

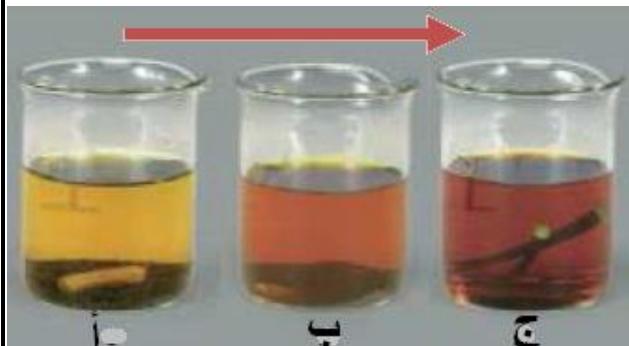
**1- التبع الزمني لتحول کیمیائی:**  
تهدف **الحرکۃ کیمیائیہ** إلى تتبع تطور تحول کیمیائی ، وخاصة إلى تحديد التقدم  $x = f(t)$  .  
لهذا الغرض تعتمد طرق فیزیائیہ وکیمیائیہ :

**الطرق الفیزیائیہ** تستعمل عندما تكون بعض المقادیر الفیزیائیہ القابلة للقياس في وسط تفاعلي مرتبطة بتركيز بعض الانواع کیمیائیہ المتواجدة في هذا الوسط ، نذكر منها : **قياس المواصلة - قیاس pH** - **قياس الحجم أو الضغط - قیاس الطیف الضوئی** . تتميز هذه الطرق بتسجيل مستمر لتطور کمية مادة أو تراکیز متفاعل أو ناتج خلال الزمن ، وهي سریعة ودون التشویش على الوسط التفاعلي .  
وهناك **طرق کیمیائیہ كالمعاییرہ** . وهذه الطرق لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور کمية مادة أو تراکیز متفاعل أو ناتج خلال الزمن .

**2- تتبع التطور الزمني لتحول کیمیائی:**

**1-2- تتبع التطور الزمني لمجموعہ کیمیائیہ بواسطہ المعایرہ :**

**2-1-1- التفاعل بین ایونات الیودور والماء الاوکسجينی :**



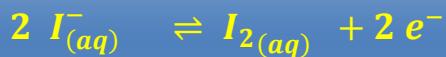
نصب في كأس ، حجما من محلول الماء الاوکسجينی  $C = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$  وبضع قطرات من حمض الكبریتیک المركز ، ثم نضیف إليه حجما من محلول یودور البوتاسیوم  $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$  (عدیم اللون) ترکیزه  $C' = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$  ، بعد التحریک ، نلاحظ أن الخلیط یأخذ تدیریجا لون أصفر (أ) ، ثم بنیا (ب) ییصبح بعد بعض دقائق داکنا (ج) .

أ- ما هو النوع کیمیائی المسؤول عن اللون الملاحظ ؟ کیف تفسر تطور اللون ؟  
اللون الذي یظهر یمیز  $I_2(aq)$  ، ویفسر تزايد شدة اللون بتزايد ترکیز  $I_2(aq)$  .

ب- عین المزدوجات مختزل / مؤکسد المتدخلات في التفاعل الحاصل .  
المزدوجات مختزل / مؤکسد المتدخلات في التفاعل الحاصل هما :  $H_2O_{(l)}$  و  $H_2O_{(aq)}$  .

$I_2(aq) / I^-_{(aq)}$

ج- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



د- ما هو النوع کیمیائی المذاب الذي يمكن معایرته ؟  
يمکن معاییرہ  $I_2(aq)$  عند لحظة معینة .

## 1-1-2- تحديد كمية مادة ثانوي اليود عند لحظة معينة :

نصب في كأس  $V = 100 \text{ mL}$  من محلول يودور البوتاسيوم تركيزه  $C_1 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$  ، ونضيف إليه  $V = 100 \text{ mL}$  من محلول بيروكسو ثانوي كبريتات البوتاسيوم  $2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$  تركيزه  $C_2 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$  مهض بـ 1 من مهض الكربونيك المركب .

فورا ، عند تحضير الخليط ، نأخذ منه  $V' = 10 \text{ mL}$  ونصبها في كأس عند اللحظة  $t = 0$  ، ونضيف إلى هذه الكأس  $50 \text{ mL}$  من الماء المثلج ( $0^\circ\text{C}$ ) .

