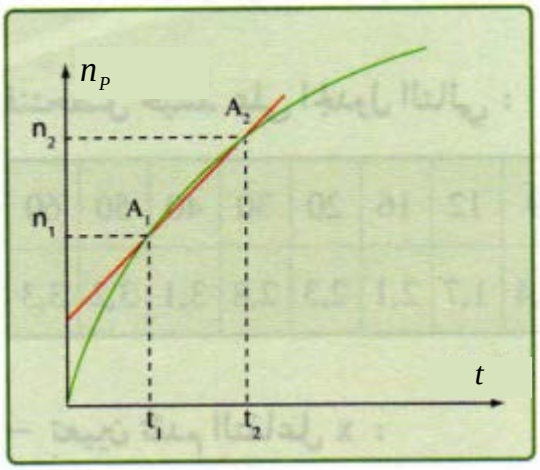
الوحدة ① : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي.

الموضـــــوع: 1-2- سرعة تفاعل كيميائي، السرعة الحجمية وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

1- سرعة تشكل نوع كيميائي:

في التفاعل الكيميائي: $R(reactif) \rightarrow P(produit)$ يكون البيان $n_P = f(t)$ بالشكل:



لتكن n_1 كمية مادة P عند اللحظة t_1 و n_2 كمية مادة P عند اللحظة t_2 .

خلال المدة الزمنية $t_2 - t_1$ يتشكل $n_2 - n_1$ مول من P.

تعرف **السرعة المتوسطة لتشكل P بين اللحظتين** t_1 و t_2 بالعلاقة :

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

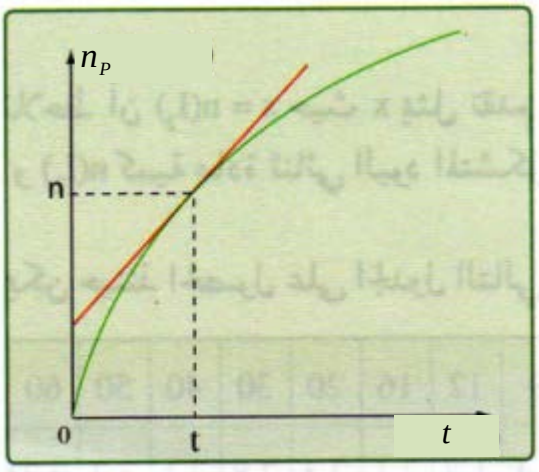
- السرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي P :

إذا كان قياس Δn خلال مجالات زمنية Δt صغيرة، فإن السرعة المتوسطة لتشكل P بين اللحظتين t_1 و t_2 تؤول إلى قيمة حدية v **تدعى السرعة اللحظية** لتشكل P حيث:

$$v = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) = \frac{dn_p}{dt}$$

$$v(t) = \left(\frac{dn_P}{dt}\right)_{(t)} \quad \begin{matrix} \rightarrow mol \\ \rightarrow s \end{matrix} \quad \leftarrow mol/s$$

أي v هي مشتق n_P بالنسبة للزمن.

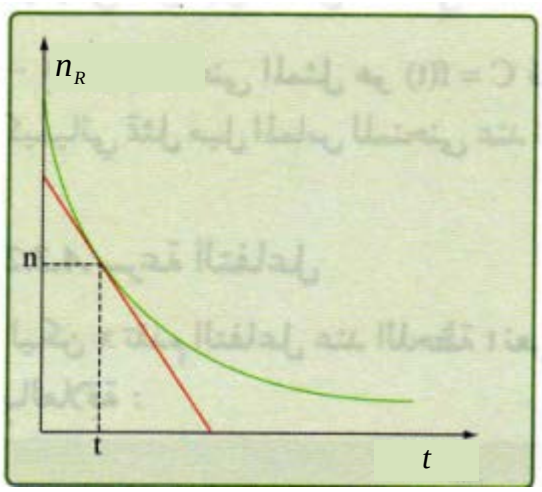


بيانيا هي ميل المستقيم المماس للمنحنى $n_P = f(t)$ عند اللحظة t (الشكل).

2-1- سرعة تفاعل كيميائي، السرعة الحجمية وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

2- سرعة اختفاء نوع كيميائي:

في التفاعل الكيميائي: $R(\text{reactif}) \rightarrow P(\text{produit})$ يكون البيان $n_R = f(t)$ بالشكل:



اي تتناقص كمية مادة الناتج R.

تعرف **السرعة المتوسطة لاختفاء R بين اللحظتين** t_1 و t_2 بالعلاقة :

$$\boxed{v_{moy} = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}}$$

- وتعرف **السرعة اللحظية لاختفاء النوع الكيميائي R** بالعلاقة :

$$\boxed{v(t) = -\left(\frac{dn_R}{dt}\right)_{(t)}}$$

mol/s ← $v(t)$; dn_R → mol ; dt → s

$$\boxed{v = \lim_{\Delta t \to 0}\left(-\frac{\Delta n}{\Delta t}\right) = -\frac{dn_R}{dt}}$$

v هي مشتق n_R بالنسبة للزمن. وهي تمثل ميل المماس للمنحنى $n_R = f(t)$ عند اللحظة t.

ملاحظات:

1- السرعة في الكيمياء مقدار موجب.

2- بما أن كمية مادة الناتج R تتناقص فإن المقدارين $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ و $\frac{dn_R}{dt}$ سالبين لذا نسبقهما بالإشارة ناقص (-) لتصبح السرعة موجبة.

3- السرعة الحجمية لتشكل أو اختفاء نوع كيميائي:

في التفاعل الكيميائي: $R(reactif) \rightarrow P(produit)$ الذي يحدث في وسط مائي ذي حجم V :

السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي P هي سرعة تشكل P في وحدة الحجم أي عبارتها:

$$v_{P\ vol}(t) = \frac{1}{V}.\frac{dn_P}{dt}$$

$mol.L^{-1}.s^{-1}$ ← mol ، s ، L

السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي R هي سرعة تشكل R في وحدة الحجم أي عبارتها:

$$v_{R\ vol}(t) = -\frac{1}{V}.\frac{dn_R}{dt}$$

$mol.L^{-1}.s^{-1}$ ← mol ، s ، L

باعتبار الحجم V للوسط التفاعلي ثابتا فإن : $n_P = [P].V$ و $n_R = [R].V$

$[P]$ التركيز المولي للناتج P.

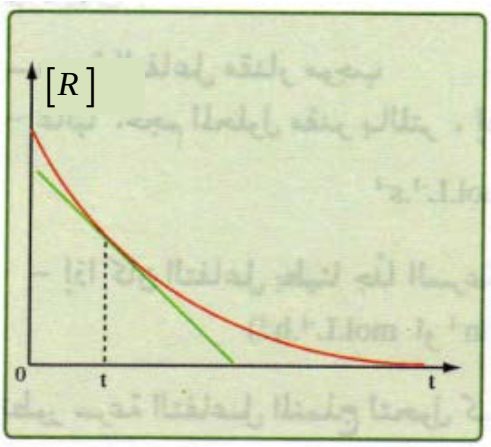
$[R]$ التركيز المولي للمتفاعل R.

وبالتالي : $dn_P = V.d[P]$ و $dn_R = V.d[R]$

نستنتج أن: $$v_{P\ vol}(t) = \frac{d[P]}{dt}$$

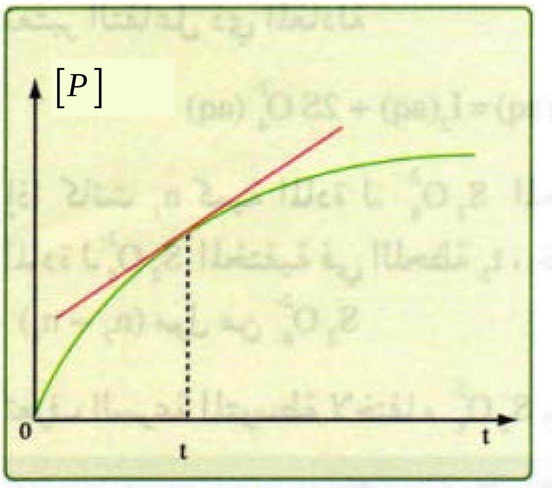
و: $$v_{R\ vol}(t) = -\frac{d[R]}{dt}$$

السرعة الحجمية لاختفاء R في اللحظة t هي ميل المستقيم المماس للمنحنى $[R]=f(t)$



1-2- سرعة تفاعل كيميائي، السرعة الحجمية وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

