمة الـ $pK_a = 5.35$
ما هو تركيز الأنيون A⁻.

الفصل السابع

تطبيقات التوازن في المحاليل المائية

Application of Aqueous Equilibra

٧-١ المحاليل الموقية Buffer solutions :

نحتاج في التفاعلات الكيميائية والتطبيقات الصناعية وفي النبات وفي الحيوان والانسان... إلى pH ثابت وهذا يتحقق بوجود مايسمى المحاليل الموقية .

يتألف المحلول الموقى من زوج مترافق حمض وأساس حيث يقاوم تغيرات الـ pH عند إضافة حمض قوي أو أساس قوي حيث أن الحمض يتفاعل مع الأساس القوي المضاف وأن الأساس المترافق يتفاعل مع الحمض القوي المضاف.

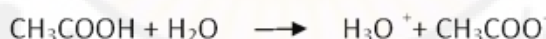
يوجد نوعان من المحاليل الموقية :

١- حمض ضعيف وملحه

٢- أساس ضعيف وملحه

٧-١-١ حمض ضعيف مع ملحه:

مثال على ذلك حمض الخل مع خلات الصوديوم

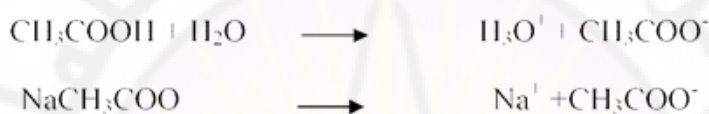


كلا من حمض الخل وخلات الصوديوم مصدر لأيون الخلات وبالتالي الأيون المشترك سوف يزيح التوازن نحو اليسار متفاعلاً مع أيون الهيدرونيوم مما يؤدي إلى انخفاض تركيز الهيدرونيوم والحفاظ على قيمة الـ pH .

المحاليل التي تحتوي على حمض ضعيف وملحه هي دائماً أقل حمضية من حمض الضعيف لوحده.

تمرين محلول ٧-١:

احسب تركيز الهيدرونيوم والـ pH في محلول موقى يتألف من $0.10M$ من حمض الخل و $0.20 M$ من خلاص الصوديوم.
الحل:



$$K_a = \frac{[H_3O^+] * [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 * 10^{-5}$$



التركيز الابتدائي	0.10M	0	0.20M
التغير في التركيز	-x M	+xM	+x M
التركيزات التوازنية	(0.10-x)M	+xM	+(x +0.20)M

$$K_a = \frac{[H_3O^+] * [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x * (0.2 + x)}{(0.1 - x)} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$x = 9 * 10^{-6} M$$

$$[H_3O^+] = x = 9 * 10^{-6} M$$

$$pH = 5.05$$

وإذا أردنا حساب درجة التأيّن نجد أن :

$$\%ionization = \frac{[CH_3COOH]_{ionized}}{[CH_3COOH]_{initial}} * 100$$

$$\%ionization = \frac{9 * 10^{-6} M}{0.1M} * 100 = 0.0090\%$$

وبالعودة إلى الفصل السابق وجدنا أن قيمة الـ pH لحمض الخل 0.1M هي 2.89 ودرجة تأينه 1.3% أما بوجود الأيون المشترك (أيون الخلات) أدى إلى ارتفاع قيمة الـ pH وانخفاض درجة التأيّن . ونلخص المقارنة في الجدول ٧-١.

الجدول ٧-١: تأثير الأيون المشترك في حمض الخل

٧-١-٢ علاقة هاندرسون هاسيل بالك Hendrson-Hasselbalck لحمض

ضعيف وملحه:

يمكن حساب قيمة pH محلول يحوي على حمض ضعيف وملحه من علاقة هاندرسون هاسيل بالك التي يمكن استنتاجها انطلاقاً من تأيّن الحمض الضعيف.



$$K_a = \frac{[H_3O^+] * [A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_a * \frac{[HA]}{[A^-]}$$

وبأخذ $-\log$ للمعادلة السابقة نحصل على :

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

وبما أن HA الحمض و A^- أساسه المرافق يمكن كتابة مايلي :

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[acid]}{[base]}$$

وبما أن $-\log[H_3O^+] = pH$

$$-\log K_a = pK_a$$

يمكن كتابة العلاقة كالتالي:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acid]}$$

وهي علاقة هاندرسون هاسيل بالك التي من خلالها يمكن حساب pH محلول موقى .

تمرين محلول ٧-٢:

استخدم علاقة هاندرسون هاسيل بالك في حساب pH المحلول الموقى السابق في التمرين ٧-١.

الحل:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acid]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COO^-] = 0.20 \text{ M}$$

$$[CH_3COOH] = 0.10 \text{ M}$$

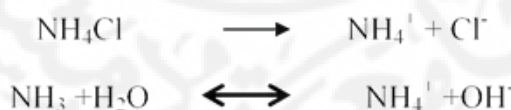
$$pK_a = -\log K_a = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

وبالتعويض نجد:

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.20}{0.10} = 5.04$$

٣-١-٧ أساس ضعيف وملحه:

يمكن استخدام محلول موقى من نوع ثانى يتألف من أساس ضعيف وملحه ومثال على ذلك محلول مكون من الأمونيا NH_3 وملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl .



يتفاعل أيون الأمونيوم المشترك مع أيون الهيدروكسيد مشكلاً من جديد محلول الأمونيا وبالتالي يؤدي ذلك إلى انخفاض تركيز أيونات الهيدروكسيد مقارنة مع محلول الأمونيا على حده.

تمرين محلول ٧-٣:

احسب تركيز أيونات الهيدروكسيد و pH محلول يحتوي على $0.20M$ من NH_3 و $0.10M$ من NH_4Cl .

الحل:

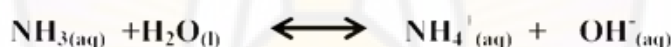
يتأين كلوريد الأمونيوم تأين تام



وبالتالي :

$$[NH_4Cl] = [NH_4^+] = 0.10M$$

بينما الأمونيا يتأين كالتالي:



التركيز الابتدائي	0.20M	0.10M	0M
التغير في التركيز	-x M	+xM	+x M
التركيزات النوازنية	(0.10-x)M	(x+0.10)M	xM

$$K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{x * (0.10 + x)}{(0.20 - x)} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$x = 3,6 * 10^{-5} M$$

$$[OH^-] = x = 9 * 10^{-6} M$$

$$pOH = 4.44$$

$$pH = 9.56$$

وجدنا سابقاً أن قيمة الـ pH لمحلول من الأمونيا 0.20M هي 11.29 ودرجة تأينه 0.95% أما بوجود الأيون المشترك (أيون الأمونيوم) أدى إلى انخفاض قيمة الـ pH وانخفاض درجة التأين . وتم تلخيص المقارنة في الجدول ٧-٢.

الجدول ٧-٢: تأثير الأيون المشترك في محلول الامونيا

٧-١-٤ علاقة هاندرسون هاسيل بالك Hendrson-Hasselbalck

لأساس ضعيف وملحه:

يمكن حساب قيمة pOH لمحلول يحوي على أساس ضعيف وملحه من علاقة هاندرسون هاسيل بالك التي يمكن استنتاجها انطلاقاً من تأين الأساس الضعيف



$$K_b = \frac{[BH^+] * [OH^-]}{[B]}$$

$$[OH^-] = K_b * \frac{[B]}{[BH^+]}$$

وبأخذ $-\log$ للمعادلة السابقة نحصل على :

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

وبما أن B الأساس و BH^+ حمضه المرافق يمكن كتابة مايلي :

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{base}]}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} \text{ وبما أن}$$

$$-\log K_b = \text{p}K_b$$

يمكن كتابة العلاقة كالتالي:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]}$$

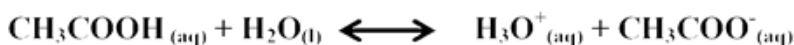
وهي علاقة هاندرسون هاسيل بالك التي من خلالها يمكن حساب pH محلول موفي مكون من أساس ضعيف وملحه .

٥-١-٧ تأثير إضافة كمية من الأساس والحمض إلى محلول موفي:

عند إضافة OH^- و H_3O^+ إلى محلول موفي فإنه لا يحدث تغيراً ملحوظاً في قيمة الـ pH أي تبقى تقريباً نفسها.

١-٥-١-٧ تأثير إضافة حمض قوي على المحلول الموفي:

ليكن لدينا محلول موفي من حمض الخل وملحه خلات الصوديوم هناك دائماً التوازن الحاصل ما بين حمض الخل وأيون الخلات .



فعند إضافة حمض قوي من حمض كلور الماء ينتج أيونات الهيدرونيوم التي تتفاعل مع أيون الخلات وفق التفاعل التالي الذي يجري 100%:



يمكن كتابة التفاعل السابق بالشكل الجزيئي كما يلي :



تمرين محلول ٧-٤ :

احسب التغير في pH الناتج عن إضافة 0.010mol من حمض كلور الماء إلى لتر واحد من محلول موقى مكون من محلول حمض الخل $0.100M$ وخلات الصوديوم $0.100M$.

الحل:

يمكن حساب الـ pH من علاقة هاندرسون هاسيل بالك من أجل المحلول الموقى المكون من حمض الخل $0.100M$ وخلات الصوديوم $0.100M$

كما يلي:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pK_a = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.100}{0.100} = 4.74$$

عند إضافة كمية من حمض كلور الماء سنتشكل كمية من حمض الخل تساوي كمية الحمض المضافة:



التركيز الابتدائي	0.010M	0.100M	0.100M
التغير في التركيز	-0.010 M	-0.010M	+0.010M
التركيزات التوازنية	0M	(0.100-0.010)M	(0.100+0.010)M

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.090}{0.110} = 4.65$$

$$\Delta pH = 4.74 - 4.95 = 0.09$$

إذا التغير في قيمة الـ pH عند إضافة كمية ضئيلة من حمض قوي إلى محلول موقى مهمل.

٧-١-٥-٢ تأثير إضافة أساس قوي على المحلول الموقى:

فعند إضافة أساس قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم ينتج أيونات الهيدروكسيد التي تتفاعل مع حمض الخل وفق التفاعل التالي الذي يجري 100%:



يمكن كتابة التفاعل السابق بالشكل الجزيئي كما يلي :



تمرين محلول ٧-٥:

احسب التغير في pH الناتج عن إضافة $0.010mol$ من هيدروكسيد الصوديوم إلى لتر واحد من محلول موقفي مكون من محلول حمض الخل $0.100M$ وخلات الصوديوم $0.100M$.

الحل:

كما في التمرين السابق وجدنا أن الـ pH من أجل المحلول الموقفي المكون من حمض الخل $0.100M$ وخلات الصوديوم $0.100M$ يساوي 4.74 . فعند إضافة كمية من هيدروكسيد الصوديوم ستتشكل كمية من خلالات الصوديوم تساوي كمية الهيدروكسيد المضافة:



التركيز الابتدائي	0.010M	0.100M	0.100M
التغير في التركيز	-0.010 M	-0.010M	+0.010M
التركيز التوازنية	0M	(0.100-0.010)M =0.090M	(0.100+0.010)M =0.110M

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.110}{0.090} = 4.82$$

$$\Delta pH = 4.82 - 4.74 = 0.08$$

إذا أيضاً التغير في قيمة الـ pH عند إضافة كمية ضئيلة من هيدروكسيد قوي مهمل.

