رقم المذكرة: 01

المـــــــادة: علوم فيزيائية.

المجـــــــال: التطورات الرتيبة.

الـــــــوحـدة: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي.

المســتـــــــوى: سنة ثالثة علوم تجريبية.

الكفاءات المستهدفة:

- يصنف التحولات الكيميائية حسب مدتها الزمنية.
- يوظف منحنيات المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.
- يختار و يوظف عاملا حركيا لتسريع أو إبطاء تحول كيميائي.
- يفسر دور الوسيط إعتمادا على بعض المفاهيم الحركية.

المحتوى المفاهيمي:

- المدة الزمنية المستغرقة لتحول كيميائي.
- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.
  - ✓ بعض طرق المتابعة: - قياس الناقلية الكهربائية.
    - المعايرة اللونية.
  - ✓ النمذجة بالتفاعل.
  - ✓ رسم البيانات $X = f(X)$ و $[X] = g(t)$.
  - ✓ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
  - ✓ مفهوم السرعة.
- العوامل الحركية: - تركيز المتفاعلات.
  - درجة الحرارة.
  - الوساطة: دور الوسيط
  - التفسير المجهري لتأثير العوامل الحركية.
  - أهمية العوامل الحركية.

المراجع:

- ✓ الكتاب المدرسي، الوثيقة المرافقة.
- ✓ المنهاج، دليل الأستاذ.
- ✓ الإنترنت، كتب خارجية.

الوسائل المستعملة:

- ✓ أفلام لبعض التجارب المستعملة.
- ✓ جهاز الكمبيوتر.
- ✓ جهاز العرض.

التقويم:

- ✓ تمرين 15 صفحة 51، تمرين 21 صفحة 54، واجب منزلي تمرين بكالوريا 2008، 2009 (ع ت)

المجال: التطورات غير الرتيبة

الوحدة: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي.

تذكير:

1- التركيز و كمية المادة:

علاقة كمية المادة بالكتلة: $n_{(mol)} = \dfrac{m_{(g)}}{M_{(g/mol)}}$

علاقة كمية المادة بحجم الغاز: $n_{(mol)} = \dfrac{V_{g\ (L)}}{V_{m\ (L/mol)}}$

التركيز المولي C: $C_{(mol/L)} = \dfrac{n_{(mol)}}{V_{(L)}}$

التركيز الكتلي C_m: $C_{m(g/L)} = \dfrac{m_{(g)}}{V_{(L)}}$

العلاقة بين التركيز المولي C و التركيز الكتلي C_m:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M\ .V} = \frac{C_m}{M}$$

2- قانون الغازات المثالية:

$$\boxed{P\ .V\ = n\ .\ R\ .\ T}$$

P: الضغط (Pa)

V: الحجم (m^3)

n: كمية المادة (mol)

R: ثابت الغازات المثالية $R = 8{,}314(SI)$

T: درجة الحرارة المطلقة $(K°)$: $T(K°) = t(C°) + 273$

3- تقدم التفاعل و جدول تقدم التفاعل:

تقدم التفاعل: يرمز لتقدم التفاعل بالرمز (X) وحدته المول (mol) ويعبر عن عدد مرات حدوث التفاعل و هو عبارة عن كمية المادة.

جدول التقدم: لنعتبر التحول الكيميائي المنمذج لمعادلة التفاعل التالية: $\alpha\ A + \beta\ B\ =\ \gamma\ C + \lambda\ D$

A، B، C، D: الأفراد الكيميائية.

α، β، γ، λ: المعاملات الستوكيومترية.

جدول التقدم:

معادلة التفاعل		$\alpha A + \beta B = \gamma C + \lambda D$			
حالة الجملة	التقدم $X\ (mol)$	كمية المادة بالمول (mol)			
حالة إبتدائية	0	n_{0A}	n_{0B}	0	0
حالة إنتقالية	X	$n_{0A} - \alpha X$	$n_{0B} - \beta X$	γX	λX
حالة نهائية	$X_{max} = X_f$	$n_{0A} - \alpha X_f$	$n_{0B} - \beta X_f$	γX_f	λX_f

المتفاعل المحد : هو المتفاعل الذي ينتـــهي أولا .

المزيج الستوكيومتري : نقول عن مزيج ستوكيومتري إذا إختفت المتفاعلات في نهاية التفاعل

حيث تحقق : $\frac{n_{0A}}{\alpha} = \frac{n_{0B}}{\beta}$.

4- الأكسدة الإرجاعية :

مفهوم المؤكسد : هو كل فرد كيميائي له القدرة على إكتساب إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي .

مفهوم المرجع : هو كل فرد كيميائي له القدرة على التخلي عن إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي .

مفهوم الأكسدة الارجاعية: هو تحول كيميائي يحدث خلاله إنتقال إلكترونات من مرجع الثنائية الأولى (OX_1 / Red_1) إلى مرجع الثنائية الثانية (OX_2 / Red_2).

أمثلـــة :

$Cu^{2+} + 2é \xrightarrow{\text{إرجـــاع}} Cu$ $\qquad (Cu^{2+} / Cu)$

$Zn \xrightarrow{\text{أكســـدة}} Zn^{2+} + 2é$ $\qquad (Zn^{2+} / Zn)$

$2Cl^- \xrightarrow{\text{أكســـدة}} Cl_2 + 2é$ $\qquad (Cl_2 / Cl^-)$

$I_2 + 2é \xrightarrow{\text{إرجـــاع}} 2I^-$ $\qquad (I_2 / I^-)$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5é \xrightarrow{\text{إرجـــاع}} Mn^{2+} + 4H_2O$ $\qquad (MnO_4^- / Mn^{2+})$

5- الناقلية الكهربائية للمحاليل الشاردية :

الناقلية G تعطى بالعلاقة التالية : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = K \,.\, \sigma$

G : تقدر بالسيمنس (S) .

K : ثابت الخلية $K = \frac{S}{L}$ وحدته الـ (m) .

σ : تدعى بالناقلية النوعية وتقدر بـ (S / m) وعبارتها $\sigma = \lambda_i \,.\, C_i$

في محلول شاردي مخفف يحتوي على شاردتين X^+ و X^- تركيزهما $[X^+]$، $[X^-]$ على الترتيب .

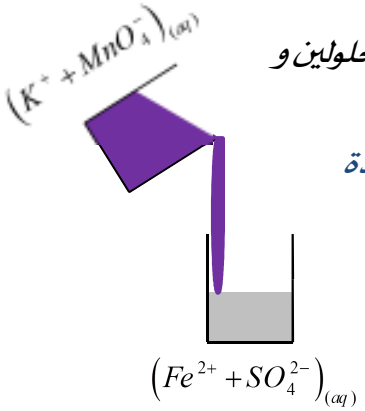
$$\sigma = \lambda_{X^+}[X^+] + \lambda_{X^-}[X^-]$$

λ_{X^+} : تدعى بالناقلية النوعية المولية الشاردية للشاردة X^+ وتقدر بـ (Sm^2 / mol)

C : التركيز المولي وحدته (mol / m^3)

I- المدة الزمنية المستغرقة في تحول كيميائي :

نشاط 01 : نسكب تدريجيا محلول برمنغنات البوتاسيوم $\left(K^+_{(aq)} + MnO^-_{4\,(aq)}\right)$ على محلول كبريتات الحديد الثنائي $\left(Fe^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)}\right)$ المحمض بحمض الكبريت .



ملاحظة : نلاحظ زوال اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم مباشرة لحظة مزج المحلولين و هذا بحدوث التفاعل بين الشاردتين MnO_4^- و Fe^{2+} .

- أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع ثم إستنتج معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية:

تعطى الثنائيتين الداخلتين في التفاعل $\left(MnO^-_{4\,(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}\right)$ ، $\left(Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}\right)$.