السرعة الحجمية لتشكل P في اللحظة t هي ميل المستقيم المماس للمنحنى $[P]=f(t)$



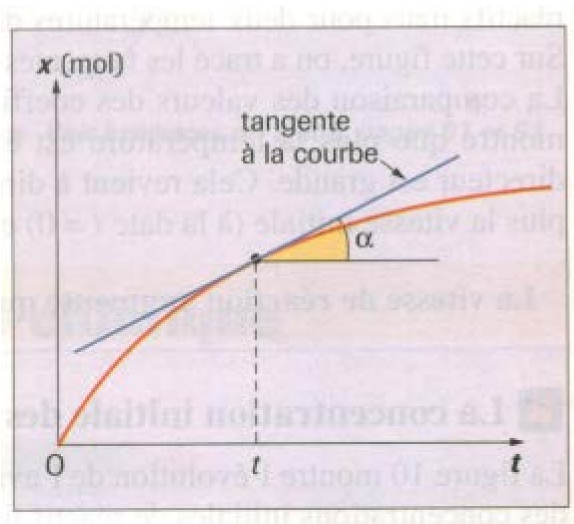
4- سرعة تفاعل كيميائي:

- السرعة اللحظية لتفاعل لكيميائي:

هي مشتق التقدم x بالنسبة للزمن. وهي تمثل ميل المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة t.

$$v(t) = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{(t)}$$

v : mol/s ; x : mol ; t : s



- السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي:

هي سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم حيث V يمثل حجم الوسط التفاعـــلي.

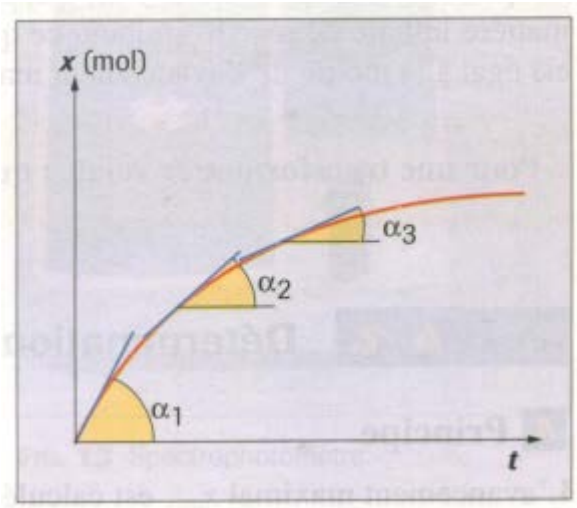
$$v_{vol}(t) = \frac{1}{V}.\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(t)}$$

v_{vol} : $mol.L^{-1}.s^{-1}$; x : mol ; V : L ; t : s

ملاحظات:

1- يمكن تقدير السرعة الحجمية بالـ : $mol.L^{-1}.min^{-1}$ أو بالـ : $mol.L^{-1}.h^{-1}$.

2- سرعة تفاعل كيميائي تتناقص من لحظة إلى أخرى وذلك راجع لتناقص ميل المماس للمنحنى $x=f(t)$ مع الزمن (الشكل).



5- العلاقة التي تربط بين مختلف السرع:

نريد إيجاد العلاقة بين : سرعة التفاعل، سرعة تشكل ناتج وسرعة اختفاء متفاعل ،السرعة الحجمية للتفاعل، السرعة الحجمية لتشكل ناتج والسرعة الحجمية لاختفاء متفاعل .لهذا نعتبر معادلة عامة لتفاعل :

$$aA + bB = cC + dD$$

1- أتمم جدول التقدم التالي :

معادلة التفاعل		aA + bB = cC + dD			
الحالة	التقدم	كميات المادة			
الحالة الإبتدائية	$x=0$	$n_A(0)$	$n_B(0)$	0	0
الحالة الإنتقالية	$x(t)$				
الحالة النهائية	x_f				

2- أوجد عبارة x بدلالة كمية مادة المتفاعل A في أية لحظة زمنية وعبارة x بدلالة كمية مادة الناتج D في أية لحظة زمنية .

بالتعويض في عبارة سرعة التفاعل، أوجد عبارة سرعة التفاعل بدلالة سرعة اختفاء المتفاعل A وعبارة سرعة التفاعل بدلالة سرعة تشكل الناتج D. عمم.

3- استنتج عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة السرعة الحجمية لاختفاء المتفاعل A وعبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة السرعة الحجمية لتشكل الناتج D.

2-1- سرعة تفاعل كيميائي، السرعة الحجمية وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الأجوبة :

1- ملء الجدول :

معادلة التفاعل		aA + bB = cC + dD			
الحالة	التقدم	كميات المادة			
الحالة الإبتدائية	$x=0$	$n_A(0)$	$n_B(0)$	0	0
الحالة الإنتقالية	$x(t)$	$n_A(0) - a.x(t)$	$n_B(0) - b.x(t)$	$c\ .\ x(t)$	$d\ .\ x(t)$
الحالة النهائية	x_f	$n_A(0) - a.x_f$	$n_B(0) - b.x_f$	$c\ .\ x_f$	$d\ .\ x_f$

2- عبارتا $x(t)$:

$$n_A(t)=n_A(0)-a.x(t) \qquad x(t)=\frac{n_A(0)-n_A(t)}{a}$$

$$n_D(t)=d.x(t) \qquad x(t)=\frac{n_D(t)}{d}$$

إذن:

$$x=\frac{n_C(t)}{c}=\frac{n_D(t)}{d}=\frac{n_A(0)-n_A(t)}{a}=\frac{n_B(0)-n_B(t)}{b}$$

بالتعويض في عبارة سرعة التفاعل :

$$v(t)=\frac{dx}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{n_A(0)-n_A(t)}{a}\right)=0-\frac{dn_A(t)}{a.dt}=-\frac{1}{a}.\frac{dn_A(t)}{dt}=\frac{v_A(t)}{a}$$

أي:

$$v(t)=\frac{dx}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{n_D(t)}{d}\right)=\frac{1}{d}.\frac{dn_D(t)}{dt}=\frac{v_D(t)}{d}$$

التعميم :

من أجل التفاعل : $aA+bB=cC+dD$

$$v(t)=\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(t)}=\frac{v_A(t)}{a}=\frac{v_B(t)}{b}=\frac{v_C(t)}{c}=\frac{v_D(t)}{d}$$

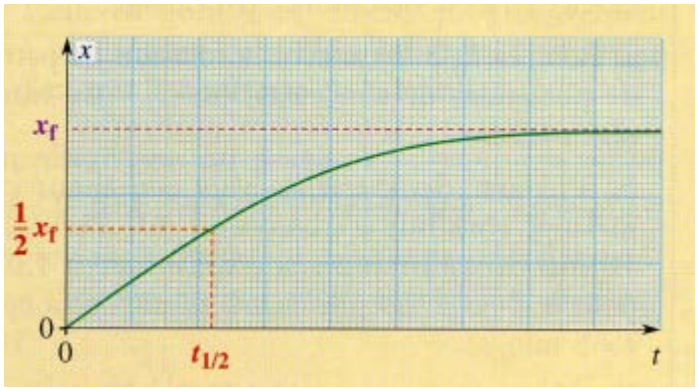
3- بقسمة العلاقة السابقة على حجم الوسط التفاعلي نجد :

$$\frac{v(t)}{V}=\frac{1}{V}.\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(t)}=\frac{1}{V}.\frac{v_A(t)}{a}=\frac{1}{V}.\frac{v_B(t)}{b}=\frac{1}{V}.\frac{v_C(t)}{c}=\frac{1}{V}.\frac{v_D(t)}{d}$$

$$v_{vol}(t)=\frac{1}{V}.\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(t)}=\frac{v_{A\ vol}(t)}{a}=\frac{v_{B\ vol}(t)}{b}=\frac{v_{C\ vol}(t)}{c}=\frac{v_{D\ vol}(t)}{d}$$

5- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو المدة اللازمة ليبلغ التقدم نصف قيمته النهائية . $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$



ملاحظة :

في حالة تفاعل تام يكون $x_f = x_{max}$ وبالتالي زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحد.