٦-١-٧ تحضير المحلول الموقفي *Preparation of Buffer Solutions*:

يمكن تحضير المحلول الموقفي عن طريق مزج محاليل مكوناته ولكن عند المزج سوف يؤدي إلى تمديد هذه المحاليل وبالتالي سوف تتغير تركيزها لذلك يجب الانتباه إلى أن التغير في التركيز عند المزج.

١-٦-١-٧ تحضير المحلول الموقفي من مزج محاليل زوج حمض وأساس مترافقين:

احسب تركيز الهيدرونيوم و pH محلول موقفي مكون من مزج 200ml من 0.10M NaF و 100ml من 0.050M HF علماً أن $K_a = 4.2 \times 10^{-4}$.HF

عند المزج يصبح الحجم الكلي 300ml لذلك يجب حساب التراكيز الجديدة لكلا المادتين ولذلك أولاً يجب حساب عدد مولات أو ميلي مولات كل من المادتين كما يلي:

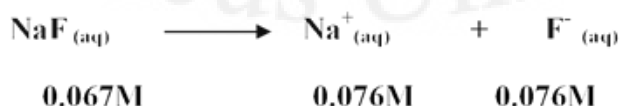
$$n(\text{mmol})\text{NaF} = 200 \times 0.10 = 20 \text{ mmol NaF}$$

$$n(\text{mmol})\text{HF} = 100 \times 0.050 = 5 \text{ mmol NaF}$$

فمولارية كلا من المادتين :

$$[\text{NaF}] = \frac{20 \text{ mmol}}{300 \text{ ml}} = 0.067 \text{ M}$$

$$[\text{HF}] = \frac{5 \text{ mmol}}{300 \text{ ml}} = 0.017 \text{ M}$$





التركيز الابتدائي	0.017M	0M	0.076M
التغير في التركيز	-x M	+xM	+xM
التركيز التوازنية	(0.017-x)M	xM	(0.076+x)M

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x(0.076 + x)}{0.017 + x}$$

نفرض أن $(0.076+x)=0.076$ و $(0.017-x)=0.017$ فيكون :

$$x = 1.8 * 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 * 10^{-4} \text{ M}$$

و

$$\text{pH} = 3.74$$

٢-٦-١-٧ تحضير المحلول الموقفي بإضافة الملح الصلب:

احسب عدد مولات وعدد غرامات كلوريد الأمونيوم NH_4Cl التي يجب أن تضاف إلى محلول الأموني 0.10M NH_3 لتحضير 500ml من محلول موقفي $\text{pH} = 9.15$.

$$\text{pH} = 9.15$$

$$\text{pOH} = 14 - 9.15 = 4.85$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.85} = 1.4 * 10^{-5} \text{ M}$$

وهي تعبر عن قيمة التغير في التركيز بالمولارية

نفرض أن تركيز NH_4Cl تساوي $x \text{ mol/L}$

	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)}$	$\longrightarrow$	$\text{NH}_4^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
	xM		xM		xM
	$\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	$\longrightarrow$	$\text{NH}_4^+_{(aq)}$	+	$\text{OH}^-_{(aq)}$
التركيز الابتدائي	$0.10M$		xM		$0M$
التغير في التركيز	$-1.4 \times 10^{-5}M$		$+1.4 \times 10^{-5}M$		$+1.4 \times 10^{-5}M$
التركيز التوازنية	$(0.10 - 1.4 \times 10^{-5})M$		$(x + 1.4 \times 10^{-5})M$		$1.4 \times 10^{-5}M$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x + 1.4 \times 10^{-5}) 1.4 \times 10^{-5}}{(0.10 - 1.4 \times 10^{-5})} = (1.8 \times 10^{-5})$$

بما أن تركيز كلوريد الأمونيوم x أكبر من 1.4×10^{-5} لذلك يمكن كتابة:

$$\frac{(x) 1.4 \times 10^{-5}}{(0.10)} = (1.8 \times 10^{-5})$$

$$x = 0.13M = [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}]$$

لنحسب الآن عدد المولات والغرامات من كلوريد الأمونيوم في 500 ml:

$$n \text{ mol} = 0.500 * 0.13 = 0.065 \text{ mol}$$

$$m \text{ g} = 0.065 * 53.5 = 3.5 \text{ g}$$

٣-٦-١-٧ تحضير المحلول الموقفي من تفاعلات التعديل:

يمكن تحضير المحلول الموقفي من تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي.
احسب pH محلول موقفي الناتج عن تعديل 400 ml من حمض الخل $0.200M$
بـ 100 ml من هيدروكسيد الصوديوم $0.300M$.

أولاً يجب عدد الميلي مولات لكل من الحمض والأساس

$$n\text{ mmol}_{NaOH} = 0.300 * 100 = 30.0\text{mmol}$$

	$NaOH_{(aq)}$	+	$CH_3COOH_{(aq)}$		$CH_3COONa_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$
الابتدائي	30.0 mmol		80.0 mmol		0
التغير	-30.0 mmol		-30.0 mmol		+30.0 mmol
التوازني	0 mmol		50.0 mmol		30.0mmol

من علاقة هاندرسون هاسيل بالـك:

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{mmol } CH_3COO^-}{\text{mmol } CH_3COOH}$$

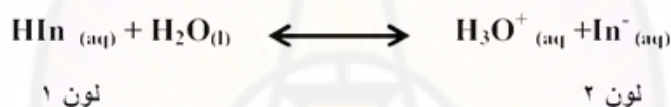
$$pH = 4.74 + \log \frac{30.0}{50.0} = 4.52$$

تمرين ٦-٧:

حضر محلول موقفي بمزج حجمين متساويين من بيكربونات الصوديوم $0.20M$
مع كربونات الصوديوم $0.10M$ استخدم علاقة هاندرسون هاسيل بالـك لحساب
 pH هذا المحلول الموقفي.

٧-٢-١ مشعرات حمض أساس :

من أكثر المشعرات الحمضية استخداماً الفينول فتاليين حيث مجال التغير اللوني له من 8-10 يغير لونه من عديم اللون إذا كان الـ pH أقل من 8 إلى زهري إذا كان الـ pH أكبر من 10.



ففي الوسط الحمضي يكون هناك زيادة من تركيز أيونات الهيدرونيوم فينزاح التوازن السابق إلى الاتجاه العكسي حسب مبدأ لوشاتوليه فيظهر لون المشعر بشكله الجزيئي لون ١ بينما في الوسط القلوي ينزاح التوازن إلى الاتجاه المباشر بسبب نقصان تركيز أيونات الهيدرونيوم فيظهر لون المشعر بشكله الأيوني لون ٢.



الشكل ٧-١: تغيير لون بعض المشعرات (a) مشعر أحمر الميثيل
و (b) مشعر أزرق البروموفينول و (c) مشعر فينول فتالين

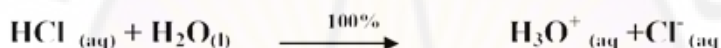
٢-٢-٧ منحنيات المعايرة Titration Curves:

١-٢-٢-٧ منحنى معايرة حمض قوي - أساس قوي:

يمكن رسم منحنى معايرة 100 ml من حمض كلور الماء 0.100 M بهيدروكسيد الصوديوم 0.100 M من خلال معرفة قيمة الـ pH في كل مرحلة من مراحل المعايرة.

✓ قبل إضافة $NaOH$:

يمكن حساب الـ pH من محلول حمض كلور الماء كالتالي:

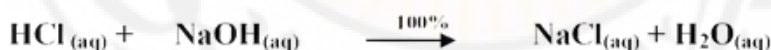


بما أنه حمض قوي فإنه يتأين كلياً

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0.100\text{ M}$$

$$pH = 1.00$$

✓ عند إضافة 20 ml من 0.100 M NaOH :



الميلي مول الابتدائي	10.0 mmol	2.0 mmol	0
التغير	-2.0 mmol	-2.0 mmol	+2.0 mmol
التوازن	8.0 mmol	0 mmol	2.0 mmol

عدد ميلي مولات الحمض الأساسية = $100 \times 0.100 = 10.0\text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الأساس المتفاعلة = $20 \times 0.100 = 2.0\text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الحمض المتبقية = $10.0 - 2.0 = 8.0 \text{ mmol}$

لأن كمية الحمض المتفاعلة = كمية الأساس المضافة

فلنحسب الآن تركيز الحمض المتبقي:

$$[HCl] = \frac{8.0 \text{ mmol}}{120 \text{ ml}} = 0.067 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0.067 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.21$$

✓ عند إضافة 50ml من 0.100M NaOH (نقطة منتصف المعايرة):

	$HCl_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	100%	$NaCl_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$
الابتدائي	10.0 mmol	5.0 mmol		0
التغير	-5.0 mmol	-5.0 mmol		+5.0 mmol
التوازني	5.0 mmol	0 mmol		5.0 mmol

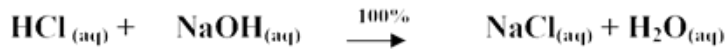
فتركيز الحمض المتبقي:

$$[HCl] = \frac{5.00 \text{ mmol}}{150 \text{ ml}} = 0.033 \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0.033 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.48$$

✓ عند إضافة 100 ml من 0.100M NaOH



الابتدائي	10.0 mmol	10.0 mmol	0
التغير	-10.0 mmol	-10.0 mmol	+10.0 mmol
التوازني	0 mmol	0 mmol	10.0mmol

نلاحظ أن عند إضافة 100 ml من 0.100M NaOH تتعابر كمية الحمض بأكملها حيث هذه النقطة نقطة نهاية المعايرة حيث يتشكل ملح كلوريد الصوديوم NaCl وهو ملح ناتج من حمض قوي وأساس قوي أي أن ملح معتدل أي يكون الـ pH = 7

✓ عند إضافة 110 ml من 0.100M NaOH



الابتدائي	10.0 mmol	11.0 mmol	0mmol
التغير	-10.0 mmol	-10.0 mmol	+10.0 mmol
التوازني	0 mmol	1.0 mmol	10.0mmol

فتركيز الأساس المتبقي:

$$[\text{NaOH}] = \frac{1.00\text{mmol}}{210\text{ ml}} = 0.0048\text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.033\text{ M}$$

$$pOH = 2.32$$

$$pH = 11.68$$

الجدول ٧-٣ بين تغيرات الـ pH لمعايرة $100ml$ من حمض كلور الماء $0.100M$ بـ $0.100M NaOH$.

نلاحظ مما سبق مايلي:

- قبل إضافة الأساس قيمة الـ pH تتعلق فقط بكمية الحمض الأساسية.
 - أثناء المعايرة وبعد إضافة الأساس وقبل الوصول إلى نقطة التكافؤ قيمة الـ pH تتعلق فقط بكمية الحمض المتبقية.
 - عند الوصول إلى نقطة التكافؤ قيمة الـ pH تتعلق بالملح الناتج عن المعايرة وبما أنه حمض قوي بأساس قوي فإن أيونات الملح لا تتحلل،
 - بعد نقطة التكافؤ قيمة الـ pH تتعلق فقط بكمية الأساس الفائضة.
- يبين الشكل ٧-٢ منحنى معايرة حمض قوي بأساس قوي (a) ومنحنى معايرة أساس قوي بحمض قوي (b). حيث يبين أيضاً أن المشعر المناسب هو أي مشعر يكون مجال التغير اللوني له ما بين 4-10 كأحمر الميثيل.

