

المستوى: 3 م + م + م + م
الدرس رقم: 01

الوحدة 01 : المتابعة الزمنية
لتحول كيميائي في وسط مائي

المجال : التطورات
الترتبية

1 - مكنسبات قبلية :

1 - 1 - تركيز محلول مائي و كمية المادة :

1 - 1 - 1 - علاقة كمية المادة بالكتلة :

* حالة صلب أو سائل أو غاز :

$$n = \frac{m}{M} \quad (g \cdot mol^{-1}) \quad M : \text{الكتلة المولية الجزيئية} \quad m : \text{كتلة المادة (g)} \quad (mol) : \text{كمية المادة}$$

1 - 1 - 2 - علاقة كمية المادة بحجم غاز :

* حالة غاز :

$$n = \frac{V_g}{V_M} \quad (L / mol) \quad V_M : \text{الحجم المولي} \quad V_g : \text{حجم الغاز (L)} \quad n : \text{كمية المادة (mol)}$$

1 - 1 - 3 - التركيز المولي والتركيز الكتلي لمحلول :

$$C = \frac{n}{V} \quad (mol \cdot L^{-1}) \quad n : \text{كمية المادة (mol)} \quad V : \text{حجم المحلول (L)}$$

$$C_m = \frac{m}{V} \quad (g \cdot l^{-1}) \quad m : \text{كتلة المادة (g)} \quad V : \text{حجم المحلول (L)}$$

$$C = \frac{C_m}{M} \quad \text{العلاقة بين التركيز المولي والتركيز الكتلي :}$$

C : التركيز المولي (mol . L⁻¹) ، C_m : التركيز الكتلي (g . L⁻¹) ، M : الكتلة المولية الجزيئية (g . mol⁻¹) .

$$C = \frac{10 P d}{M}$$

1 - 1 - 5 - علاقة التركيز المولي بدرجة النقاوة والكتافة :

C : التركيز المولي (mol . L⁻¹) ، P : درجة النقاوة (%) ،
d : كثافة المذاب بالنسبة للماء ، M : الكتلة المولية الجزيئية (g . mol⁻¹) .

$$V_{eau} = V_2 - V_1 \quad , \quad C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{قانون التمديد :}$$

C₁ : التركيز المولي للمحلول قبل التمديد (mol . L⁻¹) ، V₁ : حجم المحلول قبل التمديد (L) ،
C₂ : التركيز المولي للمحلول بعد التمديد (mol . L⁻¹) ، V₂ : حجم المحلول بعد التمديد (L) .

$$F = \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

1 - 1 - 7 - معامل التمديد F :

$$PV = nRT$$

1 - 1 - 8 - القانون العام للغاز المثالي :

P : ضغط الغاز (Pa) ، V : حجم الغاز (m³) ، n : كمية المادة (mol) ،
T : درجة الحرارة المطلقة (كلفن) (K⁰) ، R : ثابت الغاز المثالي .

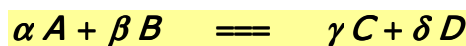
$$R = 8.31 \frac{Pa \cdot m^3}{mole \cdot K^0} = 0.082 \frac{L \cdot atm}{mole \cdot K^0}$$

$$T(^{\circ}K) = t(^{\circ}C) + 273$$

t (°C) : درجة الحرارة المنوية (°C) سلسيس .

1 - 2 - 2 - تقدم التفاعل وجدول التقدم :

1 - 2 - 1 - تقدم التفاعل : التقدم X لتفاعل كيميائي هو عدد مرات تكرار التفاعل الكيميائي و يعبر عنه بالمول . ويسمح بمتابعة تطور التحول الكيميائي .



1 - 2 - 2 - جدول التقدم :

مثال :
حيث :
نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية :
 D, C, B, A . الأنواع الكيميائية .
 $\delta, \gamma, \beta, \alpha$. المعاملات الستوكيو مترية .

حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$			
الحالة الابتدائية	$x=0$	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_i(A) - \alpha x$	$n_i(B) - \beta x$	γx	δx
الحالة النهائية	x_f	$n_i(A) - \alpha x_f$	$n_i(B) - \beta x_f$	γx_f	δx_f

* **المتفاعل المحد :** هو المتفاعل الذي تستهلك كمية مادته قبل كل المتفاعلات الأخرى .
* **التقدم النهائي (x_f) :** هو قيمة التقدم لما تتوقف الجملة الكيميائية عن التطور .
* **التقدم الأعظمي (x_{max}) :** هو قيمة التقدم الموافق لاستهلاك المتفاعل المحد .
ملاحظة : حالة التفاعل التام $x_f = x_{max}$. حالة التفاعل غير التام $x_f < x_{max}$.