أهميته :

- يعطي لنا فكرة عن السرعة فإذا كان $t_{1/2}$ صغيرا جدا، فإنه لا يمكن استخدام طريقة المعايرة أو قياس مقدار فيزيائي لأن هذه الطريقة تتطلب وقتا والعكس عندما يكون $t_{1/2}$ من رتبة عشرات الثواني.
- إن قيمة $t_{1/2}$ تسمح بتقدير المدة الزمنية اللازمة لإتمام التحول الكيميائي المدروس والذي يوافق في الغالب عددا محدودا من $t_{1/2}$ بين: $4\ t_{1/2}$ و $7\ t_{1/2}$.

الوحدة ① : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي.

الموضـــــوع: 1-3- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.

تعريف : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي يحدث في جملة كيميائية هي الدراسة الكمية لتطور هذه الجملة بمرور الزمن بتحديد تركيبة الجملة (الوسط التفاعلي) في كل لحظة زمنية.

- بعض طرق المتابعة:

الطريقة الكيميائية:

ترتكز على المعايرة اللونية (colorimétrie) لأحد الأنواع الكيميائية المتواجد في الوسط التفاعلي بإجراء تفاعل كيميائي بين هذا النوع ونوع آخر مناسب. ولهذه الطريقة بعض العيوب إذ:

- يجب أن يكون تفاعل المعايرة سريعا أمام التحول الكيميائي المدروس.
- تتم المتابعة بصفة متقطعة.
- نتعامل مع عدة عينات أي نحتاج كميات كبيرة من الوسط التفاعلي.

الطرق الفيزيائية:

تعتمد على قياس أحد المقادير الفيزيائية في الوسط التفاعلي، حيث هذا المقدار مرتبط بعلاقة بسيطة بتركيز بعض الأنواع الكيميائية الموجودة في الوسط التفاعل، ومن أهم الطرق الفيزيائية:

- قياس الناقلية إذا استهلكت أو نتجت أيونات خلال التحول.
- قياس PH إذا استهلكت أو نتجت أيونات $H_3O^+(aq)$ خلال التحول .
- قياس حجم أو ضغط غاز إذا استهلك أو نتج غاز خلال التحول. وهناك طرق فيزيائية أخرى.

ولهذه الطرق عدة مزايا منها:

- القياسات سريعة.
- يمكن إجراء هذه القياسات دون انقطاع (باستمرار).
- المتابعة تتم باستعمال كميات(عينات) صغيرة من الوسط التفاعلي.

لأجل ذلك تعد هذه الطرق الأكثر استعمالا.

1- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية:

النشاط التجريبي1:

عندما نضيف إلى كأس به مزيج من الماء والإيثانول، 2-كلورو-2- ميثيل بروبان ذي الصيغة النصف منشورة: $(CH_3)_3CCl$ ، والذي سنرمز له اختصارا RCl ، نلاحظ حدوث تفاعل إماهة النوع RCl حسب المعادلة التالية: $RCl(aq)+2H_2O(l)=ROH+H_3O^+(aq)+Cl^-(aq)$

هذا التفاعل يؤدي إلى تكون الشوارد $Cl^-(aq)$ و $H_3O^+(aq)$ ،

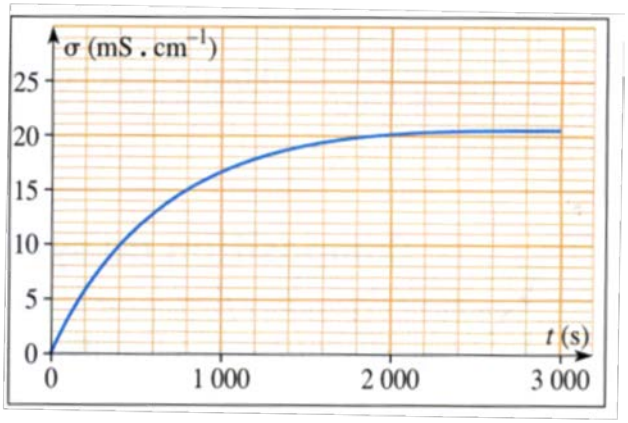
والتي تزيد من قيمة الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي.

طريقة تتبع تطور التفاعل بقياس الناقلية:

نضع في بيشر، 50 mL من مزيج يتكون من 30 mL من الماء المقطر ومن 20 mL من الإيثانول * ،

ثم نغمر مسبار جهاز قياس الناقلية في البيشر ونشغل الجهاز.

نُضيف 2,0 mL من $(CH_3)_3CCl$ ونرج المزيج ليتجانس، في هذه اللحظة (t=0s) نشغل كرونومتر (ميقاتية) ونسجل قيمة الناقلية النوعية للمحلول $\sigma(t)$ بعد كل دقيقة . فنحصل على البيان $\sigma = f(t)$:



* 2- كلورو-2- ميثيل بروبان نوع كيميائي لا ينحل في الماء لذا نستعمل الإيثانول كمُحل للحصول على مزيج تفاعلي متجانس.

كيف نستنتج من هذه القياسات تقدم تفاعل الإماهة $x(t)$ ؟

بما أن الشوارد الوحيدة المتواجدة أثناء التفاعل هي: $H_3O^+_{aq}$ و Cl^-_{aq}

فإن عبارة الناقلية النوعية في اللحظة t هي: $\sigma(t)=\lambda_{H_3O^+}.[H_3O^+]_{(t)}+\lambda_{Cl^-}.[Cl^-]_{(t)}$

- لنمثل جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل	$RCl(aq)+2H_2O(l)=ROH+H_3O^+(aq)+Cl^-(aq)$				
الحالة	$n(RCl)$	$n(H_2O)$	$n(ROH)$	$n(H_3O^+)$	$n(Cl^-)$
الإبتدائية	n_0	وفير	0	0	0
الإنتقالية	$n_0-x(t)$	وفير	x	x	x
النهائية	0	وفير	n_0	n_0	n_0

3-1- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.

انطلاقا من هذا الجدول نجد: $[H_3O^+]_{(t)} = [Cl^-]_{(t)} = \frac{x(t)}{V}$

نستنتج أن: $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}).\frac{x(t)}{V}$ حيث V يمثل حجم المزيج المتفاعل.

هذه العلاقة لا تسمح بتحديد $x(t)$ لأنه في محلول مائي تكون الناقليات النوعية المولية:

$\lambda_{H_3O^+}$ و λ_{Cl^-} معلومة، بينما في مزيج من ماء وكحول تكون مجهولة.

يمكن قياس الناقلية النوعية σ_f لمزيج مماثل تم تحضيره قبل عدّة أيام: نعتبر أن التفاعل قد انتهى،

وأن التقدّم النهائي هو: $x_f = n_0$ إذن: $\sigma_f = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}).\frac{n_0}{V}$ و : $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}).\frac{x(t)}{V}$

وبقسمة العلاقتين طرفا على طرف نجد : $\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{n_0}$ إذن: $x(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_f} \times n_0$.

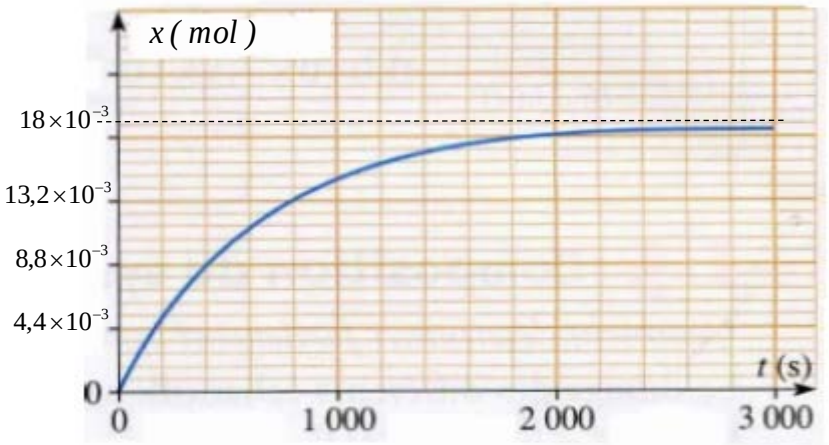
وعليه فيمكن رسم المنحنى $x = f(t)$.

ملاحظة: الكتلة الحجمية لـ 2-كلورو-2- ميثيل بروبان: $\rho = 0.85 g/cm^3$.

الكتلة المولية الجزيئية: $M = 92.5 g/mol$.

كمية المادة الابتدائية لـ RCl هي: $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V_{RCl}}{M} = \frac{0.85 \times 2}{92.5} \approx 18\ mmol$

إذن: $x(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_f} \times 0,018\ mol$. فنحصل على البيان الممثل لتغيرات التقدم خلال الزمن:



الاستنتاج:

قياس الناقلية النوعية لوسط تفاعلي يسمح بالمتابعة المستمرة لتقدم التفاعل خلال تطور الجملة الكيميائية.

2- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق المعايرة اللونية (المعايرة الحجمية):

النشاط التجريبي2: أكسدة شوارد اليود $I^-(aq)$ بواسطة الماء الأكسجيني $H_2O_2(aq)$.

نريد متابعة تطور هذا التحول الكيميائي عن طريق المعايرة اللونية.

معادلة التفاعل الحادث: $2I^-(aq)+H_2O_2(aq)+2H^+(aq)=I_2(aq)+2H_2O(l)$

- نضع في بيشر 50,0mL من محلول الماء الأكسجيني الشفاف $H_2O_2(aq)$ ذي التركيز: $56\ mmol.L^{-1}$
ثم نضيف بحذر 1mL من محلول حمض الكبريت المركز الشفاف $(2H^+(aq)+SO_4^{2-}(aq))$ ذي التركيز: $3,0mol.L^{-1}$.
- نضع في بيشر آخر 50mL من محلول يود البوتاسيوم الشفاف $(K^+(aq)+I^-(aq))$ والذي تركيزه: $0,20mol.L^{-1}$.

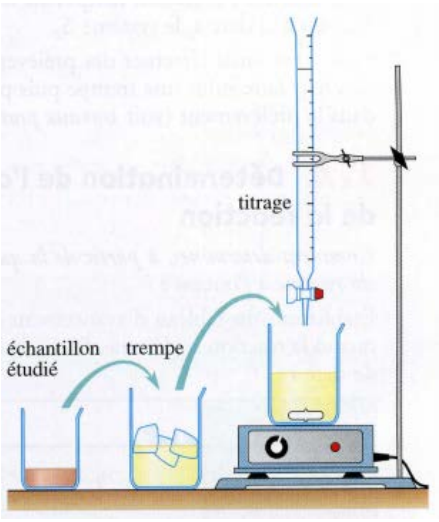
في اللحظة t=0s (لحظة تشغيل الكرونومتر) نمزج المحلولين ونرج لجعل المزيج متجانسا ثم نجزأ المزيج (الجملةS) إلى 9 عينات متماثلة حجم كل منها 10,0mL .(نعتبر أن الحجم الكلي للمزيج هو 100mL).

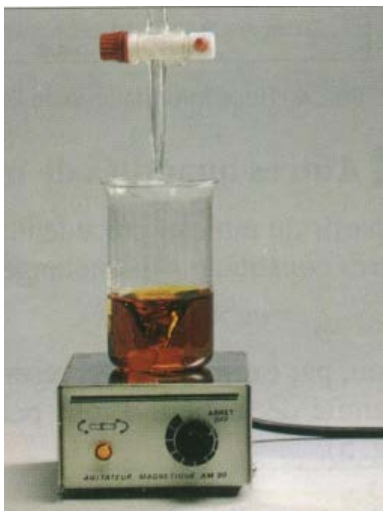
في اللحظة t_1 نقوم بسقي العينة 1، ثم نعاير ثنائي اليود $I_2(aq)$ الناتج والذي تحويه العينة 1 بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+(aq)+S_2O_3^{2-}(aq))$ تركيزه المولي $C=0.040mol.L^{-1}$ ، ونسجل قيمة الحجم V_E لمحلول الثيوكبريتات المضاف عند التكافؤ.

في اللحظة t_2 نقوم بسقي العينة 2، ثم نعاير ثنائي اليود $I_2(aq)$ الذي تحويه العينة2 ونسجل قيمة الحجم V_E، **وهكذا**...، بعد معايرة جميع العينات سجلنا قيم الحجم V_E لمحلول الثيوكبريتات اللازم للتكافؤ في الجدول التالي:

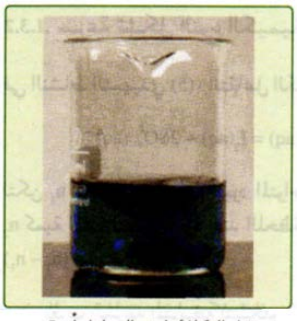
t(s)	60	180	270	360	510	720	900	1080	1440
V_E(mL)	2,2	4,8	6,3	7,3	9,0	10,6	11,7	12,7	13,7

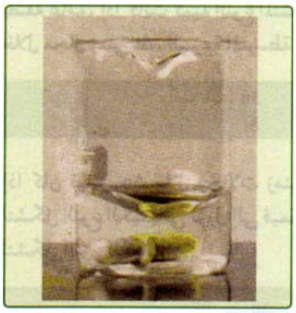
ملاحظة1: عملية إضافة الماء البارد(أو المثلج) قصد توقيف التفاعل تسمى عملية السقي (trempe).





3-1- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.


قبل التكافؤ لونه المحلول أزرق
عند إضافة صمغ النشأ.


عند التكافؤ إختفاء اللون الأزرق.

ملاحظة2: لتحديد الحجم اللازم للتكافؤ V_E بدقة، لحظات قبل بلوغ التكافؤ نضيف إلى العينة قطرات من صمغ النشأ (أو قطرات من محلول التيودان) لتأخذ العينة ذات اللون الأصفر لاحتوائها على ثنائي اليود، لونا أزرقا والذي يزول عند بلوغ التكافؤ دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا، ونسجل قيمة الحجم V_E .

الأسئلة:

1- ما الذي يمكنك قوله عن العينات فيما يخص تركيبها ؟

2- أيمكن عدم تجزئة الوسط التفاعلي إلى عينات وإجراء المعايرة المتتابعة، كيف ذلك؟

3- أ- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة للمعايرة.

ب- أوجد عبارة كمية مادة اليود في كل عينة بدلالة حجم محلول ثيوكبريتات البوتاسيوم المكافئ اللازم للمعايرة V_E وتركيزه المولي C.

جـ- استنتج عبارة كمية مادة اليود المتشكل في الجملة S في لحظة t : $n_{I_2}(t)$

بدلالة حجم محلول ثيوكبريتات البوتاسيوم المكافئ V_E وتركيزه المولي C ثم أتمم الجدول التالي:

t(s)	0	60	180	270	360	510	720	900	1080	1440
$n_{I_2}(t)$ $(mmol)$										

4- أ- أنجز جدول التقدم للتحول الكيميائي المتابع زمنيا.

ب- استنتج العلاقة بين تقدم التفاعل x(t) وكمية مادة ثنائي اليود $n_{I_2}(t)$.

جـ- أنشئ البيان الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن.

5- أ- أنشئ المماسين لهذا المنحني في اللحظتين t=0s و t=900s ،

ثم احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند هاتين اللحظتين .

ب- كيف تتطور السرعة الحجمية للتفاعل مع الزمن؟

جـ- كيف تفسر هذا التطور ؟

6- بفرض أن التفاعل تام، أحسب تقدمه الأعظمي واستنتج زمن نصف التفاعل.

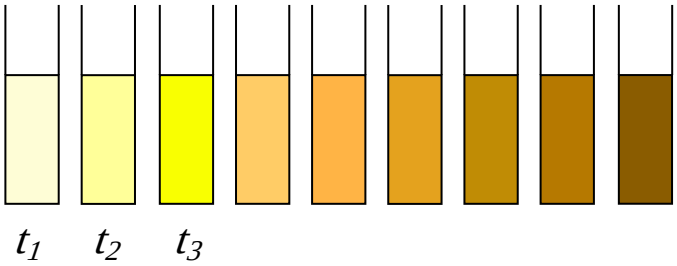
7- أوجد تركيب الجملة الكيميائية عند اللحظة t=360s .

تعطى الثنائيتان مر / مؤ (Ox/Red) : $I_2(aq)/I^-(aq)$ $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$

3-1- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.

الأجوبة:

1- العينات المأخوذة (الجمل S_1، S_2، S_3 ...) متماثلة في الحجم ولها نفس التركيبة الابتدائية وبالتالي فإن لونها وتركيبتها يتطوران بنفس الكيفية. لذلك فتعتبر هذه الجمل ممثلة للجملة S ولدراسة التطور الزمني للجملة S .
ندرس في اللحظة t_1 الجملة S_1 وفي اللحظة t_2 الجملة S_2 ... إلخ .
الصورة التالية توضح لون الجمل S_1، S_2، S_3 ... في اللحظات t_1، t_2 ، t_3 ... على الترتيب:



2- يمكن أخذ عينة رقم 1 حجمها 10,0mL من الجملة S ثم نسقيها ثم نعاير ثنائي اليود $I_2(aq)$ الذي تحويه ومن بعد نأخذ عينة رقم 2 مماثلة من حيث الحجم للأولى ثم نسقيها ثم نعاير ثنائي اليود $I_2(aq)$ بها، ونواصل هكذا... .

