

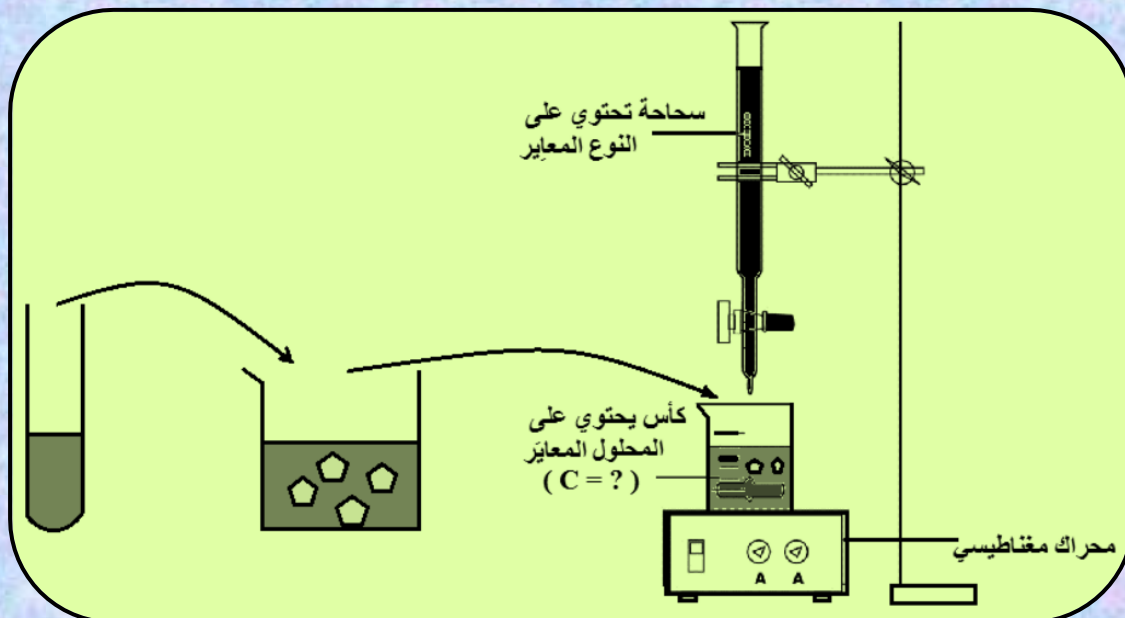
التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

للتتبع التطور الزمني لتحول مجموعة كيميائية ، يجب معرفة كمية مادة الأنواع الكيميائية للمجموعة في كل لحظة . هناك عدة تقنيات ، بعضها كيميائية كالمعايرة و أخرى فيزيائية (قياس الكتلة أو الحجم أو الضغط أو الموصلية) .

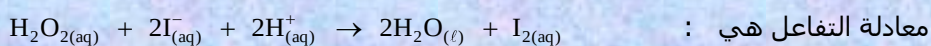
1 - التتبع الزمني لتطور مجموعة كيميائية بواسطة المعايرة :

نتتبع كمية مادة أحد الأنواع الكيميائية للمجموعة (ناتج أو متفاعل) بدلالة الزمن . إذا كان هذا النوع قابلاً للمعايرة ، يمكن معايرته عند لحظات متوالية خلال تطور المجموعة .

في البداية نحضر الخليط التفاعلي ، و خلال مدد زمنية متوالية نأخذ عينة من الخليط و نعايرها بعد توقيف التفاعل بعملية الغطس (وضع العينة في الماء المثلج) .

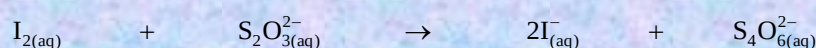


1.1 (مثال : التتبع الزمني لتفاعل أيونات اليودور $I_{(aq)}^-$ و الماء الأوكسجيني $H_2O_{2(aq)}$:



معادلة التفاعل هي : ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ المتكون يجعل الخليط يأخذ لونا بنيا تتزايد شدته مع تقدم التفاعل .

$I_{2(aq)}$ قابل للمعايرة بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na_{(aq)}^+ + S_2O_{3(aq)}^{2-})$. تفاعل المعايرة ، السريع ، له المعادلة :



محلول لونه بني

محلول عديم اللون

لنعتبر $n_{I_2}(t)$ كمية مادة ثنائي اليود المتواجدة في العينة المأخوذة عند لحظة معينة t من أجل معايرتها . C التركيز المولي ، المعروف ، لمحلول ثيوكبريتات الصوديوم و V_E الحجم المضاف من هذا المحلول عند التكافؤ .

$$n_{I_2}(t) = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C \cdot V_E}{2}$$

لدينا إذن :

لننشأ جدولاً للتقدم يصف كمياً حالة المجموعة خلال التفاعل . لنعتبر $x(t)$ تقدم التفاعل عند اللحظة t :

معادلة التفاعل	$H_2O_{2(aq)}$	$+$	$2I_{(aq)}^-$	$+$	$2H_{(aq)}^+$	$\rightarrow$	$2H_2O_{(l)}$	$+$	$I_{2(aq)}$	
كمية المادة البدئية (mol)	$n_{H_2O_2}(0)$		$n_{I^-}(0)$		$n_{H^+}(0)$		وافرة		0	
كمية المادة عند اللحظة t (mol)	$n_{H_2O_2}(0) - x(t)$		$n_{I^-}(0) - 2x(t)$		$n_{H^+}(0) - 2x(t)$		وافرة		$x(t)$	

تقدم التفاعل عند لحظة t يساوي كمية مادة ثنائي اليود المتكون عند هذه اللحظة :

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

معرفة $n_{I_2}(t)$ تكفي إذن لتحديد حصة المادة للخليط التفاعلي عند اللحظة المعنية .

1- 2 (تمرين تطبيقي :

نحضر الخليط التفاعلي عند لحظة نعتبرها أصلا للتواريخ $t = 0$ و المتكون من :

- 50,0ml من محلول للماء الأوكسيجيني تركيزه المولي $5,6.10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

- 1,0ml من محلول حمض الكبريتك تركيزه المولي $3,0 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

- 50,0ml من محلول ليودور البوتاسيوم تركيزه المولي $0,20 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

نوزع الخليط بالتساوي على عشرة أنابيب اختبار ، حيث كل أنبوب به الحجم $V_0 = 10 \text{ ml}$ (نهمل الحجم 1 ml لحمض الكبريتك أمام حجوم المحاليل الأخرى) .

العينة الرابعة تخضع لعملية الغطس (trempe) عند اللحظة $t = 360 \text{ s}$ ، ثم نعاير ثنائي اليود المتكون بواسطة محلول لثيوكبريتات الصوديوم ذي التركيز المولي $C = 4,0.10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

يختفي اللون الأزرق الناتج عن إضافة النشا للعينة عند إضافة الحجم $V_E = 7,5 \text{ ml}$.

1 (أحسب كمية مادة ثنائي اليود المتواجد في العينة عند اللحظة $t = 360 \text{ s}$.

2 (استنتج كميات المادة لكل من الماء الأوكسيجيني ، أيونات اليودور و أيونات الهيدروجين المتواجدة في أنبوب الاختبار عند هذه اللحظة .