1 - 3 - الناقلية الكهربائية :

1 - 3 - 1 - **الناقلية G :** ناقلية جزء من محلول محصور بين لبوسين ناقلين مساحة كل منهما (S) والبعد بينهما (L) تعطى

بالعلاقة الآتية : $G = \sigma \frac{S}{L}$ حيث $K = \frac{S}{L}$: ثابت الخلية (m) .

- G : الناقلية وحدتها السيمنس (S) .
- S : مساحة سطح اللبوس (m^2) .

- L : البعد بين اللبوسين (m) .
- σ : الناقلية النوعية للمحلول ($S \cdot m^{-1}$) .

* **علاقة أخرى للناقلية G :** $G = \frac{1}{R} = \frac{I_{eff}}{U_{eff}}$

R : مقاومة المحلول (Ω) ، I_{eff} : الشدة المنتجة للتيار الكهربائي (A) ، U_{eff} : التوتر المنتج الكهربائي (V) .

1 - 3 - 2 - علاقة التركيز المولي C بالناقلية النوعية σ للمحلول :

في محلول شاردي مخفف تركيزه C الناقلية النوعية σ تتناسب طرذا مع التركيز C للمحلول ونكتب :
 $\sigma = \lambda \cdot C$
- σ : الناقلية النوعية للمحلول ($S \cdot m^{-1}$) .
- C : التركيز المولي ($mole \cdot m^{-3}$) .
- λ : الناقلية النوعية المولية ($S \cdot m^2 \cdot mole^{-1}$) .

1 - 3 - 3 - الناقلية النوعية المولية λ لمحلول شاردي بدلالة λ_{x+} للشاردة الموجبة و λ_{x-} للشاردة السالبة :

* في محلول شاردي مخفف يحتوي على الشوارد X^+ و الشوارد السالبة X^- تركيزهما $[X^+]$ و $[X^-]$ علي الترتيب فتكون :

أ - الناقلية النوعية المولية λ للمحلول :

$$\lambda = \alpha \lambda_{x+} + \beta \lambda_{x-}$$

α و β معاملات الشوارد X^+ و X^-

ب - الناقلية النوعية σ للمحلول :

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

$[X^+]$ ، $[X^-]$: تراكيز الشوارد المتبقية (المتواجدة في المحلول)

• في الحالة العامة عندما يكون المحلول الشاردي يحتوي على عدة شوارد موجبة و سالبة فتكون :

أ - الناقلية النوعية المولية λ للمحلول :

$$\lambda = \sum (\alpha \lambda_{x+} + \beta \lambda_{x-})$$

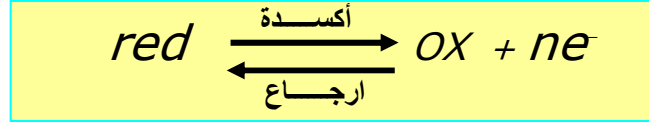
ب - الناقلية النوعية σ للمحلول :

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

1 - 4 - الأكسدة الإرجاعية :

- 1 - 4 - 1 - **الأكسدة :** هي عبارة عن تغير كيميائي يصاحبه فقدان الالكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات .
- 1 - 4 - 2 - **الإرجاع :** هي عبارة عن تغير كيميائي يصاحبه اكتساب الالكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات .
- 1 - 4 - 3 - **المؤكسدات :** هي أفراد كيميائية (ذرة ، شاردة ، جزئ) يمكن أن تكتسب الكترون أو أكثر .
- 1 - 4 - 4 - **المرجعات :** هي أفراد كيميائية (ذرة ، شاردة ، جزئ) يمكن أن تفقد الكترون أو أكثر .

من خلال التعاريف السابقة نكتب المعادلة النصفية الالكترونية :



1 - 4 - 5 - تعريف تفاعل الأكسدة الارجاعية :

هو تفاعل يحدث فيه تبادل للالكترونات بين ثنائيتين (مؤ¹/ مر¹) و (مؤ²/ مر²) .

