

تم تحميل هذا الملف من موقع المناهج العُمانية



*للحصول على أوراق عمل لجميع الصفوف وجميع المواد اضغط هنا

<https://almanahj.com/om>

* للحصول على أوراق عمل لجميع مواد الصف الثاني عشر اضغط هنا

<https://almanahj.com/om/12>

* للحصول على جميع أوراق الصف الثاني عشر في مادة كيمياء ولجميع الفصول, اضغط هنا

<https://almanahj.com/om/12chemistry>

* للحصول على أوراق عمل لجميع مواد الصف الثاني عشر في مادة كيمياء الخاصة بـ الفصل الأول اضغط هنا

<https://almanahj.com/om/12chemistry1>

* لتحميل كتب جميع المواد في جميع الفصول للـ الصف الثاني عشر اضغط هنا

<https://almanahj.com/om/grade12>

للتحدث إلى بوت على تلغرام: اضغط هنا

https://t.me/omcourse_bot

الفصل الثاني
الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي
Electrochemical Cells & Electrolysis

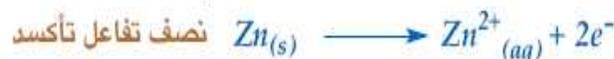
٢-١ الخلايا الجلفانية (الفولتية) Galvanic (Voltaic) Cells :

سميت بالخلايا الجلفانية نسبة إلى ليوجي جلفاني *Luigi Galvani* أو الخلايا الفولتية نسبة إلى أليساندرو فولتا *Alessandro Volta* وذلك لإسهاماتهما في تفسير عمل هذه الخلايا.

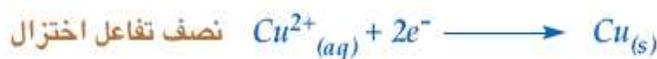
استكشاف (١): إحلال الخارصين محل أيونات النحاس

التحليل والتفسير

(أ) أن لوح الخارصين قد نقصت كتلته ويمكن تفسير هذا النقص في الكتلة بأن بعض ذرات الخارصين Zn قد تركت اللوح متحوّلة إلى أيونات خارصين Zn^{2+} (تأكّدت) وانتشرت في المحلول .



(ب) أن الإلكترونات التي فقدتها ذرات الخارصين قد اكتسبتها (انتزعتها) أيونات النحاس Cu^{2+} الموجودة في المحلول متحوّلة إلى ذرات نحاس (اختزلت).



(ج) التفاعل الكلي (تفاعل التأكسد- اختزال)



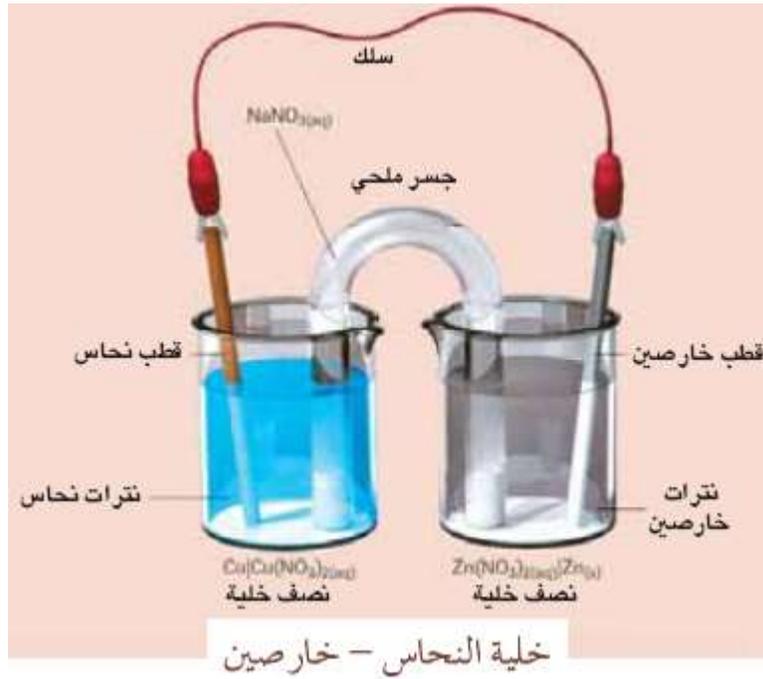
والسؤال كيف يمكن تحويل الطاقة الحرارية الناتجة إلى طاقة كهربائية؟

بفصل العامل المؤكسد عن العامل المختزل بحيث يتم انتقال الإلكترونات بين الخارصين وأيونات النحاس (II) عبر سلك معدني (بدلاً من انتقالها مباشرة بينهما) والتي عرفت بالخلية الجلفانية .

وتعرف الخلية الجلفانية بأنها أداة تتكون من نصفي خلية وهذه الأداة تنتج الكهرباء تلقائياً

وتتكون من جزأين يسمى كل واحد منهما نصف خلية *half-cell* والذي يتكون من قطب *electrode* واحد ومحلول إلكتروليتي .

ومن أشهر الأمثلة على الخلايا الجلفانية خلية النحاس - خارصين

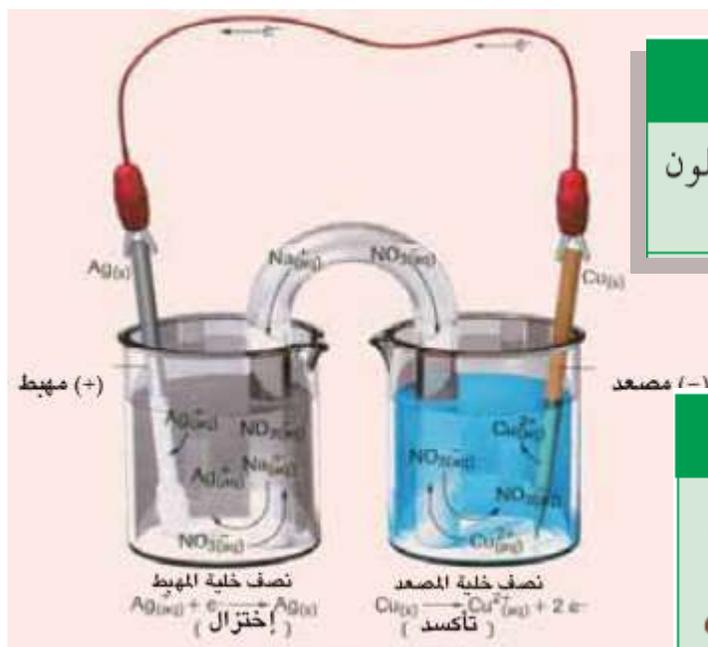


القنطرة الملحية *salt bridge*

أنبوب على شكل حرف U تملأ بمحلول إلكتروليتي مثل $NaCl$ أو KNO_3 أو K_2SO_4 ، يغلق طرفيها بالقطن وتقلب لينغمسا في محلولي الوعاءين ، وظيفتها إكمال الدائرة الكهربائية ومنع التماس المباشر بين محلولي نصفي الخلية والمحافظة على الإلتزان الكهربائي فيهما ، وذلك نتيجة الاختلال الذي يحدث . جراء تفاعل التأكسد- اختزال .

ولكي نفسر منشأ التيار الكهربائي في الخلية سندرس ما يحدث من خلال المشاهدات على خلية الفضة - نحاس

مشاهدات خلية الفضة - نحاس



خلية الفضة-نحاس

المشاهدة

الرقم

١
تنقص كتلة قطب النحاس ويزداد تركيز اللون الأزرق للمحلول.

التفسير

يتأكسد النحاس مكوناً أيونات النحاس (II) التي تلون المحلول باللون الأزرق



٢
تزداد كتلة قطب الفضة وتظهر عليه بلورات فضة لامعة .

يحدث اختزال لأيونات الفضة مكوناً ذرات فضة تترسب على القطب



Electrochemical Cells & Electrolysis

الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي

الفصل الثاني

٣ ينتقل اللون الأزرق ببطء إلى الأنبوب U من جهة النحاس إلى جهة الفضة، ويبقى المحلول متعادلاً كهربائياً .

تتجه أيونات النحاس (II) نحو المهبط والأيونات السالبة تتجه نحو المصعد وذلك لتعويض النقص في الأيونات مثل أيونات الفضة .

٤ يشير الفولتميتر إلى أن قطب الفضة هو المهبط (+) وقطب النحاس هو المصعد (-) .

الإلكترونات تتحرك من قطب النحاس إلى قطب الفضة خلال السلك المعدني .

٥ يبين الفولتميتر سريان تيار كهربائي بين قطبي النحاس والفضة .

تغادر الإلكترونات نصف خلية النحاس وتدخل نصف خلية الفضة .



(3) جهد الخلية القياسي بالرمز ΔE°

وهو عبارة عن أعلى فرق جهد كهربائي (فولتية Voltage) للخلية التي تعمل في الظروف القياسية وهي :
تركيز $1.0 M$ للمحاليل ودرجة حرارة $25^{\circ}C$ ($298^{\circ}K$) وضغط جوي $1.0 atm$ للغازات (إن وجدت).
وهي تمثل فرق الطاقة (لكل وحدة شحنة) بين المهبط والمصعد
ويقاس هذا الفرق بوحدّة الفولت Volt ويستخدم لقياسها جهاز الفولتميتر .

(4) جهد الاختزال القياسي الذي يرمز إليه بالرمز (E_r°)

يعبر عن ميل نصف الخلية القياسي لجذب الإلكترونات
أي أنه يحدث فيها اختزال، وكلما زاد هذا الميل زادت قيمة جهد الاختزال، وعليه فإن جهد الخلية هو الفرق
بين جهدي الاختزال لنصفي الخلية .

$$\Delta E^{\circ} = E_r^{\circ} - E_c^{\circ}$$

للمصعد للمهبط للخلية

٢-٢-١ قطب الهيدروجين القياسي Standard Hydrogen Electrode

لا توجد طريقة عملية لقياس فرق الجهد بين أي قطب وأيوناته في المحلول (أي جهد قطب منفرد أو نصف خلية) بدون وجود قطب آخر (نصف خلية أخرى)، لأن الخلية الجلفانية تحتاج إلى قطبين (نصفي خلية) يحدث لأحدهما نصف تفاعل تأكسد وللآخر نصف تفاعل اختزال. ولذلك عند قياس جهد قطب لعنصر معين لا بد من تكوين خلية من هذا القطب مع قطب آخر معلوم الجهد .