الحل

$$n_{I_2}(360) = 0,15 \text{ mmol}$$

$$n_{H_2O_2}(360) = 0,26 \text{ mmol} \quad ; \quad n_{I^-}(360) = 9,70 \text{ mmol} \quad ; \quad n_{H^+}(360) = 2,70 \text{ mmol}$$

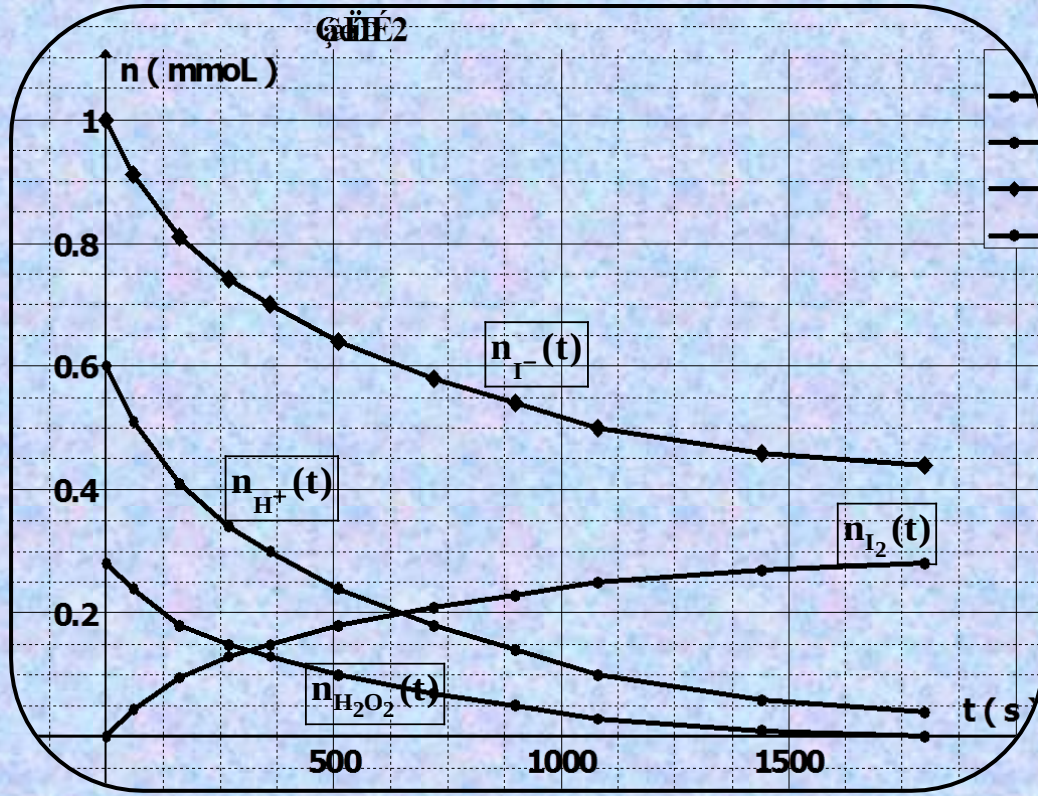
1- 3 (مكونات الخليط التفاعلي في كل لحظة :

للحصول على كمية مادة كل نوع كيميائي عند لحظات مختلفة ، يجب أن نعيد العمليات الحسابية التي قمنا بها في التمرين التطبيقي بالنسبة لمختلف هذه اللحظات .

انطلاقا من قيم $V_E(t)$ نحصل على جدول القيم التالية (الوثيقة 1) ، حيث يمكن رسم المنحنيات الموافقة (الوثيقة 2) .

t(s)	$V_E(t) \text{ ml}$	$n_{I_2}(t) \text{ (mmol)}$	$n_{H_2O_2}(t) \text{ (mmol)}$	$n_{I^-}(t) \text{ (mmol)}$	$n_{H^+}(t) \text{ (mmol)}$
0	0	0	0,28	1,00	0,60
60	2,2	0,044	0,24	0,91	0,51
160	4,8	0,096	0,18	0,81	0,41
270	6,5	0,13	0,15	0,74	0,34
360	7,5	0,15	0,13	0,70	0,30
510	9,0	0,18	0,10	0,64	0,24
720	10,5	0,21	0,07	0,58	0,18
900	11,5	0,23	0,05	0,54	0,14
1080	12,5	0,25	0,03	0,50	0,10
1440	13,5	0,27	0,01	0,46	0,06
1800	14,0	0,28	0,00	0,44	0,04

الوثيقة 1



2) التتبع الزمني لتطور مجموعة كيميائية بواسطة قياسات فيزيائية :

عندما تكون أحد المقادير الفيزيائية (بصرية ، ميكانيكية ، كهربائية) مرتبطة بواسطة علاقة بسيطة بالتركيز المولي لأحد أو عدة أنواع كيميائية للخليط التفاعلي . فإن قياس هذه المقادير يمكن من تحديد التركيز و بذلك تتبع التغيرات الزمنية .
 من أهم هذه المقادير المرتبطة بكمية مادة ناتج أو متفاعل هناك :
 - الموصلة إذا كان التفاعل ينتج أو يستهلك أيونات .
 - pH إذا كان التفاعل ينتج أو يستهلك أيونات H_3O^+ أو HO^- .
 - الضغط أو الحجم بالنسبة لغاز .

2.1) التتبع باستعمال الموصلة :

إذا كان الوسط التفاعلي ذا طبيعة أيونية ، يمكن تتبع قيم الموصلة G خلال تطور المجموعة :

$$G = \frac{I}{U}$$

I شدة التيار الفعالة المارفي الوسط التفاعلي بوحدة الامبير (A) .
 U التوتر الفعال الموجود بين مربطي إلكرودي خلية القياس بوحدة الفولط (V) .

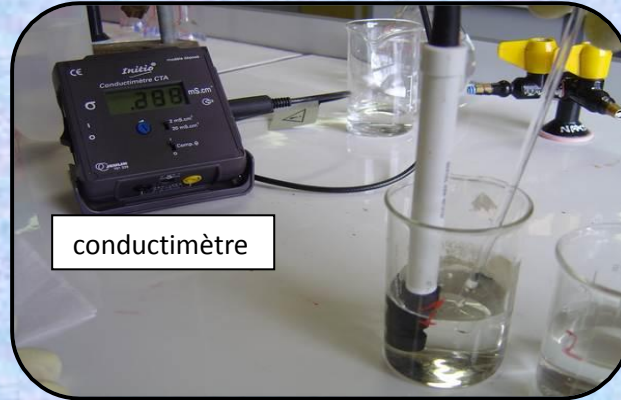
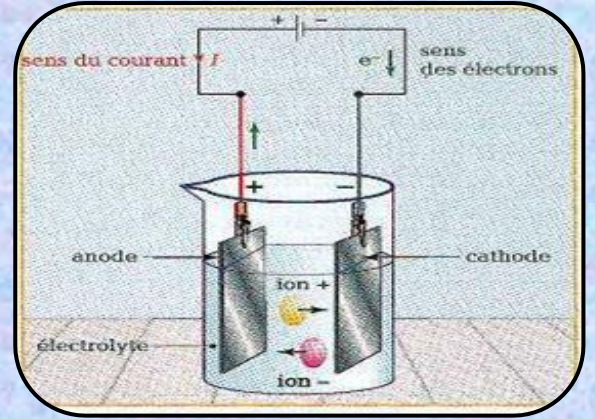
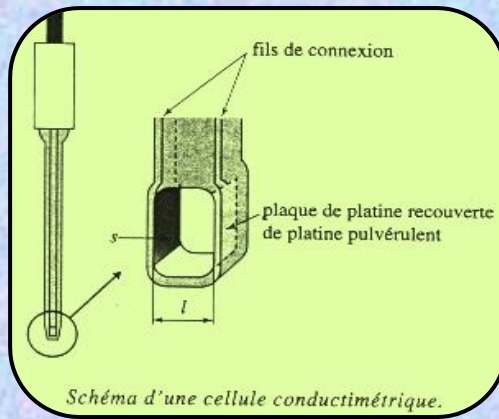
G موصلة الوسط التفاعلي بوحدة السيمنس (S) .
 موصلة محلول إلكتروليتي مرتبطة بطبيعة المحلول وكذا خلية القياس ، حيث تحقق العلاقة :

$$G = k \cdot \sigma \quad \text{مع} \quad k = \frac{S}{\ell}$$

k ثابتة خلية القياس ، S المساحة المغمورة من الإلكترودين و ℓ المسافة بينهما .

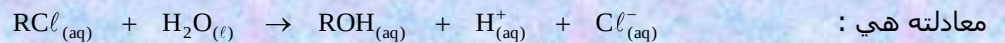
$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$ موصلة الخليط التفاعلي بوحدة $(S \cdot m^{-1})$ مع :

λ_i الموصلة المولية الأيونية للأيون X_i بوحدة $(S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$ و $[X_i]$ التركيز المولي للأيون X_i بوحدة $(mol \cdot m^{-3})$.



* نشاط تجريبي :

في محلول يتكون من الماء و الإيثانول ، 2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان $(CH_3)_3CCl$ الذي نرمز له ب $RCℓ$ ، يخضع لتفاعل حلمأة



معادلته هي :

التفاعل ينتج أيونات $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ ، مما يؤدي إلى تزايد الموصلية σ للوسط التفاعلي .

ندخل في كأس 225ml لخليط يتكون من 200ml من الماء المقطر و 25ml من الإيثانول ثم نضعه في حمام مريم درجة حرارته $20^\circ C$.