1 - 4 - 6 - طريقة موازنة معادلات الأكسدة الارجاعية :

أ - في وسط حمضي :

- 1 - نوازن جميع الذرات عدا ذرات الأكسجين و ذرات الهيدروجين .
- 2 - نوازن ذرات الأكسجين بإضافة الماء (H_2O) .
- 3 - نوازن ذرات الهيدروجين بإضافة الشوارد (H^+ أو H_3O^+) .
- 4 - نوازن الشحنات بإضافة الالكترونات (e^-) .

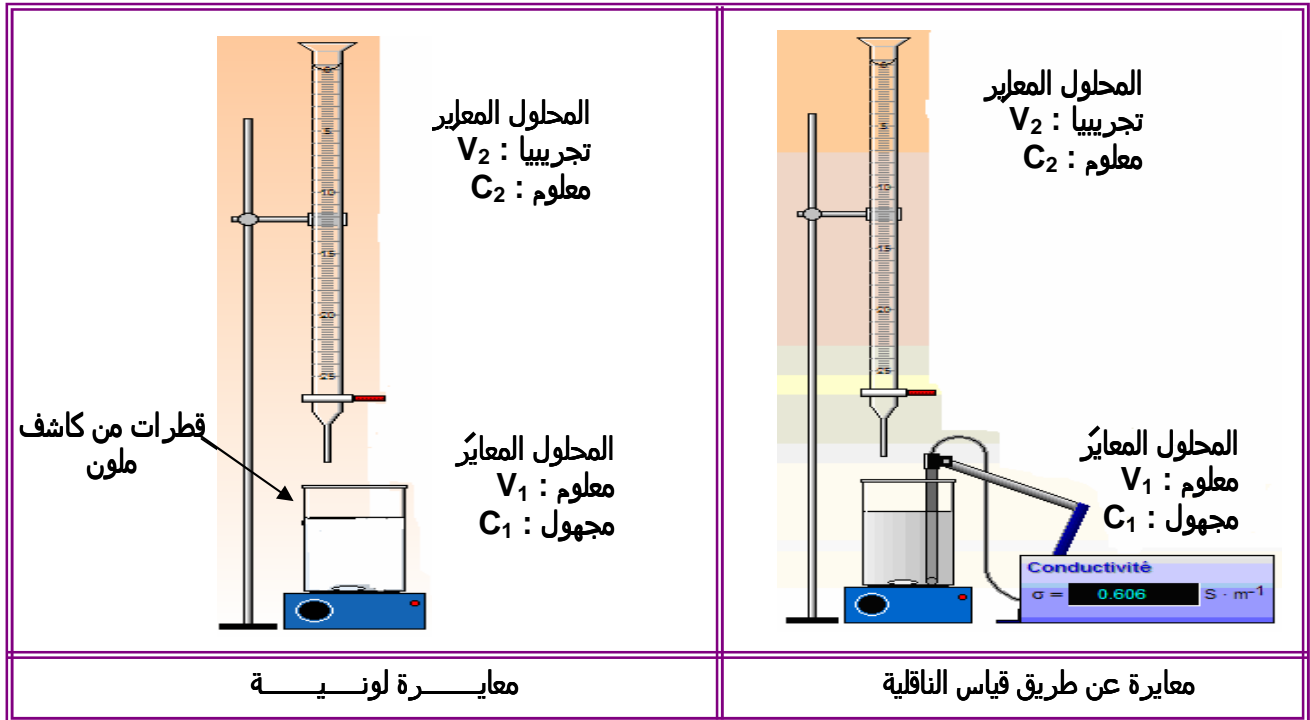
ب - في وسط أساسي :

- 1 - نوازن جميع الذرات عدا ذرات الأكسجين و ذرات الهيدروجين .
- 2 - نوازن ذرات الأكسجين بإضافة الشوارد (OH^-) .
- 3 - نوازن ذرات الهيدروجين بإضافة الماء (H_2O) .
- 4 - نوازن الشحنات بإضافة الالكترونات (e^-) .

1 - 5 - المعايرة :

1 - 5 - 1 - الهدف من المعايرة : معايرة نوع كيميائي هو تعيين تركيزه المولي في هذا المحلول ، وتوجد عدة أنواع منها :

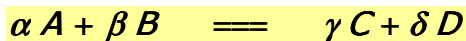
أ - المعايرة عن طريق قياس الناقلية ب - المعايرة اللونية .