الشكل ٢-٧ منحنى معايرة حمض قوي بأساس قوي (a) ومنحنى معايرة أساس قوي بحمض قوي (b).

٢-٢-٢-٧ منحنى معايرة حمض ضعيف - أساس قوي:

يمكن رسم منحنى معايرة 100 ml من حمض الخل 0.100 M بهيدروكسيد الصوديوم 0.100M من خلال معرفة قيمة الـ pH في كل مرحلة من مراحل المعايرة.

✓ قبل إضافة NaOH:

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$
التركيز الابتدائي	0.100M	0M 0M
التغير في التركيز	-x M	+xM +x M
التركيزات التوازنية	(0.10-x)M	xM x M

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x * x}{(0.100 - x)} = 1.8 * 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 2.98$$

✓ عند إضافة 20 ml من 0.100M NaOH.

عدد ميلي مولات الحمض الأساسية = $100 \times 0.100 = 10.0 \text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الأساس المتفاعلة = $20 \times 0.100 = 2.0 \text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الحمض المتبقية = $10.0 - 2.0 = 8.0 \text{ mmol}$

لأن كمية الحمض المتفاعلة = كمية الأساس المضافة

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	$\xrightarrow{100\%}$	$\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
الابتدائي	10.0 mmol	2.0 mmol		0
التغير	-2.0 mmol	-2.0 mmol		+2.0 mmol
التوازني	8.0 mmol	0 mmol		2.0 mmol

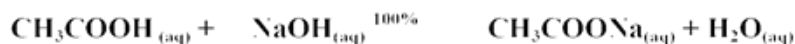
نلاحظ أنه تشكل محلول موق مكون من حمض الخل المتبقي وخلات الصوديوم المتشكلة فيمكن حساب الـ pH من علاقة هاندرسون هاسيل بالك:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{mmol CH}_3\text{COO}^-}{\text{mmol CH}_3\text{COOH}}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{2.0}{8.0} = 4.14$$

✓ عند إضافة 50ml من 0.100M NaOH (نقطة منتصف المعايرة):



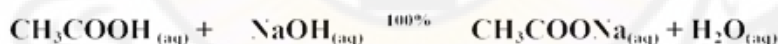
الابتدائي	10.0 mmol	5.0 mmol	0
التغير	-5.0 mmol	-5.0 mmol	+5.0 mmol
التوازني	5.0 mmol	0 mmol	5.0mmol

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{mmol CH}_3\text{COO}^-}{\text{mmol CH}_3\text{COOH}}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{5.0}{5.0} = 4.74$$

✓ عند إضافة 100 ml من 0.100M NaOH



الابتدائي	10.0 mmol	10.0 mmol	0
التغير	-10.0 mmol	-10.0 mmol	+10.0 mmol
التوازني	0 mmol	0 mmol	10.0mmol

يتشكل ملح خلات الصوديوم الناتج من حمض ضعيف وأساس قوي



كما نعلم أن أيون الصوديوم لا يعاني تفاعل حلمهة بينما أيون الخلات يعاني هذا التفاعل فتحسب قيمة الـ pH كالتالي :

$$[CH_3COO^-] = \frac{10.0 \text{ mmol}}{200 \text{ ml}} = 0.0500 \text{ M}$$

	$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \longrightarrow CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$		
الابتدائي	0.0500M	0 M	0M
التغير	-xM	+xM	+xM
التوازني	(0.0500-x)M	xM	xM

وبعد حساب الـ PH نجد أن :

$$pH = 8.72$$

✓ عند إضافة 110ml من 0.100M NaOH:

نحسب قيمة الـ PH كما حسبنا في معايرة حمض قوي مع أساس قوي

$$pH = 11.68$$

يبين الجدول ٧-٤ تغيرات الـ pH والشكل ٧-٣ منحنى معايرة حمض الخل مع هيدروكسيد الصوديوم مع العلم أن المشعر المناسب لهذه المعايرة هو فينول فتاليئين (٨-١٠).

الجدول ٧-٤: يبين تغيرات الـ pH لمعايرة $100ml$ من حمض الخل $0.100M$ بـ $0.100M$ $NaOH$.



الشكل ٧-٣ منحنى معايرة حمض ضعيف بأساس قوي.

إذا أردنا المقارنة بين الشكل ٧-٢ و الشكل ٧-٣ نلاحظ مايلي:

- مجال القفزة في معايرة حمض قوي بأساس قوي أكبر من المجال في معايرة حمض ضعيف بأساس قوي وتقل القفزة كلما كان الحمض أضعف.
- منحنى معايرة الحمض الضعيف أشد انحناءً من منحنى معايرة الحمض القوي بسبب تشكل المحلول الموقفي أثناء المعايرة.

٧-٢-٣ منحنى معايرة أساس ضعيف - حمض قوي:

لرسم منحنى معايرة 100ml من محلول من الأمونيا 0.100M بمحلول من حمض كلور الماء 0.100M نقوم بالدراسة السابقة نفسها فتجد أن المنحنى كما يبينه الشكل ٧-٤ مع العلم أن pH نقطة التكافؤ هي 5.6 والمشرع المناسب لهذه المعايرة هو أحمر الميثيل مجال التغير اللوني (٤-٦).

الشكل ٧ ٤ منحنى معايرة أساس ضعيف بـ حمض قوي.

٧-٢-٢-٤ : منحنى معايرة حمض ضعيف -أساس ضعيف:

أثناء معايرة حمض ضعيف بأساس ضعيف تكون التغيرات في قيم الـ pH قريبة من نقطة التكافؤ بسبب تشكل محلول موقفي قبل وبعد نقطة التكافؤ .
يبين الشكل ٧-٥ منحنى معايرة 100ml من محلول حمض الخل 0.100M بمحلول من الأمونيا 0.100M نلاحظ أن pH نقطة التكافؤ 7 وذلك لتساوي قيم K_a, K_b لكل من حمض الخل والأمونيا.

الشكل ٧-٥ : منحنى معايرة حمض ضعيف بأساس ضعيف.

تمرين ٧-٧:

يعاير 100ml من حمض تحت الكلوري تركيزه $0.016 M$ بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم $0.0400M$ والمطلوب:

- حساب عدد الميلي ليترات من هيدروكسيد الصوديوم اللازمة للوصول إلى نقطة التكافؤ .
- حساب pH المحلول في النقطة التي توافق منتصف نقطة نهاية المعايرة.
- حساب pH المحلول في نقطة نهاية المعايرة.

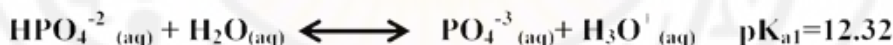
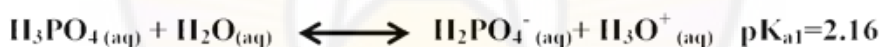
٧-٢-٢-٥ منحنى معايرة حمض متعدد البروتون -أساس قوي:

لدى معايرة حمض متعدد الوظيفة الحمضية بأساس قوي، فإن الوظيفة الأكثر قوة هي التي تتعدل أولاً، ثم تتبعها الوظيفة الأقل قوة فالأقل وهكذا، ونتيجة لذلك نحصل على قفزات يكون أوضحها ما يخص نقطة التعديل الأولى. وكذلك لدى معايرة مزيج من حموض بأساس قوي، فإن الحمض الأكثر قوة أي الأكثر تتأيناً هو الذي يتعدل أولاً، ثم يتبعه الحمض الأقل قوة فالأقل وهكذا، ونتيجة لذلك نحصل أيضاً على قفزات يكون أوضحها ما يخص نقطة تعديل الحمض الأقوى.

لكي يسهل عملياً فصل الوظائف عن بعضها البعض بالمعايرة بخطأ لا يتجاوز ١% $\pm$ (أي زيادة دقة المعايرة) يجب أن يتحقق الشرط التالي:

$$\Delta PK = PK_2 - PK_1 \geq 4$$

لحمض الفوسفور H_3PO_4 ثلاث وظائف حمضية أقوىها الأولى وأضعفها الثالثة:



بما أن الفرق بين ثابت التأين الأول وثابت التأين الثاني للحمض كبير جداً $(PK_{a2} - PK_{a1} \geq 4)$ ، يصبح من الممكن معايرة الحمض كحمض أحادي وثنائي بصورة منفصلة.

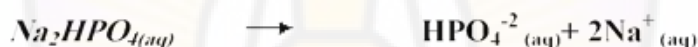
ففي معايرة حمض الفوسفور كحمض أحادي، يُضاف هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج حتى يُحول جميع الحمض إلى NaH_2PO_4 (نقطة التكافؤ الأولى)، الذي يتفكك كلياً باعتباره ملحاً قوياً:



قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ، يمكن حساب PH المحلول (مزيج من حمض الفوسفور مع فوسفات أحادية الصوديوم NaH_2PO_4) كحساب PH أي محلول موقفي. وعند نقطة التكافؤ الأولى حيث يتحول جميع الحمض إلى الملح NaH_2PO_4 ، تحسب قيمة PH الوسط وفق العلاقة:

$$pH_1 = \frac{PK_{a1} + PK_{a2}}{2}$$

بعد نقطة التكافؤ الأولى تعابير الوظيفة الثانية من الحمض، أي $H_2PO_4^-$ ، حيث يُضاف هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج حتى يُحول جميع الحمض إلى الملح Na_2HPO_4 (نقطة التكافؤ الثانية)، الذي يتفكك كلياً باعتباره ملحاً قوياً:



قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية، يمكن حساب PH المحلول (مزيج من حمض $H_2PO_4^-$ مع ملحه Na_2HPO_4) كحساب PH أي محلول موقفي. وعند نقطة التكافؤ الثانية حيث يتحول جميع الحمض $H_2PO_4^-$ إلى الملح Na_2HPO_4 ، تحسب قيمة PH الوسط وفق العلاقة:

$$pH_2 = \frac{PK_{a2} + PK_{a3}}{2}$$

لا يمكن معايرة الوظيفة الحمضية الثالثة مباشرة نظراً لصغر ثابت تفككها K_{a3} (من مرتبة ثابت التثريد الذاتي للماء)، وإنما تعابير بطريقة غير مباشرة عن طريق تفاعل التبادل باستخدام كلور الكالسيوم:



ثم يُعاير الحمض القوي HCl بأساس قوي مثل $NaOH$.