3- أ- المعادلتين النصفيتين للثنائيتين المشاركتين في تفاعل المعايرة:

$$I_2(aq)/I^-(aq) \quad : \quad I_2(aq)+2e^-(aq)=2I^-(aq)$$
$$S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq): \quad 2S_2O_3^{2-}(aq)=S_4O_6^{2-}(aq)+e^-$$

إذن معادلة تفاعل المعايرة هي: $I_2(aq)+2S_2O_3^{2-}(aq)\rightarrow 2I^-(aq)+S_4O_6^{2-}(aq)$

ب- من معادلة تفاعل المعايرة التام نستنتج علاقة التكافؤ: $\frac{n_{I_2}(t)}{1}=\frac{n_{S_2O_3^{2-}}(E)}{2}$

وبالتالي : $n_{I_2}(t)=\frac{C.V_E}{2}$

يمثل $n_{I_2}(t)$ كمية مادة ثنائي اليود المعاير في حجم 10 mL ،
وبالتالي فكمية مادة ثنائي اليود في الوسط التفاعلي (في الجملة S) الذي حجمه 100 mL هي:

$$n_{I_2}(t)=\frac{100}{10}.\frac{C.V_E}{2} \Rightarrow n_{I_2}(t)=5.CV_E$$

أي لإكمال الجدول نستعمل العلاقة: $n_{I_2}(t)=0,2\,mol/L\,.\,V_E$

t(s)	0	60	180	270	360	510	720	900	1080	1440
V_E(mL)	0	2,2	4,8	6,3	7,3	9,0	10,6	11,7	12,7	13,7
$n_{I_2}(t)$ $(mmol)$	0	0,44	0,96	1,26	1,46	1,80	2,12	2,34	2,54	2,74

3-1- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.

4- أ- جدول تقدم التفاعل المتتبع زمنيا:

لدينا:

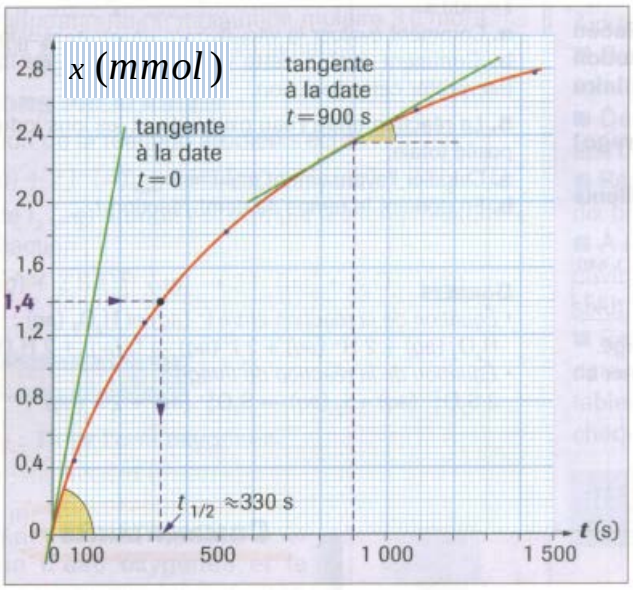
$$n_{I^-}(0)=0,2.0,05=10.10^{-3}\text{mol}$$
$$n_{H_2O_2}(0)=0,056.0,05=2,8.10^{-3}\text{mol}$$
$$n_{H^+}(0)=2.C_a\,V_a=2.3,0.0,001=6.10^{-3}\text{mol}$$

معادلة التفاعل		$2I^-(aq)+H_2O_2(aq)+2H^+(aq)=I_2(aq)+2H_2O(\ell)$				
الحالة	التقدم	كميات المادة بالـ : mol				
الابتدائية	x=0	$10.10^{-3}mol$	$2,8.10^{-3}mol$	$6.10^{-3}mol$	0	بوفرة
الانتقالية	$x(t)$	$10.10^{-3}mol-2x(t)$	$2,8.10^{-3}mol-x(t)$	$6.10^{-3}mol-2x(t)$	$x(t)$	بوفرة
النهائية	x_f	$10.10^{-3}mol-2x_f$	$2,8.10^{-3}mol-x_f$	$6.10^{-3}mol-2x_f$	x_f	بوفرة

ب- من جدول التقدم نجد: $\boxed{x(t)=n_{I_2}(t)}$.

4- جـ- إنشاء البيان الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن،

5- أ- إنشاء المماسين:



حساب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين المذكورتين: لدينا: $v_{vol}(t)=\frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(t)}$

حيث V يمثل حجم الوسط التفاعلي. بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة t=0s هي:

$$v_{vol}(0s)=\frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(0s)}=\frac{1}{100.10^{-3}}.\frac{(2,3.10^{-3}-0)\text{mol}}{(200-0)\ \text{s}}=1,15.10^{-4}\text{mol/s}$$

السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة t=900s هي:

$$v_{vol}(900s)=\frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{(900s)}=\frac{1}{100.10^{-3}}.\frac{(2,6-2,0).10^{-3}\text{mol}}{(1100-580)\ \text{s}}\approx 1,15.10^{-5}\text{mol/s}$$

ب- السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص مع الزمن من $1,15.10^{-4}\text{mol/s}$ في بداية التفاعل إلى $0\,\text{mol/s}$ في نهايته.

جـ- نفسر ذلك باستهلاك المتفاعلات أي بتناقص تركيز المتفاعلات مع الزمن مما يؤدي لتناقص سرعة التفاعل (تركيز المتفاعلات عامل حركي).

6- بما أن التفاعل تام فإن : $x_f = x_{max}$ ولدينا:

$$\frac{n_{I^-}(0)}{2} = \frac{0,2.0,05}{2} = 5,0.10^{-3} mol$$

$$\frac{n_{H_2O_2}(0)}{1} = \frac{0,056.0,05}{1} = 2,8.10^{-3} mol$$

إذن : $\frac{n_{H_2O_2}(0)}{2} < \frac{n_{I^-}(0)}{1}$

مع ملاحظة أن H^+ متفاعل وفير.

فالمتفاعل المحد هو H_2O_2 والتقدم الأعظمي هو $x_{max} = 2,8.10^{-3} mol$

- إيجاد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: لدينا: $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = \frac{2,8.10^{-3}\,mol}{2} = 1,4.10^{-3}\,mol$

نستعين بالبيان : لما $x = 1,4.10^{-3}\,mol$ نجد $t = t_{1/2} \approx 330\,s$

7- تركيب الجملة الكيميائية عند اللحظة t=360s : من النتائج السابقة لدينا: $n_{I_2}(360s) = 1,46mmol$

بالاستعانة بجدول التقدم نجد:

$$x(t) = n_{I_2}(t)$$

$$n_{I^-}(t) = 10mmol - 2x(t) = 10mmol - 2n_{I_2}(t)$$

$$\Rightarrow n_{I^-}(360s) = 10mmol - 2n_{I_2}(360s) = (10 - 2\times 1,46)mmol = 7,08mmol$$

$$n_{H_2O_2}(t) = 2,8mmol - x(t) = 2,8mmol - n_{I_2}(t)$$

$$\Rightarrow n_{H_2O_2}(360s) = 2,8mmol - n_{I_2}(360s) = (2,8 - 1,46)mmol = 1,34mmol$$

$$n_{H^+}(t) = 6mmol - 2\times x(t) = 6mmol - 2\times n_{I_2}(t)$$

$$\Rightarrow n_{H^+}(360s) = 6mmol - 2\times n_{I_2}(360s) = (6 - 2\times 1,46)mmol = 3,08mmol$$

الاستنتاج:

عملية المعايرة تمكن من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية.

الوحدة ① : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي.

الموضـــــوع: 1-4- العوامل الحركية.

تعريف: نسمي عاملا حركيا كيميائيا، كل مقدار يمكّن من تغيير سرعة تطور جملة كيميائية.