1 - 5 - 2 - نقطة التكافؤ:

عند نقطة التكافؤ كمية تكون كمية مادة المتفاعلين متناسبة مع الأعداد الستوكيومترية لمعادلة التفاعل.

مثال : نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية :



عند التكافؤ تكون : $\frac{n(A)}{\alpha} = \frac{n(B)}{\beta}$ حيث : $n(A) = C_A V_A$ ، $n(B) = C_B V_B$

2 - المدة الزمنية لتحول كيميائي :

1 - 2 - التحولات السريعة: يكون التحول الكيميائي سريعا عندما يتم في مدة زمنية قصيرة جدا حيث لا يمكن متابعته زمنيا .

أمثلة : * تفاعلات الانفجار * بعض تفاعلات الترسيب * تفاعلات الأحماض و الأسس * محلول نترات الفضة + محلول كلور الصوديوم تعطي راسب كلور الفضة

2-2. التحولات البطيئة : يكون التحول الكيميائي بطيئا عندما نتبعه بالعين المجردة أو باستعمال أدوات القياس مثل (*جهاز الناقلية * الضغط * الـ pH متر.....) .

مثال : تفاعل الماء الأوكسجينى + محلول يود البوتاسيوم يظهر اللون الأسمر تدريجيا (لون محلول ثنائي اليود) .

2-3. التحولات البطيئة جدا : يكون التحول الكيميائي بطيئا جدا إذا كانت نواتج تطور الجملة لا تلاحظ إلا بعد أيام أو أشهر أو سنوات .

أمثلة : تفاعلات التخمر ، تفاعل الأسترة - اماهة ، تآكل صخور الجبال .

محلول برمنغنات البوتاسيوم (بنفسجي) بعد عدة أشهر يصبح لونه أشقر (لون أكسيد المنغنيز MnO_2) .

3. المتابعة الزمنية لتحول كيميائي :

لمتابعة تطور تحول كيميائي زمنيا يجب تحديد التركيز (أو كمية المادة) لمفاعل أو ناتج خلال أزمنة متعاقبة ومن أجل هذا يمكن استعمال عدة طرق منها :

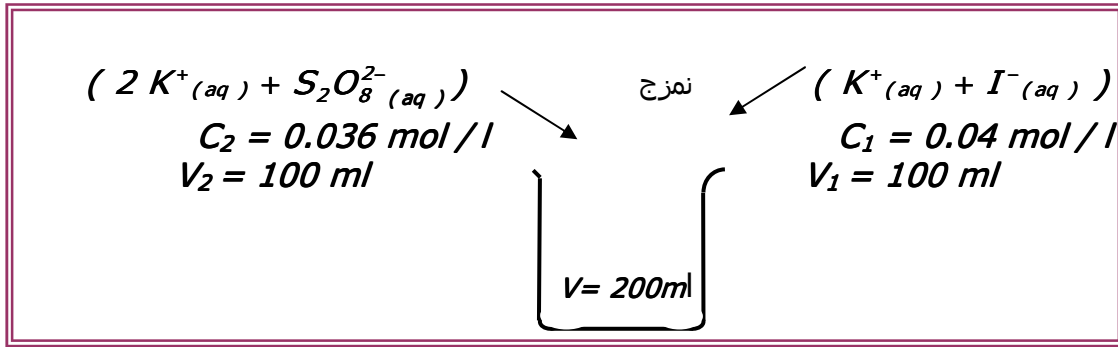
أ - الطريقة الكيميائية : المعايرة اللونية .

ب - الطريقة الفيزيائية : قياس الناقلية ، الضغط ، الحجم ، الـ pH

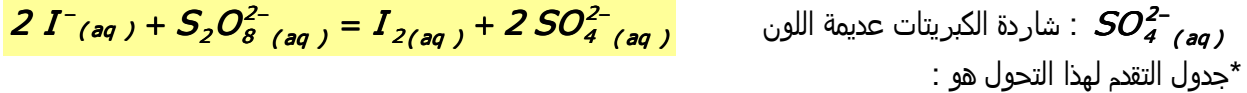
3-1. المعايرة اللونية (تفاعل تخريب) :

مثال :

تفاعل يود البوتاسيوم $(K^+(aq) + I^-(aq))$ مع بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2 K^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq))$ الشوارد $(I^-(aq) ، K^+(aq) ، S_2O_8^{2-}(aq))$ عديمة اللون .