الحل :

المعادلة النصفية للإجاع : $MnO_4^- + 8H^+ + 5é \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

المعادلة النصفية للإكسدة : $5 \times \left(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1é\right)$

معادلة الأكسدة الإرجاعية : $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

نشاط 02 :نمزج $100ml$ من محلول يود البوتاسيوم $\left(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}\right)$ مع $100ml$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $\left(2K^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8(aq)}\right)$.

- بعد الرج نلاحظ تزايد الشدة اللونية للمزيج مع مرور الزمن نتيجة تزايد كمية مادة ثنائي اليود $I_{2(aq)}$.
- أكتب معادلة التفاعل الحادث علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما $\left(I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}\right)$، $\left(S_2O^{2-}_{8(aq)} / SO^{2-}_{4(aq)}\right)$.

المعادلة النصفية للإجاع : $S_2O_8^{2-} + 2é \rightarrow 2SO_4^{2-}$

المعادلة النصفية للإكسدة : $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2é$

معادلة الأكسدة الإرجاعية : $2I^-_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO^{2-}_{4(aq)}$

نشاط 03 : نذيب بلورات من برمنغنات البوتاسيوم في الماء المقطر ثم نضع المحلول في قارورة ، بعد عدة أشهر نلاحظ تشكل راسب على القارورة و هو ثاني أكسيد المنغنيز $\left(MnO_2\right)$

- أكتب معادلة التفاعل الحادث ، تعطى الثنائيتين الداخلتين في التفاعل $\left(MnO_4^- / MnO_2\right)$ ، $\left(H^+ / H_2O\right)$

المعادلة النصفية للإجاع : $4 \times \left(MnO_4^- + 4H^+ + 3é \rightarrow MnO_2 + 2H_2O\right)$

المعادلة النصفية للإكسدة : $3 \times \left(2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4é\right)$

معادلة الأكسدة الإرجاعية : $4MnO_4^- + 4H^+ = 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$

خلاصة:

يمكن تصنيف التحولات الكيميائية بالإعتماد على المدة الزمنية المستغرقة إلى ثلاث:

1- **التحولات الكيميائية السريعة:** هي التي تتم في مدة زمنية قصيرة جدا بحيث لايمكن متابعتها بالعين المجردة أو بوسائل القياس، أي فهو تحول لحظي

2- **التحولات الكيميائية البطيئة:** نقول عن التحولات الكيميائية أنها بطيئة إذا إستغرقة عدة ثواني، عدة دقائق أو عدة ساعات.

3- **التحولات الكيميائية البطيئة جدا:** يكون التحول الكيميائي بطيئ جدا إذا استغرق عدة أيام أو إذا كانت نتائج تطور الجملة الكيميائية لا تلاحظ إلى بعد عدة أيام أو أشهر و نقول حين إذ أن الجملة الكيميائية عاطلة حركيا.

II. المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية:

إن متابعة تطور جملة كيميائية يقتضي أن يكون التحول بطيئ لذا نتبع الخطوات التالية:

أ- **الطريقة الفيزيائية:** التي تعتمد على قياس الناقلية G.

ب- **الطريقة الكيميائية:** التي تعتمد على المعايرة اللونية.

أ- المتابعة الزمنية عن طريق قياس الناقلية:

نشاط: تمرين 21 صفحة 54.

1- يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأن المحلول شاردي.

2- حساب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات:

نفرض n_{R-Cl} كمية مادة $(CH_3)_3-C-Cl$

ط1) $n_{R-Cl}=C.V$ حيث $C=\frac{C_m}{V}$ ومنه: $n_{R-Cl}=\frac{C_m}{M}.V$

حساب الكتلة المولية الجزيئية: $M_{R-Cl}=(4\times12)+(9\times1)+(1\times35,5)=92,5g/mol$

بالتعويض نجد: $n_{R-Cl}=\frac{4\times2\times10^{-3}}{92,5}=8,6.10^{-5}mol$

ط2) $\left.\begin{matrix}4(g)\rightarrow1000ml\\ m\rightarrow2ml\end{matrix}\right\}\ m=\frac{4\times2}{1000}=8.10^{-3}(g)$ و $M_{R-Cl}=92,5g/mol$

ومنه: $n_{R-Cl}=\frac{m}{M}=\frac{8.10^{-3}}{92,5}=8,6.10^{-5}mol$

- حساب كمية مادة الماء:

حساب حجم الماء: لدينا: $\left.\begin{matrix}80ml\rightarrow100\%\\ x\rightarrow95\%\end{matrix}\right\}\ x=\frac{95\times80}{100}=76ml$

ولدينا: الكتلة الحجمية للماء $\rho=\frac{m}{V}=1(g/ml)$ ومنه: $m=\rho V=n_{R-Cl}.M$

ومنه: $n_{R-Cl}=\frac{\rho V}{M}=\frac{1\times76}{18}=4,22mol$

3- إنشاء جدول التقدم:

لدينا كمية المادة لـ H_2O أكبر بكثير من كمية المادة لـ $(CH_3)_3-C-Cl$ لهذا نكتب بوفرة .

معادلة التفاعل		$(CH_3)_3-C-Cl + H_2O = (CH_3)_3-C-OH + H^+ + Cl^-$				
حالة الجملة	التقدم $x\,(mol)$	كمية المادة بالمول				
الحالة الإبتدائية	0	$8,6.10^{-5}$	بوفرة	0	0	0
الحالة الإنتقالية	x	$8,6.10^{-5}-x$		x	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$8,6.10^{-5}-x_{max}$		x_{max}	x_{max}	x_{max}

4- كتابة العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة التقدم x .

$\sigma = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$ ولدينا : $[Cl^-] = [H^+] = C$

ومنه : $\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})C$ ولدينا $C = \frac{n}{V_T}$ و $n = x\,(t)$

وعليه : $\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})\frac{x\,(t)}{V_T}$ .....(1)

5- تكون الناقلية النوعية للوسط معدومة في اللحظة $t = 0$ لغياب الشوارد .

6- كتابة عبارة الناقلية النوعية σ_f في نهاية التفاعل:

لدينا : $x_f = x_{max}$ ومنه : $\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})\frac{x_{max}}{V_T}$ .....(2)

7- حساب التقدم الأعظمي x_{max} :

عند نهاية التفاعل : $8,6.10^{-5} - x_{max} = 0$ ومنه : $x_{max} = 8,6.10^{-5}\,mol$

8- كتابة عبارة التقدم x بدلالة σ و σ_f :

بقسمة العبارة (1) على (2) نجد : $\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{(\lambda_{H^+} \not\times \lambda_{Cl^-})\frac{x\,(t)}{\not V_T}}{(\lambda_{H^+} \not\times \lambda_{Cl^-})\frac{x_{max}}{\not V_T}} = \frac{x\,(t)}{x_{max}}$