٢-٢-٢ قياس جهود الاختزال القياسية *Measuring Standard Reduction Potentials*

مثال (١) لخالية النحاس-الهيدروجين



خلية النحاس والهيدروجين

مقدار الفولتية يبين القيمة الرقمية لجهد القطب:

واتجاه التيار يبين إشارة جهد القطب ،

إذا كانت إشارة الفولتية (ΔE°) موجبة فإن الطرف الموجب للفولتمتر يكون

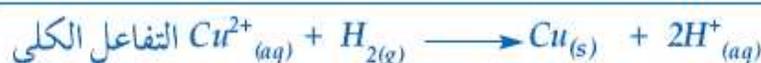
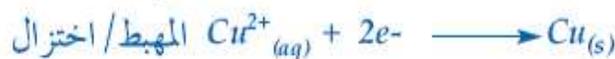
مرتبطاً بالمهبط وإن العامل المؤكسد على المهبط أقوى من أيونات الهيدروجين

Electrochemical Cells & Electrolysis

الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي

الفصل الثاني

ويعني ذلك أن أيونات النحاس (Cu^{2+}) أكثر ميلا لكسب الإلكترونات (للاختزال) من أيونات الهيدروجين، وتسري الإلكترونات من الهيدروجين إلى النحاس وتفاعلاتها كما يلي :



$$\Delta E^{\circ} = +0.34 \text{ V}$$

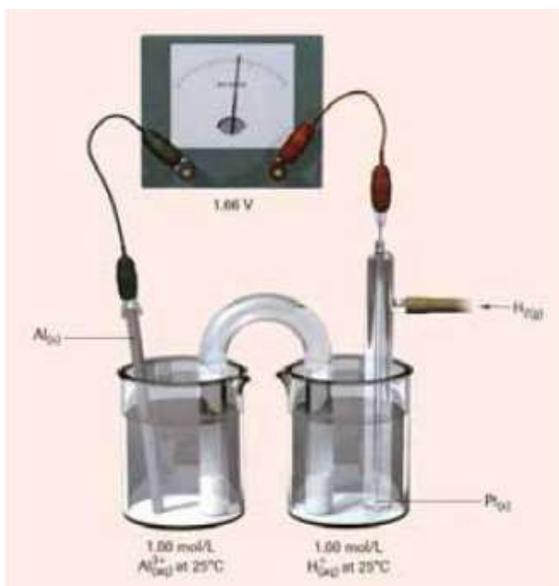
$$\Delta E^{\circ} = E_r^{\circ} - E_r^{\circ}$$

للمصعد للمهبط للخلية

$$0.34 \text{ V} = E_r^{\circ} - 0.00 \text{ V}$$

$$E_r^{\circ} = 0.34 \text{ V} \text{ جهد الاختزال القياسي للنحاس}$$

مثال (٢) لخالية الألمونيوم -الهيدروجين



لنفرض أننا بنينا خلية من قطب الألمونيوم وقطب الهيدروجين القياسيين ووجدنا أن قراءة الفولتميتر هي $(+ 1.66 \text{ V})$ وذلك عندما كان السلتين (قطب الهيدروجين) هو المهبط أي أن الإلكترونات تسري من الألمونيوم إلى الهيدروجين، فإن ذلك يدل على أن أيونات الهيدروجين عامل مؤكسد أقوى من أيونات الألمونيوم بمقدار $(- 1.66 \text{ V})$ ، وبما أن قيمة جهد الاختزال للهيدروجين تساوي صفراً فإن جهد اختزال الألمونيوم تحت قيمة الهيدروجين بهذا المقدار، أي $(- 1.66 \text{ V})$.

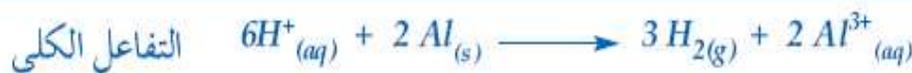
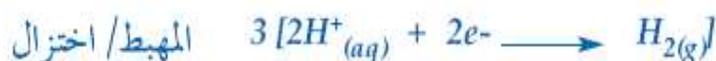
Electrochemical Cells & Electrolysis

الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي

الفصل الثاني



وللحصول على التفاعل الخلوي الكلي يجب مساواة (موازنة) عدد الإلكترونات في التفاعلين النصفيين وهما :



$$\Delta E^o = E_r^o - E_r^o$$

للمصعد للمهبط للخلية

$$+1.66 = 0.00 V - E_r^o$$

$$\text{جهد اختزال الألومنيوم} \quad E_r^o = -1.66 V$$

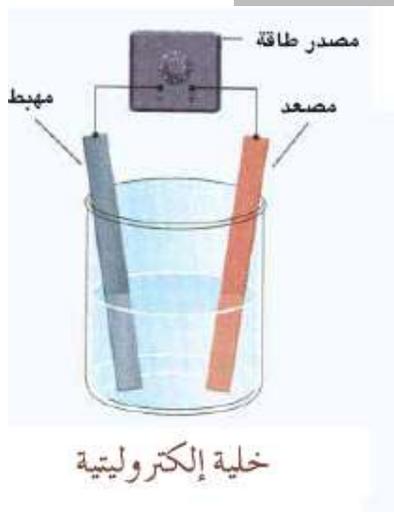
٢-٢-٣ جدول جهود الاختزال القياسية *Standard Reduction Potentials Table*

التنبؤ بحدوث التفاعلات الكيميائية - تفاعلات التأكسد والاختزال -
فإذا كانت قيمة ΔE^o موجبة فإن ذلك يعني أن التفاعل يحدث تلقائياً .

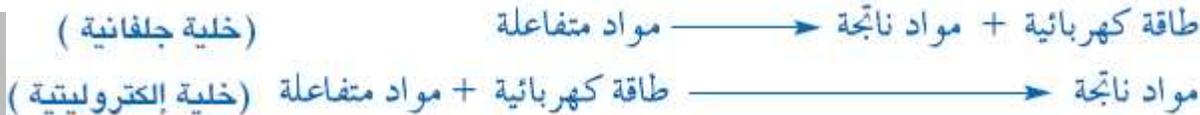


٣-٢ الخلايا الإلكتروليتية والتحليل الكهربائي

Electrolytic Cells & Electrolysis



ماذا عن التفاعلات غير التلقائية (لا تحدث تلقائياً) ؟
أن كثيرا من التفاعلات اللازمة لإنتاج مواد عديدة
مثل الألمنيوم والكلور والمواد القاصرة للألوان والسيانك
وغيرها هي تفاعلات غير تلقائية ولكنها تحدث بتأثير الكهرباء،
وذلك كما يحدث في الخلايا الإلكتروليتية
وتتكون كل خلية إلكتروليتية من قطبين ومادة إلكتروليتية
ومصدر خارجي للطاقة الكهربائية كبطارية مثلا



(١) معرفة العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة:

(أ) العوامل المؤكسدة:

- هي التي تقع على جانب الأيسر من أنصاف التفاعلات.
- كلما زادت قيمة جهد الاختزال زادت قوة المادة كعامل مؤكسد.
- كلما زادت قيمة جهد الاختزال زاد ميل المادة لاكتساب الالكترونات فهي عامل مؤكسد قوي.
- يعتبر $F_2(g)$ أقوى عامل مؤكسد, $Li(s)$ أضعفهم.

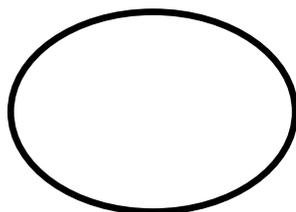


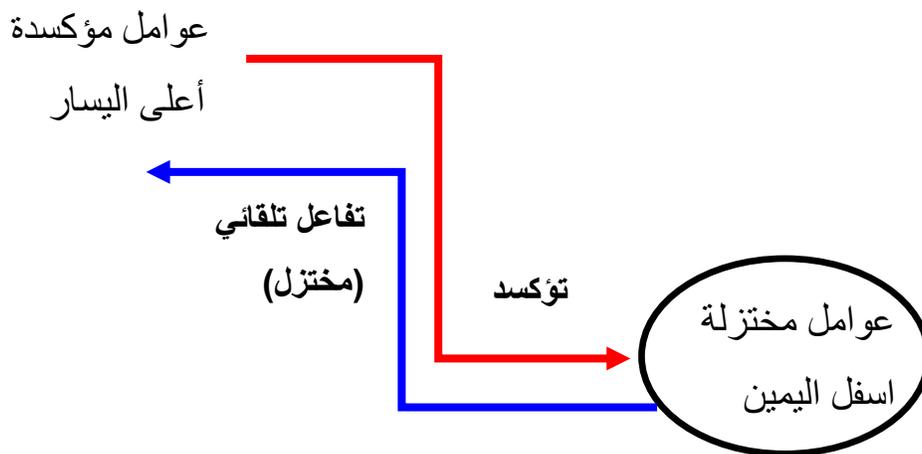
(ب) العوامل المؤكسدة:

- هي التي تقع على جانب الأيمن من أنصاف التفاعلات.
- كلما نقصت قيمة جهد الاختزال زادت قوة المادة كعامل مختزل.
- كلما نقصت قيمة جهد الاختزال زاد ميل المادة لفقد الإلكترونات فهي عامل مختزل قوي.
- يعتبر Li (s) أقوى عامل مختزل, $F_2(g)$ أضعفهم.

نصف التفاعل		جهد الإختزال $E_r^0(V)$
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Cu_{(s)}$ +0.34
$SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$H_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$ +0.17
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Sn^{2+}_{(aq)}$ +0.15
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^-$	\rightleftharpoons	$Cu^+_{(aq)}$ +0.15
$2H^+_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$ 0.00
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Pb_{(s)}$ -0.13
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Sn_{(s)}$ -0.14
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Ni_{(s)}$ -0.26
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Co_{(s)}$ -0.28
$PbSO_{4(s)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ -0.36

(٢) المادة التي تعتبر عامل مختزل تستطيع أن تختزل أيونات أو جزيئات عنصر له جهد إختزال أكبر منها وبالتالي يمكن أن تحل محل أيوناته في محاليل أملاحه.





العنصر المختزل يستطيع أن يختزل أيونات أو جزيئات أي عنصر آخر له جهد اختزال أكبر منه (أعلى منه في الجدول



والعناصر التي تقع أسفل الهيدروجين تستطيع أن تختزل أيونات الهيدروجين في المحاليل المخففة للأحماض :



الجدول مقارنة بين الخلايا الجلفانية والإلكتروليتية

وجه المقارنة	الخلية الجلفانية	الخلية الإلكتروليتية
التلقائية	تفاعل تلقائي (يُنتج الطاقة)	تفاعل غير تلقائي (يحتاج للطاقة)
فولتية الخلية ΔE°	(+) موجبة القيمة	(-) سالبة القيمة
المهبط (الكاثود)	- عامل مؤكسد قوي يحدث له اختزال - قطب موجب	- عامل مؤكسد قوي يحدث له اختزال - قطب سالب
المصعد (الأنود)	- عامل مختزل قوي يحدث له تأكسد - قطب سالب	- عامل مختزل قوي يحدث له تأكسد - قطب موجب
اتجاه حركة الإلكترونات	من المصعد إلى المهبط	من المصعد إلى المهبط
اتجاه حركة الأيونات	الأيونات السالبة ← المصعد الأيونات الموجبة ← المهبط	الأيونات السالبة ← المصعد الأيونات الموجبة ← المهبط

٢-٤ التطبيقات العملية والتقانية على الخلايا الكهروكيميائية

Practical & Technological Applications of Electrochemical Cells

٢-٤-١ الخلايا والبطاريات Cells and Batteries

تتكون أي بطارية من قطبين "موصلين للكهرباء في حالة الصلابة) ومادة إلكتروليتيّة "محلولة مائي موصل للكهرباء".