✓ قبل إضافة $NaOH$:

	$H_3PO_4(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$		
الابتدائي	0.10M	0 M	0M
التغير	-xM	+xM	+xM
التوازني	(0.0500-x)M	xM	xM

$$K_a = \frac{[H_3O^+] * [H_2PO_4^-]}{[HCl]} = \frac{x * x}{(0.10 - x)} = 10^{-2.16}$$

$$[H_3O^+] = x = 0.0263M$$

$$pH = 1.85$$

✓ إضافة 25ml من $NaOH$ (نقطة التكافؤ الأولى):

	$H_3PO_4(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaH_2PO_4(aq) + H_2O(l)$		
mmol الابتدائي	2.5	2.5	0 M
mmol التغير	-2.5	-2.5	+2.5
mmol التوازني	0	0	2.5

عدد ميلي مولات الحمض الأساسية = $2.5 * 0.100 = 2.5 \text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الأساس المتفاعلة = $2.5 * 0.100 = 2.5 \text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الحمض المتبقية = $2.5 - 2.5 = 0 \text{ mmol}$

لأن كمية الحمض المتفاعلة = كمية الأساس المضافة = كمية الملح المتشكل

تركيز NaH_2PO_4 يحسب كما يلي:

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = \frac{2.5 \text{ mmol}}{50 \text{ ml}} = 0.05 \text{ M}$$

عند نقطة التكافؤ الأولى حيث يتحول جميع الحمض إلى الملح NaH_2PO_4 ،
تُحسب PH الوسط وفق العلاقة:

$$\text{pH}_1 = \frac{\text{PK}_{a1} + \text{PK}_{a2}}{2} = 4.69$$

المشعر المناسب هو أخضر الكروموكريزول

✓ إضافة 25ml من NaOH (نقطة التكافؤ الثانية):

بعد نقطة التكافؤ الأولى تصبح المعايرة لـ 50 ml من محلول NaH_2PO_4
تركيزه 0.05M

عدد ميلي مولات $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 50 * 0.05 = 2.5 \text{ mmol}$

عدد ميلي مولات الأساس المتفاعلة = $25 * 0.100 = 2.5 \text{ mmol}$

عدد ميلي مولات NaH_2PO_4 المتبقية = $2.5 - 2.5 = 0 \text{ mmol}$



الابتدائي mmol	2.5	2.5	0 M	0M
التغير mmol	-2.5	-2.5	+2.5	
التوازني mmol	0	0	2.5	

يتحول عند نقطة التكافؤ الثانية حيث كامل NaH_2PO_4 إلى Na_2HPO_4 ، تحسب
 PH الوسط وفق العلاقة:

$$pH_1 = \frac{PK_{a2} + PK_{a3}}{2} = 9.77$$

المشعر المناسب هنا هو الفينول فتاليين

الشكل ٦-٧: منحنى معايرة حمض الفوسفور بهيدروكسيد الصوديوم

٣-٧ تفاعلات الترسيب Precipitation Reaction:

هي التفاعلات التي نحصل في نهاية التفاعل ما بين الأملاح المنحلة على راسب (ملح قليل منحل).

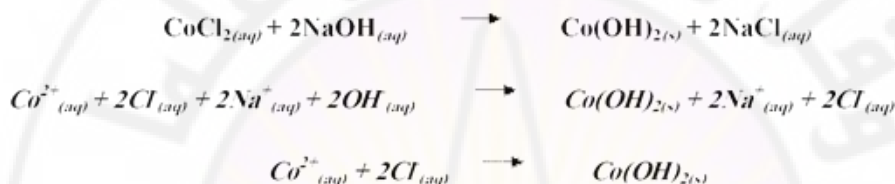
فملح كرومات الرصاص ملح قليل الانحلال يتشكل نتيجة تفاعل ما بين نترات الرصاص وكرومات البوتاسيوم .



٧-٣-١ المعادلة الأيونية المختصرة *Complete Ionic Equation*:

لكتابة المعادلة الأيونية المختصرة لتشكل ملح ضئيل الانحلال يجب كتابة الأملاح المنحلة المتفاعلة والنااتجة على شكل كاتيونات وأنيونات ومن ثم اختصار الكاتيونات والأنيونات المشتركة كما في المثال التالي:

عند تفاعل كلوريد الكوبالت مع هيدروكسيد الصوديوم يتشكل هيدروكسيد الكوبالت وهو ملح ضئيل الانحلال وكلوريد الصوديوم المنحل.



تمرين ٧-٨:

اكتب المعادلة الأيونية المختصرة لتفاعل كلوريد الكالسيوم مع كربونات الصوديوم.

٧-٣-٢: الأسس العامة للذوبانية *Simple Rules for Solubility*:

هناك بعض القواعد العامة لمعرفة الملح المنحل من غير المنحل في الماء نذكر أهمها:

- ١) جميع أملاح النترات (NO_3^-) منحلة.
- ٢) جميع أملاح الخلات (CH_3COO^-) منحلة.
- ٣) جميع أملاح البيكروونات (HCO_3^-) منحلة.
- ٤) جميع أملاح الأمونيوم (NH_4^+) منحلة.
- ٥) جميع أملاح المعادن القلوية (IA) منحلة.
- ٦) جميع أملاح الهاليدات (Cl^- , Br^- , I^-) منحلة ويستثنى أملاحها مع Ag^+ , Pb^{+2} , Hg_2^{+2} .

٧) جميع أملاح الكبريتات (SO_4^{2-}) منحلة ويستثنى أملاحها مع Ca^{2+} , Pb^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} .

٨) جميع أملاح الكربونات (CO_3^{2-}) غير منحلة ويستثنى أملاحها مع NH_4^+ , IA .

٩) جميع أملاح الفوسفات (PO_4^{3-}) غير منحلة ويستثنى أملاحها مع NH_4^+ , IA .

١٠) جميع أملاح الكرومات (CrO_4^{2-}) غير منحلة ويستثنى أملاحها مع IA , NH_4^+ .

١١) جميع أملاح الكبريتيد (S^{2-}) غير منحلة ويستثنى أملاحها مع NH_4^+ , IA .

١٢) جميع أملاح الهيدروكسيد (OH^-) غير منحلة ويستثنى أملاحها مع IA , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{+2} , Ba^{+2} .

تمرين ٧-٩:

ميز الأملاح المنحلة وغير المنحلة في الماء لكل من الأملاح التالية:

$NaCl$, $BaCO_3$, PbI_2 , $CaSO_4$, KNO_3 , $PbSO_4$, $RbOH$, $Ca(OH)_2$, Ag_2CO_3 , Na_2S , CdS , $(NH_4)_2CO_3$, $HgCl_2$, $CuCO_3$

٣-٣-٧ Solubility Product Constants ثابت جداء الانحلال

ينحل جزء من الملح القليل الانحلال وفق ثابت يدعى ثابت جداء الانحلال وهذا التوازن ما بين الملح وأيوناته فمثلاً ينحل $0.0025g$ من كبريتات الباريوم في لتر واحد من الماء عند الدرجة $25C^\circ$. وقيمة الانحلالية هي دائماً لتشكل محلول مشبع.



$$K_{Sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] = 1.1 \times 10^{-10}$$



$$K_{Sp} = [Ca^{+2}][F^{-}]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$



$$K_{Sp} = [Zn^{+2}]^3 [PO_4^{-3}]^2$$

وبشكل عام يمكن أن نكتب ثابت جداء الانحلال لـ M_yX_z



$$K_{Sp} = [M^{+z}]^y [X^{-y}]^z$$

تمرين ٧-١٠:

اكتب عبارة ثابت جداء الانحلال لملاح فوسفات المغنيزيوم النشادرية $MgNH_4PO_4$ ثم أوجد الذوبانية علماً أن $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-12}$.

تمرين محلول ٧-١١:

يحتوي محلول مشبع من كبريتات الباريوم على 0.0025g منه في ليتر واحد منه احسب الذوبانية بالمولارية ثم أوجد ثابت جداء الانحلال .

الحل:



$$[BaSO_4] = \frac{0.0025/233}{1} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

في محلول مشبع يكون :

$$[Ba^{+2}] = [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{2-}]$$

$$1.1 \times 10^{-5} \times 1.1 \times 10^{-5} = 1.2 \times 10^{-10}$$

تمرين ٧-١٢ :

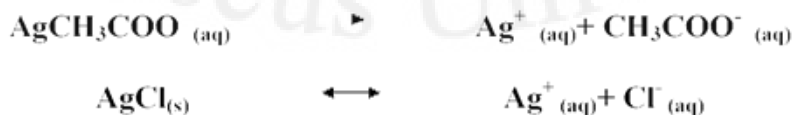
يحتوي محلول مشبع من كرومات الفضة على 0.0435g منه في ليتر واحد منه احسب الذوبانية بالمولارية ثم أوجد ثابت جداء الانحلال .

٧-٣-٤ العوامل المؤثرة في الذوبانية

Factors That Affect Solubility

٧-٣-٤-١ تأثير الأيون المشترك:

عند إضافة ملح يحوي على أيون مشترك مع أحد أيونات الملح الضئيل الانحلال فإنه يؤدي إلى نقصان الذوبانية، فمثلاً عند إضافة خلات الفضة عند تحضير محلول مشبع من كلوريد الفضة فإنه يؤدي ذلك إلى زيادة في تركيز أيون الفضة مما ينتج عن ذلك نقصان في ذوبانية كلوريد الفضة.

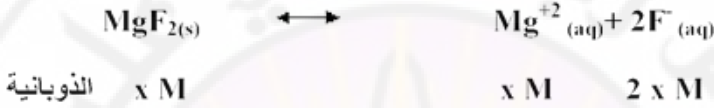


تمرين محلول ٧-١٣:

احسب ذوبانية ملح فلوريد المغنيزيوم في الماء ومن ثم في محلول من فلوريد الصوديوم $0.10M$ قارن بين القيمتين علماً أن $K_{sp}=6.4 \times 10^{-9}$.

الحل:

لنحسب الذوبانية في الماء كالتالي:



$$K_{Sp} = [\text{Mg}^{+2}][\text{F}^{-}]^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$K_{Sp} = x \cdot (2x)^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

أما بالنسبة للذوبانية في محلول من فلوريد الصوديوم تحسب كما يلي:
ملح فلوريد الصوديوم ملح منحل فإن:



$$K_{Sp} = [\text{Mg}^{+2}][\text{F}^{-}]^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$K_{Sp} = y \cdot (0.1 + 2y)^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$y = 6.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

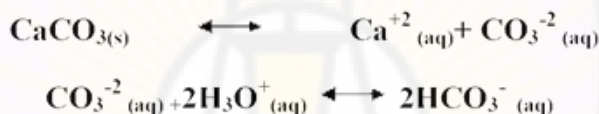
على اعتبار $(0.1+2y) = 0.1$

نلاحظ أن الذوبانية في الماء أكبر بـ 1900 مرة من الذوبانية في ملح من فلوريد الصوديوم 0.1M.

$$\frac{\text{الذوبانية } MgF_2 \text{ في الماء}}{\text{الذوبانية } MgF_2 \text{ في } NaF(0.10M)} = \frac{1.2 \times 10^{-3} M}{6.4 \times 10^{-7} M} = \frac{1900}{1}$$

٧-٣-٤-٢ تأثير تغير الـ pH في الذوبانية:

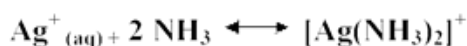
تزداد ذوبانية الملح الأساسي عند زيادة الحموضة كما في كربونات الكالسيوم وهذا ما يفسر سبب تآكل التماثيل المنحوتة من كربونات الكالسيوم نتيجة تأثير الأمطار الحامضية فيها وأيضاً تشكل الكهوف الصخرية.