نعاير ثانوي اليود المتكون عند لحظة  $t$  بمحلول ثيوکبريتات

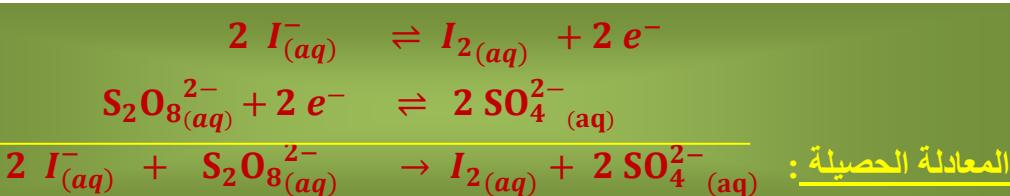
الصوديوم  $2Na^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$  تركيزه المولى  $C_3 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$  نعيد نفس العمليات السابقة بالنسبة للحظات أخرى ، كما يوضح الجدول التالي :

60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	t( min)
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0,0	$n(I_2)_t \text{ mmol}$

أ- لماذا نصب العينة من الخليط التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة ؟

تسمى هذه العملية الغطس ، والهدف منها هو **توقيف التفاعل** بالتخفيض والتبريد .

ب- أنشئ جدول التقدم لتفاعل أيونات بيروكسو ثانوي كبريتات وأيونات اليودور .



جدول التقدم :

معادلة التفاعل				حالة المجموعة	
كميات المادة بالمول				التقدم	الحالة البدنية
$n_1 = c_1 \cdot V$	$n_2 = c_2 \cdot V$	0	0	0	الحالة البدنية
$c_1 \cdot V - 2x$	$c_2 \cdot V - x$	x	2x	$x(t)$	خلال التحول
$c_1 \cdot V - 2x_f$	$c_2 \cdot V - x_f$	$x_f$	$2x_f$	$x_f$	الحالة النهائية

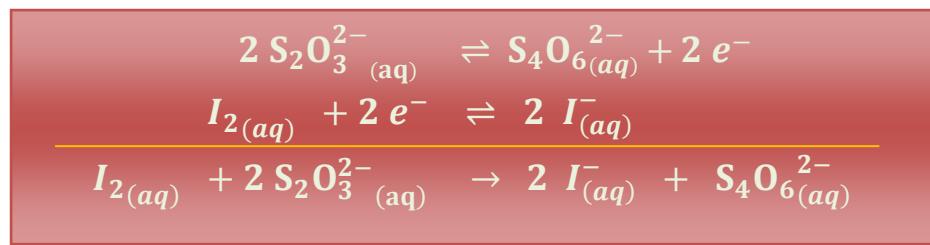
ج- ماهي العلاقة بين كمية ثانوي اليود المتكونة عند لحظة  $t$  وتقادم التفاعل  $x$  عند نفس اللحظة ؟  
من خلال جدول التقدم ، نجد  $n(I_2)_t = x(t)$  .

د- كيف يمكن تتبع التطور الزمني لهذا التحول الكيميائي ؟

تمكن معايرة ثانوي اليود  $I_2$  بأيونات ثيوکبريتات  $S_2O_8^{2-}$  من تتبع تطور تقادم التفاعل  $x$  خلال الزمن  $t$  ، وبالتالي حساب كميات مادة المكونات الأخرى للوسط التفاعلي عند كل لحظة  $t$  ، حيث :

$$n(SO_4^{2-}_{(aq)}) = 2x ; n(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) = C_2 \cdot V - x ; n(I^-_{(aq)}) = C_1 \cdot V - 2x$$

هـ- أنشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة بين أيونات ثيو كبريتات وأيونات ثنائي اليود .



جدول التقدم :