قد تكون الإلكتروليت عبارة عن عجينة رطبة, وتكون الأقطاب معدنية.

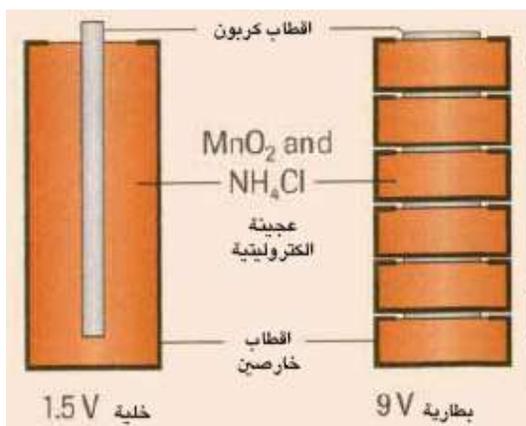
القطب الموجب: المهبط

القطب السالب: المصعد.

تتجه الإلكترونات في الدائرة الخارجة من المصعد الى المهبط منتجة الكهرباء.

توجد ثلاث أنواع من هذه البطاريات:

١- الخلايا الأولية Primary Cells :



من أبسطها البطارية الجافة أو بطارية كلوريد الخارصين، تنتج هذه البطارية 1.5 V ويمكن دمج ست بطاريات منها لتكون البطارية التي تنتج 9.0 V

تستخدم

في كثير من الأجهزة الكهربائية كالراديو ، وقد سميت بالأولية لأنها غير قابلة لإعادة الشحن، وتفاعلاتها كما يلي:

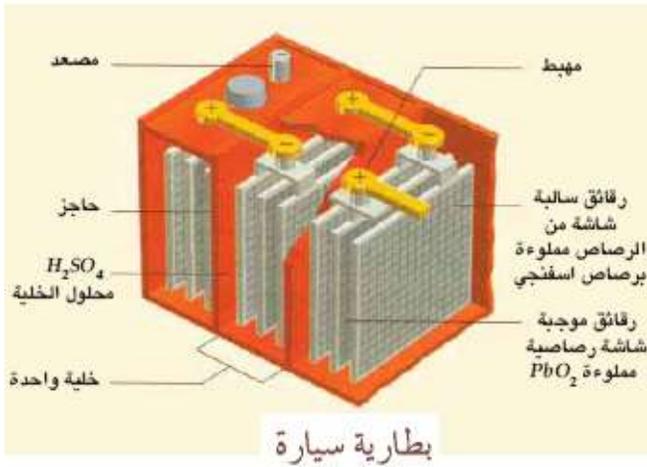
Electrochemical Cells & Electrolysis

الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي

الفصل الثاني

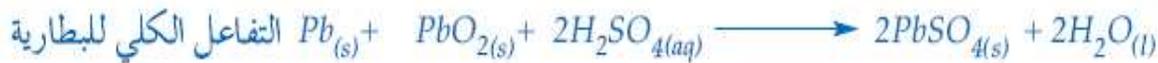
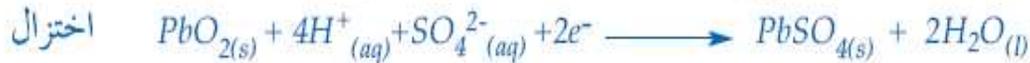


٢- الخلايا الثانوية Secondary Cells :

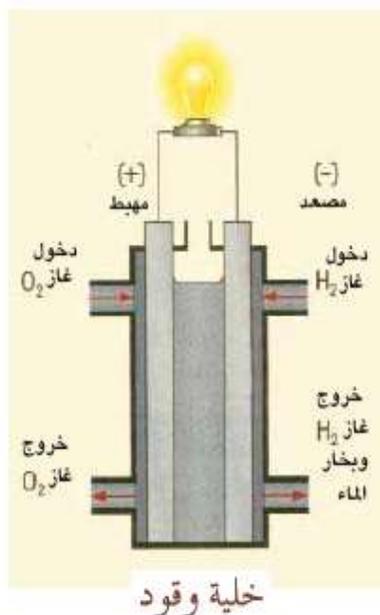


من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا بطارية السيارة (المركم الرصاصي) وبطارية النيكاد (نيكل-كاديوم) أو (Ni-Cd)، وتتميز هذه البطاريات بأنها يمكن إعادة شحنها باستخدام الكهرباء وذلك لعكس التفاعلات الكيميائية في الخلية في أثناء إنتاجها للكهرباء .

والتفاعلات النصفية التي تحدث في بطارية السيارة :

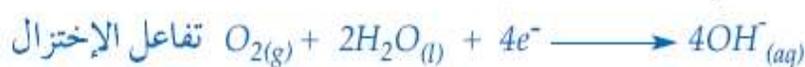


٣- خلايا الوقود Fuel Cells :



لقد جاء اكتشاف هذه الخلايا حلاً لمشكلة العمر المحدود للخلايا الأولية ، فخلايا الوقود تنتج الكهرباء بتفاعل الوقود الدائم التزويد لاستمرار عمل الخلية . في عام ١٩٥٥م نجح فرانسيس بيكون Francis Bacon في إنتاج خلية وقود عملية تستخدم الهيدروجين والأكسجين كوقود يدفعان إلى محلول هيدروكسيد البوتاسيوم وأقطاب من النيكل المسامي

وتحدث فيها التفاعلات الآتية :



٢-٤-٢- التآكل Corrosion

التآكل عملية كهروكيميائية يتفاعل فيها المعدن أو الفلز مع المواد الموجودة في بيئته ويعود إلى حالة أشبه بالحام ، وذلك لأن البيئة تحتوي على الأكسجين كعامل مؤكسد .

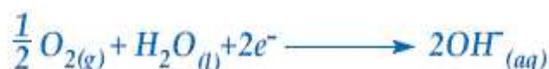
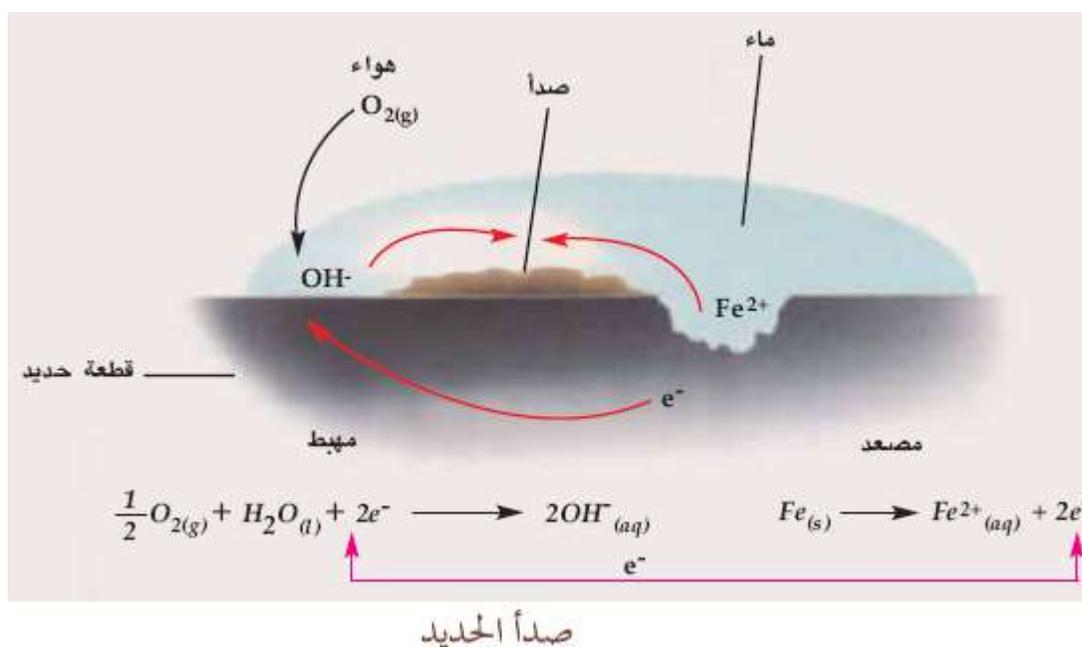
* صدأ الحديد Rusting of Iron :

ثم تنتشر أيونات الحديد (II) في الماء الموجود على سطح الحديد، وتنتقل الإلكترونات عبر ذرات الحديد إلى الأكسجين المذاب في الماء .

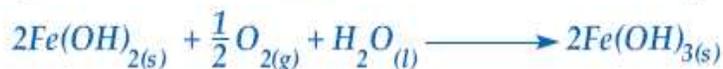
Electrochemical Cells & Electrolysis

الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي

الفصل الثاني



تتحد أيونات الحديد (II) مع أيونات الهيدروكسيد مكونة طبقة هشة قليلة الذوبان في الماء من هيدروكسيد الحديد (II)، والتي تتأكسد إلى هيدروكسيد الحديد (III) الصلب ذي اللون البني المصفر بوجود الماء والأكسجين:



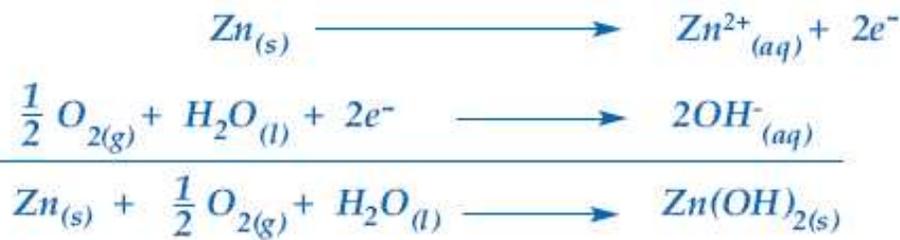
ويتكون صدأ الحديد $Fe_2O_3 \cdot xH_2O_{(s)}$ ذو اللون البني المحمر بنزع بعض الماء من هيدروكسيد الحديد (III).

* منع التآكل *Corrosion Prevention* :

(1) * الحماية بالطلاء (التغطية) *Protective Coating* :

(أ) يمكن حماية الحديد من الصدأ بتغطية سطح الحديد بالدهان كلياً بحيث يبقى الدهان دائماً، ولكن إذا تعرض السطح للخدش يبدأ الحديد بالصدأ .

(ب) كما يمكن غمس الحديد في مصهور فلز أكثر نشاطاً من الحديد مثل الخارصين فيما يسمى جلفنة الحديد *galvanizing of iron* فيتأكسد الخارصين تفضيلاً عند تعرضه للهواء والرطوبة وحتى عند خدش هذه الطبقة تتكون خلية جلفانية يكون الخارصين فيها مصعداً (عامل مختزل أقوى من الحديد) والحديد مهبطاً كما يلي:



يعمل $\text{Zn}(\text{OH})_2$ كمادة مانعة من استمرار التفاعل حيث يغطي الطبقة المعرضة للتأكسد من الخارصين وبذلك يحمي الحديد والخارصين من الصدأ .