1- تأثير التركيز الابتدائي للمتفاعلات:

نشاط 1 :

نستعمل محلول محمض لبرمنغنات البوتاسيوم بتركيز : $C_1=2,0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$ ومحلول حمض الأكساليك بتركيز: $C_2=0,500\ mol.L^{-1}$ من أجل تحضير ثلاث خلائط: A ، B و C لها نفس الحجم V.

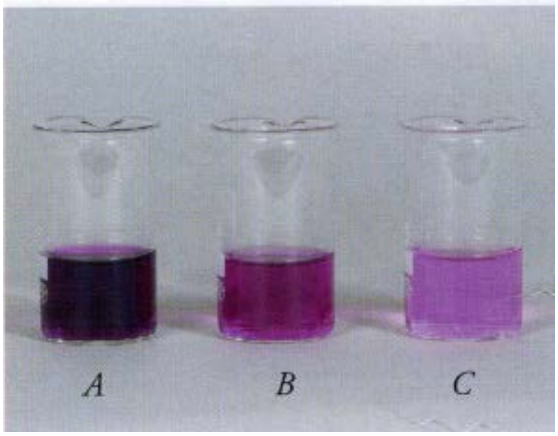
ليكن V_1 حجم محلول البرمنغنات، وV_2 حجم الماء وV_3 حجم محلول حمض الأكساليك في كل خليط.

حيث: $V = V_1 + V_2 + V_3 = 20,0\ mL$

في البداية نمزج الحجمين V_1 و V_2 في الثلاث بيشرات A ، B و C.ثم نضيف، بالتزامن ومع تشغيل الكرونومتر، الحجم V_3 إلى كل بيشر، مع رج الخلائط بسرعة لتتجانس.

توضح الصورة المقابلة لون الخلائط :

A ، B و C عند لحظة زمنية t بعد المزج.



Mélange	A	B	C
V_1 (mL)	5,0	5,0	5,0
V_2 (mL)	9,0	6,0	3,0
V_3 (mL)	6,0	9,0	12,0
$[MnO_4^-]_i$ (mol . L⁻¹)	$5,0\times10^{-4}$	$5,0\times10^{-4}$	$5,0\times10^{-4}$
$[H_2C_2O_4]_i$ (mol . L⁻¹)	0,150	0,225	0,300
t_d (s)	**300**	**260**	**220**

نسجل المدة الزمنية t_d اللازمة لزوال اللون الوردي-البنفسجي لكل خليط فنحصل على النتائج في الجدول :

1- في هذه التجربة ما هو المتفاعل الذي ندرس تأثير تركيزه على حركية (سرعة) التحول الكيميائي الحادث؟

2- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول.

3- ماذا تستنتج فيما يخص تأثير التركيز الابتدائي لأحد المتفاعلات على سرعة التحول؟

تعطى الثنائيتين مر / مؤ: $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}$ ، $CO_2(aq) / H_2C_2O_4$

1-4- العوامل الحركية.

تحليل النشاط 1:

1- تتميز الخلائط الثلاثة بنفس التركيز الابتدائي بشوارد البرمنغنات $[MnO_4^-]_i$ وتختلف في التركيز الابتدائي بحمض الأكساليك $[H_2C_2O_4]_i$ لذا فهذه التجربة تسمح بدراسة تأثير $[H_2C_2O_4]_i$ على حركية التحول الكيميائي.

2- معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول.

إرجاع شوارد البرمنغنات MnO_4^- يتم وفق المعادلة:

$$MnO_4^- (aq) + 4\ H^+ (aq) + 3\ e^- = MnO_2 (s) + 2\ H_2O (\ell)$$

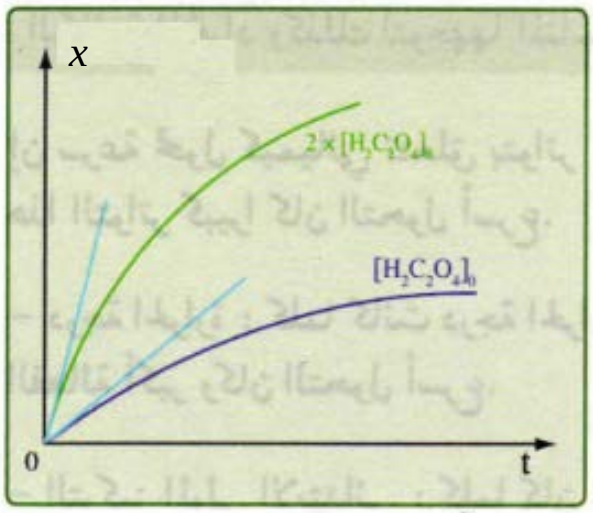
أكسدة جزيئات حمض الأكساليك تتم وفق المعادلة:

$$H_2C_2O_4 (aq) = 2\ CO_2 (aq) + 2\ H^+ (aq) + 2\ e^-$$

وبالتالي أكسدة حمض الأكساليك بواسطة شوارد البرمنغنات تتم وفق المعادلة :

$$2\ MnO_4^- (aq) + 6\ H^+ (aq) + 5\ H_2C_2O_4 (aq) = 2\ Mn^{2+} (aq) + 8\ H_2O (\ell) + 10\ CO_2 (aq)$$

3- نلاحظ أن المدة الزمنية t_d اللازمة لزوال اللون الوردي- البنفسجي تكون صغيرة كلما كان $[H_2C_2O_4]_i$ كبيرا.



تأثير التركيز المولي الابتدائي للمتفاعل على السرعة الحجمية.

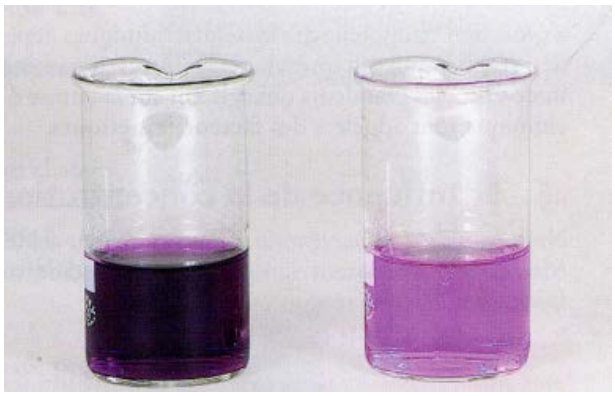
الاستنتاج:

كلما تزايد التركيز المولي الابتدائي لمتفاعل كلما كان التفاعل أسرع.

2- تأثير درجة الحرارة :

نشاط2 :

- نضع في إرلانمير (Erlenmeyer) 20 mL من محلول حمض الأكساليك (Oxalique) ذي التركيز المولي: $0{,}50\ mol.L^{-1}$ ثم نضيف بحذر 1mL من حمض الكبريت المركز بعد الرج نجزأ الجملة إلى جزأين (جملتين) متماثلين بحيث نضع كل جزأ في بيشر.
- نترك الجملة الأولى S_1 في درجة الحرارة العادية بينما نضع الجملة الثانية S_2 في حمام مائي درجة حرارته 60°C.
- نضيف حينئذ إلى S_1 وS_2 : 3 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي $0{,}10\ mol.L^{-1}$.



الجملة S_2 الجملة S_1

أ- ماذا تلاحظ بالنسبة للجملتين ؟

ب- ماذا تستنتج من هذه التجارب ؟

تحليل النشاط2:

أ- نلاحظ أن زوال اللون البنفسجي للمزيج المتفاعل يستغرق عدة دقائق بالنسبة للجملة S_1 بينما يستغرق مدة أقصر بكثير بالنسبة للجملة S_2.

ب- للجملتين S_1 وS_2 نفس التركيبة الابتدائية، لكن تتطوران في درجتي حرارة مختلفتين بحيث الجملة S_2 موضوعة في درجة حرارة أعلى وتتطور بسرعة أكبر.

الاستنتاج:

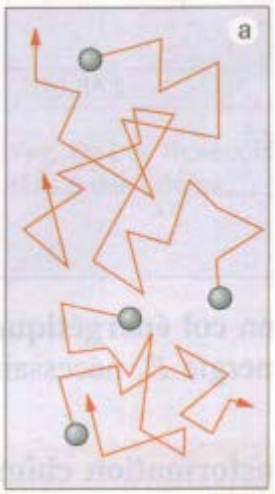
يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما ارتفعت درجت الحرارة.

3- التفسير المجهري للحركية الكيميائية:

3-1- الحركة البروونية ، الحركة الحرارية:

لجزيئات الموائع (سوائل أو غازات) حركة عشوائية مستمرة وسريعة،عند تواجد أفراد كيميائية (شوارد، ذرات، جزيئات) في محلول مائي تكسبها جزيئات المائع حركة مماثلة (نتيجة الاصطدامات بينها) تدعى : الحركة البروونية (Mouvement Brownien).