أما بالنسبة إلى الأملاح الحمضية لا تأثير يذكر لزيادة الحموضة مثل أملاح الأنيونات NO_3^{-} , ClO_3^{-} , ClO_4^{-} , I^{-} , Br^{-} , Cl^{-}

٧-٣-٤-٣ تأثير إضافة أسس لويس على الذوبانية:

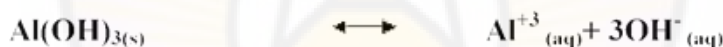
عند إضافة ملح يحوي على أساس لويس فإنه يؤدي إلى تشكيل معقدات تساندية منحلة وهذا ما يحدث عند إضافة ملح كلوريد الأمونيوم على كلوريد الفضة حيث يتشكل معقد الفضة النشادري مما يؤدي إلى نقصان تركيز أيون الفضة في المحلول المشبع لذلك تزداد الذوبانية.



وأيضاً كثير من الكاتيونات تشكل معقدات تساندية منحلة مع أسس لويس أمثال NH_3 , CN , F , Cl , OH , Br وغيرها مما تؤدي إلى زيادة ذوبانية الملح الضئيل الانحلال الموافق لهذا الكاتيون.

٧-٣-٤ تأثير الأملاح المذبذبة :

ينحل هيدروكسيد الألمنيوم في الحمض القوي لأن الهيدروكسيد يتفاعل مع الحمض المضاف فيؤدي إلى زيادة ذوبانية هيدروكسيد الألمنيوم.



بينما ينحل في الأسس القوية لأنه يتشكل معقد منحل.



٧-٣-٥ ترسيب الأملاح الضئيلة الانحلال

لمعرفة فيما إذا كان الملح الضئيل الانحلال يترسب أم لا فإنه يجب مقارنة الجداء الأيوني لأيوناته مع ثابت جداء الانحلال فإذا كان:

$$Q = K_{sp}$$

فإننا نحصل على محلول مشبع

أما إذا كان:

$$Q < K_{sp}$$

فإننا نحصل على محلول تحت مشبع ولا نحصل على راسب

أما إذا كان:

$$Q > K_{sp}$$

فإننا نحصل على محلول فوق مشبع وعندئذ نحصل على راسب

تمرين محلول ٧-١٤:

مزج 100 ml من كبريتات الصوديوم $0.00075M$ مع 50 ml من كلوريد الباريوم $0.015M$ ، هل يحدث ترسيب أم لا؟.

(مع العلم أن $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$ كبريتات الباريوم)

الحل:

أولاً نحسب عدد ميلي مولات كل من الملحيتين:

$$(mmol) n Na_2SO_4 = 100 \times 0.00075 = 0.075 mmol$$

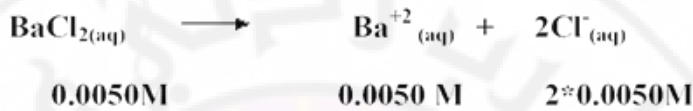
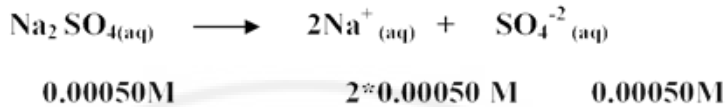
$$(mmol) n BaCl_2 = 50 \times 0.015 = 0.75 mmol$$

ثانياً نحسب تركيز كل من الملحيتين:

$$[Na_2SO_4] = \frac{0.075 \text{ mmol}}{150 \text{ ml}} = 0.00050 \text{ mol/L}$$

$$[BaCl_2] = \frac{0.75 \text{ mmol}}{150 \text{ ml}} = 0.0050 \text{ mol/L}$$

ثالثاً نحسب تركيز أيونات :



رابعاً نحسب الجداء الأيوني لملح كبريتات الباريوم

$$Q = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-3}) \times (5.0 \times 10^{-4})$$

$$= 2.5 \times 10^{-6}$$

خامساً نقارن قيمة Q مع قيمة K_{SP} لملح كبريتات الباريوم

نجد أن $Q > K_{SP}$ أي أن ملح كبريتات الباريوم يترسب.

تمرين ٧-١٥ :

ما هو أقل تركيز من أيونات الباريوم من أجل بدء ترسيب كبريتات الباريوم عند

مزجها مع كبريتات الصوديوم 0.0015M

(مع العلم أن $K_{SP} = 1.1 \times 10^{-10}$ كبريتات الباريوم).

تمرين ٧-١٦ :

مزج محلول نترات المعنزيوم 0.10M مع محلول من الأمونيا 0.10M ، هل

يترسب هيدروكسيد المعنزيوم علماً أن ثابت جداء الانحلال لـ $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$K_b = 1.5 \times 10^{-11}$ ، و ثابت تأين الأمونيا $K_b = 1.8 \times 10^{-8}$

مسائل وتمارين الفصل السابع

١. اكتب معادلة تأين حمض النمل $HCOOH$ (حمض الفورميك) وما تأثير إضافة محلول من فورمات الصوديوم $NaHCOO$.
٢. ينحل 0.075 mol من حمض الفورميك و 0.065 mol من فورمات الصوديوم لتشكيل محلولاً موقياً حجمه 1 L والمطلوب:
 - احسب pH هذا المحلول الموقي
 - احسب pH بعد إضافة 0.020 mol من فورمات الصوديوم إلى هذا المحلول الموقي.
٣. احسب pH محلول 0.20 M من $HClO_4$ و 0.20 M من $KClO_4$ وهل هذا محلول موقي.
٤. محلولاً موقياً حجمه 1 L من حمض الفورميك 0.50 M وفورمات الصوديوم 0.30 M احسب pH هذا المحلول عند إضافة 0.142 mol من حمض كلور الماء،
٥. احسب تركيز كلاً من حمض الخل وخلات الصوديوم علماً أن تركيز الكلي 0.400 M وأن $pH = 4.5$. وماهي قيمة الـ pH عند إضافة 0.100 mol من هيدروكسيد الصوديوم إلى هذا المحلول الموقي حجمه 1 L .
٦. محلول موقي من حمض البريونيك و بروبونات الصوديوم (*propionic acid and sodium propionate*)، تركيز بروبونات الصوديوم 0.60 M احسب تركيز الحمض مع العلم أن $K_a \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} = 1.3 \times 10^{-5}$
٧. محلول موقي من الامونيا وكلوريد الأمونيوم pH له 9.25 ما هي نسبة تركيزي NH_3/NH_4Cl

٨. محلول مجهول الـ pH يعطي لون أصفر مع كلاً من مشعر أحمر الميثيل ومشعر برتقالي الميثيل و يعطي محلولاً عديم اللون مع مشعر الفينول فتاليين وبالاغتماد على الشكل ٧-١. ماهو مجال الـ pH المتوقع لهذا المحلول.

٩. $25ml$ من محلول من حمض الازوت $0.1500M$ يتعاير بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم $0.100M$ احسب pH في كل من الحالات التالية:

• قبل إضافة الأساس

• بعد إضافة كل من $6ml$, $30ml$, $37ml$

١٠. $44ml$ من محلول من حمض الخل $0.202M$ يتعاير بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم $0.185M$ احسب pH في كل من الحالات التالية:

• قبل إضافة الأساس

• بعد إضافة كل من $15.5ml$, $48ml$, $50.2 ml$

١١. احسب الذوبانية بالمولارية ثم بـ g/L لكل من الأملاح التالية:

• كلوريد الفضة ($K_{sp} = 1.8 * 10^{-10}$)

• هيدروكسيد الزنك ($K_{sp} = 4.5 * 10^{-17}$)

١٢. عند مزج محلول يحوي على أيونات الفضة على كل من محاليل $NaCl$

$AgCl$, $AgBr$, AgI ($0.0010M$) فإنه يترسب كلاً من $NaBr$, NaI

على الترتيب، احسب أقل تركيز من أيونات الفضة من أجل الحصول على

راسب في كل من المحاليل الثلاثة (مع العلم أن $K_{sp} = 1.8 * 10^{-10}$

كلوريد الفضة و $K_{sp} = 3.3 * 10^{-13}$ بروميد الفضة و $K_{sp} = 1.5 * 10^{-16}$

يوريد الفضة).

١٣. ماهو حجم كلاً من حمض الخل $0.125M$ وهيدروكسيد الصوديوم

$0.065M$ لتحضير $1L$ من محلول موفي $pH = 4.50$

الفصل الثامن

تفاعلات الأكسدة والارجاع

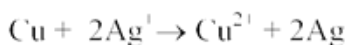
Oxidation–Reduction Reactions

٨-١ تعاريف عامة:

كانت تفاعلات الأكسدة والارجاع متعلقة بتفاعلها مع الأوكسجين فيطلق على ضم أوكسجين تفاعل أكسدة ويطلق على إزاحة الأوكسجين تفاعل ارجاع. ولكن تبين لاحقاً أن تفاعلات الأكسدة والارجاع لا تتعلق بالأوكسجين فقط لذلك توسع هذا المفهوم ليصبح كالتالي:

- تفاعلات الأكسدة والارجاع: هي التفاعلات التي يحدث فيها تغيرات الكترونية.
- الأكسدة: هو التفاعل الذي يترافق مع فقدان الكترون أو أكثر (و يترافق مع زيادة في رقم الأكسدة).
- الارجاع: هو التفاعل الذي يترافق مع اكتساب الكترون أو أكثر (و يترافق مع نقصان في رقم الأكسدة).
- عمليتا الأكسدة والارجاع متلازمتين.
- الجسم المؤكسد: هو الجسم الذي يكتسب الكترون أو أكثر أي هو الجسم الذي يترافق مع نقصان في رقم الأكسدة.
- الجسم المرجع: هو الجسم الذي يفقد الكترون أو أكثر أي هو الجسم الذي يترافق مع زيادة في رقم الأكسدة.

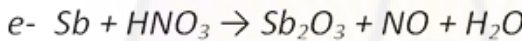
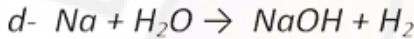
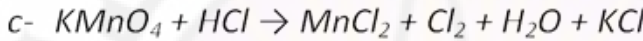
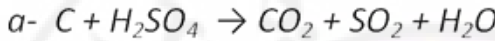
ففي التفاعل التالي :



معدن النحاس يتأكسد وأيون الفضة يرجع
معدن النحاس جسم مرجع وأيون الفضة جسم مؤكسد
أي نلاحظ أن عمليتا الأكسدة والارجاع متلازمتين.

تمرين ٨-١:

حدد الجسم المؤكسد والجسم المرجع في كل من التفاعلات التالية:



٨-٢ التنبؤ بالأجسام المؤكسدة والاجسام المرجعة:

تتعلق قدرة العنصر على الأكسدة أو الارجاع بكهرسلبية ذلك العنصر ، فتزداد
قدرة العنصر على الأكسدة بازدياد كهرسليته، بينما تزداد قدرة المرجع على
الارجاع بازدياد كهرجانيته أي بتناقص الكهرسلبية، وبالرجوع إلى الجدول الدوري
نستنتج أن الفلور أكثر العناصر قدرة على الأكسدة وبالمقابل عنصر السيزيوم أكثر
العناصر قدرة على الارجاع.