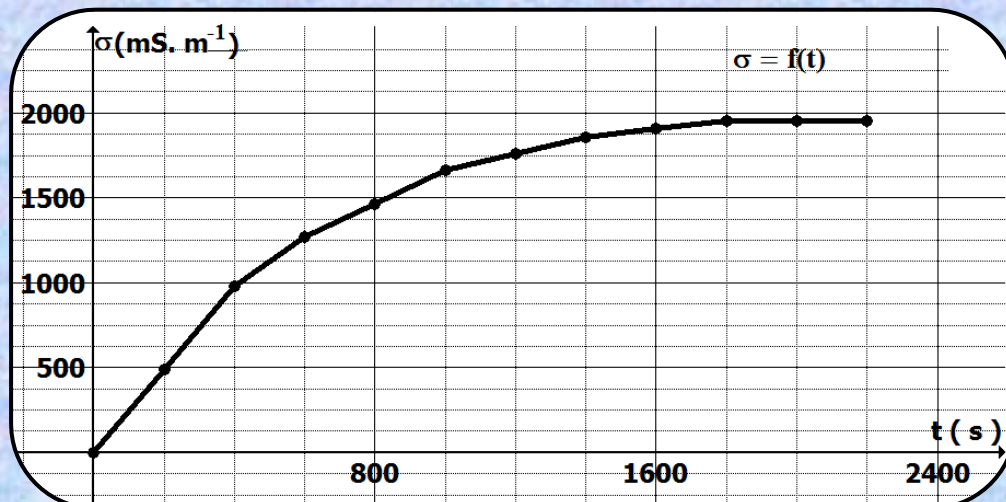
نضيف للخليط 1ml (أي كمية المادة $n_0 = 9,2 \text{ mmol}$) من $RCℓ$.

نغير مقياس الموصلية ($\sigma(0) = 0$) ثم نغمر خلية القياس في الخليط التفاعلي بعد تحريكه ليصبح متجانسا .

ندون في الجدول التالي نتائج قياسات موصلية الوسط التفاعلي بعد تمام كل 200s :

التاريخ t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
الموصلية $\sigma(t)$ (mS.m^{-1})	0	489	977	1270	1466	1661	1759	1856	1905	1955	1955

خط المبيان الممثل للمنحنى $\sigma = f(t)$:



عند ضبط مقياس الموصلية ، هذا الأخير يشير مباشرة إلى الموصلية $\sigma(t)$ للوسط التفاعلي . الأيونات المتواجدة في الخليط

$$\sigma(t) = \lambda_{(H^+)} \cdot [H^+]_{(t)} + \lambda_{(Cl^-)} \cdot [Cl^-]_{(t)} \quad \text{حيث } H^+_{(aq)} \text{ و } Cl^-_{(aq)} \text{ و } \sigma(t) \text{ تحقق العلاقة :}$$

لننشئ جدولاً لتقدم التفاعل :

$RC\ell_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightarrow$	$ROH_{(aq)}$	+	$H^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$	المعادلة
n_0		وافرة		0		0		0	كمية المادة عند $t=0$
$n_0 - x(t)$		وافرة		$x(t)$		$x(t)$		$x(t)$	كمية المادة عند $t > 0$
0		وافرة		n_0		n_0		n_0	كمية المادة في الحالة النهائية

اعتماداً على الجدول الوصفي نكتب : $[H^+]_{(t)} = [Cl^-]_{(t)} = \frac{x(t)}{V}$ مع V حجم الخليط التفاعلي .

$$\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} \quad \text{ومنه :}$$

في خليط من الماء و الإيثانول الموصلية المولية الأيونية λ_{H^+} و λ_{Cl^-} غير معروفة ، لذا لا يمكن تحديد التقدم x انطلاقاً من العلاقة السابقة .

لنقيس موصلية خليط تفاعلي مماثل تم تحضيره عدة أيام من قبل ، بحيث يمكن اعتبار أن التحول قد توقف كلياً و أن تقدم التفاعل النهائي هو : $x_f = n_0$

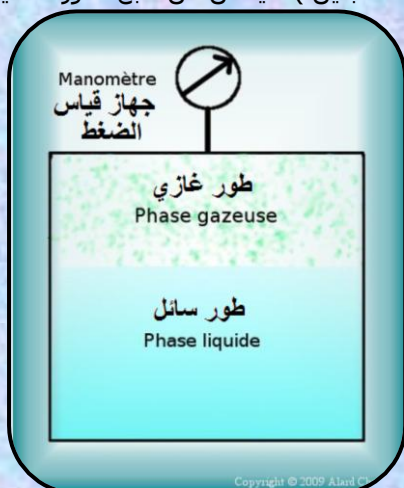
$$\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} \quad \text{و} \quad \sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{n_0}{V} \quad \text{إذن لدينا :}$$

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{n_0} \quad \text{و منه نتوصل إلى :}$$

**بقياس الموصلية $\sigma(t)$ نتمكن من تتبع ، و باستمرار
تقدم تفاعل الحلمأة**

2.2 التتبع بقياس ضغط غاز او الحجم :

عندما تتدخل في التفاعل أنواع كيميائية غازية ويصاحب هذا التفاعل تغير كمية المادة الغازية للمجموعة ، فإن دراسة ضغط الخليط الغازي عند درجة حرارة و حجم ثابتين (أو دراسة الحجم عند درجة الحرارة و ضغط ثابتين) ، يمكن من تتبع تطور الخليط التفاعلي .



Lors de l'étude d'une transformation chimique, on assimile chaque gaz à un **gaz parfait** qui répond à la loi:

$$PV = nRT$$

P: pression en Pa
V: volume en m^3
n: quantité de matière en mol
R: constante des gaz parfait - 8,31 S.I
T: température en K

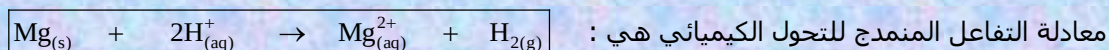


manomètres

التمرين التطبيقي الاول :

عند درجة الحرارة 20°C و في حوجة حجمها $V=500\text{ml}$ و محكمة السد . نتتبع باستعمال مانومتر لقياس الضغط ، التحول الذي يحدث بين

حجم $V'=200\text{ml}$ من محلول حمض الكلوريدريك $(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ ذي التركيز المولي $C=1,0.10^{-1}\text{mol}.\ell^{-1}$ و كتلة $m(\text{Mg})=0,9\text{g}$ من المغنيزيوم .



نعطي : $M(\text{mg})=24\text{g}.\text{mol}^{-1}$ ، ثابتة الغازات الكاملة : $R=8,31\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

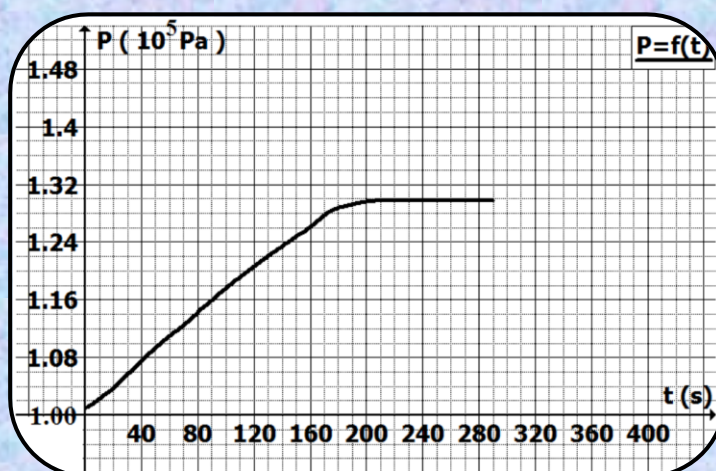
1 (أحسب كمية المادة البدئية للمتفاعلات .

2 (حدد المتاعل المحد ؟ علل جوابك .

3 (الضغط الجوي في الشروط التجريبية هو $P_{\text{atm}}=1,009.10^5\text{Pa}$. نقيس الضغط للغاز الموجود في الحوجة لحظات مختلفة ،

و نعطي قيمته بالعلاقة : $P=P_{\text{atm}}+P_{\text{H}_2}$.

فحصل على المنحنى التالي الممثل لتغيرات الضغط P بدلالة الزمن : $P=f(t)$.



3 - 1 (أوجد التعبير الحرفي للتقدم x بدلالة P_{H_2} .

3 - 2 (استنتج التقدم الأقصى x_{max} للتفاعل .