(ب) * الحماية المهبطية Cathodic Protection :



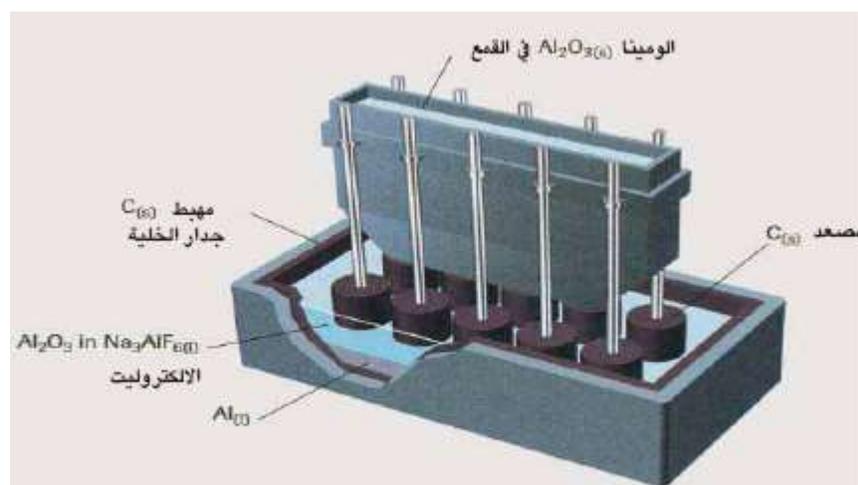
الحماية المهبطية

تستخدم هذه الطريقة لحماية الخزانات وأنابيب نقل البترول المدفونة تحت سطح الأرض أو السفن والقوارب التي ينغمر جزء منها تحت سطح الماء من الصدأ (الشكل) وذلك بتوصيل أجسامها بكتل من الخارصين أو الماغنيسيوم ، حيث يعمل الحديد كمهبط لخلية جلفانية يكون فيها الخارصين أو الماغنيسيوم مصعدا .

٣-٤-٢ تكنولوجيا التحليل الكهربائي Technology of Electrolysis

استخلاص عنصر الألومنيوم

خلية هول هيرولت Hall-heroult Cell (الشكل).



خلية هول -هيرولت

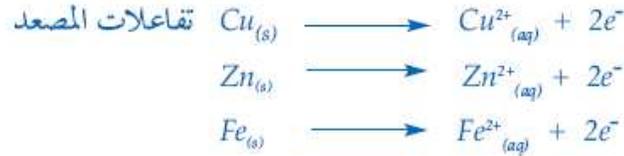


Electrochemical Cells & Electrolysis

الخلايا الكهروكيميائية والتحليل الكهربائي

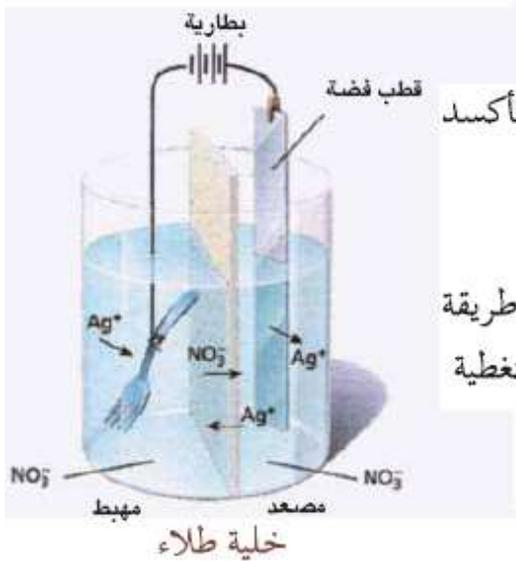
الفصل الثاني

عند مرور التيار الكهربائي في الخلية تتأكسد ذرات النحاس وبعض ذرات العناصر الأخرى الموجودة في المصعد كالحديد والخارصين، حيث تبقى أيونات Zn^{2+} و Fe^{2+} في المحلول.



* الطلاء الكهربائي Electroplating :

هنالك عناصر -كالذهب والفضة والخارصين والكروم- ذات أهمية بالغة، بعضها غالي الثمن لأنه مقاوم للتآكل.



تفاعل المهبط بينما تتأكسد ذرات الفضة من المصعد وتذوب في المحلول :

$$Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag_{(s)}$$

تفاعل المصعد على أن طريقة الطلاء الكهربائي ليست الطريقة الوحيدة التي تستخدم لتغطية

$$Ag_{(s)} \longrightarrow Ag^+_{(aq)} + e^-$$

٢-٥ حسابات التحليل الكهربائي *Electrolysis Stoichiometry*

تعتمد كمية الكهرباء (Q) بوحدة الكولوم التي تمر في دائرة معينة على شدة التيار (I) بوحدة الأمبير والزمن (t) بوحدة الثانية، كما يلي:

$$Q_{(C)} = I_{(A)} \cdot t_{(s)} \quad \text{الزمن (ثانية)} \times \text{شدة التيار (أمبير)} = \text{كمية الكهرباء (كولومب)}$$

$$\text{كمية الكهرباء} = 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-19} \times 1.6 = 96500 \text{ C/mol}$$

وقد سميت هذه الكمية من الكهرباء بثابت فارادي *faraday constant* ويرمز إليها بالرمز f ، أي أن

$$1f = 96500 \text{ C/mol}$$

مثال .

إذا كانت كمية الكهرباء المارة في خلية إلكتروليزية 67.5 C لمدة 22.5 s فاحسب شدة التيار المار في الخلية .

الحل .

$$Q_{(c)} = I_{(A)} \cdot t_{(s)}$$

$$67.5 = I_{(A)} \times 22.5$$

$$\text{شدة التيار } (I) = 67.5 \div 22.5 = 3.0 \text{ A}$$

قانون فارادى :

تناسب كمية المادة الناتجة أو المستهلكة عند أي قطب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة في الخلية بشرط ثبات شدة التيار .

$$(Q) \text{ كمية الكهرباء} \propto (m) \text{ الكتلة}$$

$$(m) = Q \cdot \text{molar mass} / n f$$

$$(m) = I \cdot t \cdot \text{molar mass} / n f$$

حيث إن الكتلة المولية = molar mass ، شحنة الأيون = n ، الفارادى = f

مثال (١) .

ما كتلة النحاس المترسبة على مهبط خلية إلكتروليزية تم تشغيلها بتيار ثابت شدته $12.0 A$ لمدة $40.0 s$.

$$Q_{(c)} = I_{(A)} \cdot t_{(s)}$$

$$= 12 \times 40 = 480 C$$



بما أن أيون النحاس Cu^{2+} ثنائي الشحنة فإن:

$$1 \text{ mole } Cu \text{ من } (2f) \text{ أي } (2 \times 96500 C) \text{ يلزمه } 480 C \text{ ؟}$$

$$\text{عدد مولات } Cu \text{ المترسبة} = 480 \div (2 \times 96500) = 0.00248 \text{ mol.}$$

$$\text{كتلة } Cu \text{ المترسبة} = 0.00248 \times 63.55 = 0.158 g$$

هل أفر. يمكن تطبيق القانون مباشرة كما يلي :

$$\text{كتلة } Cu \text{ المترسبة} = (12 \times 40 \times 63.55) \div (2 \times 96500) = 0.158 \text{ g}$$

مثال (٢).

خليتان إلكتروليتان متصلتان على التوالي تحتوي الأولى على محلول نترات النحاس (III) والثانية على محلول نترات الكروم (III) ، مر فيهما تيار كهربائي ثابت الشدة لمدة معينة ، وجد بعدها أن كتلة النحاس المترسبة على مهبط الخلية الأولى 1.59 g فاحسب كتلة الكروم المترسبة في الخلية الثانية .

$$\text{كتلة النحاس المترسبة} = Q \cdot \text{molar mass}/nf$$

$$1.59 \text{ g} = (Q \times 63.55) \div (2 \times 96500)$$

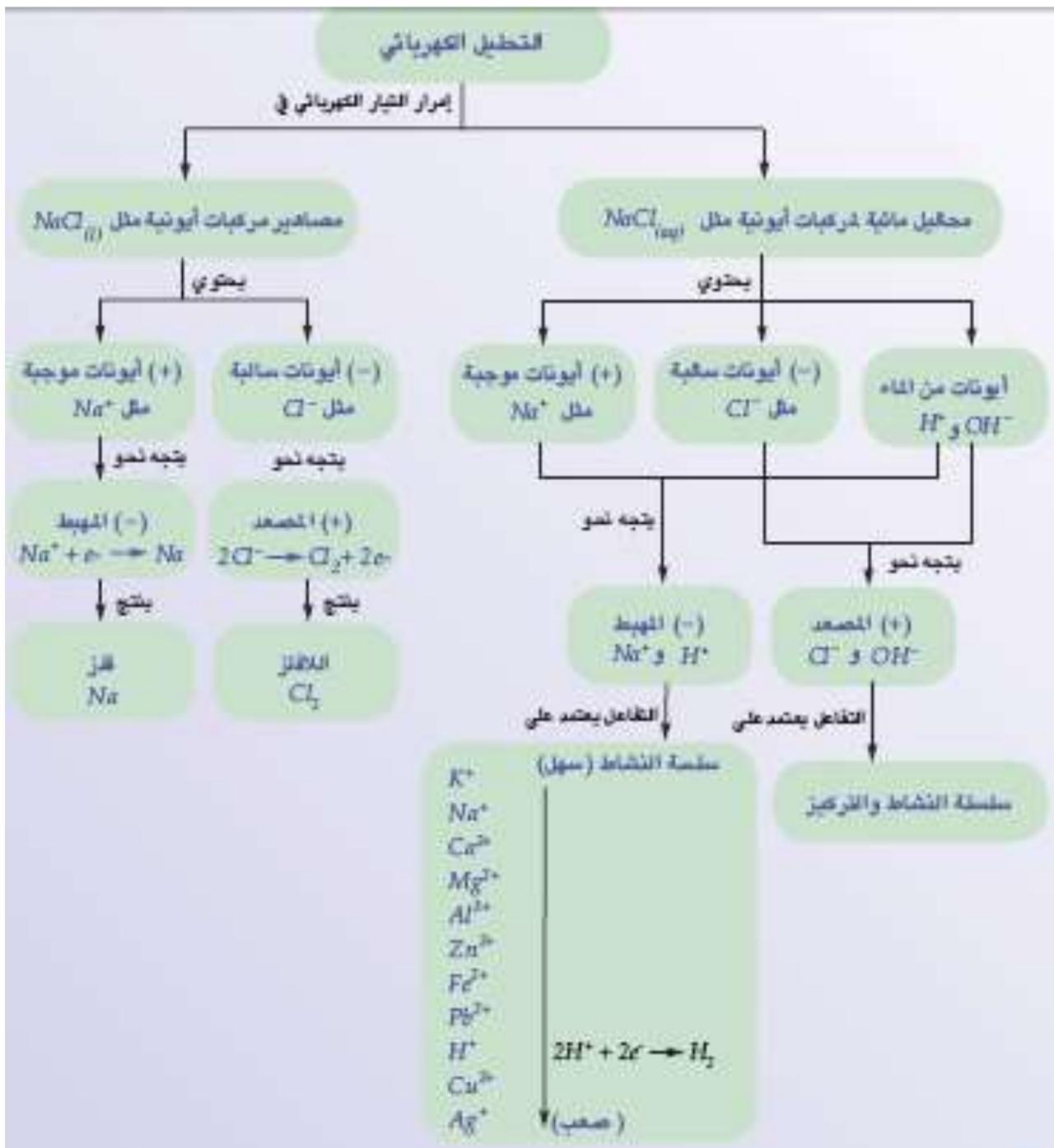
$$Q = (1.59 \times 2 \times 96500) \div (63.55)$$

$$Q = 4829 \text{ C}$$

بما أن الخليتين متصلتان على التوالي فإن كمية الكهرباء التي تمر فيهما متساوية، ولذلك فإن:

$$\begin{aligned} \text{كتلة الكروم المترسبة} &= (4829 \times 52) \div (3 \times 96500) \\ &= 0.87 \text{ g} \end{aligned}$$

خريطة مفاهيم الفصل



تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية
Energy Changes in Chemical Reactions



الفصل الثالث

الديناميكا الحرارية Thermochemistry

يختص بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية.