ومنه : $x\,(t) = x_{max}.\frac{\sigma(t)}{\sigma_f}$

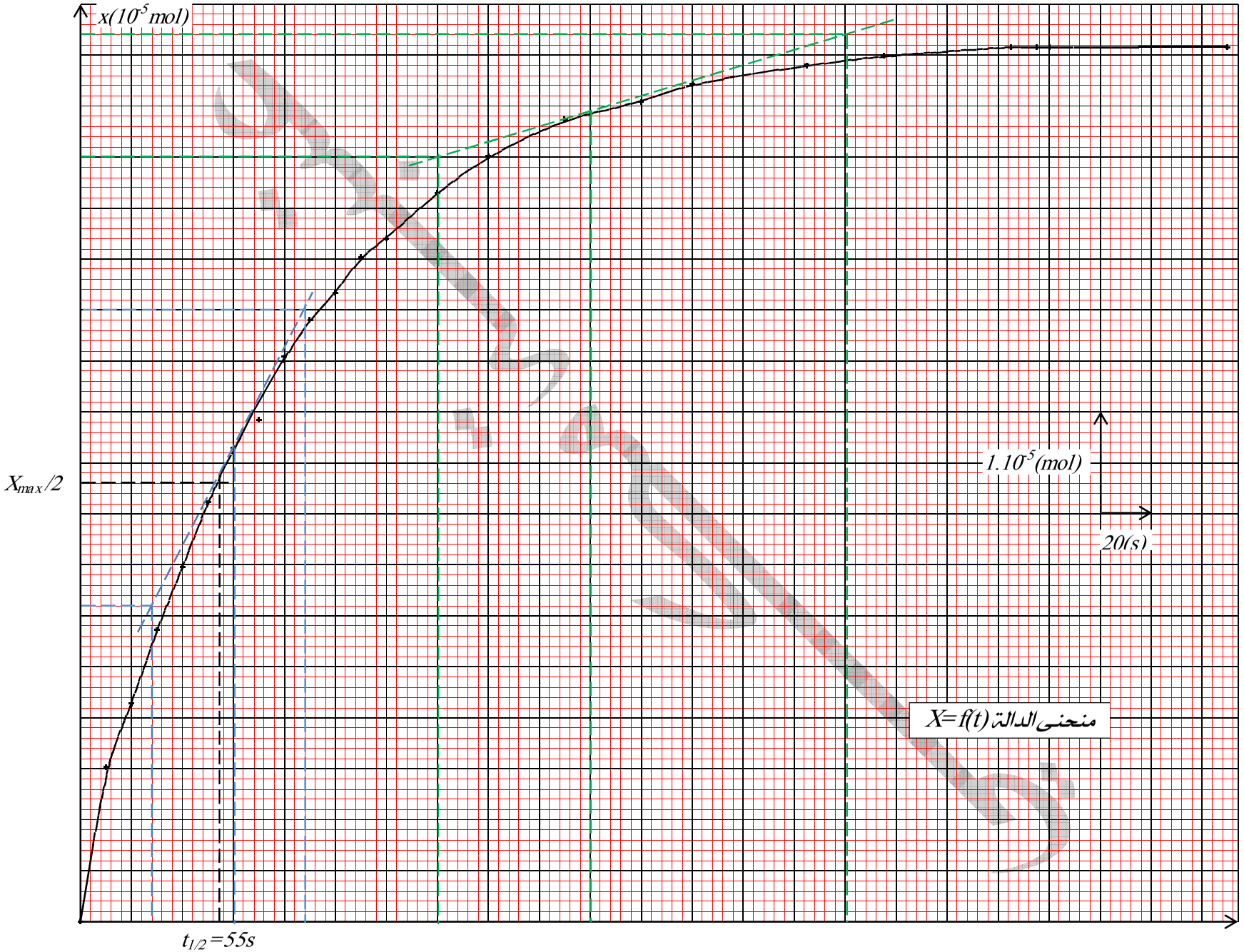
9- جدول لقيم التقدم x في اللحظات المختلفة:

لدينا : $x\,(t) = \frac{8,6.10^{-5}}{298,1}.\sigma(t) = 2,88.10^{-7}\,\sigma(t)$

$t(s)$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	140	160	190
$x(10^{-5}mol)$	0	1,52	2,15	2,86	3,49	4,12	4,66	4,93	5,55	5,91	6,18	6,54	6,72	7,16	7,52	7,88

220	240	285	315	365	375	380	450
8,06	8,24	8,42	8,51	8,60	8,60	8,60	8,60

10- رسم المنحنى البياني $x = f\,(t)$ بالسلم: $\begin{cases} 1cm \rightarrow 20s \\ 2cm \rightarrow 1.10^{-5}\,mol \end{cases}$

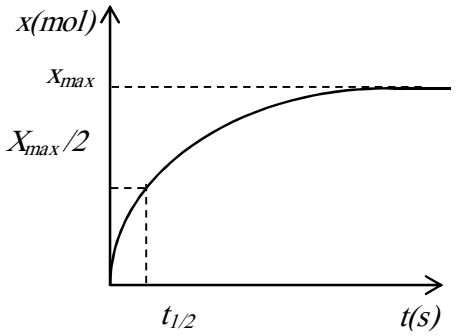


الأستاذ: عتبة كمي

11- **زمن نصف التفاعل** $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي أي :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$$

- إذا كان التفاعل تام أي $x_f = x_{max}$ فإن زمن نصف التفاعل يمثل المدة الزمنية الضرورية لإستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحد .



- $t_{1/2}$ هو الزمن الموافق لنصف تقدم التفاعل الأعظمي .

ومنه الزمن $t_{1/2}$ الموافق للتمرين 21 صفحة 54 هو $t_{1/2} = 55\ (s)$

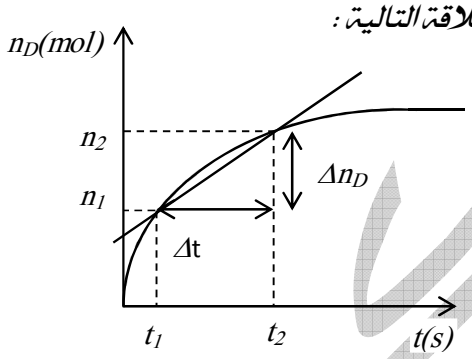
سرعة التفاعل :

ينمذج التحول الكيميائي بالمعادلة التالية : $\alpha\ A + \beta\ B = \gamma\ C + \lambda\ D$

1- سرعة تشكل المتفاعل D :

أ- السرعة المتوسطة :

تعطى عبارة السرعة المتوسطة للنوع الكيميائي D بالعلاقة التالية :

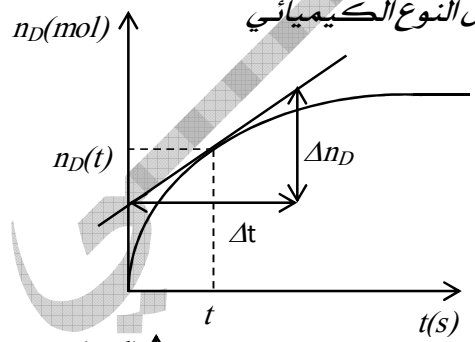


$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_D}{\Delta t}(mol/s)$$

حيث تمثل السرعة المتوسطة معامل توجيه المستقيم الذي يقطع المنحنى بين اللحظتين t_1 و t_2.

ب- السرعة اللحظية :

إذا كان قياس Δn_D خلال مجال زمني Δt صغير جدا فإن السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي D يؤول إلى قيمة حدية تدعى السرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي

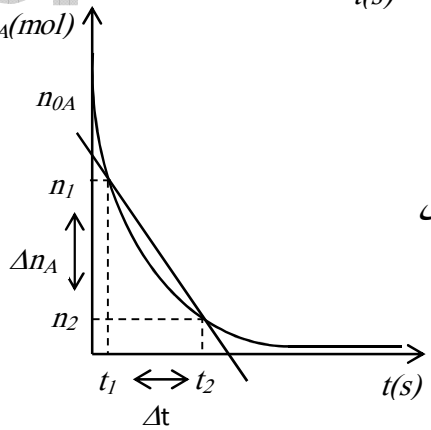


حيث : $\Delta t \to 0$ لـ $t_1 \simeq t_2 = t$

و عليه : $v = \lim_{\Delta t \to 0} v_m = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta n_D}{\Delta t} = \frac{dn_D}{dt}$

بيانيا : السرعة اللحظية تمثل معامل توجيه المماس عند اللحظة t للمنحنى $n_D = f(t)$ أي: $v = \frac{\Delta n_D}{\Delta t}$

2- سرعة إختفاء النوع الكيميائي A :



أ- السرعة المتوسطة :

السرعة المتوسطة بيانيا هي معامل توجيه المستقيم الذي يقطع منحنى إختفاء كمية مادة A بالنسبة للزمن بين اللحظتين t_1 و t_2.

