

ملتمه الوصله

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

I / المدة الزمنية المستغرقة لتحول كيميائي

1. تصنيف التحولات الكيميائية حسب مدتها الزمنية:

- أ/ تحولات سريعة ، أمثلة
- ب/ تحولات بطيئة ، أمثلة
- ج/ تحولات بطيئة جدا ، أمثلة

2. تفاعلات الأكسدة - إرجاع :

- أ/ تعريف المؤكسد و المراجع
- ب/ كتابة المعادلة النصفية الموافقة لثنائية مرجع / مؤكسد
- ج/ كتابة معادلة التفاعل الكيميائي للأكسدة الإرجاعية

II / المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

1. بعض طرق المتابعة :

- أ/ قياس الناقلية الكهربائية
- ب/ المعايرة اللونية

2. رسم البيانات $X = f(t)$ و/أو $[X] = g(t)$

3. زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

4. مفهوم السرعة

III / العوامل الحركية

1. تراكيز المتفاعلات

2. درجة الحرارة

3. الوسيطة : دور الوسيط

4. التفسير المجهرى لتأثير العوامل الحركية

5. أهمية العوامل الحركية

ملخص الوحدة

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

I / المدة الزمنية المستغرقة لتحول كيميائي

1. تصنيف التحولات الكيميائية حسب مدتها الزمنية:

أ/ التحولات سريعة :

تعريف : يكون التحول الكيميائي سريعاً إذا بلغ نهايته مباشرة بعد تلامس المتفاعلات.

مثال : - محلول برمنغنات البوتاسيوم مع محلول كبريتات الحديد II المحمض.

ب/ التحولات بطيئة :

تعريف : يكون التحول الكيميائي بطيئاً إذا استغرق عدة ثواني، دقائق أو عدة ساعات.

مثال : - الماء الأوكسجيني مع محلول يود البوتاسيوم.

ج/ التحولات بطيئة جداً :

تعريف : يكون التحول الكيميائي بطيئاً جداً إذا استغرق أيام أو أشهر.

مثال : - إذابة بضع بلورات من برمنغنات البوتاسيوم في الماء المقطر ووضعه في قارورة.

- صدأ الحديد.

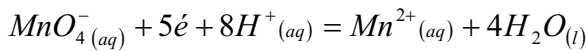
- تفاعل الأسترة - إماهة ، تفاعلات التخمر.

2. تفاعلات الأكسدة - إرجاع :

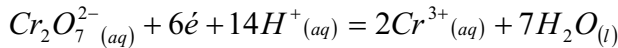
أ/ تعريف المؤكسد و المرجع

المؤكسد : هو كل فرد كيميائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.

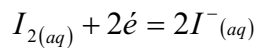
أمثلة : - شاردة البرمنغنات MnO_4^- : $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$



- شاردة ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$: $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$

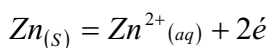


- ثنائي اليود I_2 : $I_{2(aq)} + 2e^- = 2I^-_{(aq)}$

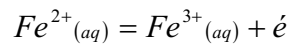


المرجع : هو كل فرد كيميائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.

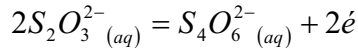
أمثلة : - ذرة التوتياء (Zn) : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$



- شاردة الحديد الثنائي (Fe^{2+}) : $Fe^{2+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$

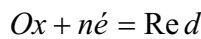


- شاردة ثيوكبريتات $(S_2O_3^{2-})$: $2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}_{(aq)} + 2e^-$



ب/ كتابة المعادلة النصفية الموافقة لثنائية مرجع / مؤكسد :

بصفة عامة نكتب المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية Ox / Red بالشكل التالي :



أمثلة : - المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية :

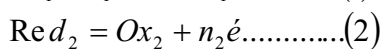
- المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية :

ج/ كتابة معادلة التفاعل الكيميائي للأكسدة الإرجاعية :

بصفة عامة نكتب معادلة التفاعل الكيميائي للأكسدة الإرجاعية بالطريقة التالية :



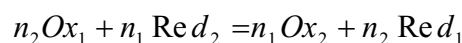
- المعادلة النصفية للإرجاع :

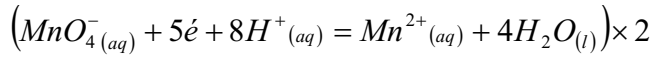


- المعادلة النصفية للأكسدة :