٣-١ قياس كمية الحرارة Calorimetry



عندما يتفاعل الأكسجين مع الميثان فإن كمية الحرارة الناتجة من هذا التفاعل تنتقل إلى الوسط المحيط مسببة ارتفاعاً في درجة حرارة المحيط، فهل هناك طريقة دقيقة لقياس كمية الحرارة الناتجة؟

يستخدم جهاز مصنوع من مادة معزولة يسمى المسعر *calorimeter* لقياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في أثناء التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية، وتعتمد عملية القياس على كتل المواد و التغير في درجة الحرارة.



يوجد نوعان من المسعر

المسعر *calorimeter*

لقياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في أثناء التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية



المسعر الانفجاري *calorimeter bomb*

يستخدم في قياس الحرارة المنطلقة من احتراق مادة ما.



السعة الحرارية النوعية لمادة *specific heat capacity* وهي: كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من

المادة بمقدار درجة مئوية واحدة

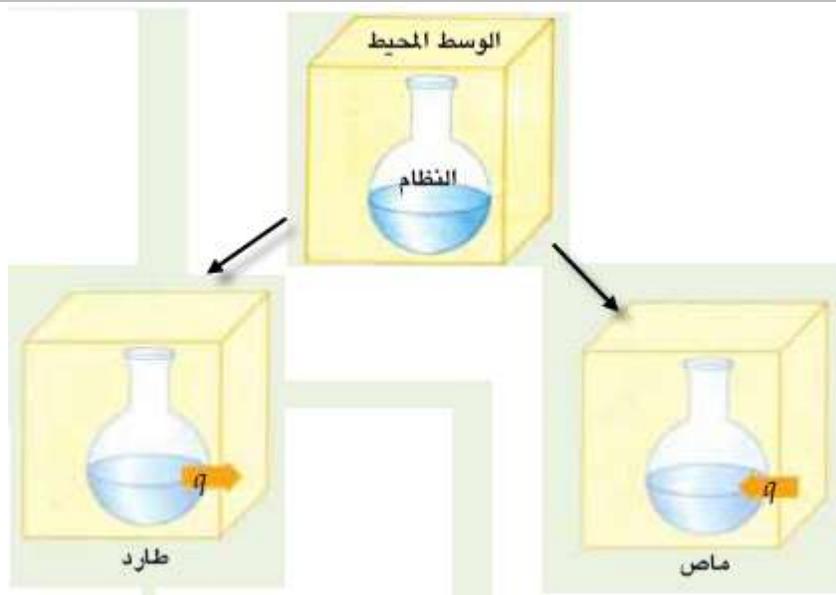
$$q = mc \Delta T$$

حيث q = كمية الحرارة ، m = كتلة المادة ، ΔT = التغير في درجة الحرارة ، c = السعة الحرارية النوعية .

ملاحظة: السعة الحرارية النوعية للماء = $4.18 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C}$

٢-٣ الحرارة وتغيرات الطاقة Heat & Energy Change

تحدث التفاعلات الكيميائية في حيز معين يسمى بالنظام *system* وتمتص أو تنطلق طاقة حرارية *thermal energy* من الوسط المحيط *surrounding* بالتفاعل



إن الطاقة الحرارية لا تنشأ من التفاعلات الطاردة ولا تفتنى في التفاعلات الماصة ، وإنما تنتقل من المواد في التفاعلات الكيميائية إلى الوسط المحيط والعكس، حيث إن مجموع طاقة التفاعلات الكيميائية والوسط يكون ثابتاً وهذا ما يتفق وقانون حفظ الطاقة .

أبأن:

إن العملية التي يتم فيها امتصاص حرارة من الوسط تسمى بالعملية الماصة للحرارة، وهي كغيرها من التفاعلات الماصة للحرارة تحدث بامتصاص الطاقة الحرارية بأي صورة من الصور، وفي هذه العمليات يكتسب النظام حرارة ويبرد الوسط المحيط.

Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

الفصل الثالث

أما عندما تنطلق الحرارة إلى الوسط فإن النظام يفقد حرارة للوسط المحيط وهو ما يؤدي إلى سخونته وتسمى هذه العملية بالعملية الطاردة للحرارة.

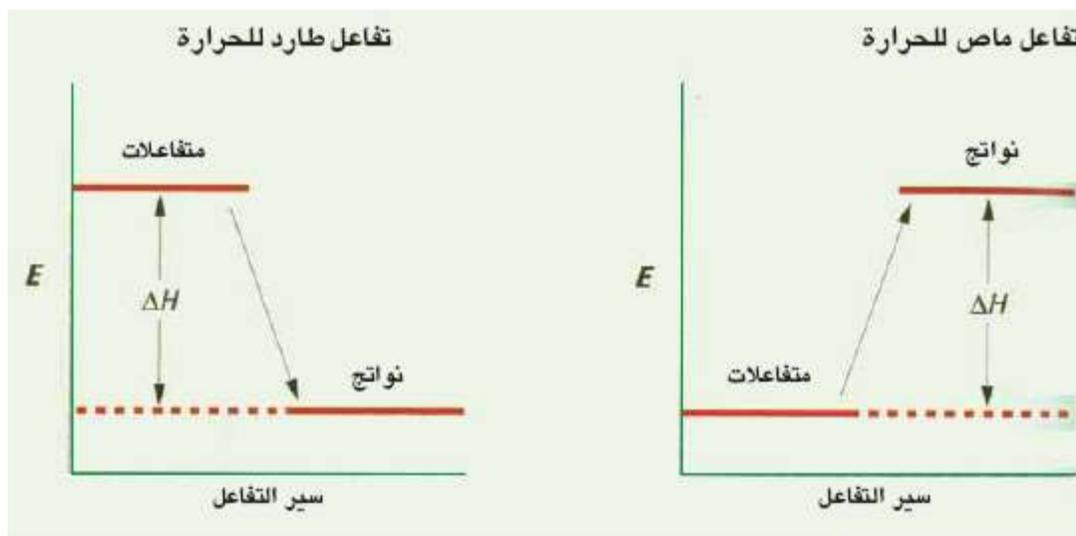
٣-٣ المحتوى الحراري والتغير في المحتوى الحراري : Enthalpy & Enthalpy change

تسمى الطاقة الكلية للنظام تحت ضغط ثابت بالمحتوى الحراري *enthalpy* ويرمز إليها بالرمز *H* وكل مادة نقية لها محتوى حراري ، وعندما يحدث تفاعل فإن كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة تساوي الفرق بين المحتوى الحراري للمواد الناتجة والمحتوى الحراري للمواد المتفاعلة، ويعبر عنه بالتغير في المحتوى الحراري للتفاعل ΔH طبقاً للمعادلة :

$$\Delta H = \sum H (\text{مواد ناتجة}) - \sum H (\text{مواد متفاعلة})$$

$$\Delta H_{rxn} = \sum H_{(products)} - \sum H_{(reactants)}$$

متى تكون قيمة ΔH سالبة ومتى تكون قيمة ΔH موجبة؟



التفاعلات الطاردة للحرارة والتفاعلات الماصة للحرارة

نستنتج الآتي:

التفاعلات الطاردة للحرارة	التفاعلات الماصة للحرارة
تطلق حرارة للوسط المحيط	تمتص الحرارة من الوسط المحيط
ترتفع درجة حرارة الوسط المحيط	تخفض درجة حرارة الوسط المحيط
ΔH تكون سالبة	ΔH تكون موجبة
المحتوى الحراري للمواد الناتجة أقل من المواد المتفاعلة	المحتوى الحراري للمواد الناتجة أكبر من المواد المتفاعلة

نظرا لأن جميع التفاعلات الحرارية التي تدرسها تتم تحت ضغط ثابت فإن كمية الحرارة q تساوي التغير في المحتوى الحراري ΔH .

$$\Delta H = q$$



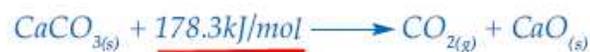
٣-٤ المعادلات الكيميائية الحرارية : Thermochemical Equations

(١) التعبير عن إنطلاق الحرارة (-) $\Delta H =$

عند احتراق شريط ماغنيسيوم في الهواء تنطلق كمية من الحرارة مقدارها 601.6kJ يعبر عنها بإشارة سالبة فيكون التفاعل طارداً للحرارة، وذلك لأن النظام يفقد حرارة، ويعبر عن هذا التفاعل بمعادلة كيميائية تتضمن كمية الحرارة كنتاج للتفاعل:

(٢) التعبير عن إمتصاص الحرارة (+) $\Delta H =$

وفي التفاعلات الماصة تكتب كمية الحرارة مع المواد المتفاعلة ويعبر عنها بإشارة موجبة، لأن النظام يكتسب حرارة كما هو موضح في المعادلة الآتية:



(3) يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجثة وذلك لاختلاف كمية الحرارة باختلاف الحالة الفيزيائية للمواد في المعادلات الحرارية

توضيح ذلك في المعادلتين التاليتين:



نلاحظ أنه رغم تشابه المعادلتين إلا أن هناك اختلافاً في الحالة الفيزيائية للماء تؤدي إلى اختلاف كمية الحرارة الناتجة .

٣-٥ المحتوى الحراري المولاري *Molar Enthalpy* :

عند تفاعل الأكسجين مع الهيدروجين لإنتاج بخار الماء فإن كمية الحرارة المنطلقة تساوي 241.8 kJ كما هو موضح في المعادلة الحرارية التالية:



لمعرفة قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل بمعلومية المحتوى الحراري المولاري تستخدم العلاقة التالية :

$$\Delta H = n \Delta H_x$$

حيث n تعبر عن عدد المولات، ويمكن معرفة قيمتها من المعادلة الكيميائية الموزونة مباشرة .

المحتوى المولاري

أمثلة	نوع المحتوى الحراري المولاري
$NaBr_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$	ذوبان ΔH_{sol} Solution
$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	احتراق ΔH_{comb} combustion
$CH_3OH_{(l)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$	تبخر ΔH_{vap} Vaporization
$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	تعادل ΔH_{neut} neutralization
$C_{(s)} + 2H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(l)}$	تكوين ΔH_f formation
$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)}$	تجمد ΔH_f freezing
$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$	انصهار ΔH_{fus} Fusion



٣-٦ التغير في المحتوى الحراري للانصهار والتجمد :

Enthalpy change of Fusion and Freezing

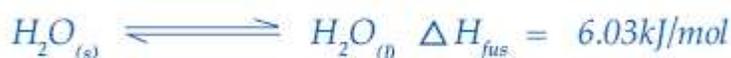
إن جميع المواد الصلبة تمتص حرارة عندما تتحول إلى سوائل، وتسمى كمية الحرارة التي يمتصها مول واحد من المادة الصلبة عند تحوله كلياً إلى سائل في درجة حرارة ثابتة بالتغير في المحتوى الحراري المولاري للانصهار *molar enthalpy change of fusion* ويرمز إليه بالرمز ΔH_{fu}

وتسمى كمية الحرارة التي يفقدها مول واحد من المادة السائلة عند تصلبها في درجة حرارة ثابتة بالتغير في المحتوى الحراري المولاري للتجمد *enthalpy change of freezing molar* ويرمز إليه بالرمز ΔH_{fr} ،

وكمية الحرارة التي تمتصها المادة الصلبة تساوي كمية الحرارة التي يفقدها السائل عندما يتصلب

$$\text{أي أن } \Delta H_{fr} = -\Delta H_{fus}$$

ويمكن توضيح ذلك في المعادلتين التاليتين:



٣-٧ المحتوى الحراري القياسي للتكوين :

Standard Enthalpies of Formation (ΔH_f°)

المحتوى الحراري القياسي للتكوين (ΔH_f°) والذي يعبر عنه بكمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأولية في الظروف القياسية، ولقد اتفق على اعتبار أن

المحتوى الحراري القياسي ΔH_f° لتكوين العنصر المنفرد في الظروف القياسية يساوي صفراً.

فمثلاً عند تكوين ثاني أكسيد الكربون كما هو موضح في المعادلة الآتية:



$$\Delta H_{f(CO_2)}^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

ΔH_f° (الأكسجين) = صفر، ΔH_f° (الكربون) = صفراً

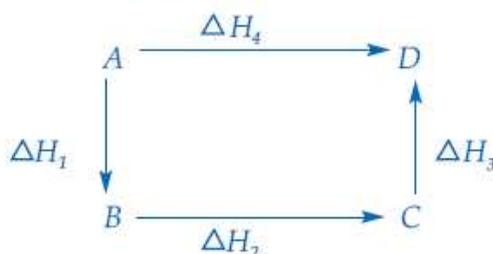
ونستطيع حساب التغير في المحتوى الحراري القياسي باستخدام المحتوى الحراري القياسي للتكوين، وذلك من خلال المعادلة الآتية:

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{مواد ناتجة}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{مواد متفاعلة})$$

٣-٨ قانون هس : Hess's Law

ينص القانون على أن قيمة التغير في المحتوى الحراري القياسي ΔH° لأي تفاعل كيميائي كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو عدة خطوات

فمثلاً إذا تكون المركب (D) من المركب (A) مباشرة أو تكون نفس المركب من خلال عدة خطوات فإنه من خلال هذه الخطوات تتكون مركبات وسطية (B) و (C) ويمكن توضيح ذلك من خلال الشكل الآتي :



نستنتج من ذلك : $\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

عند استخدام قانون هس يجب مراعاة ما يلي :

- ١- إذا عكست المعادلة الكيميائية تعكس إشارة التغير في المحتوى الحراري ΔH .
- ٢- إذا ضربت أو قسمت المعادلة الكيميائية بمعامل معين فإن ΔH أيضا تعدل بنفس الطريقة .



أمثلة محلولة

مثال :

يحتوي سخان ماء على 600mL من الماء، سخن من 20°C إلى 85°C وذلك لعمل الشاي، ما مقدار كمية الحرارة الممتصة؟

الإجابة:

نستخدم قانون كمية الحرارة : $q = mc \Delta T$

$$\Delta T = 85 - 20 = 65^{\circ}\text{C}$$

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

لايجاد كتلة الماء نستخدم قانون : كتلة المادة = الحجم \times الكثافة .

$$\text{كثافة الماء تساوي } 1.00\text{g/ml}$$

$$\text{كتلة الماء} = 600\text{mL} \times 1.00\text{g/ml} = 600\text{g}$$

$$\text{كمية الحرارة} = 600\text{g} \times 4.18\text{J/g}^{\circ}\text{C} \times 65^{\circ}\text{C}$$

$$= 1.63 \times 10^5\text{J}$$

$$= 163\text{ kJ}$$

أي أن كمية الحرارة المنتقلة من السخان إلى الماء تساوي 163kJ



Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

الفصل الثالث

مثال (2) :

إذا علمت أن ΔH_{vap} للمادة المستخدمة للتبريد في الثلاجة تساوي 34.99 kJ/mol فإذا تبخر 500 g من هذه المادة فما قيمة التغير في المحتوى الحراري ΔH المتوقع؟ علماً بأن الكتلة المولية للمادة = 120.91 g/mol ؟

الإجابة:

$$\Delta H = n \Delta H_x \quad \text{نستخدم المعادلة}$$

$$\frac{\text{كتلة المادة}}{\text{الكتلة المولية}} = \text{عدد المولات} \quad \text{نحسب عدد المولات}$$

$$\text{عدد المولات} = \frac{500}{120.91}$$

$$= 4.13 \text{ mol}$$

$$\Delta H = 4.13 \times 34.99$$

$$= 144.5 \text{ kJ}$$

مثال (3) :

يتفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت مع غاز الأوكسجين في الهواء وينتج عن التفاعل غاز ثالث أكسيد

الكبريت كما في المعادلة ، فإذا علمت أن المحتوى الحراري المولاري لاحتراق ثاني أكسيد الكبريت ΔH_{comb}

يساوي -98.9 kJ/mol ، فأوجد قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل . $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$

الإجابة:

$$\Delta H = n \Delta H_x$$

عدد مولات ثاني أكسيد الكبريت من المعادلة = 2

$$\Delta H = 2 \times -98.9 = -197.8 \text{ kJ}$$





مثال (4) :

عند ذوبان 4.25g من نترات الأمونيوم في 60g من الماء في المسعر تنخفض درجة الحرارة من 21°C إلى 16.9°C. احسب التغير في المحتوى الحراري لعملية الذوبان.

الإجابة:



نحسب كمية الحرارة التي امتصها الماء $q = mc \Delta T$

$$q = 60 \times 4.18 \times (16.9 - 21)$$

$$= 1.03 \times 10^3 \text{ J} = -1.03 \text{ kJ}$$

$$q = -n \Delta H_{sol}$$

$$\text{عدد مولات نترات الأمونيوم} = \frac{4.25}{80} = 0.053 \text{ mol}$$

$$\Delta H_{sol} = \frac{-1.03}{0.053}$$

$$\Delta H_{sol} = +19.4 \text{ kJ/mol} \text{ (تفاعل ماص للحرارة)}$$

مثال (5) : احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل التالي ومثله بيانياً:



نستخدم قيم المحتوى الحراري القياسي للتكوين في الجدول:

$$(\text{O}_2) \Delta H_f^0 = \text{صفر} , (\text{NH}_3) \Delta H_f^0 = -46 \text{ kJ/mol}$$

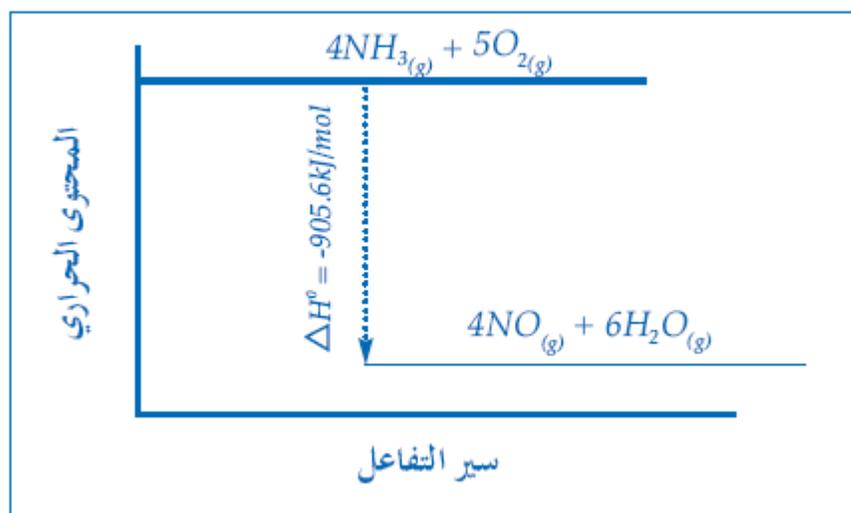
$$(\text{H}_2\text{O}) \Delta H_f^0 = -241.8 , (\text{NO}_3) \Delta H_f^0 = 90.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد ناتجة}) - \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد متفاعلة})$$

$$\Delta H^0 = [(4 \times 90.3) + (6 \times -241.8)] - (4 \times -46) + \text{صفر}$$

$$\Delta H^0 = -905.6 \text{ kJ/mol}$$

يوضح سير التفاعل بيانياً:



تفاعل الأمونيا مع غاز الأكسجين

Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

الفصل الثالث

مثال (6) : يستخدم غاز البروبان لتسخين الماء في عمليات التدفئة للمناطق الباردة . إذا احترق 3.20g من البروبان فما التغير في درجة الحرارة إذا علمت أن جميع الكمية استخدمت لتسخين 4.0kg من الماء. (علمًا بأن $\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) = -104.7\text{kJ/mol}$)

علمت أن $\Delta H = q$ ولنحصل على ΔH نستخدم:

$$\Delta H_{rxn}^0 = \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد ناتجة}) - \sum n \Delta H_f^0 (\text{مواد متفاعلة})$$



$$\Delta H^0 = (3x - 393.5 + 4x - 241.8) - (-104.7)$$

$$\Delta H^0 = (-2323.7 + 104.7)$$

$$\Delta H^0 = -2219 \text{ kJ}$$

إن كمية الحرارة المنطلقة من احتراق البروبان هي نفس كمية الحرارة التي يمتصها الماء وتساوي $\Delta H^0(\text{propane}) = q(\text{water})$ وبالتعويض بالمعادلة $n\Delta H_{comb} = mc\Delta T$

$$\text{الكتلة المولية للبروبان} = 8 + 36 = 44 \text{ g/mol}$$

$$\text{عدد مولات البروبان} = (n) = 3.2/44 = 0.073 \text{ mol}$$

$$\text{والسعة الحرارية النوعية للماء} = 4.18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = \frac{0.073 \times 2219}{4.0 \times 4.18}$$

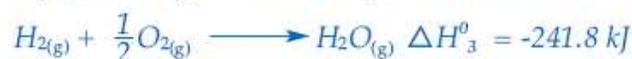
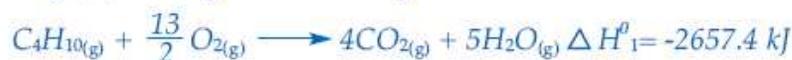
$$\Delta T = 9.7^\circ\text{C}$$

Energy Changes and Rate of Reactions

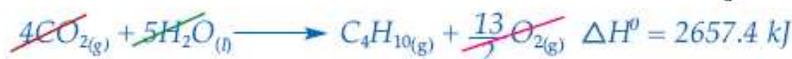
تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

الفصل الثالث

مثال (7) : احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين مول من غاز البيوتان (C_4H_{10}) من عناصره مستخدمًا المعادلات التالية :



لتحصل على المعادلة المطلوبة تعكس المعادلة الأولى وتضرب المعادلة الثانية في 4 والمعادلة الثالثة تضرب بمعامل 5 فتكون المعادلات كالتالي :



بجمع المعادلات الثلاث نحصل على :

$$\Delta H^0 = 4 \Delta H^0_2 + 5 \Delta H^0_3 - \Delta H^0_1$$



$$\Delta H^0_{f(C_4H_{10})} = -125.6 \text{ kJ/mol}$$



Energy Changes and Rate of Reactions

تغيرات الطاقة في التفاعلات الكيميائية

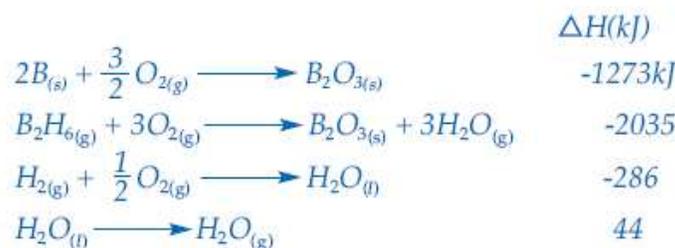
الفصل الثالث

مثال (8) :

يعتبر مركب ثنائي البوران B_2H_6 من أنشط مركبات هيدريد البورون الذي استخدم كمصدر للطاقة في مراكز الفضاء. احسب التغير في المحتوى الحراري للتفاعل التالي:

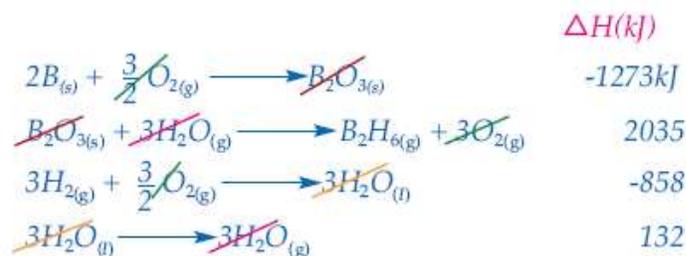


مستخدماً المعادلات الآتية :



الإجابة:

للحصول على المعادلة المطلوبة تبقى المعادلة الأولى كما هي، وتعكس المعادلة الثانية وتضرب كلا من المعادلة الثالثة والرابعة بمعامل 3 فتكون المعادلات كالتالي :



بجمع المعادلات الأربعة نحصل على :



وهذه القيمة لتكوين مول واحد من $B_2H_{6(g)}$

خريطة مفاهيم الفصل



٤-١ سرعة التفاعل الكيميائي *Rate of Chemical Reaction*

إن التفاعلات الكيميائية تقاس سرعتها بمقدار التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة خلال وحدة الزمن،
 ولذلك فإن وحدتها (مول/لتر.ثانية mol/L.s)

ومن الناحية العملية فإن ذلك يتم عن طريق مراقبة وتعيين التغير في بعض خواص نظام التفاعل كاللون مثلا
 والتغير في شدته إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة ملونة أو التغير في الحجم أو الضغط إذا كانت المواد غازية .

ففي التفاعل الافتراضي الآتي :



عند البدء في إجراء التفاعل تكون تراكيز المواد الناتجة (C) تساوي صفرا،

وبمرور الوقت تبدأ المواد الناتجة بالتكون ويزيد تركيزها ، وفي المقابل تقل تراكيز المواد المتفاعلة (A, B) لأنها
 تستهلك في أثناء التفاعل.



Rate of Chemical Reactions

تغيرات الطاقة وسرعة التفاعلات

الفصل الرابع

ويلاحظ أن العملية تتم بسرعة عند بداية التفاعل إلا أنها بعد مرور فترة نسبية من الزمن تقل سرعة التفاعل، وذلك بسبب النقص في تراكيز المواد المتفاعلة نظرا لاستهلاكها، ويمكن أن نعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في تركيز أحد النواتج}}{\text{التغير في الزمن}} = \frac{\text{التغير في تركيز أحد المتفاعلات}}{\text{التغير في الزمن}} = \text{مول/ لتر . ثانية}$$

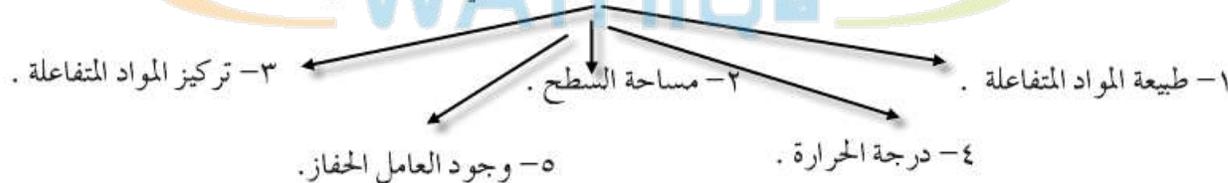
$$\text{Reaction Rate} = \frac{\Delta[\text{product}]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{reactant}]}{\Delta t} = \text{mol/L.s}$$

- حيث إن هذه العلامة [] تعني التركيز

٢-٤ العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي:

Factors Affecting the Rate of Reaction

تعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على العوامل التالية



١ - طبيعة المواد المتفاعلة *Nature of Reactants*:

العناصر ذات النشاط الكيميائي الكبير مثل الصوديوم والبوتاسيوم تتفاعل مع المواد الأخرى وتكون سرعة تفاعلاتها عالية

Rate of Chemical Reactions

تغيرات الطاقة وسرعة التفاعلات

الفصل الرابع

فإن المواد التي تكون على شكل محلول يكون تفاعلها أسرع مما لو كانت المادة صلبة أو بلورية، وذلك لأن الدقائق المتفاعلة، والتي تكون مشحونة بشحنات سالبة أو موجبة تكون منفصلة عن بعضها بعضا في المحلول

أن تفاعل الأيونات أسرع من الذرات وتفاعل الذرات أسرع من الجزيئات، وبالتالي فإن تفاعل المركبات الأيونية أسرع من تفاعل المركبات التساهمية، فقد وجد أن معظم تفاعلات المركبات الأيونية يكون لحظيا وسريعا مثل تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة كما في المعادلة الآتية:



حيث نلاحظ ظهور الراسب الأبيض بمجرد إضافة المحلولين إلى بعضهما بعضا، ويتم التفاعل في أجزاء من الثانية.

٢- مساحة السطح Surface Area



الشكل : العلاقة بين مساحة السطح وسرعة التفاعل

إن مساحة سطح التفاعل تقاس بمدى تلامس الدقائق المتفاعلة مع بعضها بعضا فكلما كانت المادة المتفاعلة الصلبة على هيئة أجزاء أصغر كلما زادت مساحة سطح تفاعلها (الشكل) . هذا يعني أن تحويل المادة الصلبة إلى شكل دقائق صغيرة أو جزيئات متفرقة يزيد من سرعة تفاعلها، لذلك فإن تفاعل محاليل المواد الجزيئية (مثل محلول السكر) يكون أسرع من كونها في الحالة الصلبة . أعط أمثلة على تفاعلات يمكن زيادة سرعتها بزيادة مساحة سطح التفاعل؟



٣- تركيز المواد المتفاعلة *Concentration of Reactants* :

وجد عمليا أن سرعة معظم التفاعلات الكيميائية تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة (أو الضغط إذا كانت المواد في الحالة الغازية) وهو ما يفسر زيادة سرعة التفاعل في بدايته ثم تبدأ السرعة في النقصان بمرور زمن التفاعل

أن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة المرفوع لأس معين يختلف من تفاعل إلى آخر .
يسمى رتبة التفاعل، وهو ما يسمى **قانون سرعة التفاعل** *rate law of reaction* .



في هذه الحالة تتناسب سرعة التفاعل (R) مع تركيز المادة $[A]$ مرفوعا إلى أس x حيث x تمثل رتبة التفاعل، أي أن:

$$R \propto [A]^x$$

$$R = k [A]^x$$

حيث k ثابت التناسب ويسمى ثابت سرعة التفاعل .

وعندما تكون $x = 0$ صفرا يقال إن التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى A وتكون سرعة التفاعل $= k$ مقداراً ثابتاً أي أن سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة وعندما تكون $x = 1$ يكون التفاعل من الرتبة الأولى وعندما تكون $x = 2$ فإن التفاعل من الرتبة الثانية وهكذا

إذا تفاعلت أكثر من مادة كما في التفاعل الافتراضي الآتي :



فإن قانون سرعة التفاعل يأخذ الشكل الآتي :

$$R = k [B]^n [A]^m$$

وقيم كل من k ، n ، m لا يمكن أن تحدد نظريا أو تستنتج من معادلة التفاعل بل تقاس عمليا فقط .



٤- درجة الحرارة *Temperature* :

كما دلت التجارب على أن سرعة كثير من التفاعلات الكيميائية تزداد بزيادة درجة الحرارة ، وقد لوحظ أن زيادة درجة الحرارة بمقدار 10°C يمكن أن تزيد سرعة التفاعل بمقدار ضعفين أو ثلاثة أضعاف تقريبا .

- نظرية التصادم *Collision Theory* :

تتكون النظرية من فرضين أساسيين هما :

- ١) يجب أن تصادم دقائق المواد المتفاعلة (جزيئات أو ذرات أو أيونات) لكي يتم التفاعل الكيميائي .
 - ٢) ليس بالضرورة أن يؤدي كل تصادم بين الدقائق المتفاعلة إلى حدوث تفاعل كيميائي ، فهناك تصادمات فعالة *effective collision* تؤدي إلى حدوث تفاعل وأخرى غير فعالة لا تؤدي إلى تفاعل .
- هذا يعني أن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب مع عدد التصادمات الفعالة التي تحدث بين الدقائق المتفاعلة في وحدة الزمن فكلما زادت عدد التصادمات زادت سرعة التفاعل والعكس صحيح .

إن فاعلية التصادمات تعتمد على توفر شرطين أساسيين وهما :

- أ- توجيه الجزيئات *molecules orientation* للدقائق المتفاعلة في أثناء تصادمها مع بعضها بعضا .
- فمثلا إذا كان لدينا عدد من جزيئات المادة (A) وجزيئات المادة (B) تتحرك في حيز محدود فإن جزئ المادة (A) يصطدم بجزئ المادة (B) عدد معين من المرات في الثانية، فإذا اصطدمت الجزيئات المتفاعلة في اتجاه

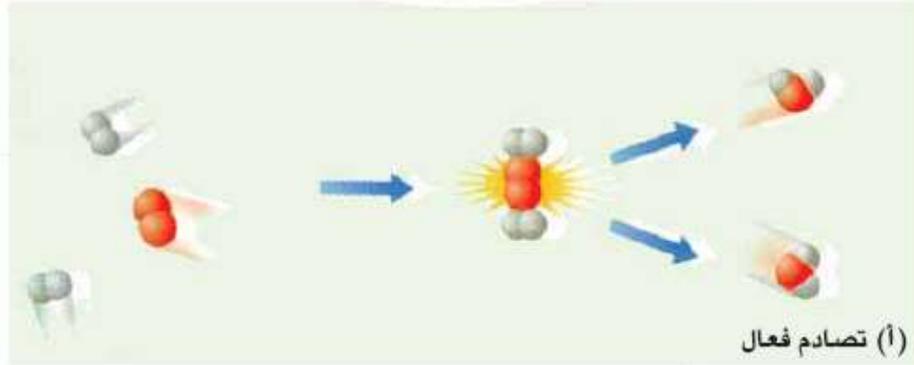


Rate of Chemical Reactions

تغيرات الطاقة وسرعة التفاعلات

الفصل الرابع

مناسب لتفكيك الرابطة وتكوين رابطة جديدة فإن التفاعل يحدث بينهما وتكون النواتج وهنا نقول أن التصادم فعال (الشكل أ)،



أما إذا كان التوجيه الجزيئي للجزيئات في أثناء التصادم غير مناسب فإن التصادم لن يؤدي إلى تفكيك الروابط ، وبالتالي لن تتكون نواتج جديدة (الشكل ب) ويقال أن التصادم غير فعال .



ب- وجود طاقة حركية كافية لدى دقائق المواد المتفاعلة تجعلها تصطدم بقوة تكفي لكسر الروابط في المواد المتفاعلة، وتكوين روابط جديدة للمواد الناتجة وهي ما تعرف بطاقة التنشيط (E_a) *Activation Energy* وتعتمد طاقة التنشيط على طبيعة المواد المتفاعلة، فبعض التفاعلات طاقة تنشيطها عالية وبعضها طاقة تنشيطها منخفضة.

Rate of Chemical Reactions

تغيرات الطاقة وسرعة التفاعلات

الفصل الرابع

– طاقة التنشيط (E_a) Activation Energy :

طاقة التنشيط هي : الحد الأدنى من الطاقة

اللازمة للجزيئات حتى تتفاعل إذا ما تيسر لها التصادم ويرمز إليها بالرمز (E_a).

وإذا ما توافرت للجزيئات المتفاعلة طاقة التنشيط اللازمة فإن هذه الجزيئات تقترب من بعضها بعضا وتتداخل فيما بينها، ويتبع ذلك ضعف الروابط أو كسرها وتكوين روابط جديدة في حالة انتقالية . ويعرف التركيب الناتج حينها بالخليط المنشط (*activated complex*) ، وهو يملك أعلى طاقة، وبالتالي يكون في أعلى قمة حاجز الطاقة، بعد ذلك تبدأ الطاقة الحركية التي تمتلكها الدقائق في الخليط المنشط تتحول تدريجيا إلى طاقة وضع، وينتج مركب ذو طاقة وضع مختلفة عن المواد المتفاعلة، وتشكل هذه الحالة الوضع الأكثر استقرارا (الشكل).



الشكل : يوضح منحنى الطاقة والخليط المنشط

٥- العامل الحفاز أو المساعد Catalyst :

من أهم خواص العامل الحفاز:

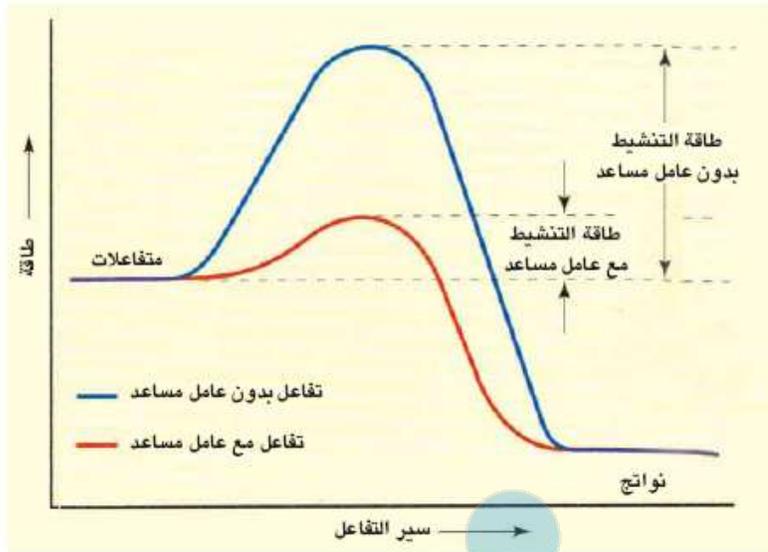
- لا يتغير كيميائيا في نهاية التفاعل ولكنه يتحول في مرحلة من مراحل التفاعل ثم يعود إلى تركيبته الأصلية .
- كمية العامل الحفاز المستخدمة في أغلب التفاعلات الكيميائية تكون قليلة .
- العامل الحفاز يعمل على زيادة سرعة التفاعل وفي بعض الحالات يعمل على بدء التفاعل .
- لكل عامل حفاز تأثيره الخاص به ودرجة حرارة معينة يكون العامل الحفاز عندها له أكبر قدرة على الحفز .



Rate of Chemical Reactions

تغيرات الطاقة وسرعة التفاعلات

الفصل الرابع



(الشكل) : حاجز الطاقة

- كيف يعمل العامل الحفاز؟

يعمل العامل الحفاز على تقليل طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل (الشكلين) وذلك بتوفير مسار مختلف له حيث يسهل على الدقائق ملامسة بعضها بعضا بأن يشارك في خطوة من خطوات التفاعل، ثم ينفصل عند نهاية التفاعل لذلك لا يظهر في المواد الناتجة الشكل

٤- ٣ أهمية العوامل الحفازة Importance of Catalysts

- في الصناعات الكيميائية

تعتمد الكيمياء الصناعية كثيرا على العوامل الحفازة لأهميتها في زيادة الإنتاج واستغلال الوقت وتوفير المال، حيث تقلل من الطاقة اللازمة للتفاعل، فهناك كثير من التفاعلات تحتاج إلى طاقة عالية جدا حتى تتم، وبوجود العامل المساعد المناسب يمكن ترشيد استهلاك الطاقة، كما توجد بعض التفاعلات البطيئة والتي لا يمكن زيادة معدل سرعتها حتى في وجود طاقة عالية ويقوم العامل الحفاز بزيادة معدل سرعتها.

من خلال الأمثلة السابقة تتضح أهمية العوامل الحفازة في حقل الصناعات الكيميائية، فمثلا عند تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التلامس يستخدم خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) لأكسدة (SO_2) إلى (SO_3) كما في المعادلات التالية :



- في عمليات التكسير الحفزي لمشتقات النفط

تجري على هذه المواد عمليات التكسير الحفزي لتحويل المواد الصلبة إلى زيوت خفيفة، وذلك باستخدام عوامل حفازة خاصة. وفي هذه العملية يتم تحويل النواتج الهيدروكربونية والتي تكون صلبة و ذات درجات غليان مرتفعة وكتل جزيئية كبيرة وغير صالحة للاستخدام كوقود للحافلات إلى نواتج ذات درجات غليان منخفضة وكتل جزيئية صغيرة مثل الجازولين، أي الحصول على وقود خفيف من نواتج أثقل منه.

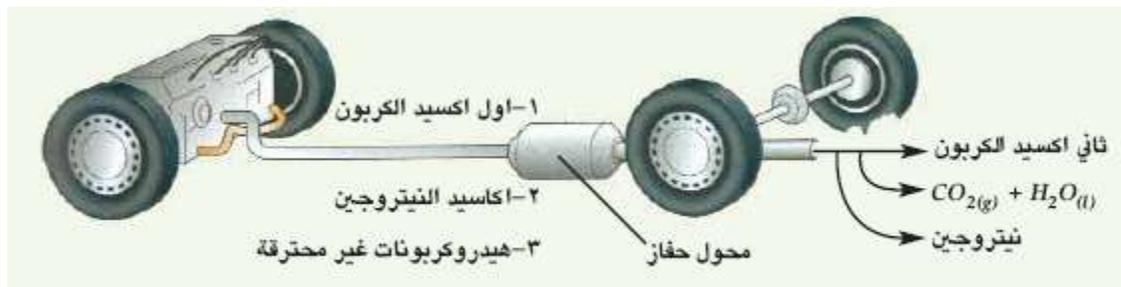
إن هذه العملية ساعدت محطات تكرير النفط على الحصول على الجازولين بناتج أكبر ونوعية أفضل مما يتم الحصول عليه من عمليات التقطير المباشر، وتتم عملية التكسير باستخدام مواد حفازة أهمها المواد المعدنية مثل (أكسيد الألمونيوم - السيليكا - البلاتين) وتتم هذه العملية في درجات حرارة منخفضة وتحت ضغط قريب من الضغط الجوي وهو ما يوفر تكاليف كثيرة في الطاقة والمال.

- في حماية الهواء من التلوث بوقود السيارات :

العوامل الحفازة لها أهمية أيضا في مجال البيئة والحماية من التلوث الناتج من عوادم السيارات، حيث تستخدم العوامل الحفازة في السيارات من أجل تحويل الغازات السامة الناتجة من الاحتراق غير الكامل للوقود إلى غازات غير سامة، فمعظم السيارات المصنعة حديثا يوجد بها نوع من الخلايا المسامية تسمى الخلايا المحفزة أو المحولة (*catalytic converter*) المصنوعة من معدن البلاتين مع أكسيد أحد العناصر الانتقالية.

تفاعل أول أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين الموجودة في الوقود وتحويلها إلى مركبات

وعناصر غير ضارة كثيرا مثل ثاني أكسيد الكربون والنتروجين.



الشكل : المحول الحفاز في السيارة

- في العمليات الحيوية داخل جسم الكائنات الحية :

الإنزيمات عبارة عن بروتينات كبيرة الحجم ومعقدة التركيب تقوم بعملية الحفز للتفاعلات الحيوية في جسم الكائن الحي وفي درجة حرارة الجسم ، في هذه التفاعلات تتحول جزيئات المواد الغذائية الكبيرة إلى جزيئات صغيرة قابلة للامتصاص وجميع الكائنات الحية تعتمد في بقائها على هذه الإنزيمات

ومن الأمثلة

(1) إنزيم الاميليز الموجود في اللعاب والذي يعمل على تحويل النشا إلى سكر أحادي سهل الهضم.

(2) إنزيم كتاليز يوجد في الكبد

تساعد في التخلص من بعض المواد السامة الموجودة في جسم الإنسان مثل فوق أكسيد

الهيدروجين (H_2O_2) وهو مركب كيميائي سام يتحول إلى الماء والأكسجين