* نلاحظ ظهور اللون الأصفر و يتحول تدريجيا الى الأسمر (لون ثنائي اليود I_2) فالتحول بطيء
* ان التفاعل المنمذج للتحويل عبارة عن أكسدة ارجاعية ومعادلته هي :



حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$2 I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2 SO_4^{2-}(aq)$			
الحالة الابتدائية	$x=0$	C_1V_1	C_2V_2	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$C_1V_1 - 2x$	$C_2V_2 - x$	x	$2x$
الحالة النهائية	x_f	$C_1V_1 - 2x_f$	$C_2V_2 - x_f$	x_f	$2x_f$

* نأخذ 10 أنابيب اختبار ونضع في كل أنبوب 10ml من المزيج .

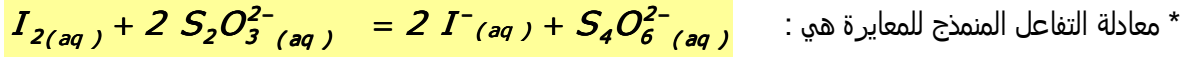
* لمتابعة التحول الكيميائي زمنيا نحدد كمية ثنائي اليود المتشكل $I_2(aq)$ في كل أنبوب بمعايرته خلال أزمنة مختلفة بواسطة

محلول ثيو كبريتات الصوديوم $(2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq))$ العديم اللون ذي التركيز $C_3 = 0.02 mol / L$.

* عند كل 3 دقائق نضيف ماء + جليد (توقيف التفاعل) + النشاء أو التيودان (لون أزرق مع I_2)

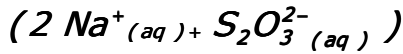
* عند بلوغ التكافؤ يختفي اللون الأزرق ويصبح المحلول عديم اللون ، نسجل الحجم V_E المضاف عند التكافؤ ، ونكرر العملية من أجل الأنابيب الأخرى ، فنحصل على الجدول التالي :

$t (mn)$	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$V_E (ml)$	0.0	2.5	5.1	7.1	8.4	10.6	11.4	14.1	15.6	16.1	16.4



* الشوارد الأتية عديمة اللون :

: شاردة تيطرا ثيونات . $S_4O_6^{2-}(aq)$ ، $(Na^+(aq) \cdot S_2O_3^{2-}(aq))$ ، $I^{-}(aq)$ ، $S_4O_6^{2-}(aq)$



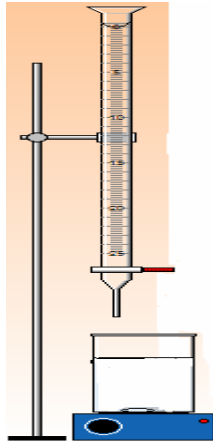
$C_3 = 0.02 \text{ mol / l}$

$V_E = ?$

عند $t = 3 \text{ min}$
الأنبوب الاول (المزيج)

$V = 10 \text{ ml}$

$n_0(I_2) = ?$



• جدول تقدم المعايرة :

حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}(aq) = 2 I^{-}(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة الابتدائية	$x=0$	$n_0(I_2)$	$n_0(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0(I_2) - x$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x$	$2x$	x
الحالة النهائية عند التكافؤ	$x_f = x_E$	$n_0(I_2) - x_E$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$	x_E

عند التكافؤ يتحقق : $\frac{n_0(I_2)}{1} = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} \Rightarrow n_0(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$

$\Rightarrow n(I_2) = 20 n_0(I_2) \Rightarrow n(I_2) = 10 C_3 V_E = 0.2 V_E$

$n_0(I_2) \rightarrow 10 \text{ mL}$

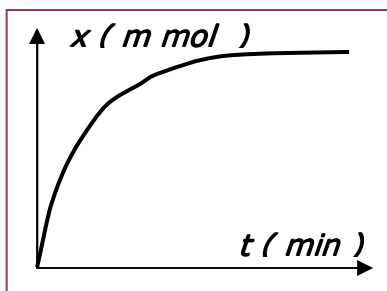
$n(I_2) \rightarrow 200 \text{ mL}$

فنحصل على الجدول التالي :

$t \text{ (min)}$	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$n(I_2) \text{ (m mol)}$	0.0	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	2.3	2.8	3.1	3.2	3.3

* من جدول التقدم السابق لدينا : $x = n(I_2)$ و منه يمكن الحصول على الجدول الآتي :

$t \text{ (min)}$	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$x \text{ (m mol)}$	0.0	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	2.3	2.8	3.1	3.2	3.3