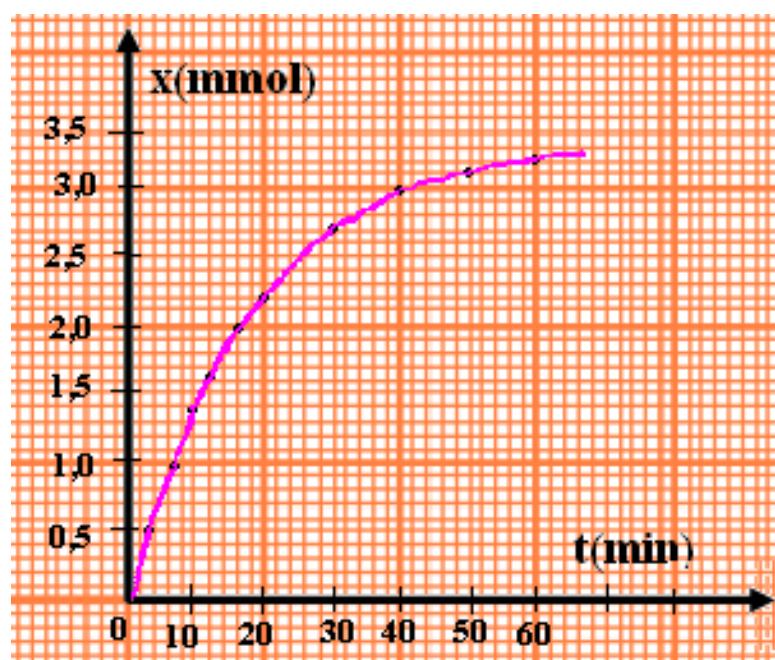
معادلة التفاعل				حالة المجموعة	الحالة البدنية
كميات المادة بالمول				القدم	خلال التحول
$n'_{p(I_2)}$	$n_3 = c_3 \cdot V_E$	$n_0$	0	0	الحالة البدنية
$n'_{p(I_2)} - x$	$c_3 \cdot V_E - 2x$	$n_0 + 2x$	$x$	$x(t)$	خلال التحول
$n'_{p(I_2)} - x_E$	$c_3 \cdot V_E - 2x_E$	$n_0 + 2x_E$	$x_E$	$x_E$	الحالة النهائية

حيث  $n_0$  كمية مادة  $I^-_{(aq)}$  الموجودة في العينة المعايرة .

و- عبر عن كمية مادة ثنياليود المتكونة  $(I_2)$   $n'_p$  بدلالة الحجم المكافئ  $V_E$  والتركيز المولي  $c_3$  لمحول ثيوكبريتات الصوديوم .

عند التكافؤ ، لدينا  $x_E = n'_p(I_2) = \frac{c_3 V_E}{2}$  ، وبما أن حجم الخليط التفاعلي يساوي عشر مرات حجم العينة المأخوذة (المعايرة) ، فإن كمية مادة ثنياليود المتكونة عند لحظة معينة في الخليط التفاعلي

$$\begin{aligned}
 n_p(I_2) &= 10 n'_p(I_2) = 5c_3 V_E \\
 x &= f(t) \quad : x = f(t)
 \end{aligned}$$



خلاصة :

تمكن المعايرة من تتبع تطور تقدم تفاعل  $x$  خلال الزمن ، حيث يمكن حساب  $x$  في كل لحظة انطلاقا من معرفة كمية مادة أحد المتفاعلات أو النواتج المتكونة عند هذه اللحظة .



$$\frac{(1)}{(2)} \quad \frac{\Delta P}{\Delta_{max}} = \frac{x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V}}{x_{max} \cdot \frac{R \cdot T}{V}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$$

من (1) و (2) نستنتج

$$x(t) = x_{max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$$

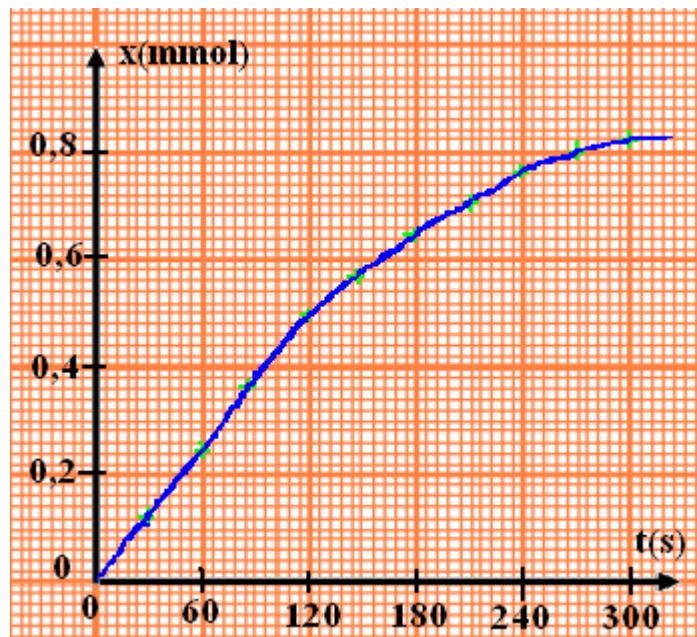
إذن

$\Delta P_{max} = P - P_{atm} = 80 \text{ hPa}$  و  $P_{atm} = 1013 \text{ hPa}$  و  $x_m = 0,82 \text{ mmol}$  و- احسب  $x(t)$  في مختلف اللحظات.

انظر جانبه

x (mmol)	t (s)
0	0
0,12	30
0,24	60
0,36	90
0,48	120
0,56	150
0,64	180
0,70	210
0,76	240
0,80	270
0,82	300
0,82	330

ز- خط المنحنى  $x = f(t)$



مثال : حدد تركيب الخليط عند اللحظة  $t = 150 \text{ s}$

(150)  $= 0,82 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{55}{80} = 0,56 \text{ mmol}$  إذن  $\Delta P = 1068 - 1013 = 55 \text{ hPa}$  لدينا وبالتالي :

$$n(\text{H}_2) = n(\text{Mg}^{2+}) = 0,56 \text{ mmol}$$

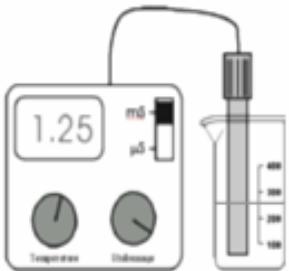
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = (25 - 2 \times 0,56) \cdot 10^{-3} = 23,88 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Mg}) = (0,82 - 0,56) \cdot 10^{-3} = 0,26 \text{ mmol}$$

خلاصة :

يمكن قياس ضغط غاز من تبع بكيفية مستمرة ، تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن .

## 2-2-2- تتبع تحول كيميائي بقياس الموصليّة :



نصب في كأس ،  $50 \text{ mL}$  من الماء المقطر و  $25 \text{ mL}$  من الكحول ، ونضع الكأس في حمام مريم درجة حرارته  $20^\circ\text{C}$  . ثم نضيف إليه  $1 \text{ mL}$  من  $\text{RCl}$  - 2- مثيل بروبان (  $n_0 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ) ونرمز له بـ  $\text{RCl}$  . نعيّن مقياس الموصليّة ونغمّر خلية القياس في الخليط بعد تحرّيكه . ونسجل بعد تمام كل  $200 \text{ s}$  ، الموصليّة  $(\sigma)$  للمحلول كما يبيّن الجدول أعلاه .

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	$t(\text{s})$
1,955	1,955	1,905	1,856	1,759	1,661	1,466	1,270	0,977	0,489	0	$\sigma(\text{S/m})$

أ- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



ب- أنشئ جدول النقدم للتفاعل الحاصل .

$\text{RCl} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$					معادلة التفاعل	
كميات المادة بـ (mol)					الحالات المجموعية	الحالات البدنية
$n_0$	بوفرة	0	0	0	التقدم	الحالات البدنية
$n_0 - x(t)$	بوفرة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	خلال التحول
$n_0 - x_{\text{max}}$	بوفرة	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

بما أن الماء موجود بوفرة ، فإن المتفاعل المحد هو  $\text{RCl}$  والنقدم الأقصى هو  $\text{RCl}$  .

ج- هل تتغير موصليّة المحلول .

يؤدي التفاعل إلى تكون الأيونات  $\text{H}^+_{(aq)}$  و  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  التي تزيد من موصليّة الوسط التفاعلي .

د- أوجد العلاقة بين  $x(t)$  و  $\sigma(t)$  .

يعبر عن موصليّة المحلول عند اللحظة  $t$  بالعلاقة :

$$[\text{H}^+]_t = [\text{Cl}^-]_t = \frac{x(t)}{V}$$

يبقى حجم المحلول ثابتاً ، إذن

(1) 
$$\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$$
 عندما يصل التحول إلى الحالة النهائية ، لدينا :

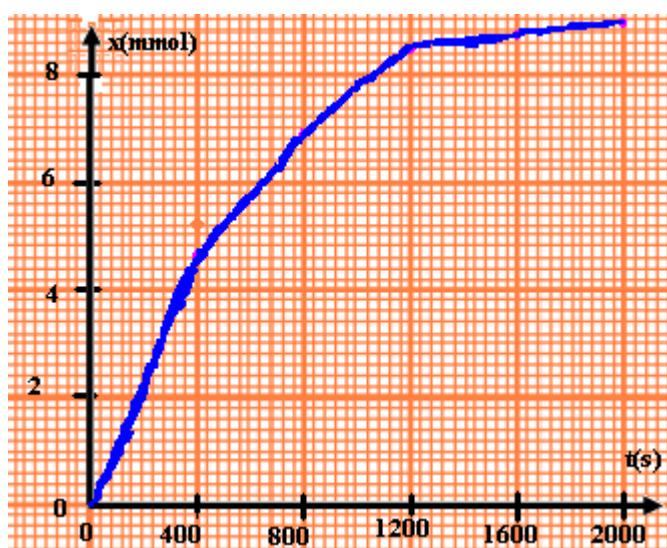
$$\frac{(1)}{(2)} \quad \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\text{max}}} = \frac{x(t)}{x_{\text{max}}} \quad \text{من خلال العلاقتين نجد :}$$