ويمكن التنبؤ بالأجسام المؤكسدة والاجسام المرجعة من خلال قيم كمونات
الأكسدة والارجاع القياسية المصنفة في الشكل (٨-١) حيث يصنف الفلور كأقوى
المؤكسدات إذ يبلغ كمون الإرجاع القياسي لنصف التفاعل الذي يدخل فيه $+2.87$
 V الموافقة للثنائية F_2/F^- ، ويصنف الليثيوم أقوى المرجعات إذ يبلغ كمون الإرجاع
القياسي لنصف التفاعل الذي يدخل فيه $-3.04 V$ الموافقة للثنائية Li^+/Li وذلك
عند درجة الحرارة $25^\circ C$.

الشكل ٨-١: قيم كمون الارجاع القياسي لبعض العناصر.

٨-٣ أعداد الأكسدة *Oxidation Numbers*:

عدد الأكسدة : هو عدد الالكترونات التي يمكن أن يفقدها أو يكتسبها أو تساهم بها ذرة ما في التفاعل.

هناك قواعد عامة لمعرفة أعداد أكسدة العناصر وهي:

- عدد أكسدة العنصر الحر دائماً تساوي الصفر.

- عدد أكسدة أيون أحادي الذرة تساوي شحنة هذا الأيون.

- عدد أكسدة عناصر الفصيلة الأولى 1A (المعادن القلوية) دوماً تساوي

+1.

- عدد أكسدة عناصر الفصيلة الثانية 2A (المعادن القلوية الترابية) دوماً تساوي +2.

- عدد أكسدة الهيدروجين +1 ماعدا هيدريدات المعادن مثل CaH_2 فعندئذٍ رقم أكسدة الهيدروجين -1.

- عدد أكسدة الأوكسجين دائماً (-2) باستثناء:

- ١- مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وفوق أكسيد الصوديوم (Na_2O_2) فإن عدد الأكسدة للأوكسجين فيها يساوي (-1).

- ٢- مركب فلوريد الأوكسجين OF_2 ، عدد الأكسدة فيه يساوي (+2) أي موجب لأن الفلور أكثر كهربية من الأوكسجين.

- ٣- مركب سوبر أوكسيد البوتاسيوم KO_2 ، عدد الأكسدة للأوكسجين فيه يساوي $(-1/2)$.

- عدد الأكسدة للهالوجينات غالباً (-1) أما إذا ارتبط مع ذرة أكثر كهربية مثل الأوكسجين يأخذ عدد أكسدة موجب فمثلاً عدد أكسدة الكلور في $HClO_3$ يساوي (+5).

- بشكل عام يتغير عدد الأكسدة للمعادن (5A, 6A, 7A) فيأخذ أعداد متغيرة بحيث يكون أصغر عدد أكسدة يكون يساوي تكافؤ اللامعدن وأكبرها يساوي رقم الفصيلة (الشكل ٨-٢).

الشكل ٨-٢: تغيّر أعداد الأكسدة لبعض اللامعادن.

تمرين محلول ٨-٢:

أوجد رقم أكسدة الكبريت في كل: H_2S , S^{2-} , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , SO_4^{2-} .

الحل:

تمرين ٨-٣:

أوجد رقم أكسدة المنغنيز في MnO_2 , MnO_4^- , Mn , Mn^{+2} , Mn^{+3}

MnO_4^{2-}

٨-٤ موازنة تفاعلات الأكسدة والارجاع:

للموازنة تفاعلات الأكسدة والارجاع يوجد طريقتين :

- طريقة أعداد الأكسدة
- طريقة أنصاف التفاعل

٨-٤-١ الموازنة بطريقة أعداد الأكسدة:

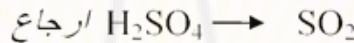
من أجل التفاعل التالي:



تغير عدد أكسدة الكربون من الصفر الى +٤



بالمقابل انخفض عدد أكسدة الكبريت بمقدار ٢



من أجل التعادل بين ازدياد عدد الأكسدة وانخفاضه يجب ضرب المعادلة الثانية بـ

٢ ونحصل بعد الجمع:



ويمكن تأمين تعادل ذرات الأكسجين والهيدروجين في الطرف الأيسر بإضافة

جزيئات الماء الى الطرف الأيمن:



وبالتالي نحصل على المعادلة موزونة.

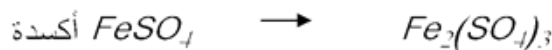
تمرين محلول ٨-٤:

وازن التفاعل التالي بطريقة أعداد الأكسدة:

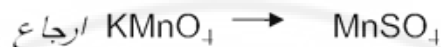


الحل:

تغير عدد أكسدة الحديد من +٢ الى +٣ أي ازداد بمقدار ١



ولكن بما أن يوجد ذرتين حديد في $Fe_2(SO_4)_3$ أي ازداد بمقدار 2×1 بالمقابل انخفض عدد أكسدة المنغنيز من $+7$ إلى $+2$ أي انخفض بمقدار ٥



نضرب $Fe_2(SO_4)_3$ بـ ٥ و $MnSO_4$ بـ ٢

نوازن المعادلة ككل كالتالي:

8

تمرين ٨-٥:

وازن المعادلات التالية بطريقة أعداد الأكسدة:

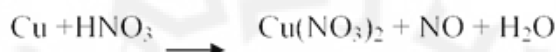
- a- $HNO_3 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NO + H_2O$
- b- $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + CO_2 + H_2O$
- c- $Al + HCl \rightarrow AlCl_3 + H_2$
- d- $C_2H_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

٨-٤-٢ الموازنة بطريقة أنصاف التفاعل :

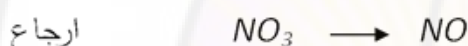
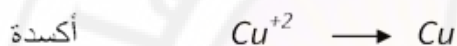
تختلف الموازنة في المحاليل المائية تبعا لنوعية الوسط حمضي أو قلوي أو معتدل.

✓ ٨-٤-٢-١ الموازنة في وسط حمضي:

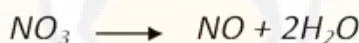
وازن التفاعل التالي:



يكون نصفا التفاعل :



٢. يوازن نصفا التفاعل كلاً على حده من حيث الذرات باستثناء الأوكسجين الذي يعادل بإضافة عدد مماثل من جزيئات الماء الى الطرف الآخر



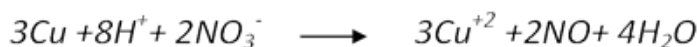
٣. نوازن ذرات الهيدروجين بإضافة للطرف الآخر أيونات من الهيدروجين مماثلة لذرات الهيدروجين الموجودة بالماء



٤. موازنة الشحنات الكهربائية في كل نصف تفاعل بإضافة الإلكترونات

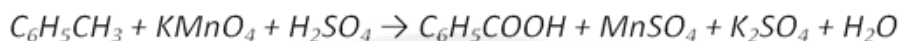


٥. يتحقق التوازن بضرب التفاعل الأول بـ ٢ والتفاعل الثاني بـ ٣ وبالجمع نحصل على المعادلة الموزونة :



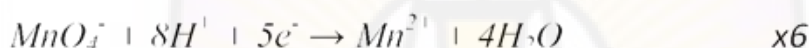
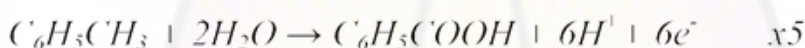
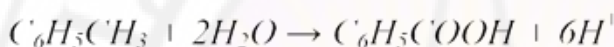
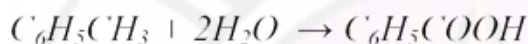
تمرين محلول ٨-٦:

وازن التفاعل التالي بطريقة أنصاف تفاعل:

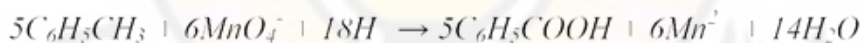


الحل:

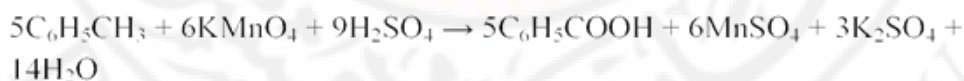
نوازن كل نصف تفاعل على حده:



بعد الضرب والجمع ينتج المعادلة موزونة بالشكل الأيوني:

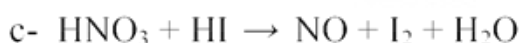


أما بالشكل الجزيئي فهي كالتالي:



تمرين ٨-٧:

وازن التفاعلات التالية بطريقة أنصاف التفاعلات في وسط حمضي:



✓ ٨-٤-٢ الموازنة في وسط قلوي:

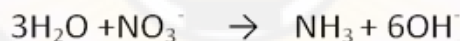
الموازنة في وسط قلوي لا تختلف عن الوسط الحمضي إلا من ناحية تعديل ذرات الهيدروجين والأكسجين إن وجدت.
مثال:



١. يكون نصف التفاعل كالتالي:



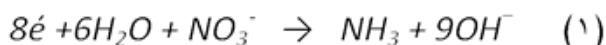
٢. نوازن كل نصف تفاعل على حده، نضيف إلى الطرف الذي يحوي زيادة من الأكسجين عددا مماثلا من جزيئات الماء كما نضيف للطرف المقابل عددا من شوارد الهيدروكسيد مساويا ضعفي العدد الكلي لذرات الأكسجين الموجودة بالطرف الأول:



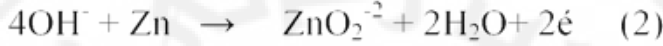
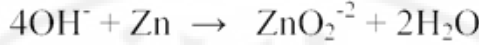
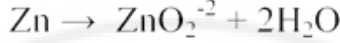
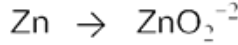
٣. نوازن ذرات الهيدروجين إن وجدت كما هو الحال في النشادر بإضافة عدد مماثل من شوارد الهيدروكسيد إلى الطرف نفسه الذي يحتوي على الهيدروجين ثم نضيف العدد نفسه من جزيئات الماء في الطرف المقابل:



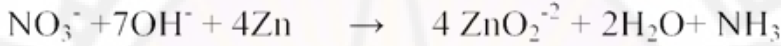
٤. نوازن الشحنات بإضافة الإلكترونات:



نكرر ما سبق مع نصف التفاعل الثاني:

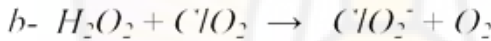


نجمع المعادلتين ١ و ٢ بعد ضرب المعادلة ٢ ب ٤ فينتج:



تمرين ٨-٨:

وازن التفاعلات التالية بطريقة أنصاف التفاعلات في وسط قلوي:



✓ ٨-٤-٢-٣ في وسط معتدل:

ننظر لنواتج التفاعل فإذا كان الوسط الناتج عبارة عن وسط حمضي نتبع قواعد الموازنة في وسط حمضي وإذا كان الوسط الناتج قلويًا نوازن باستخدام قواعد الموازنة في وسط قلوي.

٨-٥ معايير الأكسدة والإرجاع

معايير الأكسدة والإرجاع: وهي طريقة تحليلية كمية بوجود زوج مؤكسد

/ مرجع.

تعايير المادة المراد تحليلها بمادة معلومة التركيز مؤكسدة كانت أم مرجعة فمثلاً وتكون معرفة نقطة انتهاء المعايرة بالتغير اللوني للمحلول حيث أن أغلب معايرات

الأكسدة والإرجاع لا تحتاج إلى مشعر لأن أغلب المواد المؤكسدة والمرجعة يتغير لونها بتغير عدد الأكسدة.