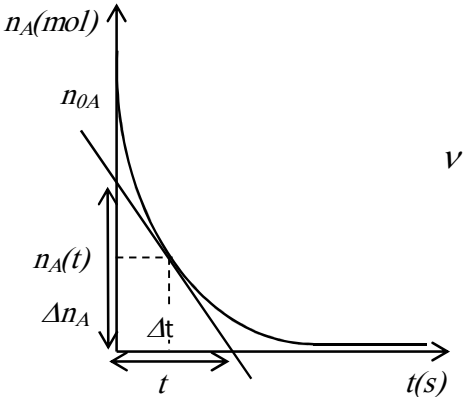
حيث: $v_m = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} (mol/s)$

ب- السرعة اللحظية:

$t_1 \simeq t_2 = t$ و $\Delta t \to 0$

ومنه: $v = \lim_{\Delta t \to 0} v_m = \lim_{\Delta t \to 0} (-\frac{\Delta n_A}{\Delta t}) = -\frac{dn_A}{dt}$

بيانيا: السرعة اللحظية هي معامل توجيه المماس في اللحظة t أي: $v = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$



3- السرعة الحجمية:

أ- السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي D:

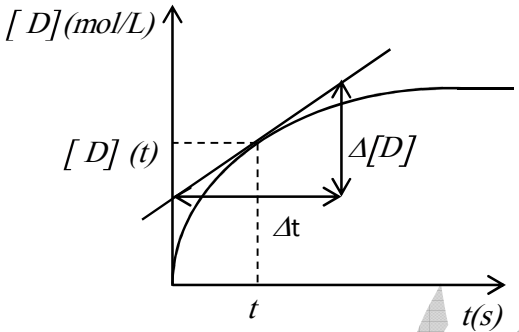
تعطى بالعلاقة التالية: $v_{vol(D)} = \frac{1}{V}\frac{dn_D}{dt} = \frac{1}{V} v$

حيث: V حجم الوسط التفاعلي

إذا كان حجم الوسط التفاعلي V ثابت فإن:

$v_{vol}(D) = \frac{1}{V}\frac{d([D]V)}{dt} = \frac{d[D]}{dt} (mol/L.s)$

بيانيا: $v_{vol}(D) = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} (mol/L.s)$

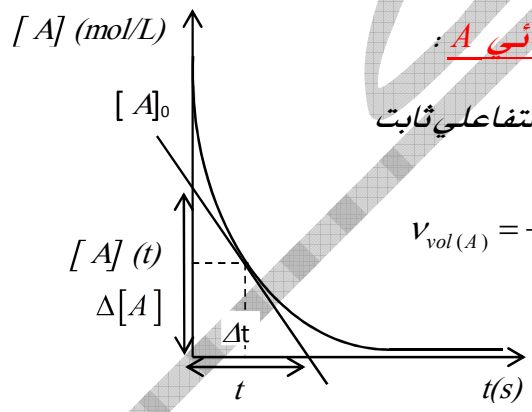


ب- السرعة الحجمية لإختفاء النوع الكيميائي A:

$v = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}$ حيث: $v_{vol(A)} = \frac{1}{V}$ V حجم الوسط التفاعلي ثابت

ومنه: $v_{vol(A)} = -\frac{1}{V}\frac{d([A]V)}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} (mol/L.s)$

بيانيا: $v_{vol(A)} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

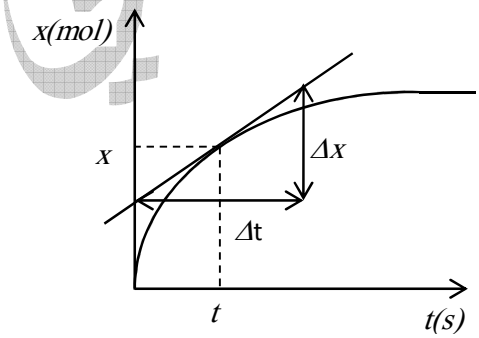


سرعة التفاعل:

بإعتبار أن x مقدار تقدم التفاعل عند اللحظة t فإن سرعة التفاعل عند هذه اللحظة تعرف بالعلاقة التالية: $v = \frac{dx}{dt} (mol/s)$

بيانيا: سرعة التفاعل بيانيا هي معامل توجيه للمنحنى $x = f(t)$

أي: $v = \frac{\Delta x}{\Delta t} (mol/s)$



السرعة الحجمية للتفاعل:

تعطى السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة التالية: $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}(mol/L.s)$

تابع للنشاط (تمرين 21 صفحة 54)

12- السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 60\ s$ و $t = 200\ s$:

$t = 60\ s$:

$$v_{vol}(60) = \frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=60s} = \frac{1}{V}\ v(60)$$

$$v(60) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(6-3,1).10^{-5}}{88-44} = 6,5.10^{-7}(mol/s)$$

ومنه:

$$v_{vol}(60) = \frac{6,5.10^{-7}}{82.10^{-3}} = 7,93.10^{-6}(mol/L.s)$$

$t = 200\ s$:

$$v_{vol}(200) = \frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=200s} = \frac{1}{V}\ v(200)$$

$$v(200) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(8,6-7,5).10^{-5}}{300-140} = 6,8.10^{-8}(mol/s)$$

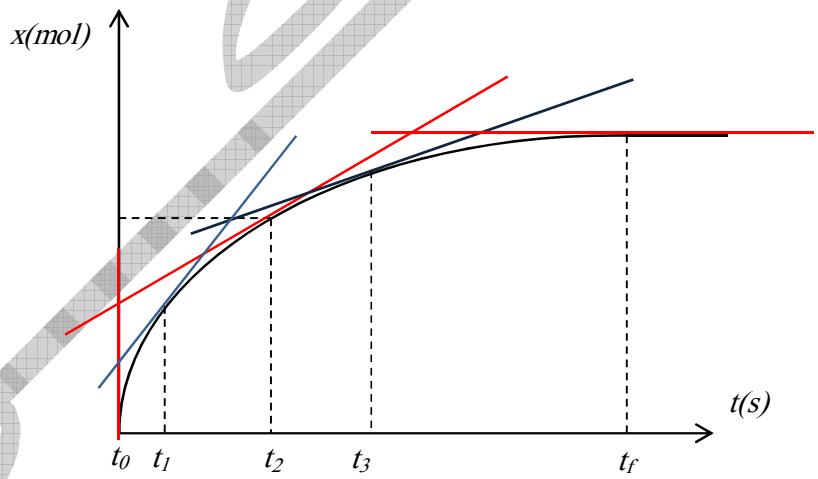
ومنه:

$$v_{vol}(200) = \frac{6,8.10^{-8}}{82.10^{-3}} = 8,3.10^{-7}(mol/L.s)$$

13- المقارنة بين السرعتين:

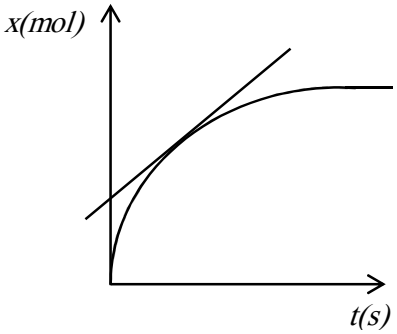
نلاحظ أن السرعة $v_{vol}(60) \rangle v_{vol}(200)$، لأن كمية مادة المتفاعلات تتناقص مع مرور الزمن حتى تنعدم في نهاية التفاعل.

التأكد بيانيا:



$$\alpha\ A + \beta\ B = \gamma\ C + \lambda\ D$$

1- سرعة التفاعل:



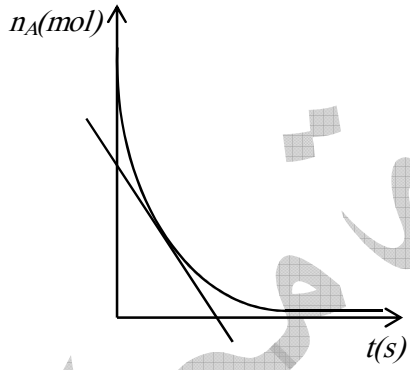
$$\boxed{v = \frac{dx}{dt}} \ (mol/s)$$

بيانيا: $\boxed{v = \frac{\Delta x}{\Delta t}} \ (mol/s)$

2- السرعة الحجمية للتفاعل:

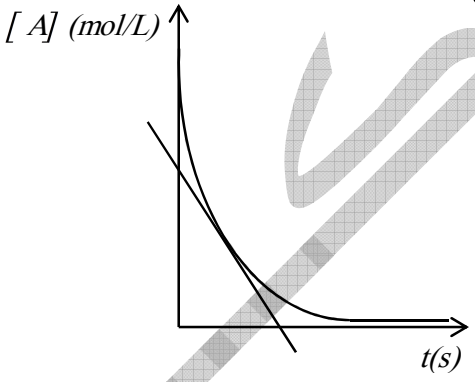
$$\boxed{v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}} \ (mol/L.s)$$

حيث: V : حجم الوسط التفاعلي



3- سرعة الإختفاء:

$$\boxed{v_{(A)} = -\frac{dn_A}{dt}} \ (mol/s)$$

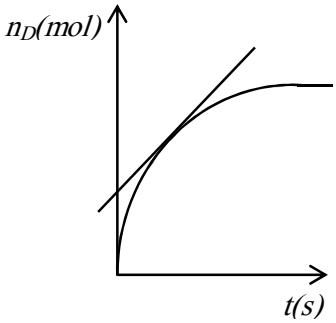


4- السرعة الحجمية للإختفاء:

الطريقة-1-: $\boxed{v_{vol(A)} = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}} \ (mol/L.s)$

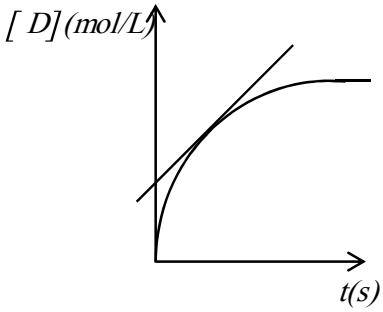
الطريقة-2-:

$$\boxed{v_{vol(A)} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}} \ (mol/L.s)$$



5- سرعة التشكل:

$$\boxed{v_{(D)} = \frac{dn_D}{dt}} \ (mol/s)$$



6- السرعة الحجمية للتشكل:

الطريقة-1-: $\boxed{v_{vol(D)} = \frac{1}{V}\frac{dn_D}{dt}} \ (mol/L.s)$

الطريقة-2-: $\boxed{v_{vol(D)} = \frac{d[D]}{dt}} \ (mol/L.s)$

7- العلاقة بين سرعة التشكل $v_{(D)}$ والسرعة الحجمية للتشكل $v_{vol(D)}$:

$$v_{vol(D)} = \frac{v_{(D)}}{V}$$

8- العلاقة بين سرعة الإختفاء $v_{(A)}$ والسرعة الحجمية للإختفاء $v_{vol(A)}$:

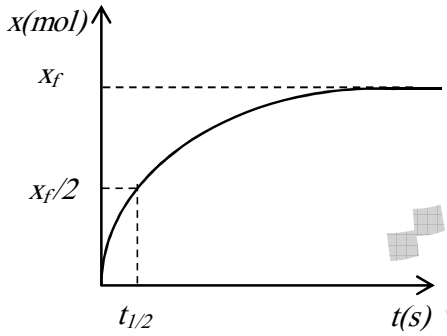
$$v_{vol(A)} = \frac{v_{(A)}}{V}$$

9- العلاقة بين سرعة التشكل وسرعة الإختفاء :

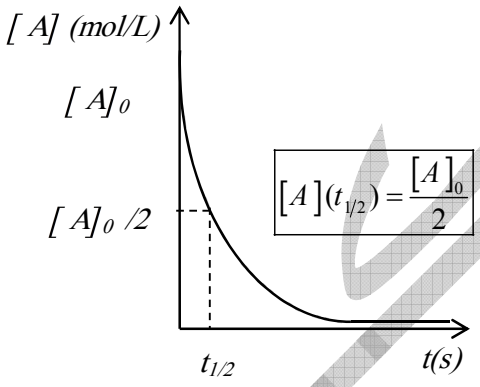
$$\frac{v_{(A)}}{\alpha} = \frac{v_{(D)}}{\lambda}$$

10- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

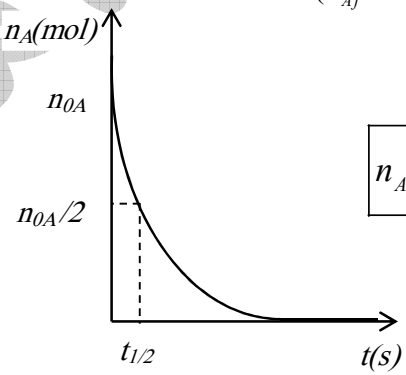
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$$



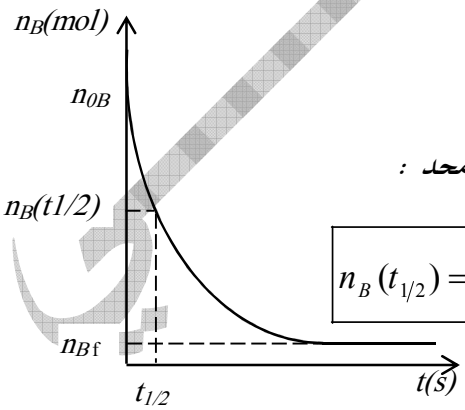
متفاعل محد A : $(n_{Af} = 0)$



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

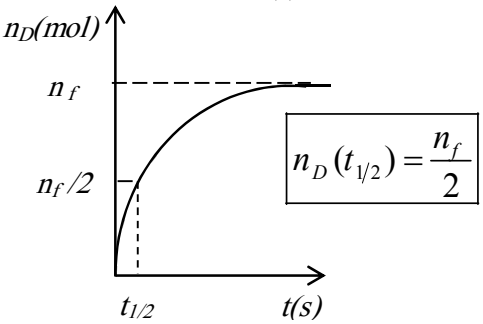


$$n_A(t_{1/2}) = \frac{n_{0A}}{2}$$

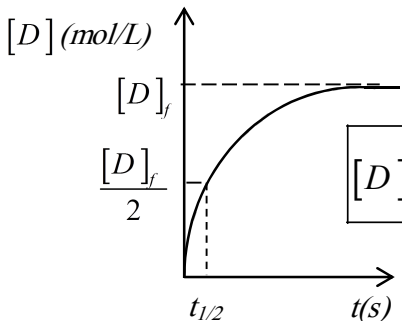


B : ليس متفاعل محد

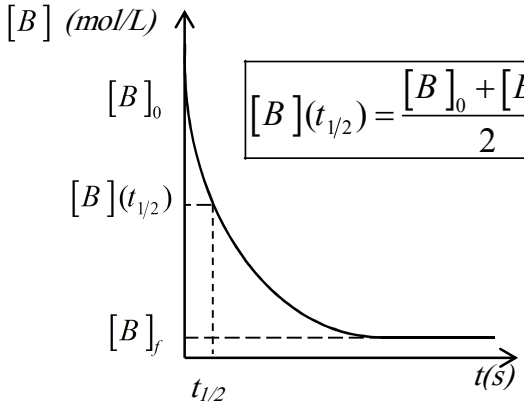
$$n_B(t_{1/2}) = \frac{n_{0B} + n_{Bf}}{2}$$



$$n_D(t_{1/2}) = \frac{n_f}{2}$$



$$[D](t_{1/2}) = \frac{[D]_f}{2}$$



$$[B](t_{1/2}) = \frac{[B]_0 + [B]_f}{2}$$

ب- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق المعايرة اللونية:

نشاط: تمرين 15 صفحة 51

1- معادلة التفاعل الكيميائي الحادث أثناء المعايرة:

$$I_2 + 2\acute{e} \rightarrow 2I^-$$
$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\acute{e}$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

2- العلاقة بين كمية مادة اليود و الحجم V':

جدول تقدم التفاعل:

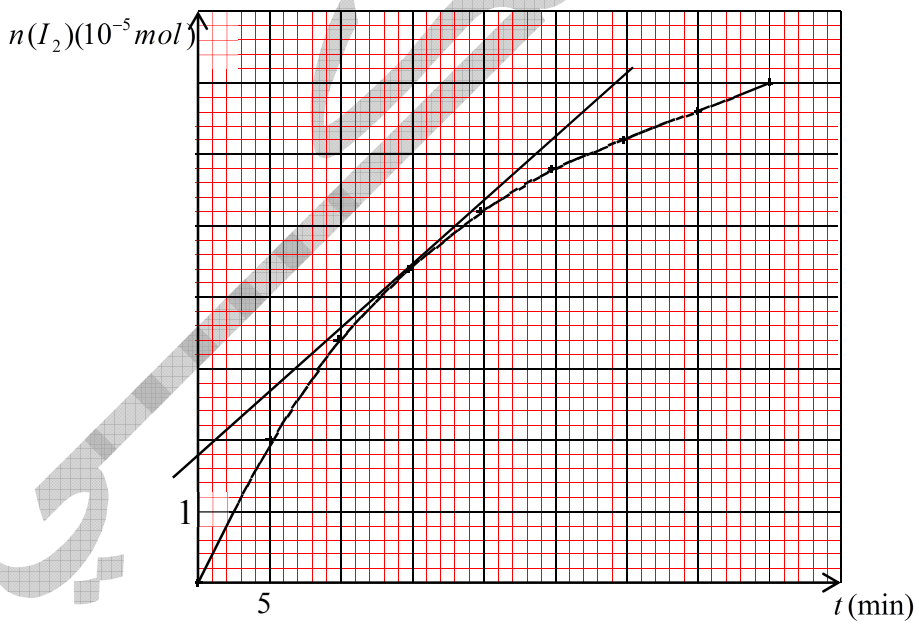
معادلة التفاعل		$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$			
حالة الجملة	التقدم $x\,(mol)$	كمية المادة بالمول			
الحالة الإبتدائية	0	n_{01}	n_{02}	0	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$	$2x$	x
الحالة النهائية	$x_{max} = x_e$	$n_{01} - x_e$	$n_{02} - 2x_e$	$2x_e$	x_e

بما أن المزيج ستوكيومتري فإن:

$$n_{01} + x_e = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$
$$n_{02} + 2x_e = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

من (1) و (2) نجد: $n_{01} = \frac{n_{02}}{2}$ ومنه: $\boxed{n(I_2) = \frac{C'V'}{2}}$

3- رسم المنحنى $n(I_2) = f(t)$:



4- أ- حساب السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين اللحظتين $t_1 = 10\,min$ و $t_2 = 20\,min$:

لدينا: $v_{volm(I_2)} = \frac{1}{V}\ v_m = \frac{1}{V}\ \frac{\Delta n(I_2)}{\Delta t} = \frac{1}{10.10^{-3}}\ \frac{(5,2-3,4).10^{-5}}{20-10} = 1,8.10^{-4}(mol/L.min)$

ب- حساب السرعة الحجمية اللحظية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t = 15\,min$:

$$v_{vol(I_2)}(15) = \frac{1}{V}\ v(15) = \frac{1}{V}\left(\frac{dn(I_2)}{dt}\right)_{t=15min} = \frac{1}{10.10^{-3}}\ \frac{(7-1,8).10^{-5}}{29-0} = 1,8.10^{-4}(mol/L.min)$$

5- أ- معادلة التفاعل بين S_1 و S_2 :

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2é$$
$$S_2O_8^{2-} + 2é \rightarrow 2SO_4^{2-}$$
$$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$$

ب- العلاقة بين سرعة إختفاء $S_2O_8^{2-}$ وسرعة التفاعل $v = \frac{dx}{dt}$:

جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$			
حالة الجملة	التقدم $x\,(mol)$	كمية المادة بالمول			
الحالة الإبتدائية	0	$n_0(I_2)$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	0	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_0(I_2) - x$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - 2x$	$2x$	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0(I_2) - x_{max}$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

من جدول تقدم التفاعل لدينا : $n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - x$ .....(1)

نشتق طرفي المعادلة (1) بالنسبة للزمن فنجد :

$$\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = \frac{d(n_0(S_2O_8^{2-}) - x)}{dt}$$
$$\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = \frac{dn_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt}$$
$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt}$$

وعليه : $\boxed{v = v_{(S_2O_8^{2-})}}$

ج- حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 15\min$:

$$v_{vol}(15) = \frac{1}{V}\ v(15) = \frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=15\min}$$

لدينا كمية المادة لـ $n(I_2)$ هي نفسها التقدم x وعليه $n(I_2) = x$ ومنه المنحنى البياني $n(I_2) = f(t)$ هو نفسه $x = f(t)$ وعليه نرسم المماس في اللحظة $t = 15\min$ في المنحنى $n(I_2) = f(t)$ ونحسب السرعة اللحظية

$$v(15) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(7 - 1{,}8).10^{-5}.10}{29 - 0} 1{,}8.10^{-5}(mol/\min)$$

ومنه :

$$v_{vol}(15) = \frac{1}{100.10^{-3}}\ 1{,}8.10^{-5} = 1{,}8.10^{-4}(mol/L.\min)$$

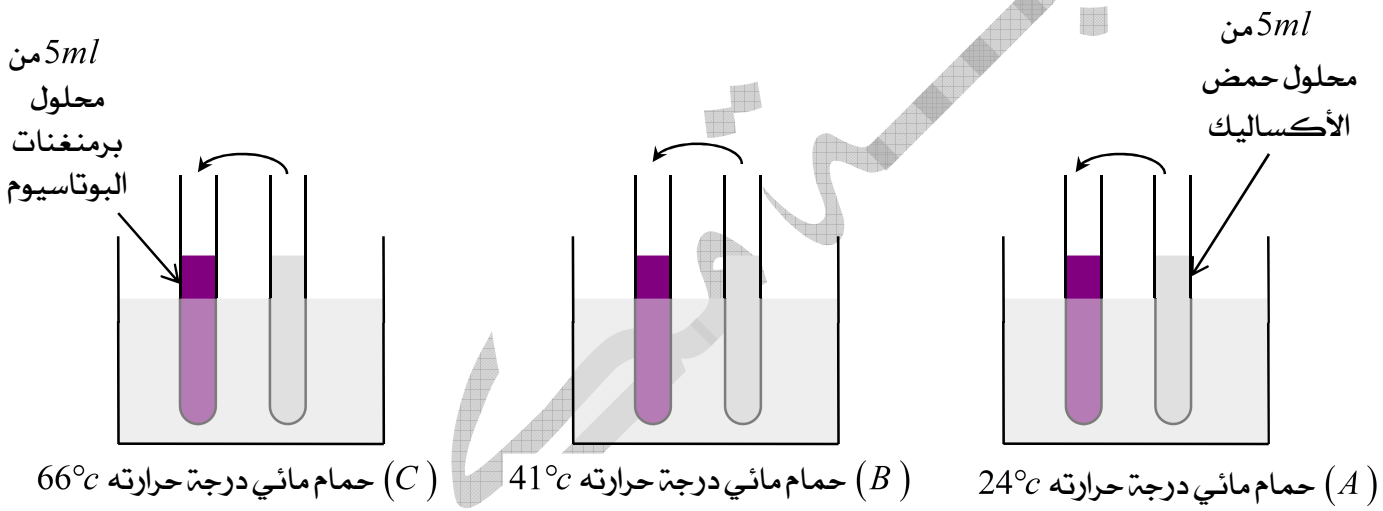
III. العوامل الحركية

1- **مفهوم العامل الحركي** : هو كل مقدار قادر على تغيير سرعة التفاعل .

2- **تأثير العوامل الحركية** :

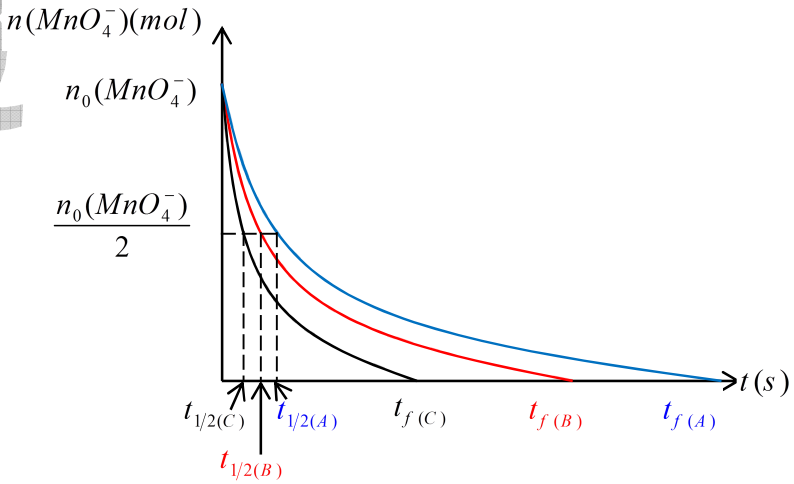
أ- **تأثير درجة الحرارة** :

نحضر في ثلاث كؤوس ثلاث حمامات مائية ذات درجة حرارة مختلفة حيث درجة حرارة الكأس الأول $25°c$ وفي الكأس الثاني $41°c$ وفي الكأس الثالث $66°c$ ، و نحضر في ثلاث أنابيب إختبار يحتوي كل منها على $5ml$ من محلول حمض الأكساليك الشفاف $((COOH)_2 2H_2O)$ و نحضر أيضا ثلاث أنابيب إختبار أخرى يحتوي كل منها على $5ml$ من محلول محمض من برمنغنات البوتاسيوم و الذي يتميز بلون بنفسجي ، ونضع في كل كأس أنبوب إختبار من كل محلول و ننتظر حتى يحدث توازن حراري ، و نصب محتوى حمض الأكساليك المحمض في أنابيب إختبار برمنغنات البوتاسيوم المحمض في لحظة t .



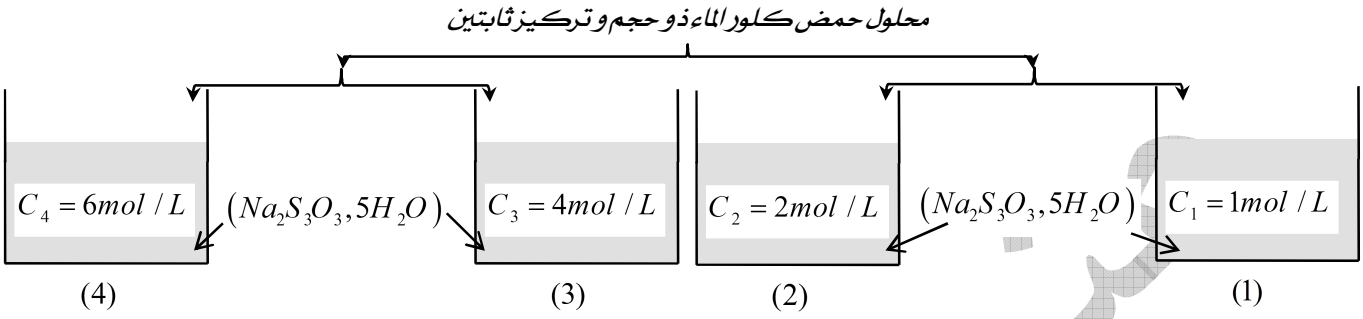
الملاحظة : نلاحظ إختفاء اللون البنفسجي المميز لشوارد البرمنغنات (MnO_4^-) في الحمام المائي ذو درجة الحرارة الأكبر من الحمام المائي ذو درجة الحرارة الأقل .

نتيجة : كلما كانت درجة حرارة الوسط التفاعلي أكبر كلما كانت سرعة التفاعل أكبر .



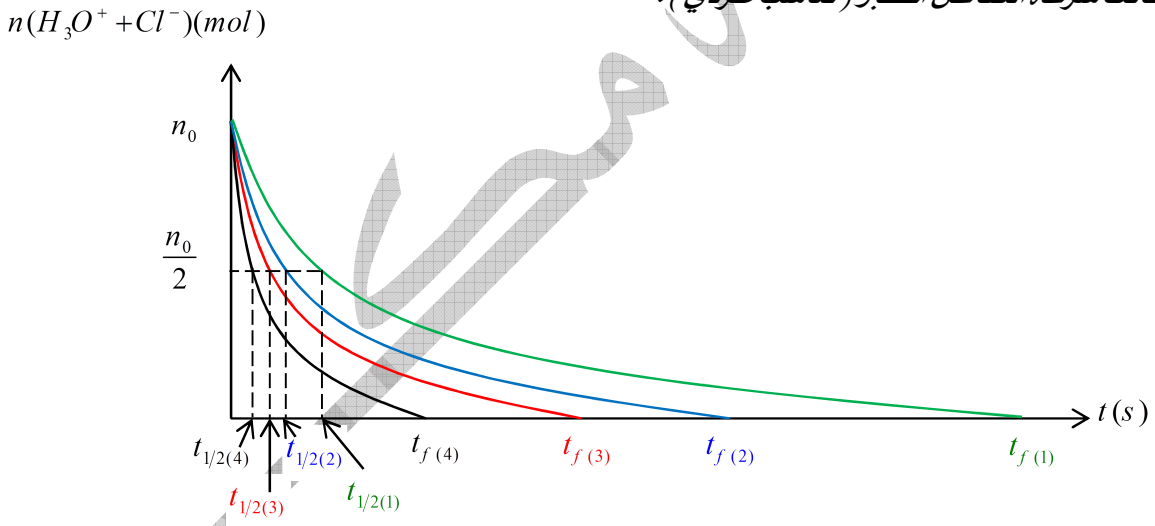
ب- تأثير التركيز الابتدائي للمتفاعلات :

نحضر حمض كلور الماء في أربعة أنابيب إختبار ذات حجوم و تراكيز متساوية و كذلك نحضر أربعة كؤوس يحتو كل منها على ثيوكبريتات الصوديوم متساوية الحجوم و تختلف في التركيز و نضع بقعة سوداء تحت كل كأس .



الملاحظة : نلاحظ إختفاء البقعة السوداء الموجودة أسفل الكأس رقم (4) ذو التركيز الأكبر أسرع من باقي الكؤوس و أخر بقعة تختفي هي البقعة الموجودة في الكأس رقم (1) ذو التركيز الأقل .

نتيجة : عند نفس درجة الحرارة للوسط التفاعلي كلما كان التركيز الإبتدائي للمتفاعلات أكبر كلما كانت سرعة التفاعل أكبر (تناسب طردي) .



ج- تأثير الوسط :

الوسيط : هو نوع كيميائي يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل ولا يغير في الحالة النهائية للجملة الكيميائية و نميز ثلاث أنواع من الوسيط .

1- وسط متجانس : إذا كان الوسط من نفس الحالة الفيزيائية للمتفاعلات .

2- وسط غير متجانس : إذا كانت الحالة الفيزيائية للوسيط تختلف عن الحالة الفيزيائية للمتفاعلات .

3- وسط أنزيمي : إذا كان الوسيط إنزيما ، مثلا في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسيط .

3- التفسير المجهري :

التحول الكيميائي ناتج عن التصادم بين جزيئات المتفاعلات .

- يكون الإصطدام فعالا بين الأفراد الكيميائية للمتفاعلات مع إرتفاع درجة الحرارة .
- كلما إزداد التركيز المولي الابتدائي للمتفاعلات كلما إزدادت التصادمات الفعالة و كان التفاعل أسرع .

4- أهمية العوامل الحركية :

أ- أهمية الوسيط :

1- في البيو كيمياء :نصنفها في عائلة البروتينات عند الإنسان توجد الإنزيمات في اللعاب ... ، و في الصناعات الغذائية تستعمل في تحضير الخبز و بعض المشروبات .

2- في الصناعة :يستعمل الوسيط في الصناعة البيترولية و البيتروكيميائية .

ب- تأثير التركيز المولي للمتفاعلات :يمكن توقيف تفاعل عنيف بتمديد الوسط التفاعلي بإضافة كمية كبيرة من الماء في أو العكس .

ج- تأثير درجة الحرارة : يكون الإنسان في حالته الطبيعية عند درجة حرارة $37°c$ و يفقد وعيه عند $33°c$ و يتوقف دماغه عند $42°c$ نظرا لتناقص أو زيادة التفاعلات البيولوجية .

عتبة مكي

الأستاذ :عتبة مكـــي

واجب منزلي رقم-01- (BAC2008 AS)

ندرس تفكك الماء الأوكسجيني (H_2O_2)، عند درجة حرارة ثابتة $\theta = 12°C$، وفي وجود وسيط مناسب .

ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بتفاعل كيميائي معادلته : $2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(aq)}$

نعتبر أن حجم المحلول يبقى ثابتا خلال مدة التحول ، و أن الحجم المولي للغاز في الشروط التجربة، $V_M = 24L / mol$).

نأخذ في اللحظة $t = 0$ حجما $V_S = 500ml$ من الماء الأوكسجيني تركيزه المولي الإبتدائي $[H_2O_2]_0 = 8,0.10^{-2} mol / L$.

نجمع ثنائي الأوكسجين المتشكل و نقيس حجمه (V_{O_2}) تحت ضغط ثابت كل أربع دقائق ، و نسجل النتائج في الجدول التالي :

$t(\min)$	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$V_{O_2}(ml)$	0	60	114	162	204	234	253	276	288	294	300
$[H_2O_2]_0(mol / L)$											

1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي الحاصل .

2- أكتب عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ للماء الأوكسجيني في اللحظة t بدلالة : $V_{O_2}, V_M, V_S, [H_2O_2]_0$

3- أ ـ أكمل الجدول السابق .

ب ـ أرسم المنحنى البياني $[H_2O_2] = f(t)$ بإستعمال سلم رسم مناسب .

ج ـ أعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي .

د ـ أحسب سرعة التفاعل الكيميائي في اللحظتين $t_2 = 16\min$ و $t_2 = 24\min$ ، و إستنتج كيف تتغير سرعة التفاعل مع الزمن .

ه – عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بيانيا .

4- إذا أجريت التجربة السابقة في الدرجة $\theta' = 35°C$ ، أرسم كيفيا شكل منحنى $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن على البيان السابق مع التبرير .

تصحيح الواجب المنزلي رقم-01- (BAC2008 AS)

1- جدول تقدم التفاعل الكيميائي الحاصل:

معادلة التفاعل		$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(aq)}$		
حالة الجملة	التقدم $x\,(mol)$	كمية المادة بالمول		
الحالة الإبتدائية	0	n_0	بوفرة	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_0 - 2x$		x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - 2x_{max}$		x_{max}

2- لدينا من جدول تقدم التفاعل في الحالة الإنتقالية:

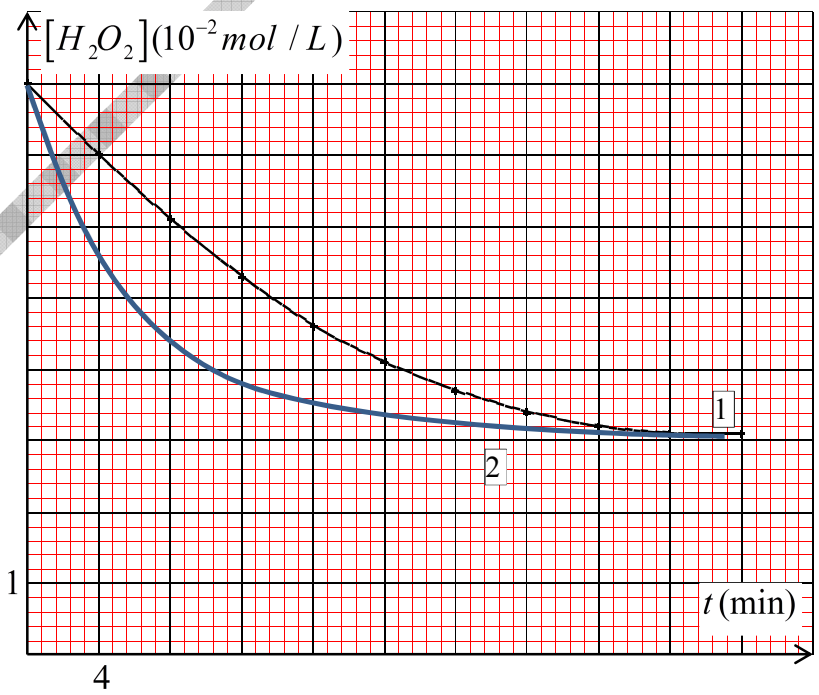
$$n(H_2O_2) = n_0 - 2x \quad \text{و} \quad n(O_2) = \frac{V_{O_2}}{V_M} = x$$

ومنه: $[H_2O_2].V_S = [H_2O_2]_0.V_S - 2\frac{V_{O_2}}{V_M}$ ومنه: $\boxed{[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - 2\frac{V_{O_2}}{V_M.V_S}}$

3- أ- إكمال الجدول:

$t\,(\text{min})$	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$V_{O_2}(ml)$	0	60	114	162	204	234	253	276	288	294	300
$[H_2O_2]_0\,(10^{-2}mol/L)$	8,0	7,0	6,1	5,3	4,6	4,1	3,7	3,4	3,2	3,1	3,1

ب- أرسم المنحنى البياني $[H_2O_2] = f(t)$



ج- عبارة السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي:

لدينا: $v_{vol}=\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ ، حيث: V حجم الوسط التفاعلي.

د- حساب سرعة التفاعل الكيميائي في اللحظتين $t_2=16\min$ و $t_2=24\min$:

لدينا: $n(H_2O_2)=n_0-2x$

بإشتقاق طرفي المعادلة نجد:

$$\frac{dn(H_2O_2)}{dt}=\frac{dn_0}{dt}-2\frac{dx}{dt}$$

ومنه:

$$\frac{dn(H_2O_2)}{dt}=-2\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{d[H_2O_2]V_S}{dt}=-2\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt}=-\frac{V_S}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

ومنه:

$$\boxed{v=-\frac{V_S}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt}}$$

عند $t=16\min$:

$$v(16\min)=-\frac{V_S}{2}\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_{t=16\min}=3,6.10^{-4}\,mol/\min$$

عند $t=24\min$:

$$v(24\min)=-\frac{V_S}{2}\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_{t=24\min}=2,66.10^{-4}\,mol/\min$$

نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص مرور الزمن لنقصان تركيز المتفاعلات.

هـ تعيين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بيانيا:

زمن نصف العمر هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي $x(t_{1/2})=\frac{x_{max}}{2}$ وبما أن التحول تام

نقرأ على البيان الزمن المقابل لـ $[H_2O_2](t_{1/2})=\frac{[H_2O_2]_0}{2}0,04mol/L$ ومنه: $t_{1/2}=21\min$

4- شكل المنحنى $[H_2O_2]=f(t)$ في الدرجة $\theta'=35°C$

سرعة التفاعل تزداد بارتفاع درجة الحرارة في نفس لحظة القياس أي $\theta\rangle\theta'$ ومنه $v\rangle v'$ وعليه:

- المنحنى 1 يمثل $[H_2O_2]=f(t)$ في درجة الحرارة $12°C$.
- المنحنى 2 يمثل $[H_2O_2]=f(t)$ في درجة الحرارة $35°C$.