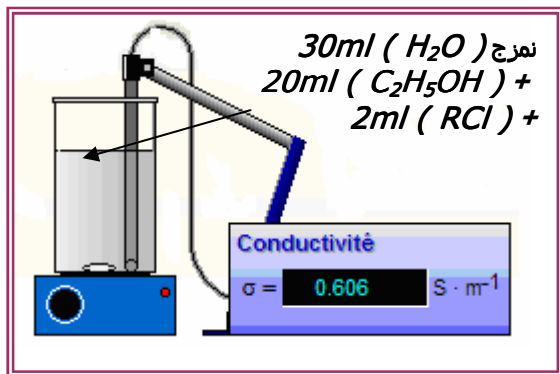
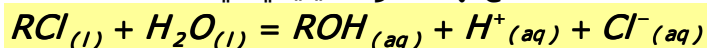


نرسم البيان $x = f(t)$ فنحصل على الشكل التالي :
نتيجة : عملية المعايرة تمكن من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية .

3 - 2 متابعة تحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية :

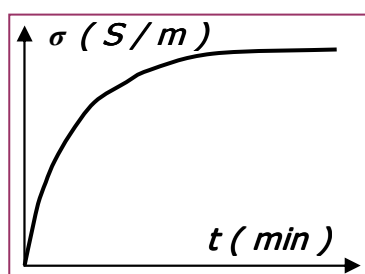
مثال : تفاعل الماء مع 2 - كلور - 2 - ميثيل بروبان (RCl) :

ملاحظة : اضافة الايثانول C₂H₅OH لتسهيل عملية الامتزاج بين (RCl ، H₂O) .
*معادلة التفاعل النموذج لهذا التحول الكيميائي هي :



نسجل عند كل لحظة (t) قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول فنحصل على جدول القياسات التالية :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
σ (S / m)	0.0	2.0	2.8	3.2	3.6	3.8	3.9	4.0



1cm → 0.5 S / m
1cm → 1 min

نرسم البيان $\sigma = f(t)$ باستعمال السلم

فنحصل على الشكل الاتي :
جدول تقدم التفاعل :

حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$RCl_{(l)} + H_2O_{(l)} = ROH_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
الحالة الابتدائية	x=0	$n_0 (RCl)$	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	x(t)	$n_0 (RCl) - x(t)$	زيادة	X(t)	X(t)	X(t)

*الشوارد المتواجدة في المحلول هي : $H^+_{(aq)}$ ، $Cl^-_{(aq)}$ اذن تعطى الناقلية النوعية للمحلول بالعلاقة :

$$\sigma(t) = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] \quad \text{..... (1)}$$

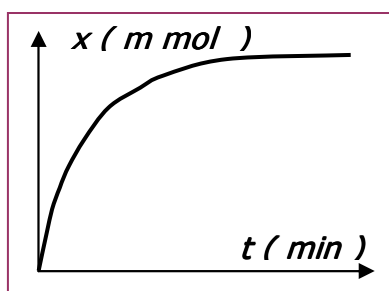
$$[H^+](t) = [Cl^-](t) = \frac{x(t)}{V} \quad \text{..... (2)} \quad \text{*من الجدول :}$$

$$\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x(t)}{V} \quad \text{..... (3)} \quad \text{من (1) و (2) نجد :}$$

*عند الحالة النهائية لدينا $\sigma(t) = \sigma_f$ و $x_f = n_0$

$$\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{n_0}{V} \quad \text{..... (4)} \quad \text{فتصبح العلاقة (3) من الشكل :}$$

$$x(t) = \frac{n_0}{\sigma_f} \sigma(t) \quad \text{بقسمة العلاقتين (3) / (4) فنجد :}$$



و منه البيان $x(t) = g(t)$ يماثل البيان $\sigma(t) = f(t)$
فنحصل على البيان الاتي :

نتيجة : ان قياس الناقلية النوعية $\sigma(t)$ لوسط تفاعلي تسمح بالمتابعة الزمنية لتقدم التفاعل خلال تطور جملة كيميائية .

3-3 - سرعات التفاعل :

نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية الاتية :



3-3-1 - سرعة التفاعل :

أ - السرعة اللحظية : $V = \frac{dX}{dt}$ (mol / S) ب - السرعة الوسطية : $V_m = \frac{\Delta X}{\Delta t}$ (mol / S)

3-3-2 - السرعة الحجمية :

أ - السرعة الحجمية اللحظية : $V = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt} = \frac{d[X]}{dt}$ (mol / l S)

ب - السرعة الحجمية الوسطية : $V_m = \frac{1}{V} \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{\Delta[X]}{\Delta t}$ (mol / l S)

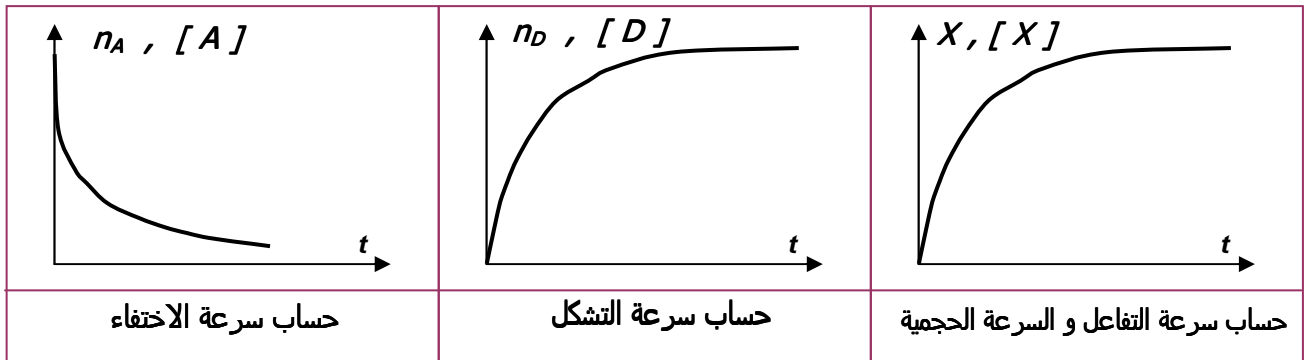
ملاحظة : * سرعة تشكل النوع D : $V_D = \frac{dn_D}{dt}$ (mol / S)

* سرعة اختفاء النوع A : $V_A = - \frac{dn_A}{dt}$ (mol / S)

3-3-3 - العلاقة بين سرعة التفاعل و سرعة التشكل و سرعة الاختفاء :

$$V = \frac{1}{\alpha} V_A = \frac{1}{\beta} V_B = \frac{1}{\gamma} V_C = \frac{1}{\delta} V_D$$

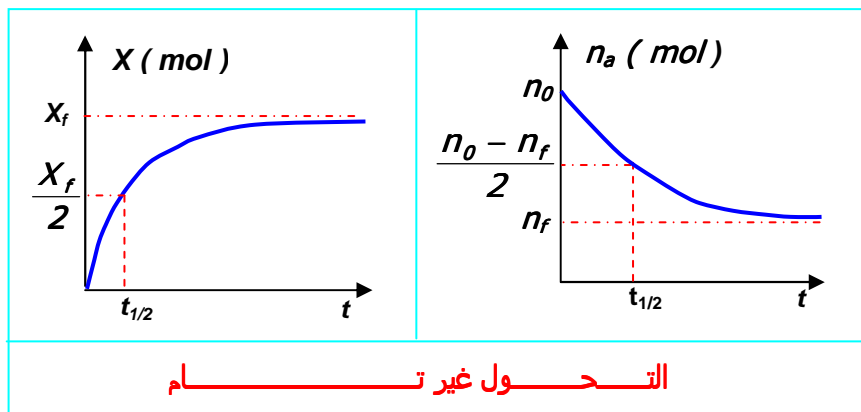
ملاحظات : * السرعات اللحظية تمثل ميل المماس عند اللحظة (t) .
* السرعات المتوسطة تمثل ميل القاطع بين اللحظتين (t₁ . t₂) .
* السرعات دوما مقادير موجبة .