فمثلاً تعابير كبريتات الحديدي المجهولة التركيز ببرمنغنات البوتاسيوم فلحظة انقلاب اللون إلى اللون البنفسجي نكون قد وصلنا إلى نقطة نهاية المعايرة.

الشكل ٨-٣: معايرة كبريتات الحديدي $FeSO_4$ ببرمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$
(a) أثناء المعايرة ، (b) نقطة نهاية المعايرة.

ويمكن أيضاً معرفة نقطة نهاية التفاعل بواسطة مقياس الكمون والذي يتعلق بتركيز المادة و يتغير أثناء التفاعل التركيز وبالتالي يتغير كمون المادة إلى أن تصل إلى حالة التوازن ، قياس الكمون يمكن حساب الكمون من معادلة نرنست (انظر الفصل الرابع):

$$E_{eq(Ox/red)} = E^{\circ}_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

حيث:

• R ثابت الغازات العامة = 8.314 J/K.mol

- F عدد فراداي = 96500 Coulombs.
- T درجة الحرارة مقدرة بالكلفن K.
- n عدد الالكترونات في كل نصف توازن أكسدة ارجاع
- $E^\circ(\text{Ox} : \text{Red})$ كمون الإرجاع القياسي
- بالتعويض تصبح معادلة نرنست كالتالي:

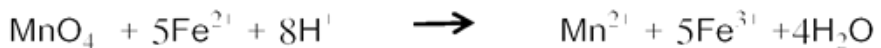
$$E_{eq(\text{Ox/red})} = E^\circ_{(\text{Ox/Red})} + \frac{0,06}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

يوضح الشكل رقم (٤-٨) كيف يتغير الكمون أثناء معايرة الحديد الثنائي ببرمنغنات البوتاسيوم:

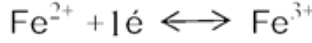
الشكل ٤-٨: منحنى معايرة الحديد الثنائي ببرمنغنات البوتاسيوم

يوضح الشكل أن هناك ثلاثة مجالات لتغير الكمون :

✓ **المجال الأول:** يمثل المنحنى المتعلق بالتوازن لثنائية الأكسدة الإرجاع الموجودة في المحلول ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) وأي إضافة من برمنغنات البوتاسيوم سوف تتحول أيونات الحديد (II) مباشرة إلى الحديد (III):



يحسب الكمون في كل لحظة عن طريق معادلة نرنست

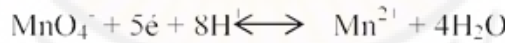


$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,06}{1} \log [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$$

نستطيع بعد كل إضافة من برمنغنات البوتاسيوم أن نقيس قيمة الكمون التي تزداد بشكل مستمر، وبالتالي كمية الحديد الثنائي التي تحولت إلى الحديد الثلاثي.

✓ **المجال الثاني (مجال التكافؤ):** مجال التكافؤ ويمثل المجال الذي يزداد فيه الكمون المقاس بتسارع، وتكون هذه المرحلة من المعايرة العناصر الأربعة موجودة في وسط التفاعل و الكمون المقاس هو عبارة عن كمون الثنائية (Fe^{3+}/Fe^{2+}) وكمون الثنائية (MnO_4^-/Mn^{2+}) .

✓ **المجال الثالث:** ويعبر عن مرحلة ما بعد نقطة التكافؤ حيث تحول كل الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي. وبالتالي يتعلق الكمون المقاس بالنسبة إلى إلكترود البلايتين فقط بالتوازن (MnO_4^-/Mn^{2+}) :



(١) حساب الكمون عند نقطة التكافؤ:

يتعلق كمون نقطة التكافؤ الكمون بالكمونين التاليين:

$$E_{eq} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,06}{1} \log [Fe^{3+}]_{eq} / [Fe^{2+}]_{eq}$$

$$E_{eq} = E^{\circ}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} + \frac{0,06}{5} \log [MnO_4^-]_{eq} [H^+]^8 / [Mn^{2+}]_{eq}$$

بجمع المعادلتين السابقتين نجد:

$$6E_{eq} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 5E^{\circ}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} \\ + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_{eq} [MnO_4^-]_{eq} [H^+]^8}{[Mn^{2+}]_{eq} [Fe^{2+}]_{eq}}$$

تكون عند نقطة التكافؤ: أيونات البرمنغنات قليلة بينما كمية الحديد الثلاثي هي مساوية إلى خمسة أمثال المنغنيز الثنائي:

$$5[MnO_4^-]_{eq} = [Fe^{2+}]_{eq}$$

$$5[Mn^{2+}]_{eq} = [Fe^{3+}]_{eq}$$

إذا بدلنا في العلاقة السابقة في شروط خاصة $[H^+] = 1$ نجد أن الكمون عند نقطة التكافؤ:

$$E_{eq} = \frac{E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 5E^{\circ}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}}{6}$$

(٢) نقطة نصف التكافؤ:

عند $V = 1/2 V_{eq}$ تكون نصف أيونات الحديد الثنائية قد تحولت إلى أيونات الحديد الثلاثية. أي أن العنصرين لهما التركيز نفسه، عندئذ يكون الكمون هو نفسه الكمون المرجعي لـ (Fe^{3+}/Fe^{2+})

$$E_{\frac{V_{eq}}{2}} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]_{\frac{V_{eq}}{2}}}{[Fe^{2+}]_{\frac{V_{eq}}{2}}}$$

$$E_{\frac{V_{eq}}{2}} = E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$$

تمرين محلول ٨-٩ :

ما الحجم اللازم من برمنغنات البوتاسيوم $0.0250M$ لأكسدة $40.0ml$ من كبريتات الحديد $0.100M$ في وسط من حمض الكبريت.

الحل:

أولا يجب كتابة معادلة التفاعل ومن ثم موازنتها:



ثانياً نقوم بإجراء الحسابات اللازمة :

نلاحظ من المعادلة أن كل ١ مول من برمنغنات البوتاسيوم يلزمها ٥ مول من كبريتات الحديدي.

نحسب عدد مولات كبريتات الحديدي :

$$n_{FeSO_4} = \frac{40.0 * 0.100}{1000} = 4.00 * 10^{-3} \text{ mol}$$

نحسب عدد مولات برمنغنات البوتاسيوم :

$$n_{KMnO_4} = 4.00 * 10^{-3} \text{ mol } FeSO_4 * \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{5 \text{ mol } FeSO_4}$$
$$n_{KMnO_4} = 8 * 10^{-8} \text{ mol}$$

الحجم اللازم من برمنغنات البوتاسيوم يحسب كالتالي:

$$V_{KMnO_4} = 8 * 10^{-8} * \frac{1000}{0.0250} = 32.0 \text{ ml}$$

تمرين ٨-١٠ :

ما مولارية عينة محلول من Na_2SO_3 حجمها 20.0 ml تم معايرتها بثنائي كرومات البوتاسيوم $0.05130M$ في وسط من حمض الكبريت فكان الحجم اللازم لنهاية المعايرة 36.30 ml .

الشكل ٨-٥: كبريتات الكروم ذات اللون الأخضر و ثنائي كرومات البوتاسيوم ذات اللون البرتقالي

٨-٦ تطبيقات على تفاعلات الأكسدة والارجاع:

- التحلل الكهربائي لمصهور أو محلول ملح: يمكن الحصول على معدن صرف من التحلل الكهربائي لمصهوره مثلاً يمكن الحصول على معدن الصوديوم من المحلول المائي لكلوريد الصوديوم اذ يرجع الصوديوم على الكاثود وينطلق غاز الكلور على الأنود.



- احتراق الوقود



- عمليات القصر اللوني للألبسة والتعقيم والتطهير من مياه وغيرها
- البطاريات ومصادر الطاقة كما في بطارية السيارة وغيرها



الشكل ٨-٦: بطارية السيارة

- التآكل المعدني كما في تآكل الحديد نتيجة العوامل الجوية.



- الطلي الكهربائي: عملية طلاء معدن بمعدن آخر هو تفاعل كيميائي كما في صناعة الأدوات المنزلية المطلية بالذهب أو الفضة الشكل ٨-٧.

الشكل ٨-٧: الطلي الكهربائي

٨-٧ الناقلية الكهربائية:

كما تعرفنا أن التحلل الكهربائي للمحلول الملح ينقل التيار الكهربائي لنتعرف الآن على الناقلية الكهربائية.

تُعرف الناقلية الكهربائية بأنها قدرة المحلول أو الوسط على نقل التيار الكهربائي بواسطة أيوناته وبتأثير حقل كهربائي خارجي.

يمثل التيار الكهربائي انتقال الشحنات. يمكن للشحنة أن تنتقل عبر المعادن ومن خلال الكهرليئات السائلة النقية (مثل مصهور الأملاح) أو المحاليل الحاوية للكهرليئات. يدعى النوع الأول من الناقلية الناقلية المعدنية وهي تتضمن انتقال التيار من خلال حركة الإلكترونات دون حركة الذرات المعدنية.

أما الناقلية الأيونية (الكهرليئية) فتتضمن انتقال التيار من خلال حركة الأيونات في السائل النقي أو في المحلول، فترحل الكاتيونات نحو المسرى السالب بينما ترحل الأنيونات نحو المسرى الموجب. ويحدث كل من هذين النمطين لنقل الكهراء المعدنية والأيونية في الخلايا الكهركيميائية.

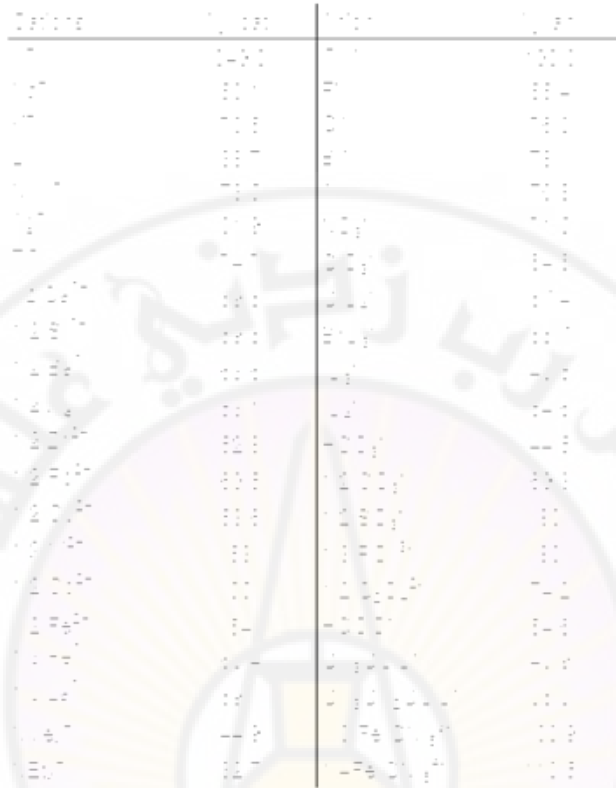
أي يمكن للمحلول أن ينقل التيار الكهربائي إذا حدث انتقال في الشحنة أي تشكل الأيونات الموجبة والسالبة في المحلول ويسمى بالمحلول الكهرليتي وقد ذكرنا ذلك سابقاً، فعند تطبيق حقل كهربائي خارجي للمحاليل الكهرليئية نلاحظ مرور التيار الكهربائي عبر الأسلاك نتيجة حركة هذه الأيونات عبر المساري فيتم هجرة الكاتيونات نحو الكاثود وهجرة الأنيونات نحو الأنود الشكل ٨-٨.