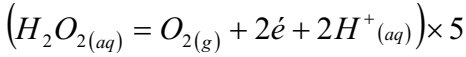
بضرب المعادلة (1) في n_2 و المعادلة (2) في n_1 ، وجمعهما طرف لطرف نحصل على معادلة

الأكسدة - إرجاع :

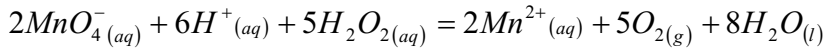




مثال : - المعادلة النصفية للإرجاع :



- المعادلة النصفية للأكسدة :



- معادلة الأكسدة إرجاع :

II / المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

1. بعض طرق المتابعة :

من أجل الدراسة الكمية لتطور جملة كيميائية خلال الزمن يجب معرفة تركيبها في كل لحظة. لذلك يمكن استعمال عدة طرق :

- الطريقة الفيزيائية : تعتمد على قياس مقدار فيزيائي (الناقلية ، الضغط ، الحجم ، الـ pH).
- الطريقة الكيميائية : تعتمد على المعايرة.

أ/ قياس الناقلية الكهربائية :

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

- الناقلية النوعية σ لمحلول شاردي مخفف تركيزه C :



D.S.

$$\sigma = \lambda \cdot C \dots (1) \quad \begin{cases} C (mol.m^{-3}) \\ \lambda (S.m^2.mol^{-1}) \\ \sigma (S.m^{-1}) \end{cases}$$

لتكن X^+ و X^- الشوارد الموجبة و السالبة المتواجدة في المحلول، تركيزهما $[X^+]$ و $[X^-]$:

$$\sigma = \sum ([X^+] \lambda_{X^+} + [X^-] \lambda_{X^-}) \dots (2)$$

حيث التراكيز $[X]$ تقدر بـ $(mol.m^{-3})$.

- الناقلية G : ناقلية جزء من محلول محصور بين لبوسين ناقلين مساحة كل منهما (S) و البعد بينهما (L) وتعطى بالعلاقة التالية :

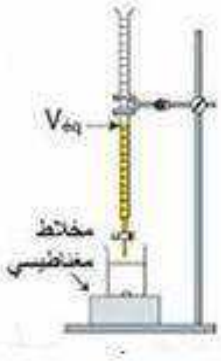
$$G = K \cdot \sigma \dots (3) \quad \begin{cases} K (m) \\ \sigma (S.m^{-1}) \\ G (S) \end{cases}$$

حيث $K = \frac{S}{L}$ ثابت الخلية (S : مساحة اللبوس وتقدر بـ (m^2) ، L : البعد بين اللبوسين ويقدر بـ (m)) كما توجد علاقة أخرى للناقلية G :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I_{eff}}{U_{eff}} \dots (4) \quad \begin{cases} R(\Omega) : \text{مقاومة المحلول} \\ I_{eff}(A) : \text{الشدة المنتجة للتيار الكهربائي} \\ U_{eff}(V) : \text{التوتر المنتج الكهربائي} \end{cases}$$

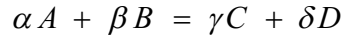
ب/ المعايرة اللونية :

عملية المعايرة تمكن من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية.



- نقطة التكافؤ : عند نقطة التكافؤ تكون كمية مادة المتفاعلات متناسبة مع الأعداد الستوكيومترية لمعادلة التفاعل.

من أجل التحول الكيميائي المنمذج بمعادلة التفاعل الكيميائية التالية :

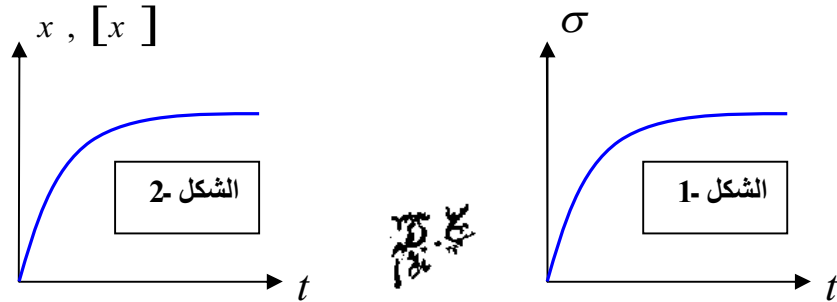


عند التكافؤ يكون : $\frac{n(A)}{\alpha} = \frac{n(B)}{\beta}$ حيث : $n(A) = C_A \cdot V_A$, $n(B) = C_B \cdot V_B$

2. رسم البيانات $x = f(t)$ و/أو $[x] = g(t)$

أ/ عن طريق قياس الناقلية

- 1- بواسطة جهاز قياس الناقلية، يمكن أن نقرأ مباشرة قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول عند كل لحظة t . النتائج المتحصل عليها تسمح برسم البيان $\sigma = f(t)$. (الشكل 1-)
- 2- بالاستعانة بجدول تقدم التفاعل و العلاقة النظرية (2)، يمكن رسم المنحنى $x = f(t)$. (الشكل 2-)



مثال : تفاعل الإمالة للنوع الكيميائي $(CH_3)_3CCl$ (من الكتاب المقرر).



1. بواسطة جهاز قياس الناقلية، يمكن أن نقرأ مباشرة قيم الناقلية النوعية σ للمحلول عند كل لحظة t :

$t(...)$														
$\sigma(...)$														

ومن خلال النتائج المتحصل عليها، نرسم البيان $\sigma = f(t)$ (الشكل 1-).

2. - بالاستعانة بجدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$(CH_3)_3CCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = (CH_3)_3COH_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$					
الحالة	التقدم	كمية المادة					
الحالة الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0	0	
الحالة الانتقالية	x	$n_0 - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	
الحالة النهائية	x_f	0	زيادة	x_f	x_f	x_f	

$$\sigma(t) = [H^+] \lambda_{H^+} + [Cl^-] \lambda_{Cl^-} \quad / \quad [H^+] = [Cl^-] = \frac{x(t)}{V}$$

و - العلاقة النظرية (2)، نكتب :

$$\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x(t)}{V}$$

$$\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{n_0}{V}$$

أي :

من أجل $x(t) = x_f = n_0$:

$$x(t) = \left(\frac{n_0}{\sigma_f} \right) \cdot \sigma(t) \quad \text{وبقسمة العلاقتين طرف بطرف نحصل على :}$$

وعليه فإنه يمكن رسم المنحنى البياني $x = f(t)$ (الشكل 2-).

ب/ عن طريق المعايرة

- تعيين التقدم x : يمكن معرفة x انطلاقا من معرفة كمية المادة لأحد النواتج أو معرفة كمية المادة لأحد المتفاعلات المتبقي عند لحظة t .

انطلاقا من نتائج المعايرة يمكن رسم البيان $x = f(t)$ (الشكل 2-).

مثال : (من الكتاب المقرر)

معايرة ثنائي اليود I_2 الناتج في تفاعل محلول يود البوتاسيوم $(K^+(aq), I^-(aq))$ مع محلول بيروكسوديكرينات الصوديوم ذي الصيغة $(2Na^+(aq), S_2O_8^{2-}(aq))$.

(مزيج من حجمين : V_1 من يود البوتاسيوم و V_2 من بيروكسوديكرينات الصوديوم).

معادلة الأكسدة - إرجاع : $2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$

ملاحظة : هذا التفاعل بطيء ، بحيث يتحول الناتج تدريجيا للون الأسمر.

المعايرة :

في لحظة t ، نأخذ في كأس حجم V من المزيج المتفاعل ونضيف له الماء المقطر البارد، من أجل توقيف التفاعل.

نملا السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ذي الصيغة $(2Na^+(aq), S_2O_3^{2-}(aq))$ ، وهو المحلول الذي نعاير به في

هذه العملية، تركيزه C .

نضيف تدريجيا هذا المحلول، ولما يكاد يختفي اللون الأسمر

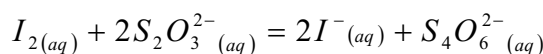
نضيف للمزيج صمغ النشأ، فيصبح لون المزيج أزرق داكن.

نواصل إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي

اللون الأزرق، حينئذ نكون قد سكبنا حجم V_E من هذا المحلول، وهو الحجم اللازم للتكافؤ.

ملاحظة : يمكن إضافة التيودان بدلا من صمغ النشأ.

معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة :



جدول تقدم تفاعل المعايرة :

المعادلة		$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة			
الحالة الابتدائية	0	$n(I_2)$	$n_E(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة النهائية	x_E	$n(I_2) - x_{\max}$	$n_E(S_2O_3^{2-}) - x_{\max}$	$2x_{\max}$	x_{\max}

$$n(I_2) - x_{\max} \dots\dots\dots (1)$$

$$n_E(S_2O_3^{2-}) - x_{\max} = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$n(I_2) = \frac{1}{2} n_E(S_2O_3^{2-}) \quad \text{أو} \quad n_E(S_2O_3^{2-}) = 2n(I_2) = CV_E$$

عند التكافؤ :

من (1) و (2) نجد :

$$n(I_2) = \frac{1}{2} CV_E$$

ومنه :

وهي كمية المادة لثنائي اليود المعايير في حجم V .
أما كمية المادة لثنائي اليود المتشكل في الوسط التفاعلي الذي حجمه $(V_T = V_1 + V_2)$ ، هي :

$$n(I_2) = \frac{1}{2} \frac{V_T}{V} CV_E$$

تعيين تقدم التفاعل x :

من خلال جدول تقدم التفاعل المدروس (تفاعل شوارد بيروكسوديكرينات مع شوارد اليود) :

المعادلة		$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة			
الحالة الابتدائية	0	$n_0(I^-)$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0(I^-) - 2x(t)$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x(t)$	$x(t)$	$2x(t)$

نلاحظ أن $x(t) = n(I_2)$ حيث $x(t)$ يمثل تقدم التفاعل المدروس في اللحظة t و $n(I_2)$ كمية مادة ثنائي اليود المتشكل في هذه اللحظة.

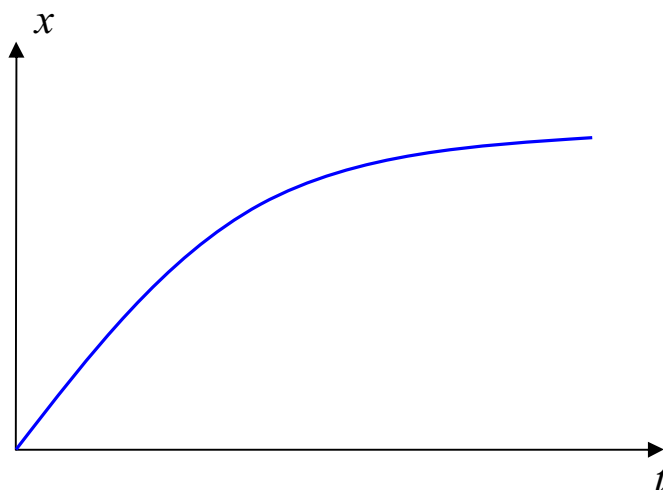
$$x(t) = \frac{1}{2} \frac{V_T}{V} CV_E$$

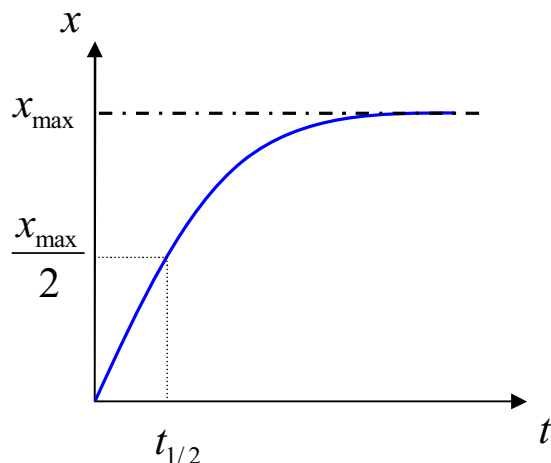
وبالتالي :



وهي العبارة التي تمكنا من تعيين التقدم بدلالة الحجم V_E .

نكرر تجربة المعايرة في لحظات مختلفة بإتباع نفس الطريقة السابقة، ومن خلال النتائج المتحصل عليها نرسم البيان $x = f(t)$.





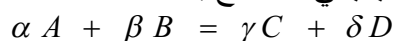
3. زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: يمثل المدة الضرورية لبلوغ التفاعل

نصف تقدمه النهائي أي $x = \frac{x_f}{2}$

- إذا كان التفاعل تاما فإن $x_f = x_{\max}$ وبالتالي $t_{1/2}$ يمثل المدة الضرورية لاستهلاك نصف كمية المتفاعل المحد.

4. مفهوم السرعة

نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بمعادلة التفاعل الكيميائي التالية



أ/ سرعة التفاعل

ليكن x تقدم التفاعل عند اللحظة t . تعرف سرعة التفاعل عند اللحظة t بالعلاقة :

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

حجمه V . تعرف السرعة الحجمية للتفاعل

إذا كان التفاعل يحدث في وسط مائي
بالعلاقة :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad (\text{mol/L.s})$$



ملاحظة : إذا كان التفاعل بطيء، السرعة الحجمية للتفاعل تقاس بـ : $(\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ أو } \text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$.

ج/ السرعة الحجمية لتشكل و اختفاء النوع الكيميائي

- السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C : $v = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt}$

- السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي D : $v = \frac{1}{V} \frac{dn_D}{dt}$

- السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي A : $v = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$

- السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي B : $v = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$

ب/ سرعة تشكل و اختفاء النوع الكيميائي

- سرعة تشكل النوع الكيميائي C : $v = \frac{dn_C}{dt}$

- سرعة تشكل النوع الكيميائي D : $v = \frac{dn_D}{dt}$

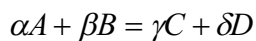
- سرعة اختفاء النوع الكيميائي A : $v = -\frac{dn_A}{dt}$

- سرعة تشكل النوع الكيميائي B : $v = -\frac{dn_B}{dt}$

العلاقة بين هذه السرعات :

$$\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

ملاحظة : نستفيد من هذه العلاقة في تحديد سرعة أو اختفاء كل الأنواع الكيميائية في تحول كيميائي، إذا علمنا سرعة نوع كيميائي واحد فقط.

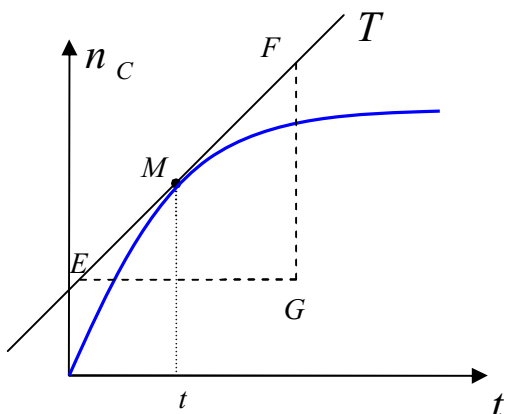


السرعة اللحظية

السرعة المتوسطة

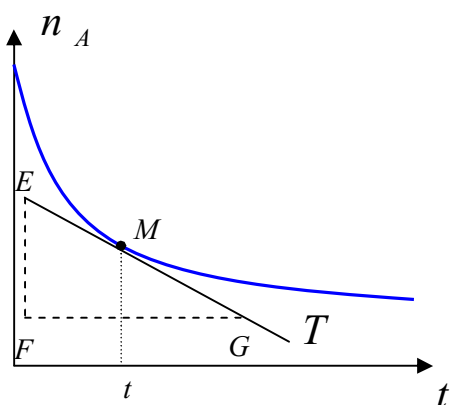
- السرعة اللحظية لتشكل الفرد الكيميائي C
في اللحظة t :

$$v = \frac{dn}{dt} \quad / \quad v = \frac{FG}{EG}$$



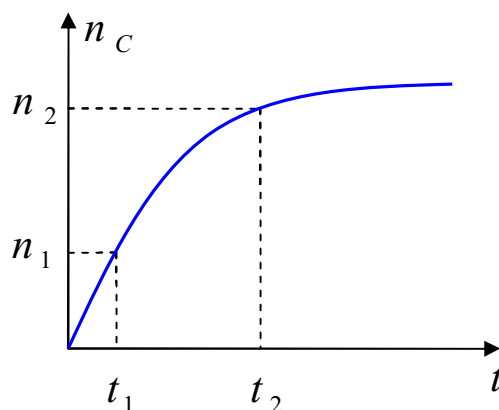
- السرعة اللحظية لاختفاء الفرد الكيميائي A
في اللحظة t :

$$v = -\frac{dn}{dt} \quad / \quad v = -\frac{EF}{FG}$$



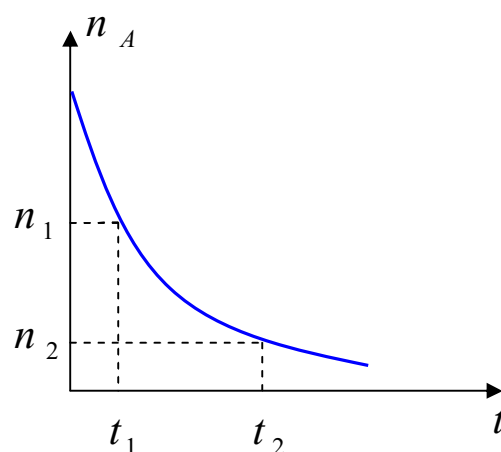
- السرعة المتوسطة لتشكل الفرد الكيميائي C
بين اللحظتين t_1 و t_2 :

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



- السرعة المتوسطة لاختفاء الفرد الكيميائي A
بين اللحظتين t_1 و t_2 :

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



ملاحظة

لتحديد السرعة الحجمية لتشكل أو اختفاء نوع كيميائي في اللحظة t :

- نحدد قيمة معامل توجيه المماس للمنحنى $n = f(t)$ في نقطة التماس (M) التي فاصلتها t ، بنفس الطريقة السابقة، ثم نقسم الناتج على حجم المزيج المتفاعل (V).
- أما بالنسبة للمنحنى $C = f(t)$ نتبع نفس الطريقة السابقة.

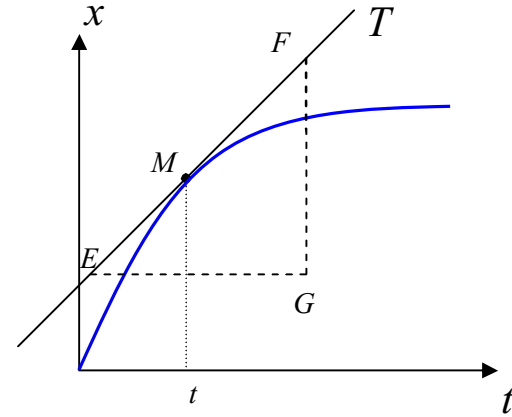
سرعة التفاعل في اللحظة t :

هي قيمة معامل توجيه المماس للمنحنى $x = f(t)$ في نقطة التماس (M) التي فاصلتها t .

$$v = \frac{dx}{dt} \quad / \quad v = \frac{FG}{EG}$$

السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة t :

هي قسمة الناتج (قيمة سرعة التفاعل في اللحظة t) على حجم المزيج المتفاعل (V).



III / العوامل الحركية



نسمي عاملا حركيا لتفاعل كيميائي كل عامل يؤدي إلى تغيير سرعة التفاعل

1. تراكيز المتفاعلات

في نفس درجة الحرارة، كلما كانت تراكيز المتفاعلات أو أحدها أكبر كانت سرعة التفاعل أكبر

تركيز المتفاعل عامل حركي

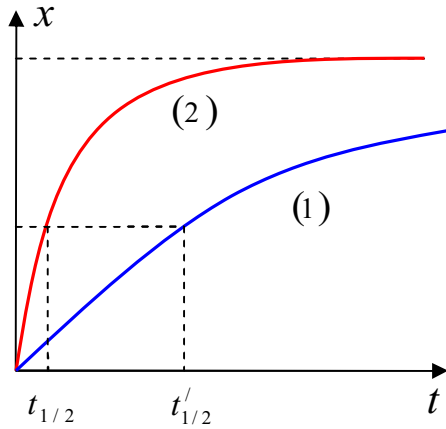
مثال :

في تفاعل شوارد اليود I^- مع الماء الأوكسجيني H_2O_2 :

- من أجل حجم V من الماء الأوكسجيني تركيزه $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/L}$ نحصل على المنحنى (1).

- من أجل حجم V من الماء الأوكسجيني تركيزه $[H_2O_2] = 0,3 \text{ mol/L}$ نحصل على المنحنى (2).

حيث المتفاعل المحد هو الماء الأوكسجيني ودرجة الحرارة ثابتة.



2. درجة الحرارة

يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة

درجة الحرارة عامل حركي

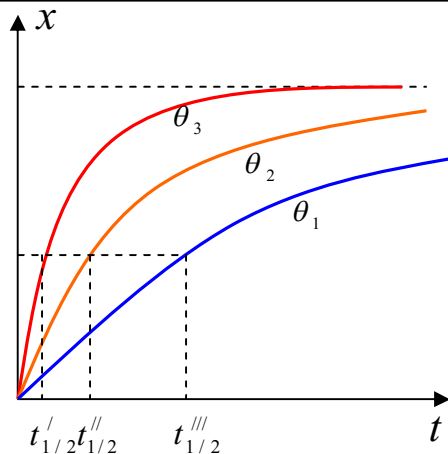
في المنحنيات المبينة في الشكل المقابل، حيث :

$$\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$$

وتراكيز المتفاعلات نفسها من أجل كل حالة.

نلاحظ أنه :

كلما تزداد درجة الحرارة يقل زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$



3. الوسطة : دور الوسيط

الوسيط : هو نوع كيميائي يعمل على تسريع التفاعل الكيميائي دون أن يغير الحالة النهائية للجملة الكيميائية.

الوسطة : هي عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي

الوسطة المتجانسة	الوسطة غير المتجانسة	الوسطة المتجانسة
- نقول أن الوسطة أنها أنزيمية إذا كان الوسيط أنزيمًا.	- نقول أن الوسطة أنها غير متجانسة إذا كانت الحالة الفيزيائية للوسيط تختلف عن الحالة الفيزيائية للمتفاعلات	- نقول أن الوسطة أنها متجانسة إذا كان الوسيط من نفس الحالة الفيزيائية للمتفاعلات.



4. التفسير المجهرى لتأثير العوامل الحركية

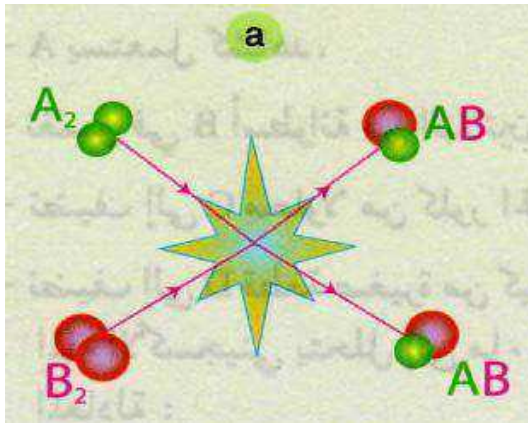
- تأثير درجة الحرارة : عند الاصطدامات الفعالة بين أفراد المتفاعلات في وحدة الزمن و في وحدة الحجم يتزايد مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يعني أن :

سرعة التفاعل تتزايد كلما ارتفعت درجة الحرارة

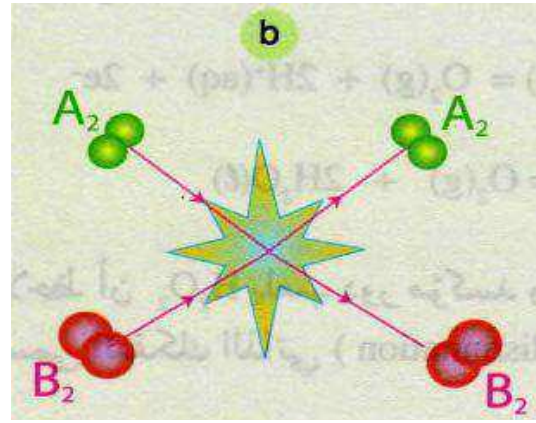
- تأثير التراكيز الابتدائية للمتفاعلات : كلما تزايد التركيز المولي الابتدائي لنوع متفاعل فإن عدد الأفراد في وحدة الحجم يتزايد (عدد الاصطدامات الفعالة يتزايد) فيكون :

التفاعل أسرع

ملاحظة : - يكون الاصطدام فعالا إذا كانت طاقة الأفراد كافية و كان توجهها مناسباً (وثيقة a).
- إذا كانت هذه الطاقة غير كافية أو كان توجه الأفراد غير مناسب كان الاصطدام غير فعال (وثيقة b).



تسمح الطاقة الكافية بكسر الروابط بين
 $A-A$ و $B-B$ فيكون
الاصطدام فعالاً



لا تسمح الطاقة بكسر الروابط بين $A-A$
و $B-B$
فالاصطدام غير فعال