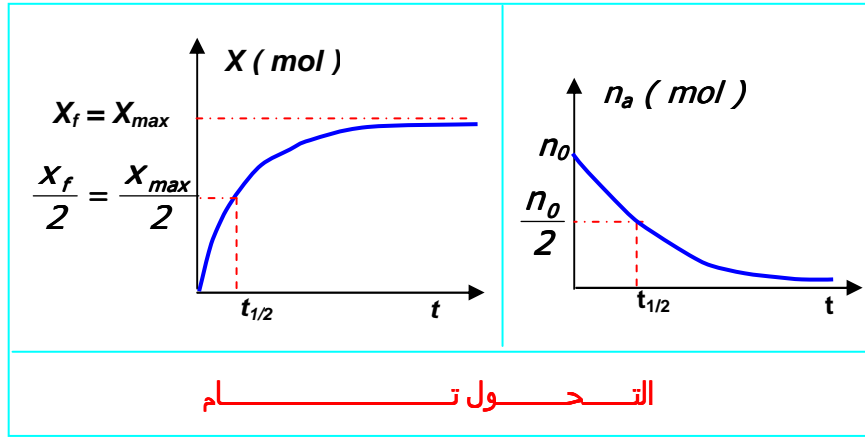


3-4 - زمن نصف التفاعل t_{1/2} :

* هو المدة الضرورية لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي ($X = \frac{X_f}{2}$)

* هو المدة الضرورية لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحدد اذا كان التفاعل تام .





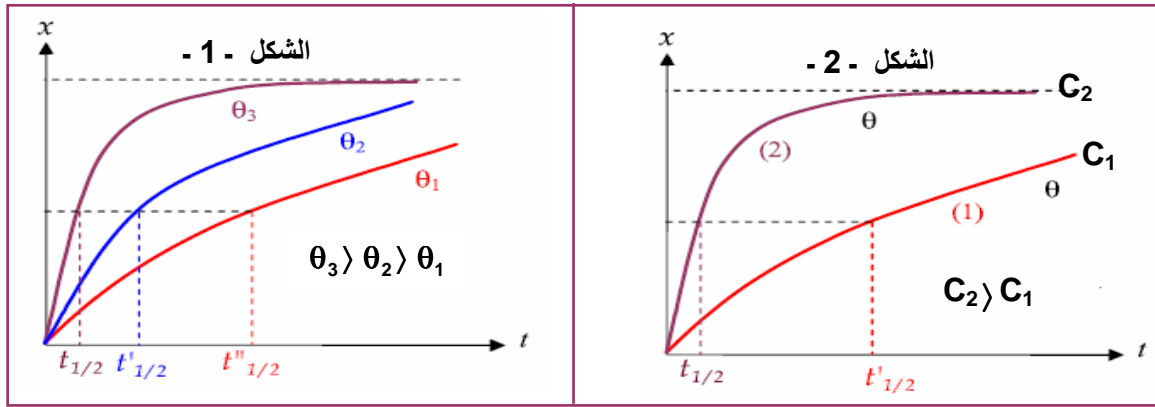
4 - العوامل الحركية :

4 - 1 - **درجة الحرارة** : يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة الشكل - 1 . .

مثال : طهي الأطعمة بسرعة ، المحافظة على الأطعمة الغذائية بالتبريد .

4 - 2 - **التركيز الابتدائي للمتفاعل** : يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما كانت التراكيز المولية الابتدائية للمتفاعلات أكبر

الشكل - 2 . . مثال : ماء جافيل ، النظاف .



4 - 3 - الواسطة:

4 - 3 - 1 - **الوسيط**: هو نوع كيميائي يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل.

4 - 3 - 2 - **الواسطة**: هي عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي.

4 - 3 - 3 - **أنواع الواسطة** :

أ - **الواسطة المتجانسة** : الوسيط يشبه حالة احد المتفاعلات مثال تفاعل الاسترة.

ب - **الواسطة غير المتجانسة** : الوسيط و المتفاعلات ليست لها نفس الحالة مثال تجربة المصباح دون لهب (الأغلبية صلبة).

ج - **الواسطة الإنزيمية**: إذا كان الوسيط إنزيم نقول أن الواسطة الإنزيمية (كائن حي).

4 - 4 - التفسير المجهري :

4 - 4 - 1 - **التصادم الفعال** : هو التصادم الذي ينتج عنه تفاعل كيميائي .

4 - 4 - 2 - **شروط التصادم الفعال (المثمر)**:

* أن تتخذ الجزيئات المتصادمة الوضع المناسب من حيث المسافة و الاتجاه .

* أن تقل طاقة الجزيئات المتصادمة عن الطاقة المنشطة .

4 - 4 - 3 - **تأثير العوامل الحركية على التصادم** :

إن زيادة تركيز المتفاعلات أو ارتفاع درجة الحرارة يسمح بارتفاع عدد التصادمات الفعالة مما يؤدي الى ارتفاع سرعة التفاعل .