الشكل ٨-٨ : هجرة الأيونات عند تطبيق حقل كهربائي خارجي

ومما لاشك فيه أن ناقلية المعادن أكبر من ناقلية المحاليل الكهرليئية .

تتعلق الناقلية الكهربائية لمحلول ما على عدة عوامل منها:

- درجة الحرارة: حيث تزداد الناقلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة.
- تركيز الأيونات: كلما ازداد عدد الأيونات وتركيزها كلما ازدادت الناقلية الكهربائية إلى حد ما لأن ازدياد كمية الأيونات يؤدي إلى ازدياد لزوجة المحلول الذي يعيق من حركة الأيونات في الحقل الكهربائي وبالتالي يضعف الناقلية، لذلك تزداد الناقلية الكهربائية للمحلول الكهرليتي عند التمديد اللانهائي للكهرليت والغياب الكامل للتجاذب الكهربائي بين الأيونات المتعاكسة.
- طبيعة الأيونات: تتعلق حركة الأيونات في المحلل بالحجم الفراغي للأيون، الوزن الجزيئي، عدد الشحنة التي يحملها الأيون فمثلاً كلما كان الحجم أصغر والشحنة أقل كلما كانت الناقلية الكهربائية أكبر (الشكل ٨-٩).



الشكل ٨-٩: الناقلية المكافئة لبعض الأيونات الموجبة والسالبة وهي تمثل حركة الأيونات تحت تأثير التيار الكهربائي.

٤- أبعاد الالكترونودات: حيث أن الالكترونود المغموس هو زوج من المرباط مثبتة بشدة بالنسبة لبعضها البعض مطلية بالبلاطين لزيادة سطحها الفعال الشكل (٨-١٠).

الشكل ٨-١٠: مقياس الناقلية الكهربائية

٨-٧-١ الناقلية النوعية:

تعتمد الناقلية الكهربائية على العلاقة التالية:

$$S = K \cdot A/d$$

حيث:

S : الناقلية الكهربائية

K بالناقلية النوعية وواحدتها $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ or Siemens/cm

A/d : ثابت الخلية

مع A سطح الالكترونودين

d البعد بين الالكترونودين أي طول سلك الناقل .

نستنتج أن الناقلية الكهربائية النوعية لمحلل: هي ناقلية جزء من المحلول سطحه 1 سم^2 وطوله 1 سم ، وتزداد هذه الناقلية بزيادة عدد الأيونات الحرة الحركة في المحلول.

٨-٧-٢ الناقلية المكافئة:

يستخدم عادة في المحاليل الناقلية المكافئة بدلاً من الناقلية النوعية والتي تعرف على النحو التالي:

$$\Lambda = 1000 \cdot k/C$$

حيث:

C : التركيز النظامي

K : الناقلية النوعية

من العلاقة يتبين أنه كلما كان المحلول ممدد، ازدادت الناقلية المكافئة والسبب تناقص قوى التجاذب بين الجزيئات ويزداد الاقتراب من المحلول المثالي أي التفكك التام للكهرليت.

في حالة التمديد اللانهائي تكون الناقلية عظمى وتأخذ القيمة Λ° والتي هي مجموع الناقليتين للأيونين المكونين للمزيج.

$$\Lambda^\circ = \Lambda_1^\circ + \Lambda_2^\circ$$

فمثلاً محلول من كلوريد الصوديوم بحالة التمديد اللانهائي تكون الناقلية المكافئة كالتالي:

$$\Lambda^\circ_{NaCl} = \Lambda^\circ_{Na+} + \Lambda^\circ_{Cl-}$$

٨-٧-٣ حساب درجة تأين الكهليليت الضعيف باستخدام الناقلية:

من المعروف أن الكهليليت الضعيف يتأين بصورة جزئية أي قسم من جزيئاته تبقى دون تأين أي لا تساهم في الناقلية الكهربائية للمحلول وبالتالي يمكن حساب درجة التأين التي عرفت سابقاً هي نسبة تركيز الجزيئات المتأينة إلى التركيز الكلي للكهليليت والتي يمكن تعيينها عن طريق الناقلية كالتالي:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} * 100$$

حيث:

Λ : الناقلية المكافئة للمحلول

Λ° : الناقلية المكافئة للمحلول شديد التمديد

تمرين محلول ٨-١١:

احسب درجة تأين محلول من حمض الخل $M \ 0.05$ إذا علمت أن الناقلية المكافئة لمحلول شديد التمديد $(ohm.cm^2.eq)^{-1} \ 390$ و ناقلية المكافئة لهذا المحلول $(ohm.cm^2.eq)^{-1} \ 7.358$.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_v} * 100$$

$$\alpha = \frac{7.358}{390} * 100 = 1.88$$

أي نسبة الحمض المتأينة تساوي ١.٨٨ % من الجزيئات الكلية ويبقى منه ٩٨.١٢ % على شكل جزيئات غير متأينة.

مسائل وتمارين الفصل الثامن

حدد العامل المرجع والعامل المؤكسد في كل من التفاعلات التالية:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CuO}(\text{s}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}(\text{s}) + \text{HgNH}_2\text{Cl}(\text{s}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- $\text{Ba}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

١- وازن التفاعلات السابقة بطريقة أرقام الأكسدة.

٢- يتفاعل معدن الألمنيوم مع الماء في وسط قلوي وينتج $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ وغاز H_2 والمطلوب اكتب معادلة التفاعل ثم وازنها.

٣- وازن المعادلات التالية بطريقة أنصاف التفاعل في وسط حمضي:

- $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

٤- وازن المعادلات التالية بطريقة أنصاف التفاعل في وسط قلوي:

- $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$
- $\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{Cl}_2$

٥- عينة مشوبة من كبريتات الحديد كُتلتها 6.67g عيرت بثاني كرومات البوتاسيوم 0.1467M في وسط حمضي فلزم للوصول إلى نقطة التكافؤ 14.4 ml والمطلوب:

- كتابة التفاعل وموازنته
- النسبة المئوية للحديد في العينة.

٦- ماهو الحجم اللازم من ثنائي كرومات البوتاسيوم $0.123M$ اللازمة لمعايرة $27ml$ من يوديد البوتاسيوم $0.150M$ في وسط حمضي بعد كتابة المعادلة و موازنتها.



معجم المصطلحات العلمية

-A-

Acceptor	آخذ، مستقبل
Acid-base titration	معايرة حمضية أساسية
Acidimetric	مقياسية الحموضة
Activated carbon	فحم فعال
Activation	تنشيط
Absorption	امتصاص
Adsorption	امتزاز
Allotropy	تأصل
Amphoteric	مذبذب
Arrangement	ترتيب

-B-

Boiling point	نقطة الغليان
Binding energy	طاقة الربط
Bond	رابطة
Boundary	حد، حدود
Branched	متفرع
Buffer solution	محلول موقفي

-C-

Capacity	سعة
Carbide	كربيد
Carbon black	هباب الفحم

Carbon fiber	ليف كربوني
Cathode	مهبط
Cation	أيون موجب، كاتيون
Classification	تصنيف
Coherent	متماسك، مترابط، متلازم
Coke	فحم الكوك
Combustion	احتراق
Complex	معقد
Conductivity	الناقلية
Configuration	تشكيل
Conservation	حفظ
Constructive	بناء
Corrosion	تآكل
Coupling	ارتباط، اقتران
Covalent	مشترك، تكافئي
Current	تيار

-D-

Data	معطيات، بيانات
Density	كثافة
Detector	كاشف
Diffusion	انتشار
Dipole	ثنائي القطب
Dissociation	تفكك، تأين
Distribution	توزع

Dissolve	يذاب، يحل
Disorder	عدم انتظام، فوضى، عشوائية
Donor	مانح

-E-

Effect	تأثير
Effective	مؤثر
Electrode	مسرى
Electrolyte	كهليلت
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electron deficient	نقص الكتروني
Electronegativity	الكهرسلبية
Empirical	تجريبي
Emission	انبعاث
Emulsion	مستحلب
Endothermic	ماص للحرارة
Equilibrium	توازن
Excited	مثار
Exothermic	ناشر للحرارة
Experimental	تجريبي
Exponent	أس

-F-

Factor	عامل
Field	حقل
Filtration	ترشيح

Frequency	تردد، تواتر
Freezing point	نقطة التجمد
Function	دالة، تابع
Fusion	صهر، انصهار
-G-	
Gauge	مقياس، معيار
Gel	هلام
Ground state	حالة أرضية
-H-	
Half life	نصف العمر
Heterogeneous	غير متجانس
Homogeneous	متجانس
Hydration	إماهة
Hydrolysis	حلمية
Hydrophilic	جذوب للماء، شغوف للماء
Hydrophobic	دفع للماء
Hypothesis	فرضية
-I-	
Ideal solution	محلول مثالي
Impure	غير نقي
Indicator	مشعر
Inert	خامل
Inhibitor	مثبط
Internal energy	الطاقة الداخلية

Interstitial	بيني
Ion	أيون، شاردة
Ionization	تأين
Irreversible	غير عكوس
Isomeric	متساوي القياسات
Isomerism	تماكب
-L-	
Law	قانون
Limit	نهاية، حد
-M-	
Molar	مولي
Molarity	المولية
Molality	المولالية
Mole (mol)	المول
Mole fraction	الكسر المولي
Mole percent	النسبة المئوية المولية
Mono	أحادي
-N-	
Neutralization	تعديل
Nonvolatile	غير متطاير
Norm	معيار
Normal	نظامي
Normality (N)	العيارية (النظامية)
-O-	

Osmosis	الأسموزية
Osmotic pressure	الضغط الأسموزي

-P-

Partial	جزئي
Phase	طور
Phase diagram	مخطط الأطوار
Polar	قطبي
Polyatomic	متعدد الذرات
Precipitation	ترسيب
Pressure	ضغط
Proton	البروتون

-R-

Rate	سرعة، معدل
Reduced	مختزل، مرجع
Rigid	جاسئ، صلب
Rule	قاعدة

-S-

Salt	ملح
Saturated	مشبع
Solubility	انحلالية
Solubility product constant (Ksp)	ثابت جداء الانحلالية
Solute	المذاب
Solution	المحلول

Solvation	عملية الإذابة
Solvent	المذيب
Specific heat capacity	السعة الحرارية النوعية
Spontaneous change	تغير تلقائي
Standard	عيارى، قياسي
Supersaturated	فوق مشبع
Suspension	معلق
T	
Titration	معايرة
Triple point	النقطة الثلاثية (في مخطط الأطوار)
U, V, W, X, Y, Z	
Unsaturated	غير مشبع
Vapor	بخار
Vaporization (evaporization)	تبخير
Viscosity	لزوجة
Weak acid	حمض ضعيف
Weak base	أساس ضعيف

اللجنة العلمية:

د. محمد جمال الخطيب

د. علي الأريك غوتوق

د. محمد شهير هاشم

المدقق اللغوي:

الدكتورة سميرة سلامة

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات