

الوحدة الأولى: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

المحتوى

- I. مكتسبات قبلية.
- II. المدة المستغرقة لتحول كيميائي.
- III. طرق المتابعة الزمنية.
 - المعايرة اللونية.
 - قياس الناقلية.
 - قياس ضغط غاز.
 - قياس حجم غاز.
- IV. زمن نصف التفاعل وسرعة التفاعل.
- V. العوامل الحركية.

I. مكتسبات قبلية

1- كمية المادة $n(mol)$: هي مقدار فيزيائي يتعلق بعدد الأفراد الكيميائية المكونة للمادة، وحدتها المول mol .

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ حيث: } N: \text{ عدد الأفراد الكيميائية، } N_A: \text{ عدد أفوغادرو } N_A = 6,023 \times 10^{23} mol^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} \text{ حيث: } m: \text{ كتلة المادة (g)، } M: \text{ الكتلة المولية للمادة (g/mol)}$$

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

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} \text{ حيث: } P: \text{ ضغط الغاز (Pa)، } V: \text{ الحجم الغاز (m}^3\text{)، } R: \text{ ثابت الغازات (R = 8,315 J/mol}\cdot\text{K)}$$

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

$$n = CV \text{ حيث: } C: \text{ التركيز المولي (mol/L)، } V: \text{ حجم المحلول (L)}$$

2- التركيز المولي $C(mol/L)$ والتركيز الكتلي $C_m(g/L)$:

$$C = \frac{n}{V} \text{ حيث: } n: \text{ كمية المادة (mol)، } V: \text{ حجم المحلول (L)}$$

$$C_m = \frac{m}{V} = M \cdot C \text{ حيث: } m: \text{ كتلة المادة (mol)، } V: \text{ حجم المحلول (L)، } M: \text{ الكتلة المولية للمادة (g/mol)}$$

تركيز محلول تجاري:

$$C = \frac{10 \cdot P \cdot d}{M} \text{ حيث: } P: \text{ درجة النقاوة (النسبة الكتلية) (\%), } d: \text{ الكثافة (بدون وحدة)، } M: \text{ الكتلة المولية للمادة}$$

3- درجة النقاوة $P(\%)$:

$$P = \frac{m}{m'} \times 100 \text{ حيث: } m: \text{ الكتلة النقية (g)، } m': \text{ الكتلة غير النقية (g)}$$

4- الكتلة الحجمية $\rho(g/L)$:

$$\rho = m/V \text{ حيث: } m: \text{ كتلة المادة (g)، } V: \text{ حجم المادة (L)}$$

5- الكثافة d :

$$d = \frac{\rho_s}{\rho_{eau}} \text{ حالة صلب أو سائل: حيث: } \rho_s: \text{ الكتلة الحجمية للمادة (g/L)، } \rho_{eau}: \text{ الكتلة الحجمية للماء (g/L)}$$

$$d = \frac{\rho_g}{\rho_{air}} = \frac{M}{29} \text{ حالة غاز: حيث: } \rho_g: \text{ الكتلة الحجمية لغاز، } \rho_{air}: \text{ الكتلة الحجمية للهواء، } M: \text{ الكتلة المولية للغاز}$$

6- قانون التخفيف (التمديد):

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

معامل التمديد (عدد مرات التخفيف):

$$F = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

7- الناقلية $G(S)$:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \sigma \cdot K = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

R : المقاومة (Ω)، I : شدة التيار (A)، U : التوتر الكهربائي (V)،

σ : الناقلية النوعية (S/m)، K : ثابت الخلية (m)، S : مساحة سطح الصفيحة (m^2)، L : البعد بين الصفيحتين (m).

8- الناقلية النوعية $\sigma(S/m)$: قانون كولروث

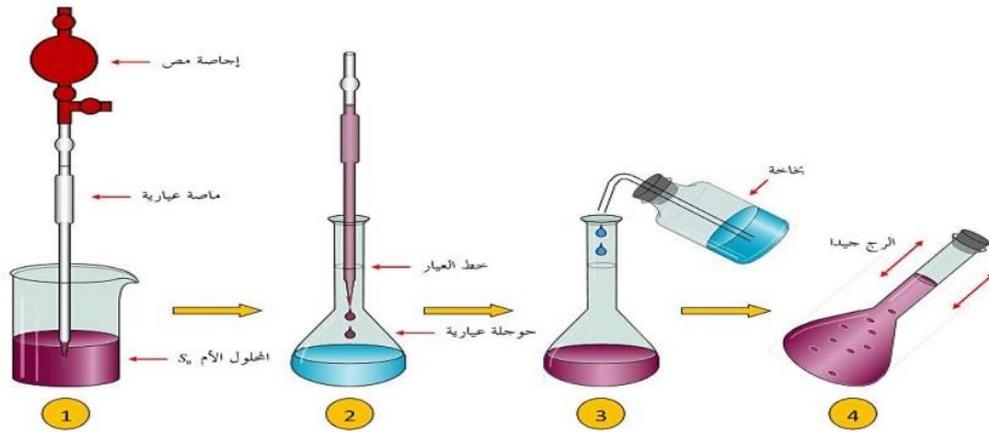
حيث: $\sigma = \sum \lambda_X \cdot [X]$: التركيز المولي للشاردة (mol/L)، λ_X : الناقلية المولية الشاردية ($mS \cdot m^3/mol$)

9- تحضير المحاليل

• تحضير محلول إنطلاقاً من محلول تجاري (التخفيف):

الخطوات:

- نسحب حجماً من المحلول التجاري بواسطة ماصة عيارية مزودة بإجاصة مص.
- نسكب الحجم المسحوب في حوالة عيارية بها القليل من الماء المقطر
- نضيف الماء المقطر إلى الحوالة مع الرج الجيد حتى نصل إلى خط العيار.



مثال:

نريد تحضير محلول حجمه $V = 100mL$ وتركيزه $C = 0,02mol/L$ انطلاقاً من محلول ($K^+ + MnO_4^-$) تركيزه $C_0 = 0,1mol/L$. أحسب الحجم V_0 الواجب أخذه مع ذكر البروتوكول التجريبي اللازم لتحضيره.

الحال:

- حساب V_0

$$C \cdot V = C_0 \cdot V_0 \Rightarrow V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0} = \frac{0,02 \times 100}{0,1} = 20 mL$$

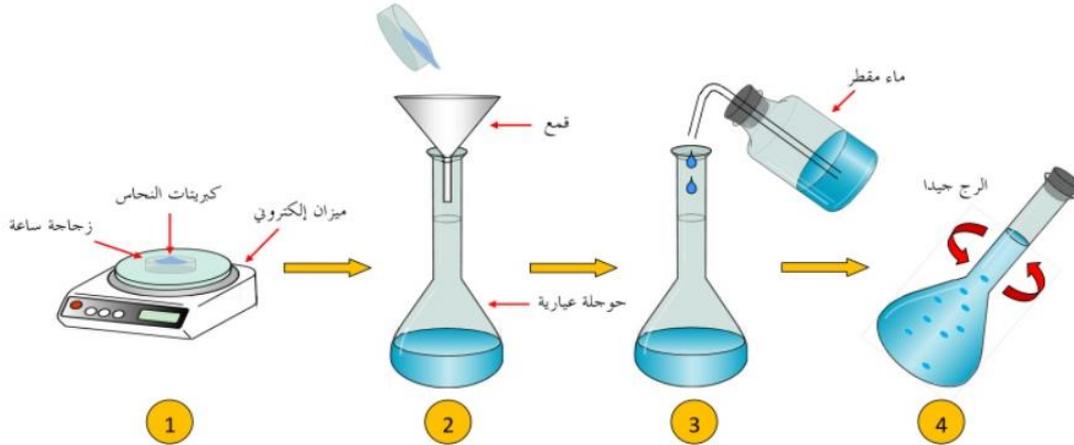
- البروتوكول:

- نسحب حجماً $V_0 = 20 mL$ من محلول ($K^+ + MnO_4^-$) بواسطة ماصة عيارية مزودة بإجاصة مص.
- نسكب الحجم المسحوب في حوالة عيارية سعتها $V = 100mL$ بها القليل من الماء المقطر.
- نضيف الماء المقطر إلى الحوالة مع الرج الجيد حتى نصل إلى خط العيار.

• تحضير محلول إنطلاقاً من مادة صلبة:

الخطوات:

- نحسب الكتلة الواجب أخذها من المادة الصلبة.
- نزن الكتلة المحسوبة بواسطة ميزان حساس.
- نضع الكتلة في حوالة عيارية بها القليل من الماء المقطر.
- نضيف الماء المقطر إلى الحوالة مع الرج الجيد حتى نصل إلى خط العيار.



مثال:

نريد تحضير محلول حجمه $V = 100\text{mL}$ وتركيزه $C = 0,01\text{mol/L}$ انطلاقاً من كبريتات النحاس المائية التجريبي. $(\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O})$ كتلته المولية $M = 249,7\text{mol/L}$. أحسب الكتلة m الواجب أخذها، مع ذكر البروتوكول التجريبي.

الحل:

- حساب الكتلة الواجب أخذها:

$$n = \frac{m}{M} = C.V \Rightarrow m = M.C.V = 249,7 \times 0,01 \times 0,1 \Rightarrow m = 0,25\text{g}$$

- البروتوكول:
- نزن كتلة قدرها $0,25\text{g}$ من كبريتات النحاس المائية بواسطة ميزان حساس.
- نضع الكتلة في حوالة عيارية سعتها $V = 100\text{mL}$ بها القليل من الماء المقطر.
- نضيف الماء المقطر إلى الحوالة مع الرج الجيد حتى نصل إلى خط العيار.

10- جدول تقدم التفاعل:

ليكن التفاعل المنمذج بالمعادلة التالية: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

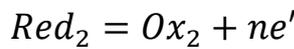
معادلة التفاعل		αA	+	βB	=	γC	+	δD	
الحالة	التقدم	كمية المادة : (mol)							
الابتدائية	0	$n_0(A)$		$n_0(B)$		0		0	
الانتقالية	x	$n_0(A) - \alpha x$		$n_0(B) - \beta x$		γx		δx	
النهائية	X_f	$n_0(A) - \alpha X_f$		$n_0(B) - \beta X_f$		γX_f		δX_f	

- المتفاعل المحد: هو المتفاعل الذي تستهلك كمية مادته قبل كل المتفاعلات الأخرى.
- التقدم النهائي : هو قيمة التقدم لما تتوقف الجملة الكيميائية عن التطور.
- التقدم الأعظمي : هو قيمة التقدم الموافق لاستهلاك المتفاعل المحد.

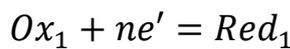
- الزيج الستوكيومترى: يكون المزيج ستوكيومترى إذا اختفت جميع المتفاعلات عند نهائية التفاعل ويكون: $\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$

11- تفاعلات الأكسدة-إرجاع:

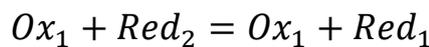
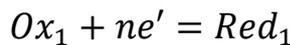
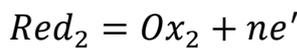
- المؤكسد (Ox): هو فرد كيميائي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.
- المرجع (Red): هو فرد كيميائي قادر على فقد إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.
- الأكسدة: عملية يحدث فيه فقد إلكترون أو أكثر من طرف المرجع، حسب المعادلة النصفية:

ونكتب الثنائية بالشكل: (Ox_2/Red_2)

- الإرجاع: عملية يحدث فيه إكتساب إلكترون أو أكثر من طرف المؤكسد، حسب المعادلة النصفية:

ونكتب الثنائية بالشكل: (Ox_1/Red_1)

- تفاعل الأكسدة-إرجاع: تفاعل كيميائي يرافقه إنتقال الإلكترونات من المرجع Red_2 للثنائية (Ox_2/Red_2) إلى المؤكسدة Ox_1 للثنائية (Ox_1/Red_1) وفق المعادلة التالية:



- خطوات كتابة معادلة الأكسدة-إرجاع:
- 1- نوازن جميع العناصر عدى الأكسجين والهيدروجين.
- 2- نوازن ذرة الأكسجين O بإضافة الماء H_2O ونوازن ذرة الهيدروجين H بإضافة البروتونات H^+ .
- 3- نوازن الشحنة وذلك بإضافة إلكترون أو أكثر ثم نقوم بجمع المعادلتين النصفيتين بحذف الإلكترونات حسابيا.

مثال: تتفاعل شوارد البرمنغنات MnO_4^- مع شوارد الحديد الثنائية Fe^{2+} .

علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما: (MnO_4^-/Mn^{2+}) , (Fe^{3+}/Fe^{2+}) , أكتب المعادلتين النصفيتين ثم معادلة تفاعل الأكسدة إرجاع.

الحل:

المعادلة النصفية للإرجاع: $1 \times (MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O)$

المعادلة النصفية للأكسدة: $5 \times (Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e^-)$

المعادلة الإجمالية: $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

أمثلة تدريبية لأغلب الثنائية المقرر في البكالوريا:

الثنائيات	المعادلة النصفية للأكسدة أو الإرجاع	الثنائيات	المعادلة النصفية للأكسدة أو الإرجاع
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	I_2/I^-	$I_2 + 2e^- = 2I^-$
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- = H_2$
Br_2/Br^-	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	Cl_2/Cl^-	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	O_2/H_2O	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$
$SO_2/S_2O_3^{2-}$	$2SO_2 + 2H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + H_2O$	$CO_2/H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	O_2/H_2O_2	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$
ClO^-/Cl^-	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	BrO_3^-/Br_2	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$
H_3O^+/H_2	$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Br_2/Br^-	$2Br^- = Br_2 + 2e^-$	NO_3^-/NO_2	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$

تطبيق:

نضيف كتلة مقدارها $m = 25,2g$ من مسحوق الحديد Fe إلى حجم مقداره $V = 200ml$ من محلول مائي لكبريتات النحاس $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})_{aq}$ تركيزه المولي $C = 1,75mol/L$ فنلاحظ ظهور راسب أحمر وتلون المحلول بالأخضر بسبب تشكل Fe^{2+} .

1- هل التفاعل الحاصل هو تفاعل أكسدة-إرجاع؟

2- أكتب المعادلة النصفية لكل من الأكسدة والإرجاع ثم معادلة الأكسدة الإرجاعية؟

3- أنشئ جدول التقدم لهذا التفاعل؟

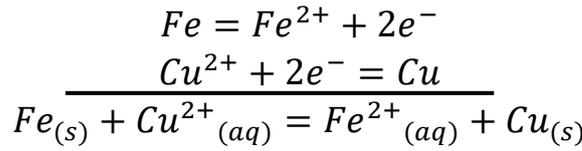
4- هل التفاعل يحقق الشروط الستوكيومترية؟ علل؟

5- احسب كتلة كل من المعدن المتبقي والمعدن الناتج؟ يعطى: $M(Cu) = 63g/mol, M(Fe) = 56g/mol$

الحل:

1- نعم التفاعل الحاصل هو تفاعل أكسدة إرجاع لأنه حدث تبادل لإلكترونات بين الثنائيتين: (Fe^{2+}/Fe)
 (Cu^{2+}/Cu)

2- المعادلات النصفية والمعادلة الإجمالية:



3- جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$			
الحالة	التقدم	كمية المادة : (mol)			
الابتدائية	0	$n_0(Fe)$	$n_0(Cu^{2+})$	0	0
الانتقالية	x	$n_0(Fe) - x$	$n_0(Cu^{2+}) - x$	x	x
النهائية	X_f	$n_0(Fe) - X_f$	$n_0(Cu^{2+}) - X_f$	X_f	X_f

4- التفاعل لا يحقق الشروط الستوكيومترية.

التعليل:

$$\frac{n_0(Fe)}{1} = \frac{m/M(Fe)}{1} = \frac{25,2}{56} = 0,45mol$$

$$\frac{n_0(Cu^{2+})}{1} = \frac{C.V}{1} = \frac{1,75 \times 02}{1} = 0,35mol$$

أي: $\frac{n_0(Fe)}{1} \neq \frac{n_0(Cu^{2+})}{1}$ وبالتالي المزيج لا يحقق الشروط الستوكيومترية.

5- حساب كتلة المعدن المتبقي والمعدن الناتج.

نحسب أولاً قيمة التقدم الأعظمي: واضح مما سبق أن المتفاعل المحد هو Cu^{2+} وبالتالي $X_{max} = 0,35mol$

نحسب كمية مادة المعدن المتبقي والمعدن الناتج: من جدول تقدم التفاعل لدينا:

$$n_f(Fe) = n_0(Fe) - X_{max} = 0,45 - 0,35 = 0,1mol$$

$$n_f(Cu) = X_{max} = 0,35mol$$

ومنه:

كتلة الحديد المتبقية:

$$n_f(Fe) = \frac{m_f(Fe)}{M(Fe)} \Rightarrow m_f(Fe) = n_f(Fe) \times M(Fe) = 0,1 \times 56 = 5,6g$$

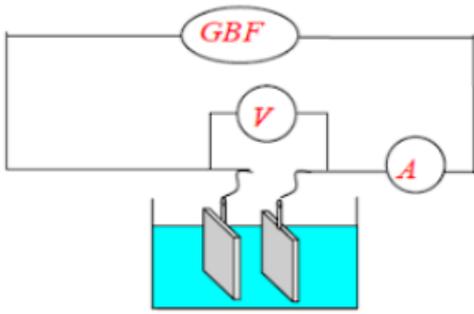
كتلة النحاس الناتجة هي:

$$n_f(Cu) = \frac{m_f(Cu)}{M(Cu)} \Rightarrow m_f(Cu) = n_f(Cu) \times M(Cu) = 0,35 \times 63 = 22,05g$$

12- قياس الناقلية – الناقلية النوعية:

• الناقلية هي قدرة المحلول الاشردي على تمرير التيار الكهربائي، يرمز لها بـ G وحدتها السيمنس (S).

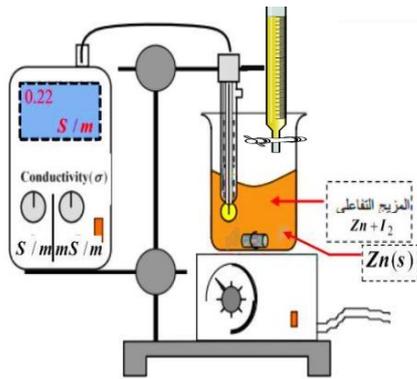
- طرق قياس الناقلية:
 - طريقة مباشرة: عن طريق جهاز قياس الناقلية.
 - طريقة غير مباشرة: بوساطة خلية قياس الناقلية.



13- المعايرة

الهدف من معايرة نوع كيميائي هو تعيين تركيزه المولي المجهول بإستعمال نوع كيميائي معلوم التركيز المولي، حيث عند نقطة التكافؤ يكون المزيج في نسب ستوكيومترية.

المعايرة عن طريق قياس الناقلية



المعايرة اللونية



14- بعض التحويلات المهمة

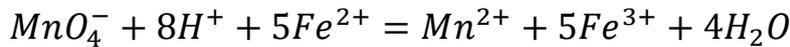
الضغط	التركيز المولي	الحجم	الكتلة
$1\text{bar} = 1.10^5\text{Pa}$	$\text{mol/L} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{mol/m}^3$	$\text{mL} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{L}$	$\text{g} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{Kg}$
$1\text{atm} = 1.013.10^5\text{Pa}$	$\text{mmol/L} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{mol/L}$	$\text{L} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{m}^3$	$\text{mg} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{g}$
$1\text{bar} = 1.013\text{atm}$		$\text{mL} = \text{cm}^3$	$\mu\text{g} \xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{mg}$
$\text{Pa} \xrightarrow{\times 10^{-2}} \text{hPa}$		$\text{mL} \xrightarrow{\times 10^{-6}} \text{m}^3$	$\mu\text{g} \xrightarrow{\times 10^{-6}} \text{g}$

II. المدة المستغرقة لتحول كيميائي

يمكن تصنيف التحولات الكيميائية حسب مدتها المستغرقة إلى:

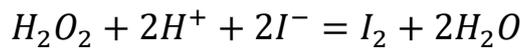
- **تحولات سريعة:** تكون لحظية، حيث يبلغ التحول نهايته بمجرد تلامس المتفاعلات.

مثال: تفاعل برمغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) مع كبريتات الحديد الثنائية (Fe^{2+}) المحمض .



- **تحولات بطيئة:** تستغرق عدة ثواني، دقائق أو ساعات ويمكن متابعتها بالعين المجردة وطرق القياس.

مثال: تفاعل الماء الأكسجيني (H_2O_2) المحمض مع يود البوتاسيوم ($K^+ + I^-$).



- **تحولات بطيئة جداً:** تستغرق أياما، أو أشهراً لبلوغ نهاية التحول. مثل تفاعل الصدا

مثال: إذابت بلورات من برمغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) في الماء المقطر ليتشكل بعد عدة أشهر راسب هو MnO_2



III. طرق المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

يمكن متابعة تحول كيميائي بطرق فيزيائية (مثل قياس الناقلية أو الناقلية النوعية أو قياس ضغط أو حجم غاز...)، أو بطرق كيميائية (مثل المعايرة اللونية أو المعايرة pH مترية...).

1- المتابعة عن طريق المعايرة اللونية:

المعايرة هي تحديد كمية مادة نوع كيميائي أو تركيزه عن طريق تحول كيميائي

- **خصائص تفاعل المعايرة:**

- سريع ، تام ، وحيد (إنتقائي).

- **طريقة العمل:**

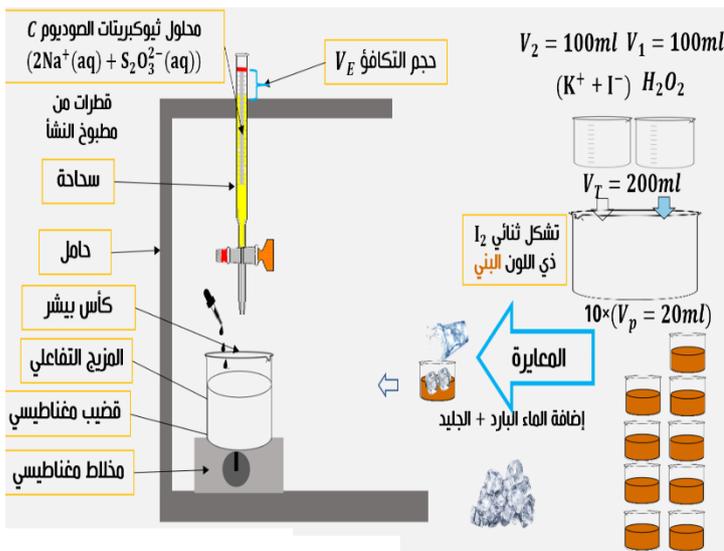
يضاف المحلول المُعاير بالتدريج إلى المحلول المُعاير بواسطة السحاحة حيث عند نقطة التاكفؤ يكون المزيج في نسب ستوكيومترية.

- **خطوات المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة اللونية:**

- نقسم المزيج التفاعلي إلى عدة مجموعات متماثلة، ونقوم بمعايرة كل مجموعة في لحظة مختلفة.

- قبل المعايرة نضيف الماء البارد والجليد لإيقاف التفاعل الحادث، وقطرات من كاشف ملن إذا استدعت الضرورة.

- من نقطة التاكفؤ نستخرج عبارة كمية المادة أو تركيز الفرد الكيميائي الذي نتابعه ونربطه عن طريق جدول تقدم التفاعل بالتقدم $x(t)$.

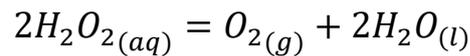


• أسئلة مكررة:

- س- كيف نستدل على نقطة التكافؤ عمليا؟
 ج- نستدل على نقطة التكافؤ عمليا عند حدوث التغير اللوني.
 س- لماذا نضيف الماء البارد والجليد قبل المعايرة؟
 ج- نضيف الماء البارد والجليد لإيقاف التفاعل الأصلي.
 س- كيف نسمي هذه العملية؟
 ج- تسمى هذه العملية بالسقي.
 س- ماهي خصائص تفاعل المعايرة؟
 ج- خصائص تفاعل المعايرة هي: سريع، تام، وحيد (إنتقائي).

تطبيق:

يتفكك الماء الأكسيجيني تلقائيا بتحول بطيئ جداً في الشروط العادية حسب معادلة التفاعل:

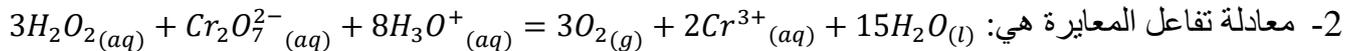


لدراسة تطور التفكك الذاتي للماء الأكسيجيني بدلالة الزمن، نأخذ مجموعة أنابيب اختبار يحتري كل منها على حجم $V_0 = 10mL$ من هذا المحلول ونضعها عند اللحظة في حمام مائي درجة حرارته ثابتة.

عند كل لحظة t ، نفرغ أنبوبة إختبار في بيشر ونضيف إليه ماء وقطع جليد وقطرات من حمض الكبريت المركز $(2H_3O^+ + SO_4^{2-})$ ثم نعاير المزيج بمحلول مائي لثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})$ تركيزه المولي $C = 0,1mol/L$ فنحصل في كل مرة على الحجم V_E اللازم لبلوغ التكافؤ.

سمحت النتائج المتحصل عليها برسم المنحنى الممثل في البيان الشكل -1-

1- أرسم التركيب المستعمل في عملية المعايرة مع توضيح كافة البيانات.



أ- أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة إرجاع الموافقتين لهذا التفاعل.

ب- هل يمكن إعتبار حمض الكبريت كوسيط في هذا التفاعل؟ علل.

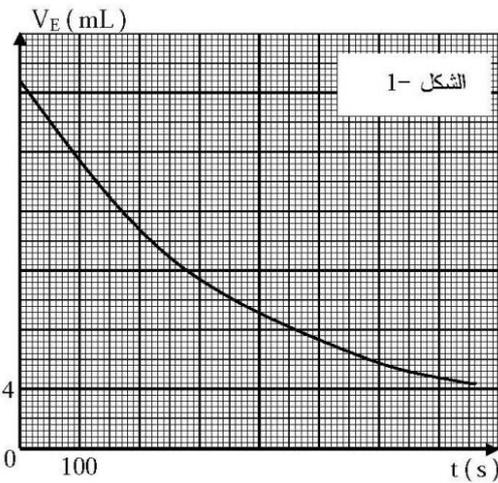
ج- هل يؤثر إضافة الماء وقطع الجليد على قيمة حجم التكافؤ V_E ؟ لماذا؟

3- عبر عن التركيز المولي $[H_2O_2]$ لمحلول الماء الأكسيجيني بدلالة C و V_E و V_0 .

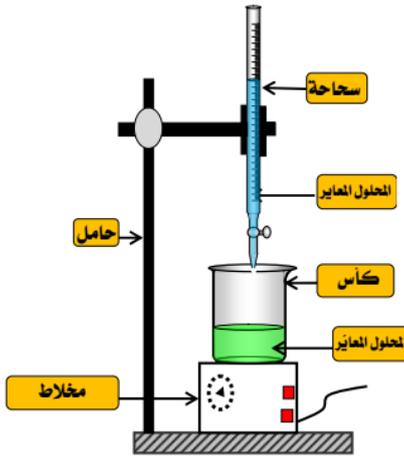
4- الفارورة التي أخذ منها الماء الأكسيجيني المستخدم في هذه التجربة كتب عليها الدلالة $(10V)$ أي: (كل 1L من

محلول الماء الأكسيجيني يحرر 10L من غاز الأكسجين O_2 في الشرطين النظاميين)

- هل هذا المحلول محضر حديثاً؟ علل.



الحل:

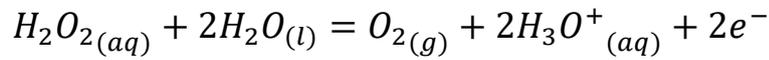


1- رسم التركيب المستعمل في عملية المعايرة مع توضيح كافة البيانات:

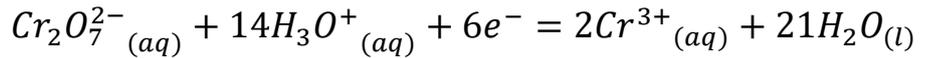
2-

أ- كتابة المعادلتين النصفيتين للأكسدة وإرجاع:

المعادلة النصفية للأكسدة:



المعادلة النصفية للإرجاع:

ب- لا يمكن إعتبار حمض الكبريت كوسيط. التعليل: لأنه ظهر في معادلة التفاعل في شكل H_3O^+ ودوره يتمثل في توفير البروتونات اللازمة لحدوث التفاعل (وسط حمضي).

ج- لا يؤثر إضافة الماء والجليد على حجم التكافؤ. لأن حجم التكافؤ يتعلق فقط بكمية المادة المعايرة، وإضافة الماء والجليد لا تغيير في كمية المادة.

3- التعبير عن التركيز المولي $[H_2O_2]$ لمحلول الماء الأكسيجيني بدلالة C و V_E و V_0 .عند نقطة التكافؤ يكون المزيج في نسب ستوكيومترية حيث: $\frac{n(H_2O_2)}{3} = \frac{n(Cr_2O_7^{2-})_E}{1} \Rightarrow \frac{[H_2O_2] \cdot V_0}{3} = \frac{C \cdot V_E}{1}$ ومنه:

$$[H_2O_2] = \frac{3C \cdot V_E}{V_0}$$

وهو المطلوب.

4- التأكد من حداثة المحلول:

نقارن بين تركيز الماء الأكسيجيني المحسوب تجريبيا والتركيز المحسوب بالإعتماد على ملصقة القارورة.

$$[H_2O_2]_0 = \frac{3 \times 0,1 \times 24,8 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} \text{ إذن: } V_E = 24,8 \text{ mL يكون } t = 0 \text{ s عند التجريبي:}$$

$$[H_2O_2]_0 = 0,744 \text{ mol/L}$$

- التركيز من معلومات الملصقة: نتعمد على جدول تقدم التفاعل الأول نجد:

$$n(H_2O_2) = 2n(O_2)_{max} \text{ ومنه: } n(O_2)_{max} = X_{max} \text{ و } n(H_2O_2) - 2X_{max} = 0$$

$$[H_2O_2] \cdot V = 2 \frac{V_{O_2}}{V_M} \text{ حسب معلومات الملصقة فإنه: لما } V = 1 \text{ L فإن } V_{O_2} = 10 \text{ L ومنه:}$$

$$[H_2O_2] \cdot 1 = 2 \frac{10}{22,4} \Rightarrow [H_2O_2] = 0,892 \text{ mol/L} > 0,744 \text{ mol/L}$$

إذن المحلول ليس حديث التحضير.

2- المتابعة عن طريق قياس الناقلية – الناقلية النوعية:

يشترط في هذه المتابعة أن يكون المزيج ناقلا للتيار الكهربائي، أي يحتوي على شوارد، حيث تركيز بعض هذه الشوارد يتغير بمرور الزمن.

• طريقة العمل:

نحاول في هذه الحالة إيجاد العلاقة بين التقدم $x(t)$ وأحد المقدارين $G(t)$ أو $\sigma(t)$ حسب التمرين، بإستخدام القانونين:

$$\sigma(t) = \sum \lambda_X \cdot [X] \quad , \quad G(t) = K_{cell} \cdot \sigma(t)$$

• أسئلة مكررة:

س- لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية؟

ج- يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأنه يحتوي على شوارد.

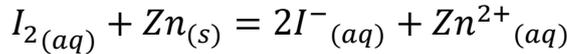
س- فسر تناقص (تزايد) الناقلية بمرور الزمن؟

ج- نقارن بين الناقلية المولية الشاردية للمتفاعلات والنواتج، حيث إذا كانت الخاصة بالمتفاعلات أكبر تتناقص الناقلية بمرور الزمن أما إذا كانت الخاصة بالنواتج أكبر تتزايد الناقلية بمرور الزمن.

تطبيق:

وضعنا في بيشر حجما $V_0 = 250mL$ من مادة مطهرة تحتوي على ثنائي اليود $I_2(aq)$ بتركيز $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} mol/L$ ثم أضفنا له عند درجة حرارة ثابتة، قطعة من معدن الزنك $Zn(s)$ كتلتها $m = 0,5g$.

التحول الكيميائي البطيء والتام الحادث بين ثنائي اليود والزنك ينمذج بتفاعل كيميائي معادلته:



متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة مكنتنا من الحصول على جدول القياسات التالي:

$t(\times 10^2s)$	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma(S/m)$	0	0,18	0,26	0,38	0,45	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52
$x(mmol)$										

1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية.

2- ارسم التركيب التجريبي المستخدم في هذه المتابعة.

3- أحسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين.

4- أنجز جدولاً لتقدم التفاعل الحادث.

5-

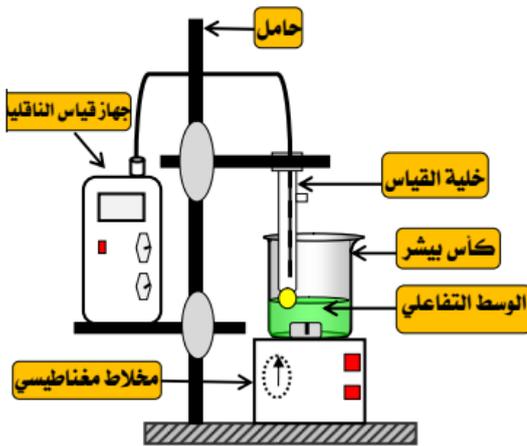
أ- أكتب عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي بدلالة التقدم x .

ب- أكمل الجدول السابق.

ت- ماذا تستنتج؟

يعطى: $\lambda_{I^-} = 7,70 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $\lambda_{Zn^{2+}} = 10,56 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$

الحل:



1- يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية: لأنه

يحتوي على شوارد ناتجة

2- التركيب التجريبي المستخدم في هذه المتابعة:

3- أحسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين:

$$n_0(I_2) = C_0 \cdot V_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 0,25 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Zn}) = \frac{m}{M(\text{Zn})} = \frac{0,5}{65,4} = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4- أنجز جدولاً لتقدم التفاعل الحادث.

معادلة التفاعل		$I_2(aq) + Zn(s) = 2I^-(aq) + Zn^{2+}(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة : (mol)			
الابتدائية	0	$n_0(I_2)$	$n_0(\text{Zn})$	0	0
الانتقالية	x	$n_0(I_2) - x$	$n_0(\text{Zn}) - x$	$2x$	x
النهائية	X_f	$n_0(I_2) - X_f$	$n_0(\text{Zn}) - X_f$	$2X_f$	X_f

5-

ث- عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي بدلالة التقدم x .

$$\sigma = [I^-] \lambda_{I^-} + [Zn^{2+}] \lambda_{Zn^{2+}}$$

$$\text{ومن جدول تقدم التفاعل: } n(I^-) = 2x \Rightarrow [I^-] = \frac{2x}{V_0} \text{ و } n(Zn^{2+}) = x \Rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{x}{V_0}$$

$$\text{ومنه: } \sigma = \frac{2x}{V_0} \lambda_{I^-} + \frac{x}{V_0} \lambda_{Zn^{2+}} \Rightarrow \sigma = \left(\frac{2\lambda_{I^-} + \lambda_{Zn^{2+}}}{V_0} \right) \cdot x$$

ج- إكمال الجدول:

$$\text{من العبارة السابقة: } \sigma = 9,63 \cdot 10^{-3} \cdot x \Rightarrow x = \left(\frac{V_0}{2\lambda_{I^-} + \lambda_{Zn^{2+}}} \right) \cdot \sigma$$

$t(\times 10^2 \text{ s})$	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma(\text{S/m})$	0	0,18	0,26	0,38	0,45	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52
$x(\text{mmol})$	0	1,7	2,5	3,7	4,5	4,7	4,8	4,9	5,0	5,0

ح- نستنتج أنه يمكن متابعة تحول كيميائي يحتوي على شوارد عن طريق قياس الناقلية النوعية.

3- المتابعة عن طريق قياس ضغط غاز

تستعمل هذه الطريقة إذا كان أحد المتفاعلات أو النواتج عبارة عن غاز.

• الطريقة

نبحث عن العلاقة بين ضغط الغاز $P_g(t)$ وتقدم التفاعل $x(t)$ ، بالإعتماد على قانون الغازات المثالية:

$$P_g V_g = n_g R T .$$

ملاحظة:

- إذا لم ينقل الغاز إلى زجاجية أخرى فإن: $V_g = V_{\text{المحلول}} - V_{\text{الزجاجية}}$

- إذا نقل الغاز إلى زجاجية أخرى فإن: $V_g = V_{\text{الزجاجية}}$

تطبيق:

يهدف دراسة تطور التحول الكيميائي التام لتأثير حمض كلور الماء $(H^+ + Cl^-)$ على كربونات الكالسيوم.

نضع قطعة كتلتها $2.0g$ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ داخل $100mL$ من حمض كلور الماء تركيزه المولي

$$C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$t(s)$	20	60	100
$P_{CO_2}(Pa)$	2280	5560	7170
$n_{CO_2}(mol)$			
$x(mol)$			

نقيس ضغط غاز ثنائي أكسيد الكربون المنطلق والمحجوز في دورق حجمه لتر واحد ($1L$) تحت درجة حرارة ثابتة $T = 25^\circ C$ ، فكانت النتائج المدونة في الجدول التالي :

المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي السابق :



1- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل السابق .

2- ما العلاقة بين كمية مادة الغاز المنطلق (x) تقدم التفاعل ؟

3- بتطبيق قانون الغاز المثالي والذي يعطى بالشكل $(P.V = n.R.T)$ ، أكمل الجدول السابق.

4- ماذا تنتج فيما يخص هذه التجربة. يعطى : $R = 8,31SI$ ، $M(CaCO_3) = 100g / mol$

الحل:

1- جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$				
الحالة	التقدم	كمية المادة : (mol)				
الابتدائية	0	0,02	0,01	0	0	زيادة
الانتقالية	x	$0,02 - x$	$0,01 - x$	x	x	
النهائية	X_f	$0,02 - X_{max}$	$0,01 - X_{max}$	X_{max}	X_{max}	

2- العلاقة بين كمية مادة الغاز المنطلق (x) تقدم التفاعل:

$$n_{CO_2}(t) = x(t)$$

3- إكمال الجدول:

$$P_{(CO_2)} \cdot V_{(CO_2)} = n_{(CO_2)} \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{(CO_2)} = x(t) = \frac{V_{(CO_2)}}{R \cdot T} \cdot P_{(CO_2)}$$

$$T = 25 + 273 = 298K \text{ و } V_{(CO_2)} = 1L = 10^{-3}m^3$$

نطبق العلاقة ونملا الجدول

$t(s)$	20	60	100
$P_{CO_2}(Pa)$	2280	5560	7170
$n_{CO_2}(mol)$	1.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	$3,2.10^{-3}$
$x(mol)$	1.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	$3,2.10^{-3}$

4- نستنتج أنه يمكن متابعة تحول كيميائي عن طريق قياس ضغط الغاز الناتج.

4- المتابعة عن طريق قياس حجم غاز

تستعمل هذه الطريقة إذا كان أحد المتفاعلات أو النواتج عبارة عن غاز.

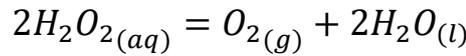
• الطريقة

نبحث عن العلاقة بين حجم الغاز $V_g(t)$ وتقدم التفاعل $x(t)$ ، بالإعتماد على قانون الغازات المثالية:

$$P_g V_g = n_g R T \text{ أو } n_g = \frac{V_g}{V_M} . \text{ عندها يمكن متابعة تركيب المجموعة الكيميائية في كل لحظة.}$$

تطبيق:

ندرس تفكك الماء الأكسيجيني (H_2O_2) ، عند درجة حرارة ثابتة $\theta = 12^\circ C$ ، وفي وجود وسيط مناسب. نمذج التحول الكيميائي الحاصل بتفاعل كيميائي معادلته:



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

نأخذ في اللحظة t حجما $V_S = 500mL$ من الماء الأكسيجيني تركيزه المولي الابتدائي $[H_2O_2]_0 = 8,0 \times 10^{-2}mol/L$. نجمع غاز ثنائي الأكسجين المتشكل ونقيس حجمه (V_{O_2}) تحت ضغط ثابت كل أربعة دقائق، ونسجل النتائج كما 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
$[H_2O_2](mol/L)$											

1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي الحاصل.

2- أكتب عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ للماء الأكسيجيني في لحظة t بدلالة $[H_2O_2]_0$ ، V_S ، V_M ، V_{O_2} .

3- أكمل الجدول السابق.

- ماذا تستنتج؟

الحل:

1- جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$2H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$		
الحالة	التقدم	كمية المادة : (mol)		
الابتدائية	0	n_0	0	زيادة
الانتقالية	x	$n_0 - 2x$	x	
النهائية	X_{max}	$n_0 - 2X_{max}$	X_{max}	

2- عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ للماء الأكسيجيني في لحظة t بدلالة $[H_2O_2]_0$ ، V_M ، V_S ، V_{O_2} .من جدول تقدم التفاعل: $n_{(H_2O_2)} = n_0 - 2x \Rightarrow [H_2O_2] \cdot V_S = [H_2O_2]_0 \cdot V_S - 2x$

$$n_{(O_2)} = x \Rightarrow x = \frac{V_{O_2}}{V_M} \quad \text{و:}$$

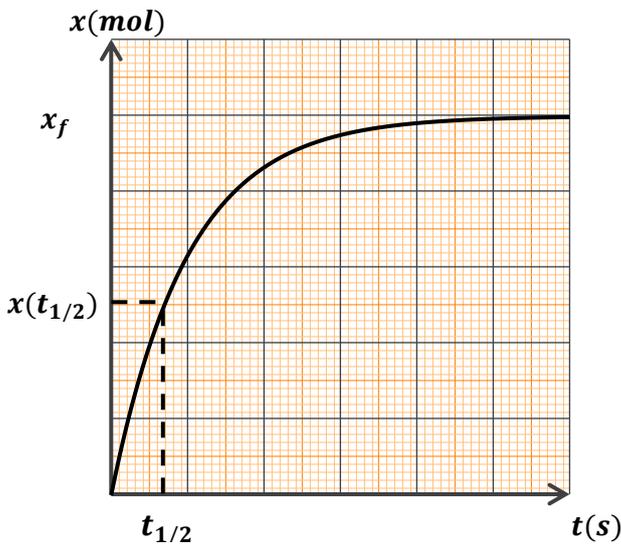
من العبارتين نتحصل على: $[H_2O_2] \cdot V_S = [H_2O_2]_0 \cdot V_S - 2 \frac{V_{O_2}}{V_M} \Rightarrow [H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - 2 \frac{V_{O_2}}{V_M \cdot V_S}$

3- إكمال الجدول:

نطبق العبارة $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - 2 \frac{V_{O_2}}{V_M \cdot V_S}$ لمأ الجدول: $[H_2O_2] = 8,0 \times 10^{-2} - 2 \frac{V_{O_2}}{24 \times 500 \times 10^{-3}}$

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

4- نستنتج أنه يمكن متابعة تحول كيميائي عن طريق قياس حجم الغاز الناتج.



IV. زمن نصف التفاعل وسرعة التفاعل

1- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل

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

ملاحظة: إذا كان البيان بدلالة مقدار آخر فيجب حساب قيمة هذا المقدار عند اللحظة $t_{1/2}$ واسقاط القيمة المحسوب على البيان لإستخراج قيمة $t_{1/2}$.

• أهمية $t_{1/2}$:

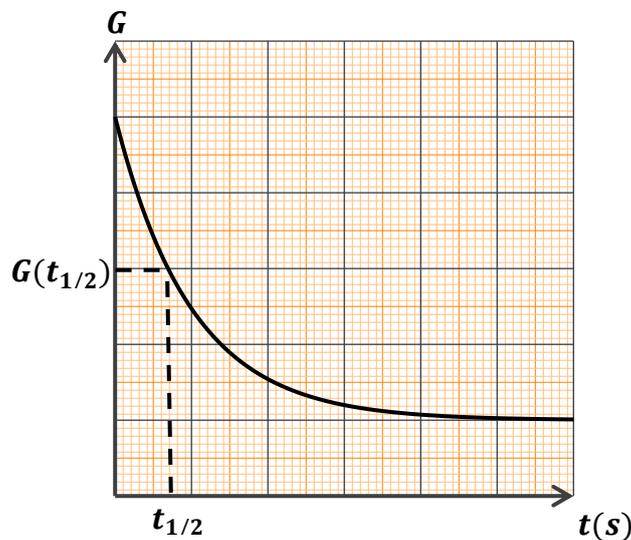
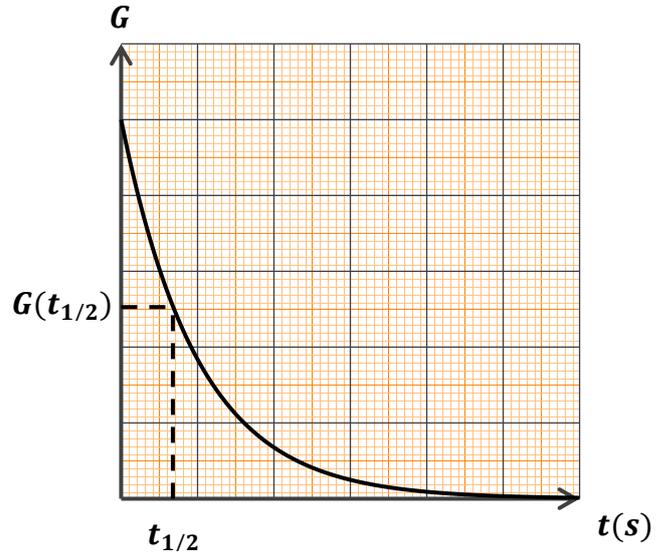
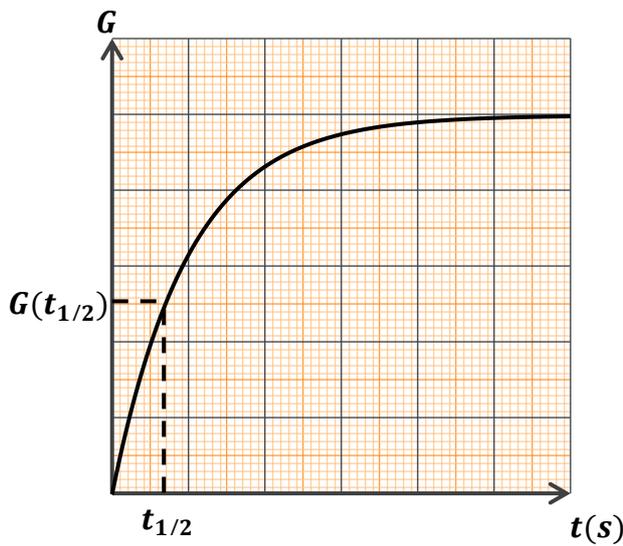
- تقدير المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التفاعل حيث: $t_f \approx$

$$7t_{1/2}$$

- المقارنة بين التفاعلات من حيث السرعة

- تحديد أحسن طريقة لمتابعة التفاعل.

• أمثلة: طريقة تحديد $t_{1/2}$ في بعض البيانات مقدار فيزيائي قد يكون تقدم أو كمية مادة أو تركيز أو ناقلية أو ضغط ... :

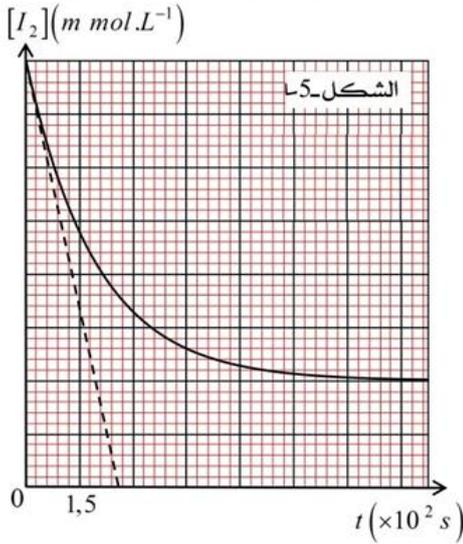


• تعميم: نرسم لأي مقدار فيزيائي بالرمز $G(t)$ قيمة المقدار عند $t_{1/2}$ تكون من الشكل: $G(t_{1/2}) = \frac{G_0 + G_f}{2}$

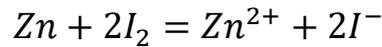
برهنة العبارة السابقة: يمكن برهنة العبارة السابقة بإتباع الخطوات:

- نستخرج العلاقة بين $x(t)$ و $G(t)$.
- نعوض عند $t_{1/2}$ و t_f ، أي نستخرج عبارة $x(t_{1/2})$ و x_f بدلالة G .
- نطبق القانون $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

تطبيق:



يتفاعل معدن الزنك Zn مع محلول لثنائي اليود I_2 حجمه $V = 100\text{mL}$ وتركيزه المولي $C = 0,2\text{ mol/L}$ ، حسب المعادلة التالية:



المتابعة الزمنية للتحويل الكيميائي التام مكنتنا من رسم المنحنى البياني لتغيرات التركيز المولي لثنائي اليود بدلالة الزمن $[I_2] = f(t)$ الموضح في الشكل المقابل.

1- بين أن التركيز المولي لثنائي اليود عند $t = t_{1/2}$ يكتب بالعبارة :

$$[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{C + [I_2]_f}{2}$$

حيث : $[I_2]_f$ التركيز المولي النهائي لثنائي اليود.

2- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، استنتج قيمته

الحل:

1- تبين العبارة $[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{C + [I_2]_f}{2}$:

من جدول تقدم التفاعل نجد: $[I_2](t) \cdot V = C \cdot V - 2x(t) \Rightarrow n_{I_2}(t) = C \cdot V - 2x(t)$

$$x(t) = \frac{C \cdot V - [I_2](t) \cdot V}{2}$$

عند $t = t_{1/2}$ يكون: $x(t_{1/2}) = \frac{C \cdot V - [I_2]_{t_{1/2}} \cdot V}{2}$

عند $t = t_f$ يكون: $x_f = \frac{C \cdot V - [I_2]_f \cdot V}{2}$

من القانون: $[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{C + [I_2]_f}{2} \Rightarrow \frac{C \cdot V - [I_2]_{t_{1/2}} \cdot V}{2} = \frac{C \cdot V - [I_2]_f \cdot V}{2} \Rightarrow [I_2]_{t_{1/2}} = \frac{C + [I_2]_f}{2}$

وهو المطلوب.

2- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية أي: $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

قيمه:

لدينا: $C = 0,2\text{ mol/L}$ من البيان $[I_2]_f = 0,05\text{ mol/L}$ ، نطبق العلاقة السابقة نجد:

$$t_{1/2} = 1.35 \times 10^{-2} s \text{ نجد: } [I_2]_{t_{1/2}} = \frac{C + [I_2]_f}{2} = \frac{0,2 + 0,05}{2} = 0,125 \text{ mol/L}$$

3- سرعة التفاعل:

ليكن التفاعل المنمذج بالمعادلة: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

أ- سرعة التفاعل: هي مقدار تغير التقدم بالنسبة للزمن وحدتها mol/s أو

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} \text{ mol/min, تعطي عبارتها بالشكل:}$$

ملاحظة: هو ميل المماس (T) للبيان $x = f(t)$ في لحظة ما.

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \text{ ملاحظة: يحسب الميل بالعلاقة}$$

نختار نقطتين من المماس ونطبق العلاقة السابقة: $a = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ ومنه تصبح

$$v(t) = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \text{ سرعة التفاعل من الشكل:}$$

ب- السرعة الحجمية للتفاعل: هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم وحدتها mol/L.s أو mol/L.min ، تعطي

$$v_V(t) = \frac{1}{V_T} \cdot v(t) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt} \text{ عبارتها بالشكل:}$$

V_T : حجم المزيج.

ج- سرعة تشكل أو إختفاء فرد كيميائي: هي مقدار تغير كمية المادة لهذا النوع بالنسبة للزمن وحدتها mol/s أو

mol/min ، تعطي عبارتها بالشكل:

$$\bullet \text{ حالة الإختفاء: } v_B(t) = -\frac{dn_B(t)}{dt} \text{ أو } v_A(t) = -\frac{dn_A(t)}{dt}$$

$$\bullet \text{ حالة التشكل: } v_D(t) = \frac{dn_D(t)}{dt} \text{ أو } v_C(t) = \frac{dn_C(t)}{dt}$$

هو ميل المماس للبيان $n = f(t)$ في لحظة ما.

د- السرعة الحجمية للتشكل أو إختفاء فرد كيميائي: هي سرعة التشكل أو الإختفاء في وحدة الحجم وحدتها mol/L.s

أو mol/L.min ، تعطي عبارتها بالشكل:

$$\bullet \text{ حالة الإختفاء: } v_V(A) = \frac{1}{V_T} v_A(t) = -\frac{1}{V_T} \frac{dn_A(t)}{dt}$$

$$\bullet \text{ حالة التشكل: } v_V(C) = \frac{1}{V_T} v_C(t) = \frac{1}{V_T} \frac{dn_C(t)}{dt}$$

V_T : حجم المزيج.

ه- العلاقة بين السرعات:

بالإعتماد على عبارة السرعات وجدول التقدم نجد:

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} = v(t) = \frac{d \frac{n_A(0) - n_A(t)}{\alpha}}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A(t)}{dt} = \frac{1}{\alpha} v_A(t) \Rightarrow v(t) = \frac{1}{\alpha} v_A(t)$$

بنفس الطريقة يمكن إيجاد باقي العلاقات:

تعميم:

- العلاقة بين سرعة التفاعل وسرعة الإختفاء أو التشكل:

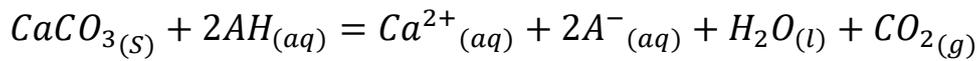
$$v(t) = \frac{1}{\alpha} v_A(t) = \frac{1}{\beta} v_B(t) = \frac{1}{\gamma} v_C(t) = \frac{1}{\delta} v_D(t)$$

- العلاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل والسرعة الحجمية للإختفاء أو التشكل:

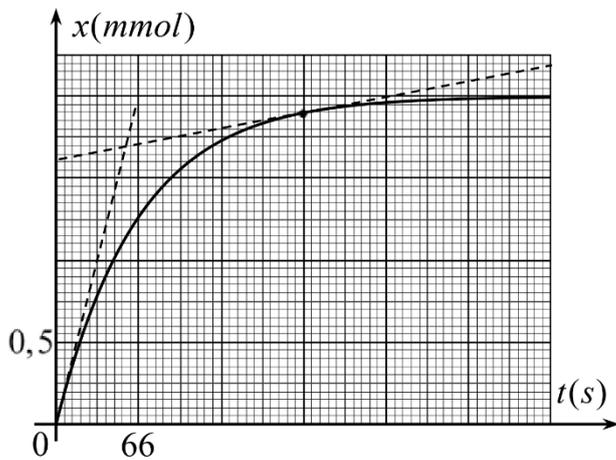
$$v_V(t) = \frac{1}{\alpha} v_V(A) = \frac{1}{\beta} v_V(B) = \frac{1}{\gamma} v_V(C) = \frac{1}{\delta} v_V(D)$$

تطبيق:

يتفاعل حمض اللاكتيك ($AH_{(aq)}$) مع كربونات الكالسيوم ($CaCO_{3(s)}$) وفق تفاعل تام يتمذج بالمعادلة التالية:



سمحت المتابعة الزمنية للتفاعل بالحصول على البيان الممثل لتطور تقدم التفاعل x بدلالة الزمن t الشكل المقابل حيث حجم المزيج: $V = 10mL$



1- أعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل ثم أحسب قيمتها في

اللحظتين $t_1 = 0 s$ و $t_2 = 200 s$.

2- إستنتج السرعة الحجمية لإختفاء المتفاعلات والسرعة الحجمية لتشكيل النواتج في نفس اللحظتين.

الحل:

1- عبارة السرعة الحجمية للتفاعل وحساب قيمتها في اللحظتين $t_1 = 0 s$ و $t_2 = 200 s$.

عبارة السرعة الحجمية للتفاعل هي: $v_V(t) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt}$

قيمتها عند $t_1 = 0 s$: $v_V(0) = \frac{1}{0.01} \times \frac{(1-0) \times 10^{-3}}{33-0} = 3 \times 10^{-3} mol/L.s$

قيمتها عند $t_2 = 200 s$: $v_V(200) = \frac{1}{0.01} \times \frac{(1.9-1.6) \times 10^{-3}}{198-0} = 0.15 \times 10^{-3} mol/L.s$

2- إستنتاج السرعة الحجمية لإختفاء المتفاعلات والسرعة الحجمية لتشكيل النواتج في نفس اللحظتين.

لدينا من قانون العلاقة بين السرعات:

$$v_V(t) = \frac{v_V(CaCO_3)}{1} = \frac{v_V(AH)}{2} = \frac{v_V(Ca^{2+})}{1} = \frac{v_V(A^{-})}{2} = \frac{v_V(CO_2)}{1}$$

ومنه:

$$v_V(CaCO_3) = v_V(Ca^{2+}) = v_V(CO_2) = v_V(t)$$

$$v_V(AH) = v_V(A^{-}) = 2v_V(t)$$

إذن: قيمتها عند $t_1 = 0$ s

$$v_V(\text{CaCO}_3) = v_V(\text{Ca}^{2+}) = v_V(\text{CO}_2) = v_V(0) = 3 \times 10^{-3} \text{mol/L.s}$$

$$v_V(\text{AH}) = v_V(\text{A}^-) = 2v_V(0) = 6 \times 10^{-3} \text{mol/L.s}$$

قيمتها عند $t_2 = 200$ s

$$v_V(\text{CaCO}_3) = v_V(\text{Ca}^{2+}) = v_V(\text{CO}_2) = v_V(0) = 0.15 \times 10^{-3} \text{mol/L.s}$$

$$v_V(\text{AH}) = v_V(\text{A}^-) = 2v_V(0) = 0.30 \times 10^{-3} \text{mol/L.s}$$

V. العوامل الحركية

1- تعريف:

نسمي عاملاً حركياً كل مقدار يغير في سرعة التفاعل منها:

- أ- درجة الحرارة: تزداد سرعة تطور الجملة الكيميائية كلما ارتفعت درجة حرارة الوسط التفاعلي.
- ب- التراكيز الابتدائية للمتفاعلات: كلما كان تراكيز الأفراد الكيميائية المتفاعلة أكبر، كان التفاعل أسرع.
- ج- مساحة سطح التلامس: تكون في حالة المواد الصلبة، كلما كانت مساحة سطح التلامس بين المتفاعلين أكبر كان التفاعل أسرع، لأنه في حالة إستعمال مسحوق تكون المساحة أكبر منه في حالة إستعمال قطعة أو صفيحة.
- د- الواسطة: هي عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي.

● الوسيط: هو نوع كيميائي يسرع التفاعل دون الظهور في معادلة التفاعل أو التغيير في الحالة النهائية للجملة الكيميائية.

● أنواع الواسطة:

- واسطة متجانسة: الوسيط في نفس الطور مع المتفاعلات.
- واسطة غير متجانسة: الوسيط (في أغلب الأحيان صلب) ليس في نفس الطور مع المتفاعلات.
- واسطة أنزيمية: الوسيط عبارة عن مادة كيميائية (إنزيم).

2- التفسير المجهرى للعوامل الحركية:

- أ- درجة الحرارة: رفع درجة حرارة الوسط التفاعلي يزيد من سرعة مكوناته وبالتالي طاقتها الحركية، فتزداد التصادمات الفعالة بين المتفاعلات وتزداد تبعاً لذلك سرعة التفاعل.
- ب- تراكيز المتفاعلات: زيادة تراكيز المتفاعلات يؤدي إلى زيادة عدد أفرادها في الوسط التفاعلي مما يزيد في عدد التصادمات الفعالة بين المتفاعلات وتزداد تبعاً لذلك سرعة التفاعل.
- ج- الواسطة: وجود الوسيط المناسب يساهم في تغيير آلية التفاعل، فيسمح بالمرور من المتفاعلات إلى النواتج بسرعة أكبر دون التغيير في الحالة النهائية للجملة الكيميائية.

3- أهمية العوامل الحركية:

● تأثير درجة الحرارة:

- رفع درجة الحرارة لتسريع طهي الأطعمة باستخدام قدر الضغط.
- تبريد الأطعمة أو تجميدها بوضعها في ثلاجة للتقليل من سرعة تحللها وفسادها.
- السقي: التبريد المفاجيء لجملة كيميائية لتوقيف تطورها.

● تأثير تركيز الأنواع المتفاعلة:

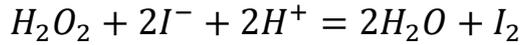
- في الصناعة يمدد الوسط التفاعلي بالماء، بغرض التحكم في التفاعلات العنيفة وإيقافها.

● تأثير الوسائط:

- إن نوع الوسيط يحدد طبيعة النوع الكيميائي الناتج.
- في الطب، الإنزيمات تساعد على التشخيص والتداوي.
- تستعمل الواسطة في الصناعة بشكل واسع، خاصة في الصناعة البتروكيميائية.

تطبيق:

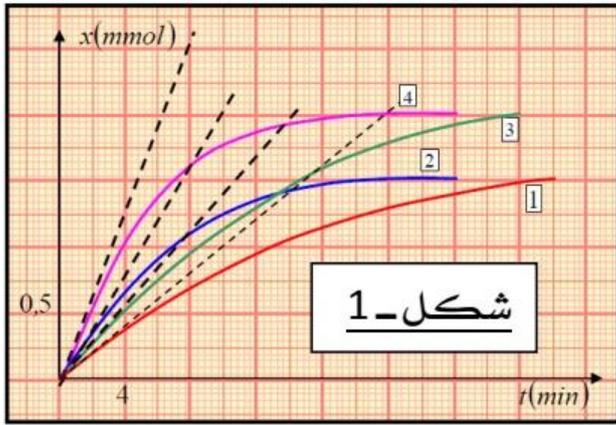
نحقق أكسدة شوارد اليود I^- بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2 في وسط حمضي ، تتم الأكسدة حسب تفاعل تام معادلته :



رقم التجربة	1	2	3	4
درجة الحرارة ($^{\circ}C$)	20	20	20	35
$[I^-]_0$ (mmol /L)	100	200	100	100
$[H_2O_2]_0$ (mmol /L)	30	30	40	40

نحقق أربعة تجارب، الحجم الكلي في كل تجربة $V = 50mL$ وكمية الحمض الذي يكون موجودا بوفرة تكون نفسها في كل تجربة، يبين الجدول التالي التجارب الأربعة:

سمحت لنا النتائج المتحصل عليها برسم البيانات الموضحة في الشكل-1



- 1- حدد الثنائيين (Ox/Red) للتفاعل السابق.
- 2- أحسب من هذه البيانات السرعة الحجمية عند بداية كل تجربة من التجارب الأربعة.
- 3- توجد تجربتان تسمحان بإظهار مدى تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل.
 - ما هما ؟ علل اجابتك.
- 4- توجد تجربتان تسمحان بإظهار مدى تأثير التراكيز الابتدائية للمتفاعلات على سرعة التفاعل.
 - ما هما ؟ علل اجابتك.

الحل:

1- تحديد الثنائيين (Ox/Red) للتفاعل السابق: (I_2/I^-) , (H_2O_2/H_2O)

2- حساب السرعة الحجمية للتفاعل لكل بيان عند بداية التفاعل:

$$v_V(0) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{0.05} \times \frac{(2-0) \times 10^{-3}}{20-0} = 2 \times 10^{-3} mol/L.min : \text{البيان 1}$$

$$v_V(0) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{0.05} \times \frac{(2-0) \times 10^{-3}}{14-0} = 2.8 \times 10^{-3} mol/L.min : \text{البيان 2}$$

$$v_V(0) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{0.05} \times \frac{(2-0) \times 10^{-3}}{10-0} = 4 \times 10^{-3} mol/L.min : \text{البيان 3}$$

$$v_V(0) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{0.05} \times \frac{(2.5-0) \times 10^{-3}}{8-0} = 6.25 \times 10^{-3} mol/L.min : \text{البيان 4}$$

3- التجربتان اللتان تسمحان بإظهار مدى تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل هما: التجربتين 3 مع 4

التعليل: لأن لهما نفس التراكيز الإبتدائية للمتفاعلات بينما درجة الحرارة مختلفة.

4- التجربتان اللتان تسمحان بإظهار مدى تأثير التراكيز الإبتدائية للمتفاعلات على سرعة التفاعل هما: التجربتين 1 مع

2 أو 1 مع 3.

التعليل: لأن لهما نفس درجة الحرارة بينما التراكيز الإبتدائية للمتفاعلات مختلفة.