هذه الحركة هي حركة حرارية (agitation thermique) لأنها متعلقة بدرجة الحرارة ، فكلما زادت درجة الحرارة شهدنا حركية أكبر(تزداد الطاقة الحركية المجهرية للأفراد الكيميائية).



a) عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة ، تكون حركة الجزيئات كبيرة.

b) عندما تكون درجة الحرارة منخفضة، تكون حركة الجزيئات ضعيفة.

- الاصطدام الفعال: (Choc efficace)

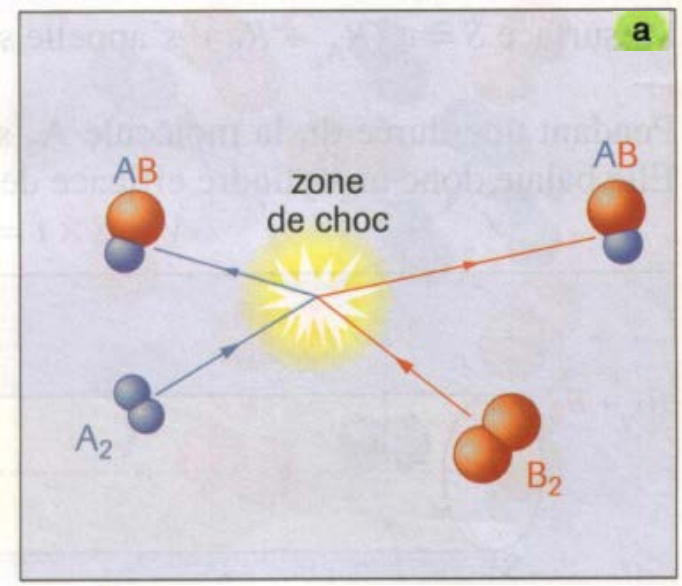
نعتبر التحول الكيميائي في محلول المنمذج بمعادلة التفاعل: $A_2\,(g) + B_2\,(g) \rightarrow 2\,AB\,(g)$

هذا التفاعل يحدث نتيجة الاصطدامات بين المتفاعلات. لكن ليست كل هذه الاصطدامات فعالة.

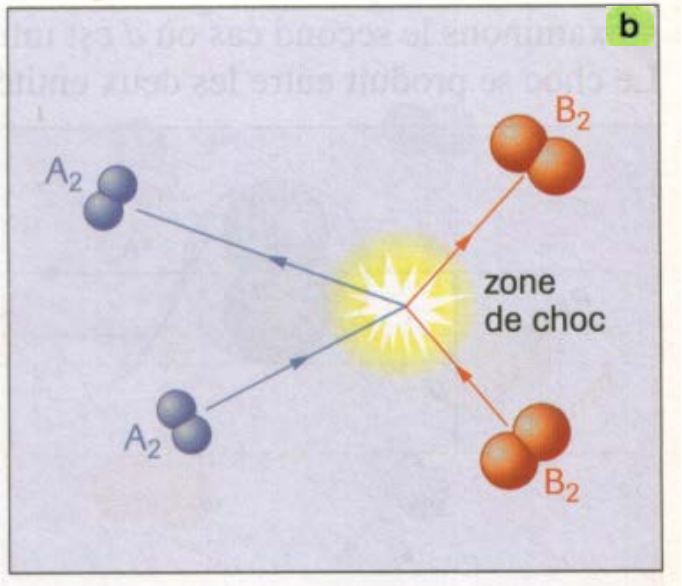
- ليكون الاصطدام فعالا يجب أن يتم بين A_2 و B_2 وأن يؤدي إلى كسر الروابط التكافؤية A–A وكسر الروابط B–B ثم تشكيل الروابط التكافؤية A–B وهذا يتطلب تقديم طاقة حركية كافية تتمثل في الطاقة الحركية للأفراد الكيميائية. ويتطلب توجه الأفراد أثناء الاصطدام توجها مناسبا.

- إذا كانت هذه الطاقة الحركية غير كافية أو كان توجه الأفراد أثناء الاصطدام غير مناسب كان الاصطدام غير فعال.

1-4- العوامل الحركية.



a) تسمح الطاقة الكافية بكسر الروابط بين A-A وB-B فيكون الإصطدام فعالا.



b) لا تسمح الطاقة بكسر الروابط بين A-A وB-B فالإصطدام غير فعال.

الاستنتاج:

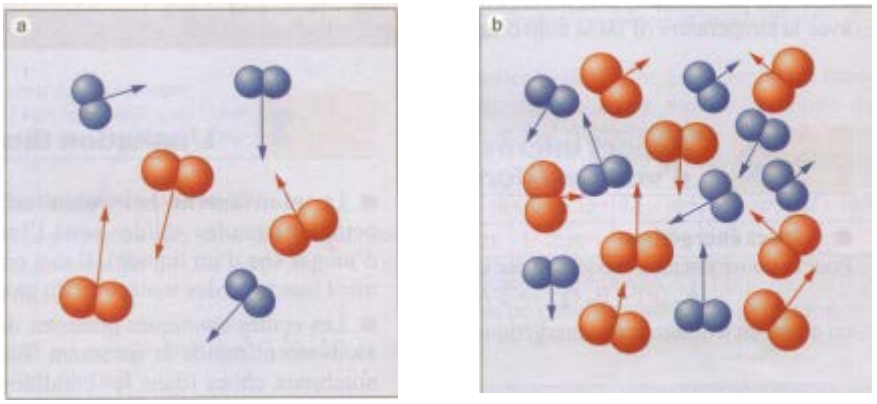
ينتج التحول الكيميائي عن الاصطدامات الفعالة بين الأفراد المتفاعلة حيث تنكسر روابط لتتشكل روابط أخرى بسبب الطاقة الحركية الكافية للأفراد وكذلك لتوجهها المناسب.

3- 2- التفسير المجهري لتأثير العوامل الحركية على سرعة التفاعل:

سرعة تحول كيميائي تتعلق بتواتر الاصطدامات (عددها في وحدة الزمن) وبخاصة الاصطدامات الفعالة فكلما كان تواتر الاصطدامات كبيرا زادت السرعة.

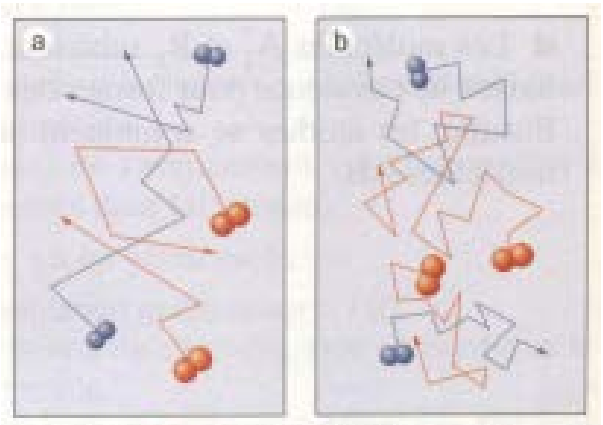
- التفسير المجهري لتأثير تراكيز المتفاعلات:

كلما زادت تراكيز المتفاعلات أي زاد عدد الأفراد الكيميائية في الوسط التفاعلي زاد تواتر الاصطدامات وبالتالي زادت سرعة التفاعل.



- التفسير المجهري لتأثير درجة الحرارة:

كلما زادت درجة الحرارة زادت سرعة الأفراد الكيميائية في الوسط التفاعلي مما يزيد من تواتر الاصطدامات وبالتالي تزيد سرعة التفاعل.



4- الوساطة : La catalyse

نشاط1: نضع في بالونة بضع ميليلترات mL مع الإيثانول ثم نضع البالونة فوق صحيفة موضوعة على مصباح بنزن لنحصل بعد مدة على خليط من الهواء وبخار الايثانول .

الملاحظة: لا نلاحظ أي شيء.

نسخن سلك نحاسي حتى الاحمرار ثم ندخله بسرعة داخل البالونة.

الملاحظة: نلاحظ أن السلك يحافظ على احمراره بينما تنطلق رائحة تشبه رائحة التفاح (تشكل ألديهيد هو الإيثانال)،

وعندما نخرج السلك من البالونة نلاحظ أنه لم يحدث له أي تغيير.

معادلة التفاعل: $C_2H_5OH + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2O$

تحليل النشاط1:

هذه التجربة تبين أن النحاس Cu لعب دور تسريع التفاعل الطبيعي والمتمثل في أكسدة الايثانول بواسطة ثنائي أكسجين الهواء (هذا التفاعل بطيء جدا في غياب النحاس).

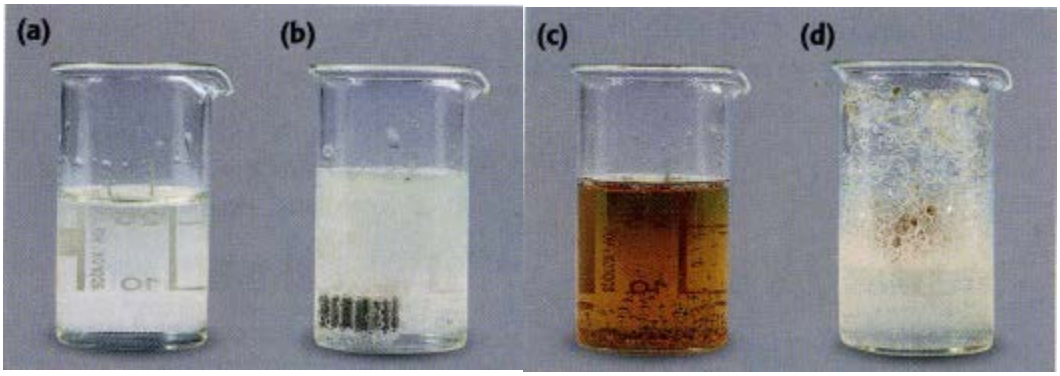
نتيجة: النحاس لعب دور الوسيط في تحول الجملة الكيميائية.

نشاط2:

يتفكك فوق أكسيد الهيدروجين أو الماء الأكسجيني $H_2O_{2\,(aq)}$ ذاتيا إلى غاز ثنائي الأكسجين $O_2(g)$ ، وهذا التفاعل جد بطيء، فهل يؤثر وجود وسيط على سرعة تحلله؟

نسكب في أربعة كؤوس A ، B ، C و D نفس الكمية من الماء الأكسجيني(20mL) .

- يلعب الكأس A دور شاهد.
- ندخل في الكأس B قطعة من البلاتين.
- نضيف إلى الكأس C بعض قطرات من محلول كلور الحديد الثلاثي($Fe^{+3}_{(aq)}+3Cl^{-}_{(aq)}$) المركز .
- ندخل في الكأس D قطعة صغيرة من الكبد (مصدر الكتلاز catalase) .



1- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة للتفكك الذاتي للماء الأكسجيني .

علما أن الثنائيتين Ox / Red الداخلتين في التفاعل هما: H_2O / H_2O_2 و H_2O_2 / O_2 .

2- كيف تفسر عدم ملاحظة انتشار غاز ثنائي الأكسجين في الكأس A؟

3- سجل ما تلاحظ حدوثه في الأنابيب المتبقية.

4- ما هو دور البلاتين ، أيونات الحديد الثلاثي والكتلاز؟

تحليل النشاط2:

1- التفاعل يتم وفق المعادلات:

$$(H_2O_2(aq)/ H_2O(\ell)) \ : \ H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- = 2H_2O(\ell)$$

$$(O_2(g)/H_2O_2(aq)) \ : \ H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

$$2H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H_2O(\ell)$$

2- لا ينتشر غاز ثنائي الأكسجين في الكأس A لأن التفكك الذاتي للماء الأكسجيني بطيء جدا في الشروط المتوفرة.

3- نلاحظ انطلاق غاز في الكؤوس المتبقية، نتأكد بأنه غاز ثنائي الأكسجين بتقريب عود ثقاب مشتعل منه فيساعد على الاشتعال بحيث:

- في الكأس C يكون المحلول في البداية أصفر برتقالي لوجود شوارد Fe^{3+} ثم يحل محلها اللون البني (الأسمر)، وفي الأخير يسترجع المحلول لونه الأصفر البرتقالي لظهور شوارد Fe^{3+} من جديد عندما يتوقف انطلاق الغاز.

4-1- العوامل الحركية.

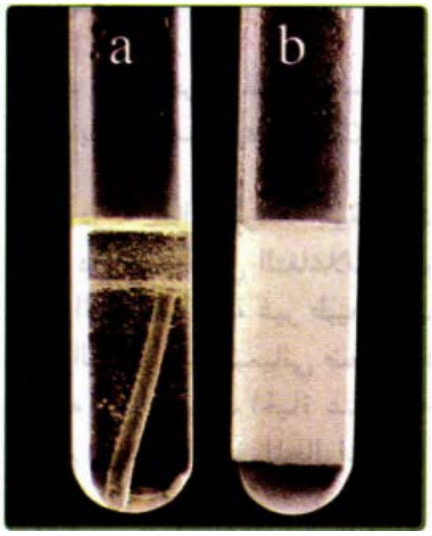
- في الكأس D يكون انطلاق الغاز كثيفا حيث أن الكتلاز(أنزيم) يحتوي على شوارد Fe^{3+}.

4- كل من البلاتين، أيونات الحديد الثلاثي والكتلاز لعب دور وسيط في التفاعل.

تعريف: الوسيط هو نوع كيميائي يشترك في التحول الكيميائي ويزيد من سرعته دون أن يستهلك، بحيث خلال التطور لا يحدث له تغيير مستقر (modification permanente)، ويكون دوره حركي فقط فليس بإمكانه تغيير جهة تطور التحول.

أنواع الوساطة :

- عندما يكون الوسيط منتميا لطور المتفاعلات (نفس الحالة الفيزيائية للمتفاعلات)، نقول أن الوساطة متجانسة. وتكون الوساطة في هذه الحالة أسرع كلما كان تركيز الوسيط أكبر.



تأثير سطح تلامس الحديد على سرعة تشكل الهيدروجين.
a) مساحة التلامس ضعيفة : الانطلاق محدود.
b) مساحة التلامس كبيرة : انطلاق كمية كبيرة.

- عندما يكون الوسيط منتميا لطور مخالف لطور المتفاعلات (سلكا رفيعا أو مسحوق)، نقول أن الوساطة غير متجانسة. وتكون الوساطة في هذه الحالة أسرع كلم كان سطح التلامس بين الوسيط والجملة أكبر.

- عندما يكون الوسيط أنزيما (جزيئات بيولوجية وغالبا ما تكون بروتينات) ، نقول أن الوساطة أنزيمية .

5- أهمية العوامل الحركية :

تكمن أهمية العوامل الحركية في تسريع أو إبطاء التحول الكيميائي بتغيير درجة حرارة المزيج أو تراكيز المتفاعلات أو إدخال وسيط مناسب فبعض التفاعلات البطيئة في الدرجة العادية يمكن تسريعها برفع درجة حرارتها،

أمثلة:

تسريع أو إطلاق تحول برفع درجة الحرارة:

ـ تصنيع النشادر تفاعل بطيء عند درجة الحرارة الاعتيادية،

من أجل تسريع هذا التحول يتم إنجازه عند درجة حرارة مرتفعة.

ـ طهي المواد الغذائية.

ـ صناعة الحديد.

إبطاء أو توقيف تحول بخفض درجة الحرارة:

ـ إبطاء تفاعلات التحلل بسبب الجراثيم للمواد الغذائية وذلك بحفظها في درجة حرارة منخفضة (حفظ المواد الغذائية في الثلاجة).

توقيف تحول كيميائي بالسقي:

نحتاج في مختبرات الكيمياء إلى تحليل وتركيب ما عند لحظة معينة وبما أن الخليط هو في حالة تحول مستمر ، يجب توقيفه عند لحظة إنجاز القياسات لتكون التحليلات صحيحة ، في هذه الحالة نقوم بالغطس الكيميائي أو عملية الإسقاء. وفيه نغير عاملين حركيين في آن واحد إذ نخفض درجة الحرارة وتركيز المتفاعلات في آن واحد.

دور الوسيط:

- في الطب، الإنزيمات تساعد على التشخيص والتداوي.
- تستعمل الوساطة في الصناعة بشكل واسع ، خاصة في الصناعة البتروكيميائية .
- تعتبر الوساطة أفضل طريقة مستعملة في الصناعة لأنها غير مكلفة مقارنة بتغيير درجة الحرارة الذي يتطلب طاقة معتبرة.