التمرين التطبيقي الثاني :

ندرس التطور الزمني لتفكك الماء الأوكسيجيني إلى الماء و ثنائي الأوكسيجين بوجود حفاز ز عند لحظة $t=0$ التركيز المولي من الماء الأوكسيجيني هو $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=60\text{mmol}.\ell^{-1}$ ز درجة حرارة المجموعة الكيميائية تبقى ثابتة طيلة التفكك . نقيس الحجم

$V(t)$ لثنائي الأوكسيجين المتصاعد ، تحت ضغط ثابت يساوي $P=1,013.10^5\text{Pa}$. بالنسبة لحجم $V_s=20\text{ml}$ من المحلول ،

نحصل على المنحنى التالي الممثل لتغيرات $V(t)$ بدلالة الزمن .

1 - (معادلة تفاعل تفكك الماء الأوكسيجيني .

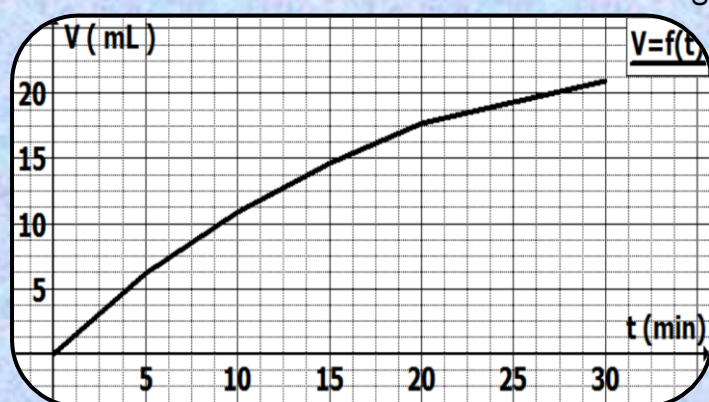
2 - (حدد تقدم التفاعل في اللحظات :

$t_4=20\text{min}$ ، $t_3=15\text{min}$ ، $t_2=10\text{min}$ ، $t_1=5\text{min}$

$t_5=30\text{min}$

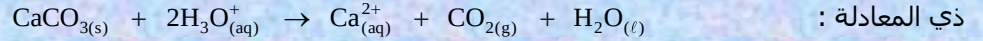
نعطي الحجم المولي للغازات في شروط التجربة :

$$V_m=24,0\ell.\text{mol}^{-1}$$



التمرين التطبيقي الثالث :

نضع في حوجلة الكتلة $m_0 = 2,00\text{g}$ من كربونات الكالسيوم ثم نصب عليها الحجم $V_S = 100\text{ml}$ من محلول حمض الكلوريدريك $(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ ذي التركيز المولي $C = 100\text{mmol}.\ell^{-1}$. فنلاحظ تصاعد غاز ثنائي أوكسيد الكربون ، المتكون نتيجة التفاعل



V_S حجم المحلول لا يتغير ؛ نحصل على الغاز المتصاعد بواسطة تركيب مناسب ثم نقيس حجمه V_{CO_2} ، عند درجة الحرارة 20°C و تحت الضغط $P = 101,3\text{kPa}$.

بعد مرور المدة $\Delta t = 46\text{s}$ يساوي $V_{\text{CO}_2} = 51,2\text{ml}$. حدد حصة المادة للمجموعة الكيميائية عند هذه اللحظة .

نعطي : $R = 8,314\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ، $M(\text{CaCO}_3) = 100\text{g.mol}^{-1}$

اتبع المراحل التالية :

(أ) أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل .

(ب) أوجد تعبير تقدم التفاعل $x(t)$ بدلالة $V_{\text{CO}_2}(t)$.

(ج) أنجز التطبيق العددي باستعمال الوحدات المناسبة .

(د) حدد كميات المادة للأنواع المشاركة في التفاعل .

(هـ) فكر في الأنواع التي لم تشارك في التفاعل .

التمرين التطبيقي الرابع : تحديد كميات المادة لمجموعة متفاعلة عند لحظة معينة .

أحادي أوكسيد الكربون CO غاز يتفاعل مع الحديد ليكون مركبا صيغته $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، الذي يسمى خماسي كربونيل الحديد .

عند $T = 200^\circ\text{C}$ ، و في الظلام ، خماسي كربونيل الحديد الغازي يتفكك ببطئ إلى حديد صلب و أحادي أوكسيد الكربون الغازي

نضع في حوجلة سعتها $V = 250\text{ml}$ بدئيا فارغة كمية المادة $n_0 = 2,0\text{mmol}$ من خماسي كربونيل الحديد . نسد فوهة

الحوجلة ثم نسخنها حتى تصل درجة الحرارة القيمة 200°C و نحافظ على هذه القيمة .

نسجل الضغط الكلي P داخل الحوجلة بدلالة الزمن ، فنجد عند اللحظة $t = 20\text{min}$ الضغط $P = 105,0\text{kPa}$.

نعتبر الغازات كاملة و نعطي : $R = 8,314\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$$x(t) = \frac{1}{4} \left(\frac{P(t) \cdot V}{R \cdot T} - n_0 \right) \quad (1) \quad \text{أثبت أن تقدم التفاعل } x(t) \text{ يحقق العلاقة :}$$

(2) حدد كميات المادة للأنواع الكيميائية للمجموعة .

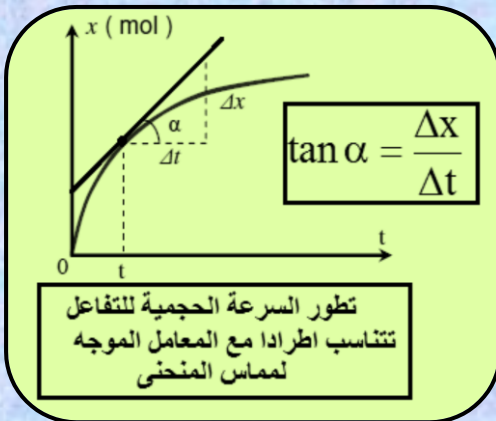
3 - سرعة تفاعل كيميائي :

3.1 تعريف :

ليكن $x(t)$ تقدم التفاعل عند لحظة t ، إذا كان التفاعل يحدث في وسط مائي حجمه V ، نعرف السرعة الحجمية للتفاعل عند

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt} \quad \text{اللحظة } t \text{ بالعلاقة :}$$

$\frac{dx(t)}{dt}$ تمثل المعامل الموجه لمماس المنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة المعنية t .



ملحوظات :

- سرعة التفاعل مقدار موجب

- غالبا يعبر عن حجم المحلول بوحدة اللتر (ℓ) ، لذا يعبر عن السرعة

الحجمية للتفاعل بوحدة : $\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$

- إذا كان التفاعل بطيئا جدا ، يعبر عن السرعة الحجمية للتفاعل بوحدة :

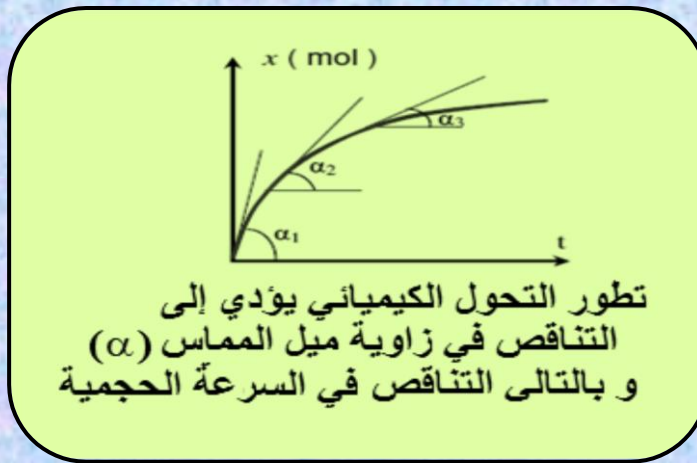
$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{h}^{-1}$ أو $\text{mol}.\ell^{-1}.\text{min}^{-1}$.

3.2 تطور سرعة التفاعل المنمدج لتحول كيميائي :

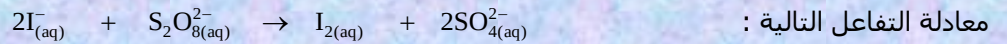
إن المعامل الموجه لمماس المنحنى $x = f(t)$ يتناقص من لحظة إلى أخرى

مع مرور الزمن ، و هذا يعني أن سرعة التفاعل تتناقص حتى تنعدم

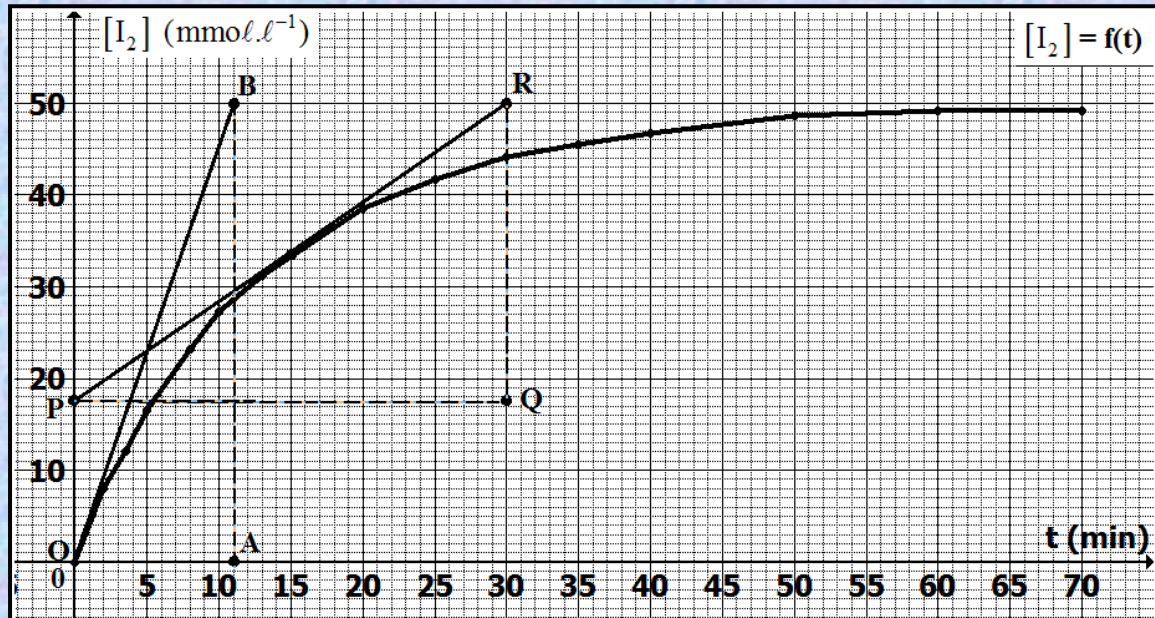
عند نهاية التفاعل .



مثال : لنعتبر تفاعل أيونات اليودور $I^-_{(aq)}$ مع أيونات بيروكسوثنائي كبريتات $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$. حيث هذه الأخيرة تؤكسد الأولى حسب



معادلة التفاعل التالية : هذا التفاعل بطيء لذا يمكن تتبعه بمعايرة ثنائي اليود المتكون ، حيث نحصل على المبيان الممثل في الشكل التالي :



لننشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

$2I^-_{(aq)}$	+	$S_2O_8^{2-}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$I_{2(aq)}$	+	$2SO_4^{2-}_{(aq)}$	المعادلة الكيميائية
$n_{I^-}(0)$		$n_{S_2O_8^{2-}}(0)$		0		0	كمية المادة البدئية
$n_{I^-}(0) - 2x(t)$		$n_{S_2O_8^{2-}}(0) - x(t)$		$x(t)$		$2x(t)$	كمية المادة عند لحظة t

نلاحظ أن تقدم التفاعل عند لحظة t يساوي كمية مادة ثنائي اليود المتكونة عند هذه اللحظة : $x(t) = n_{I_2}(t)$

و بذلك فإن : $x(t) = [I_2]_t \cdot V$

اعتمادا على تعريف السرعة الحجمية للتفاعل نكتب :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d(V \cdot [I_2])}{dt} \right)$$

حجم المحلول ثابت ، ومنه :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d(V \cdot [I_2])}{dt} \right)_t = \frac{V}{V} \cdot \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_t$$

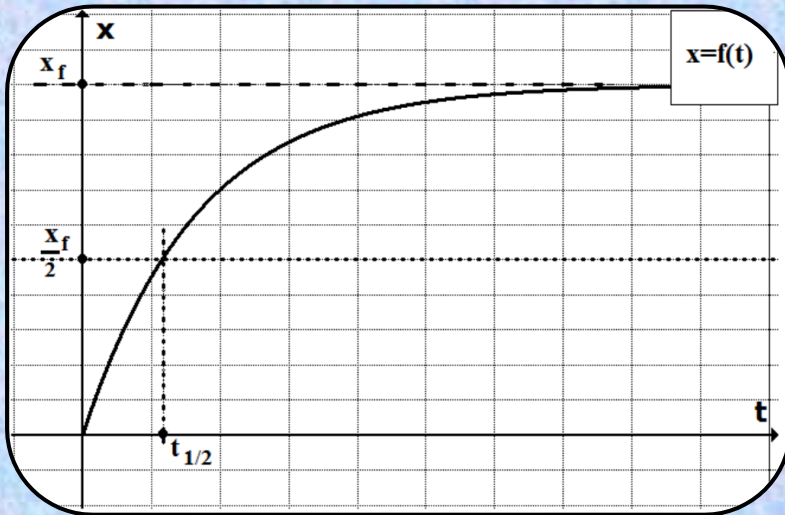
لنعتبر α ثابتة و $f(t)$ دالة ذات المتغير t
مشتقة ثابتة منعقدة ، لدينا :

$$\frac{d(\alpha \cdot f)}{dt} = \alpha \cdot \frac{df}{dt}$$

إذن السرعة الحجمية للتفاعل في هذا المثال تساوي المشتقة بالنسبة للزمن للتركيز المولي لثنائي اليود .
مبيانيا السرعة الحجمية للتفاعل عند لحظة t_1 تساوي المعامل الموجه (أو ميل) لمماس المنحنى $f(t) = [I_2]$ عند النقطة ذات الأفصول t_1 .

$$v(t=0) = \frac{\overline{AB}}{\overline{OA}} = \frac{50}{11} \Rightarrow v(0) = 4,5 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v(t=15) = \frac{\overline{QR}}{\overline{PQ}} = \frac{(50-17,5)}{30} \Rightarrow v(15) = 1,1 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



3 - 3 (زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو المدة الزمنية الضرورية لكي يبلغ التفاعل نصف تقدمه

$$x = \frac{x_f}{2}$$

النهائي x_f . إذا كان التفاعل كلياً أي $x_f = x_{\max}$ ، فإن $t_{1/2}$ يمثل المدة الضرورية لنصف كمية مادة المتفاعل المحد .

مبيانيا نعين $\frac{x_f}{2}$ ثم نقرأ على محور الزمن

قيمة $t_{1/2}$ الموافقة لذلك (الشكل جانبه) . إن معرفة زمن نصف التفاعل يمكن من مقارنة تفاعلين من حيث السرعة و كذلك التحكم في التحول الكيميائي الموافق .

*ملحوظات :

- يمكن اعتبار التحول الكيميائي في حالته النهائية بعد مرور تقريبا المدة $7t_{1/2}$.
- أثناء التتبع الزمني لتحول كيميائي يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، لضمان سلامة الدراسة .

4 - كيف نفسر مختلف العوامل الحركية على المستوى الميكروسكوبي :

4 - 1 الحركة البراونية : (Mouvement Brownien) و الإرتجاج الناتج عن الحرارة (Agitation thermique):

الحركة البراونية هي الحركة العشوائية لدقائق صلبة صغيرة تحت تأثير مائع (سائل أو غاز) . حيث أن حركة الأنواع الكيميائية (جزيئات أو أيونات) المتواجدة في مائع لها حركة عشوائية سريعة ، و نتيجة لهذه الحركة تكتسب هذه الأنواع طاقة حركية مجهرية (ميكروسكوبية) متعلقة بدرجة الحرارة . إن التغير في درجة حرارة مائع يغير من الطاقة الحركية لهذه الأنواع الكيميائية و لذلك تسمى هذه الحركة بالإرتجاج الحراري (agitation thermique) .

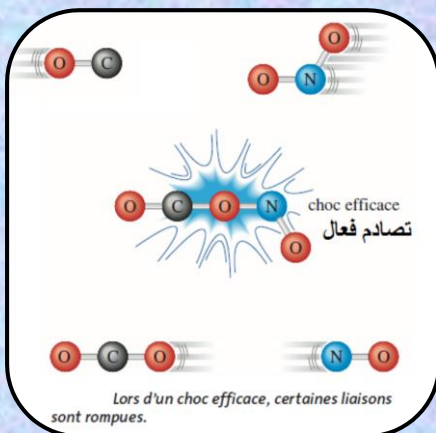
4 - 2 (التصادم الفعال :

لنعتبر التفاعل الكيميائي النمذج بالمعادلة التالية : $A + B \rightarrow C + D$:

القول بأن هناك تفاعل كيميائي بين A و B يعني أنه وقع تماس بينهما في الوسط التفاعلي فيتكون النوعين الكيميائيين C و D . و بالتالي تتحطم الروابط الكيميائية للإنتقال من الحالة البدئية (A+B) إلى الحالة النهائية (C+D) .

يكون للنوعين A و B طاقة حركية ميكروسكوبية ، إذا كانت هذه الطاقة ضعيفة فإن إلتقاء A و B يحدث بتصادم مرن و في هذه الحالة لا تتكسر الروابط الكيميائية و بالتالي لا يحدث تفاعل كيميائي . نقول في هذه الحالة أن التصادم غير فعال .

إذا كانت هذه الطاقة كافية فإن إلتقاء A و B يؤدي إلى تحطم الروابط الكيميائية و حدوث تفاعل كيميائي بينهما . نقول في هذه الحالة بأن التصادم فعال و بالتالي ينتج عن ذلك النوعين C و D . نسبة فقط من التصادمات هي التي تكون فعالة .



ينتج التحول الكيميائي بسبب التصادمات الفعالة للأنواع المتفاعلة ، حيث تتحطم روابطها لتتكون روابط جديدة و ذلك راجع لطاقتها الحركية الكافية و توجهها المناسب .

4-3 (الحفز :

* تجربة :

نضع في أربعة كؤوس : (1) ، (2) ، (3) (4) حجما $V = 20\text{ml}$ من الماء الأوكسيجيني H_2O_2 حيث :

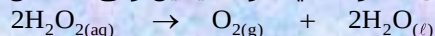
- الكأس (1) يستعمل كشاهد .

- نضع في الكأس (2) قطعة من البلاتين .

- نضيف إلى الكأس (3) محلولاً من كلورور الحديد III $(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{C}\ell^{-}_{(\text{aq})})$.

- نضيف إلى الكأس (4) قطعة صغيرة من كبد حيوان كمصدر للـ " كاتالاز : catalase " .

نذكر أن الماء الأوكسيجيني يتحلل إلى ماء و ثنائي الأوكسيجين وفق التفاعل المنمدج بالمعادلة التالية كـ



نلاحظ أن الماء الأوكسيجيني يلعب دور مؤكسد و مختزل في نفس الوقت ، هذه الظاهرة تعرف بـ " التفكك الذاتي " (dismutation) .

* ملاحظة :

- لا نلاحظ انطلاق غاز ثنائي الأوكسيجين في الكأس رقم (1) لأن الماء الأوكسيجيني يتفكك بشكل بطيء في الظروف العادية.

- بعد لحظات في الكأس (2) نلاحظ تصاعد غاز ثنائي الأوكسيجين O_2 الذي يمكن التعرف عليه قرب قطعة البلاتين .

- نلاحظ في الكأس (3) تصاعد غاز O_2 ، و زوال اللون المميز لأيونات Fe^{3+} (لون الصدأ) ، ثم عندما ينتهي التفاعل نلاحظ ظهور

اللون المميز لأيونات Fe^{3+} من جديد .

- نلاحظ في الكأس (4) انطلاق غاز O_2 بسبب وجود أنزيم الكاتالاز و الذي يحتوي على أيونات Fe^{3+} .

* استنتاج :

كل من البلاتين ، أيونات Fe^{3+} و أنزيم الكاتالاز أنواع تساعد على تسريع التفاعل ، فهي حفازات و الظاهرة تسمى الحفز .

تبيّن التجارب السابقة بأن الحفازات أنواع كيميائية تسعمل بكميات قليلة من أجل تسريع التفاعل (الذي يكون بطيئاً في الحالة العادية) . و رغم أنها تساهم في التفاعل إلا أنها تظهر في الحالة النهائية كما كانت عليه في الحالة البدئية . و لهذا لا تكتب في معادلة التفاعل .

4-4 (خلاصة :

تتعلق سرعة التفاعل بعدد التصادمات الفعالة في وحدة الحجم و في

وحدة الزمن .

كلما ارتفعت درجة الحرارة أو تراكيز المتفاعلات أو بوجود حفاز ، زاد تردد

التصادم الفعال ، مؤدياً بذلك إلى ارتفاع سرعة التفاعل .

تمارين تطبيقية :

التمرين 1 :

يتفاعل محلول حمض الكلوريدريك $\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + \text{C}\ell^{-}_{(\text{aq})}$ مع الألومنيوم $\text{Al}_{(\text{s})}$

حسب تفاعل كلي ينتج غاز ثنائي الهيدروجين و أيونات الألومنيوم Al^{3+} .

عند اللحظة $t = 0$ ، ندخل الكتلة $m = 0,80\text{g}$ من حبيبات الألومنيوم في

حجولة تحتوي على الحجم $V_A = 60,0\text{ml}$ من محلول حمض الكلوريدريك

تركيزه $C_A = 0,180\text{mol}\cdot\ell^{-1}$.

بواسطة تركيب مناسب نقيس حجم ثنائي الهيدروجين الناتج ، فنحصل على

المنحنى الممثل جانبه .

(1) أكتب معادلة التفاعل .

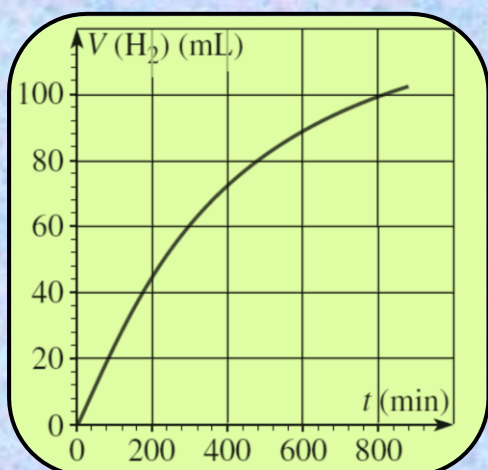
(2) أحسب كميات المادة البدئية للمتفاعلات .

(3) أنشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل ، ثم حدد المتفاعل المحد و التقدم الأقصى x_{max} .

(4) استنتج حجم غاز ثنائي الهيدروجين المتصاعد عند نهاية التفاعل .

(5) حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ للمجموعة الكيميائية .

نعطي : $M(\text{Al}) = 27,0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ؛ الحجم المولي للغاز $V_m = 22,0\ell\cdot\text{mol}^{-1}$



حل التمرين 1 :

1 (التفاعل تفاعل أكسدة - اختزال معادلته : $6H^+_{(aq)} + 2Al_{(s)} \rightarrow 3H_{2(g)} + 2Al^{3+}_{(aq)}$

2 (كميات المادة البدئية للمتفاعلات :

$$n_i(H^+) = C_A \cdot V_A = 0,180 \times (60 \times 10^{-3}) = 10,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_i(Al) = \frac{m}{M(Al)} = \frac{0,80}{27,0} = 30 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3 (جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$6H^+_{(aq)}$	+	$2Al_{(s)}$	$\rightarrow$	$3H_{2(g)}$	+	$2Al^{3+}_{(aq)}$	
كمية المادة	$n(H^+)$		$n(Al)$		$n(H_2)$		$n(Al^{3+})$	التقدم
البدئية	$10,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$30 \times 10^{-3} \text{ mol}$		0		0	0
خلال التفاعل	$10,8 \times 10^{-3} \text{ mol} - 6x(t)$		$30 \times 10^{-3} \text{ mol} - 2x(t)$		$3x(t)$		$2x(t)$	$x(t)$

بما أن $\frac{n_i(H^+)}{6} < \frac{n_i(Al)}{2}$ فإن المتفاعل المحد هو H^+ ومنه : $10,8 \times 10^{-3} \text{ mol} - 6x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$

4 (التفاعل كلي و بذلك فإن التقدم النهائي x_f يساوي التقدم الأقصى $x_f = x_{\max} = 1,80 \text{ mmol}$.
اعتمادا على الجدول الوصفي نكتب :

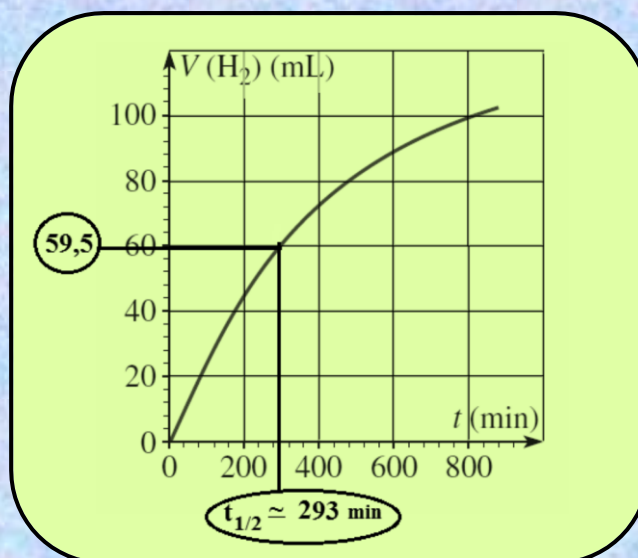
$$n_f(H_2) = \frac{V_f(H_2)}{V_m} = 3x_f$$

$$V_f(H_2) = 3x_f \cdot V_m = 3 \times (1,80 \times 10^{-3}) \times 22,0 = 119 \text{ mL}$$

5 (زمن نصف التفاعل هو الزمن الذي يوافق نصف التقدم النهائي $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

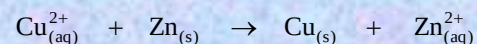
$$V(H_2)(t_{1/2}) = \frac{V_f(H_2)}{2} = 59,5 \text{ mL} \quad \text{إذن :}$$

أفصول النقطة الموافقة تساوي $t_{1/2}$. نحصل مبيانيا على : $t_{1/2} = 293 \text{ min}$ (الشكل أسفله) .



التمرين 2 :

تختزل أيونات النحاس Cu^{2+} بواسطة وفرة من مسحوق الزنك ، حسب المعادلة :



خلال تجربة منجزة عند 20°C توصلنا إلى تحديد $[\text{Cu}^{2+}](t)$

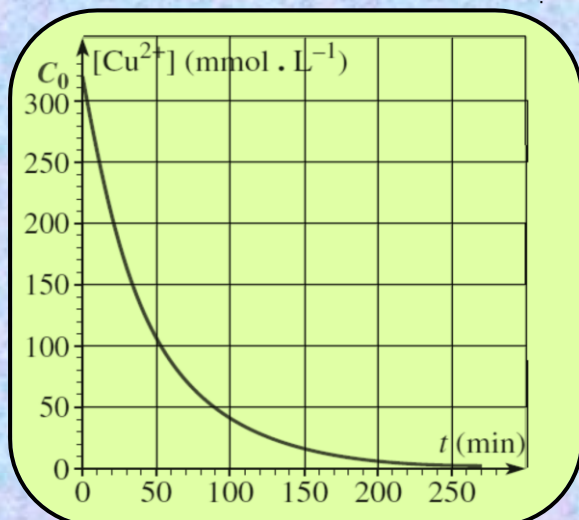
و قمنا بخط المنحنى الممثل في الشكل جانبه :

(1) حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

(2) عبر عن السرعة الحجمية للتفاعل و حدد قيمتها

عند اللحظة $t = 0$ ثم عند اللحظة $t_{1/2}$. ما العامل الحركي

الذي تم إبرازه ؟



حل التمرين 2 :

(1) نعبر عن التركيز $[\text{Cu}^{2+}]$ بدلالة التقدم (يمكن إنشاء الجدول الوصفي) :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n(\text{Cu}^{2+})(t)}{V} = \frac{n_1(\text{Cu}^{2+}) - x(t)}{V} = C_0 - \frac{x(t)}{V}$$

حسب المبيان ، $[\text{Cu}^{2+}]$ تؤول إلى 0 مع مرور الزمن ،

$$\frac{x_f}{V} = C_0 \quad \text{نستنتج أن :}$$

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} \quad \text{بالنسبة لـ } t = t_{1/2} :$$

$$\frac{x(t_{1/2})}{V} = \frac{x_f}{2V} = \frac{C_0}{2} = [\text{Cu}^{2+}](t_{1/2}) \quad \text{ومنه :}$$

نقرأ على المبيان : $C_0 = 320 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$ ثم $t_{1/2} \approx 32 \text{ min}$.

(2) نعرف السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$

حسب العلاقة السابقة بين $x(t)$ و $[\text{Cu}^{2+}]$ نكتب :

$$x(t) = n_1(\text{Cu}^{2+}) - V \cdot [\text{Cu}^{2+}]$$

بما أن الحجم V للمحلول و كمية المادة البدئية $n_1(\text{Cu}^{2+})$ ثابتين

$$v(t) = -\frac{d[\text{Cu}^{2+}](t)}{dt} \quad \text{نستنتج :}$$

نرسم مماس المنحنى عند اللحظة $t = 0$ ثم نحدد معامل الموجه a (أنظر المبيان أعلاه) .

$$a = \frac{\overline{AB}}{\overline{OB}} = \frac{0 - 320}{44 - 0} = -7,3 \quad \text{نقرأ على المبيان :}$$

$$v(0) = 7,3 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{نستنتج :}$$

بنفس الطريقة ، نرسم مماس المنحنى عند النقطة M و نحدد معاملها الموجه a' .

$$a' = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{OB'}} = \frac{0 - 270}{80 - 0} = -3,4 \quad \text{نقرأ على المبيان :}$$

$$v(t_{1/2}) = 3,4 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{نستنتج :}$$

السرعة الحجمية للتفاعل تنقص بتناقص تركيز المتفاعل Cu^{2+} : هذه التجربة تبرز العامل الحركي : تركيز المتفاعلات .

التمرين 3 : تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلة

هذه المعلومات التقطت من الإنترنت خلال بحث أنجز من طرف مجموعة من التلاميذ :
 " الدقاعة السحرية " عبارة عن جيب بلاستيكي يحتوي على سائل ملون وشبه شفاف . بعد الضغط على قطعة فلزية صغيرة توجد بالجيب . تبلور السائل يتم خلال بعض الثواني مع انتشار حرارة مهمة ، حيث درجة الحرارة تقارب 50°C . يستعمل هذا الجيب " الدقاعة السحرية " أثناء التجوال في الثلج لتدفئة اليدين . عندما تصبح الدقاعة السحرية صلبة ، توضع في حمام مريم بعض الدقائق لكي تصبح قابلة للاستعمال من جديد .

مكونات الدقاعة السحرية :

- كيس صغير من مادة P.V.C .
 - ماء مشبع بالأسيتات (أو الإيتانات) الصوديوم
 - قطعة فلزية .
- هذف هذا التمرين هو دراسة التحول الذي يؤدي إلى الحصول على إيتانات الصوديوم ، النوع الكيميائي الموجود في الدقاعة السحرية . ثم بعد ذلك شرح الظاهرة .

1 (الدراسة الحركية لتصنيع إيتانات الصوديوم بقياس الموصلية .

لتصنيع إيتانات الصوديوم في المختبر ، نمزج بين إيتانات الإثيل $C_4H_8O_2$ و محلول هيدروكسيد الصوديوم عند درجة الحرارة العادية . المعادلة المنمدج لهذا التفاعل هي : $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} + C_4H_8O_{2(l)} \rightarrow C_2H_6O_{(l)} + CH_3CO_2^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$

نذكر أن موصلية محلول يعبر عنها حسب العلاقة : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$

حيث $[X_i]$ يمثل تركيز نوع أيوني في المحلول و λ_i الموصلية المولية الأيونية لهذا النوع .
 معطيات :

- الموصليات المولية الأيونية عند 20°C لبعض الأيونات :

الأيون	Na^+	HO^-	$CH_3CO_2^-$
λ بوحدة $S.m^2.mol^{-1}$	$5,0 \times 10^{-3}$	20×10^{-3}	$4,1 \times 10^{-3}$

- الكتلة المولية الجزيئية لإيتانات الإثيل : $M = 88 g.mol^{-1}$

- الكتلة الحجمية لإيتانات الإثيل : $\rho = 0,90 g.mL^{-1}$

- نضع الحجم $V_0 = 200 mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز المولي $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ في كأس . عند لحظة $t = 0 min$ نضيف الحجم $V_1 = 1,0 mL$ من إيتانات الإثيل فنحصل على خليط تفاعلي نرمز له ب S ، نضع في نفس الوقت كذلك خلية قياس الموصلية و التي ترتبط بحاسوب يمكن من تتبع الموصلية σ للوسط التفاعلي S مع مرور الزمن . درجة حرارة الوسط تبقى ثابتة وتساوي 20°C .
- 1 - أحسب كمية المادة البدئية n_0 لأيونات الهيدروكسيد المتواجدة في الحجم V_0 .
 - 2 - أحسب كمية المادة البدئية n_1 لإيتانات الإثيل المتواجدة في الحجم V_1 .
 - 3 - باعتبار التفاعل كلي ، أنمم حرفيا جدول تطور التحول التالي :

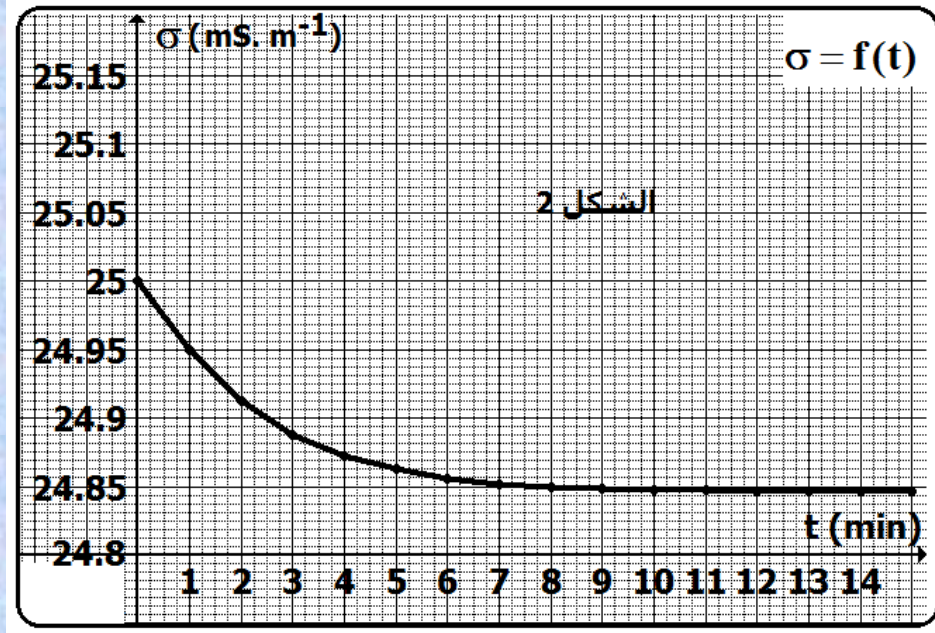
Na ⁺ (aq) + HO ⁻ (aq) + C ₄ H ₈ O ₂ (l) $\longrightarrow$ C ₂ H ₆ O(l) + CH ₃ CO ₂ ⁻ (aq) + Na ⁺ (aq)						المعادلة الكيميائية	
كميات المادة (mol)						التقدم (mol)	حالة المجموعة
n_0					n_0	0	الحالة البدئية
n_0					n_0	x	حالة المجموعة عند لحظة t
n_0					n_0	x _f	الحالة النهائية

- 4 - من هو المتفاعل المحد ؟
- 5 - نهمل الحجم V_1 أمام الحجم V_0 ز نرمز للحجم الكلي للخليط S ب V حيث نعتبر $V = V_0$. كما نهمل كذلك التحلل الذاتي البروتوني للماء .
- 5 - 1 اشرح كيفيا لماذا موصلية الوسط التفاعلي تنقص بين اللحظة $t = 0 min$ و الحالة النهائية ؟

2 - 5 - 1 : بين اعتمادا على الجدول الوصفي أن الموصلية σ للخليط S عند لحظة t تحقق العلاقة : $\sigma = A + Bx$

مع : $A = 25 \text{ mS.m}^{-1}$, $B = -770 \text{ mS.m}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

6 - 1 : تتبع بقياس الموصلية مكن من تمثيلا منحنى التطور الزمني للموصلية (الشكل 2) ;



1 - 6 - 1 : بتعليل الجواب ، صف كيف تتطور السرعة الحجمية مع مرور الزمن .

2 - 6 - 1 : عرف ثم حدد قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

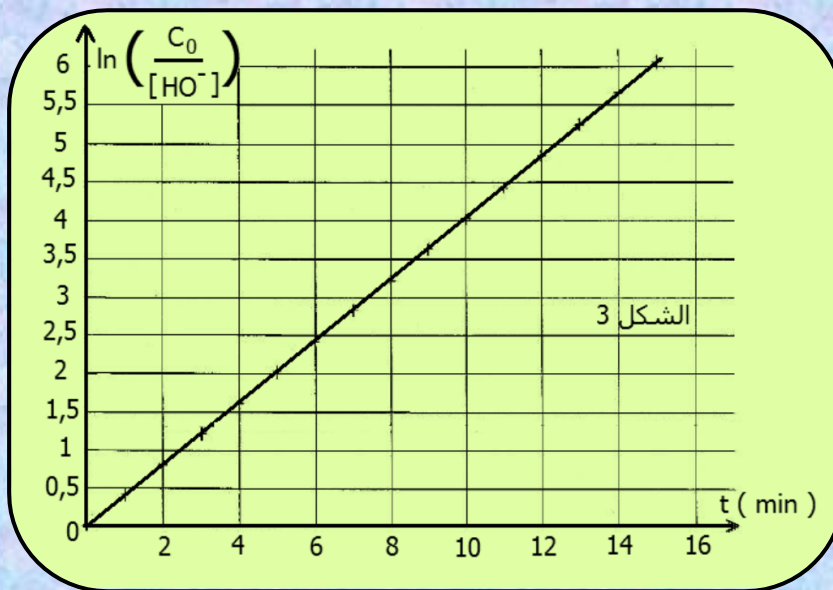
7 - 1 : نفس التجربة أنجزت من جديد في كأس وضع في حمام مريم درجة حرارته 40°C . لنعبر $t'_{1/2}$ قيمة زمن نصف التفاعل

الموافق ، اختر الجواب الصحيح مع تعليل الاختيار :

الجواب	A	B	C
	$t'_{1/2} < t_{1/2}$	$t'_{1/2} = t_{1/2}$	$t'_{1/2} > t_{1/2}$

8 - 1 : عبر عن تركيز أيونات الهيدروكسيد $[\text{HO}^-]_{1/2}$ عند اللحظة $t_{1/2}$ بدلالة C_0 .

9 - 1 : لحساب زمن نصف التفاعل أنشئ تلميذ المنحنى الممثل لـ $\ln\left(\frac{C_0}{[\text{HO}^-]}\right) = f(t)$ فحصل على مبيان الشكل 3 :



1 - 9 : بتحليل هذا المبيان ، بين أنه يمكن أن نكتب : $\ln\left(\frac{C_0}{[\text{HO}^-]}\right) = k.t$ مع $k = 0,4 \text{ min}^{-1}$.

2 - 9 - 1 بيّن أن زمن نصف التفاعل له التعبير : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

3 - 9 - 1 أحسب قيمة $t_{1/2}$ و قارنها بتلك المحصل عليها في السؤال (2 - 6 - 1) .

2 - كيف نفسر انتشار الحرارة ؟

ذوبان أسيتات الصوديوم ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) في الماء تحول ماص للحرارة . حيث يحتاج إلى طاقة لتكسير البنية البلورية و الحصول على أيونات CH_3CO_2^- و Na^+ . عند درجة الحرارة العادية ذوبان أسيتات الصوديوم تحول جد محدود . تحتوي الدقّاء السحرية على محلول غير مستقر ، حيث به كمية مادة مذابة أكثر مما يمكن أن يذويه في الحالة العادية . لذا فأي تأثير خارجي على المحلول يؤدي إلى ترسب (أو تبلور) المادة . هذا التبلور عكس الذوبان تحول ناشر للحرارة .

1 - 2 اعتماداً على الإشارات المعطاة أعلاه و النص التقديمي ، حدد التأثير الخارجي الذي يحدث التبلور داخل الدقّاء .

2 - 2 اكتب معادلة تفاعل الترسيب الذي يحدث في الدقّاء .

3 - 2 اشرح ارتفاع درجة حرارة الدقّاء التي يشعر بها المستعمل .