إذن  $\sigma_{\text{max}} = 1,955 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  و  $x_{\text{max}} = n_0 = 9,2 \text{ mmol}$  مع  $x(t) = x_{\text{max}} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\text{max}}}$

هـ احسب  $x$  عند مختلف اللحظات .

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	$t(\text{s})$
9,20	9,20	8,96	8,73	8,62	7,82	6,90	5,98	4,60	2,30	0	$x(\text{mmol})$

و- خط المنحنى  $x = f(t)$



خلاصة:

يمكن قياس الموصلية ( $\sigma$ ) لمحلول أيوني ، من تتابع ، بكيفية مستمرة ، تقدم التفاعل بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصلية المولية للنواتج والموصلية المولية للتفاعلات مهما .

### 3- سرعة التفاعل وزمن نصف التفاعل :

3-1-3 سرعة التفاعل :

3-1-1-3 تعريف :

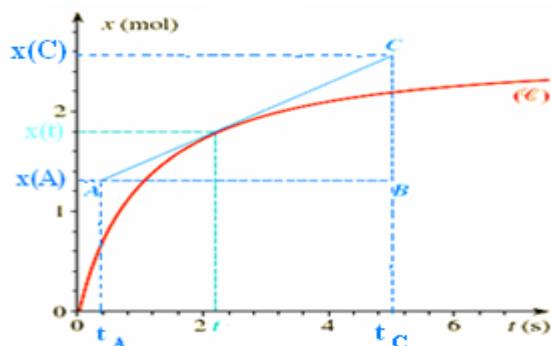
السرعة الحجمية  $v$  لتفاعل عند اللحظة  $t_i$  هي :

مع  $V$  حجم المحلول ( $m^3$ ) و  $\frac{dx}{dt}$  تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن ( $mol \cdot s^{-1}$ )  
وحدة السرعة الحجمية لتفاعل في (ن.ع) هي  $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

#### 3-2-1-3 تحديد السرعة الحجمية :

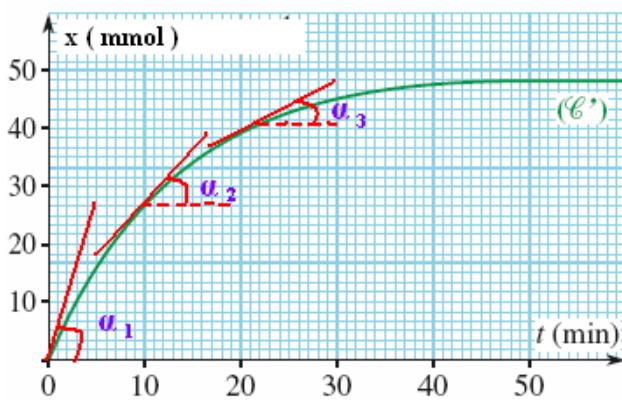
الطريقة المبيانية: خط المنحنى  $x = f(t)$  ثم نرسم المماس للمنحنى  $x = f(t)$  عند اللحظة  $t$  ثم نحسب المعامل الموجي لهذا المماس ثم نقسمه على حجم المحلول .

استعمال مجدول: انطلاقا من قيم  $x$  و  $t$  و  $v$  عند مختلف اللحظات .



#### 3-1-3-3 تطور سرعة التفاعل :

نلاحظ تناقص الزاوية  $\alpha$  فتناقص قيم المعامل الموجي للumas  $\tan \alpha$  أثناء تطور التحول خلال الزمن ، وبما أن التحول يتم في حجم ثابت فإن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن .



## 2-3- زمن نصف التفاعل :

### 1-2-3- تعريف :

نسمى **زمن نصف التفاعل**  $t_{1/2}$  ، المدة الزمنية اللازمة لأخذ تقدم التفاعل  $x$  نصف قيمته النهائية

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

### ملحوظة :

في حالة التفاعل الكلي ، يكون زمن نصف التفاعل هو المدة الزمنية اللازمة لاختفاء نصف الكمية البدئية

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

### 1-2-3- تحديد زمن نصف التفاعل :

نحدده مبيانياً انطلاقاً من منحنى تغيرات تقدم التفاعل :

نحدد قيمة التقدم النهائي  $x_f$  بخط مقارب للمنحنى .

$$\text{تحديد } \frac{x_f}{2}$$

تحديد نقطة تقاطع الخط الأفقي للأرتبة  $\frac{x_f}{2}$  مع المنحنى .

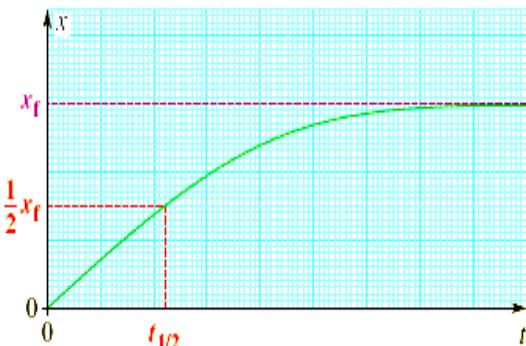
تحديد أقصى نقطة التقاطع .

### ملحوظة :

أثناء التتابع الزمني للتحول ، يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  لضمان سلامة الدراسة .

يمكن زمن نصف التفاعل من تقييم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التحول الكيميائي المدروس

$$(\text{ حوالي 10 مرات } t_{1/2} \text{ أي } t_f = 10 t_{1/2})$$

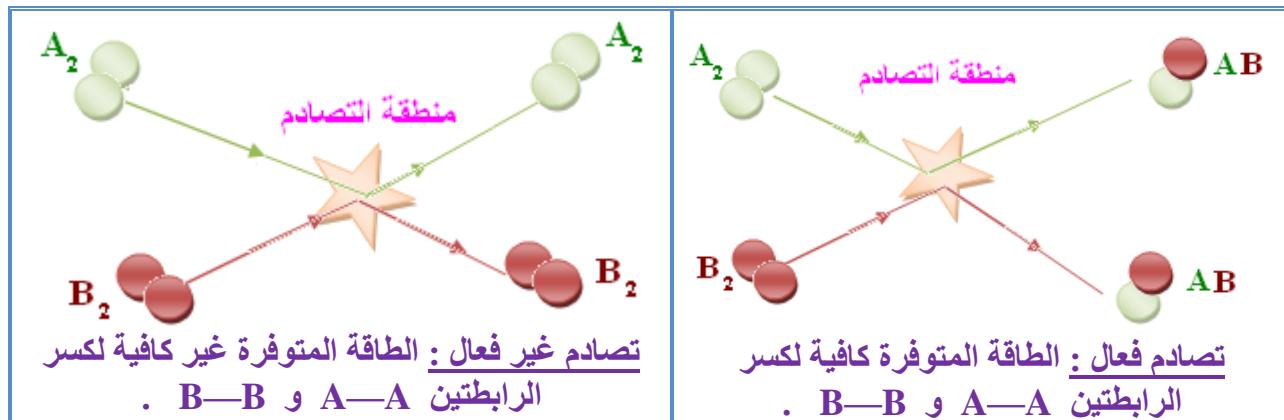


## 4- التفسير الميكروسكوبى : (خاص ع. ف و ع. ر)

### 4-1- الارتجاج الحراري :

إن الكيانات الكيميائية ( ذرات ، جزيئات ، أيونات ) المتواجدة في مائع تتحرك بسرعة وبصفة دائمة وعشوانية ، مما يجعلها تتصادم بتردد مرتفع ، وينتج عن هذه التصادمات تحول كيميائي . فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما زادت قيم سرعات الأنواع الكيميائية وتردد تصادماتها .

**مثال :** تعتبر الخليط متكونا من جزيئات  $A_2$  و  $B_2$  ، تمكن التصادمات المتعددة بين هذه الجزيئات من تحويلها إلى جزيئات  $AB$  . لكي يكون التصادم فعالا أي لكي تكون الجزيئات  $AB$  ، يجب كسر الرابطة  $A - A$  والرابطة  $B - B$  لتكوين رابطين  $A - B$  . إن كسر هذه الروابط يستلزم توفير كمية كافية من الطاقة . وإذا كانت كمية الطاقة المتوفرة غير كافية يكون التصادم غير فعال .



ت تكون المادة من كيانات مجهرية في حركة دائمة . إنها ظاهرة الارتجاج الحراري . لكي يتفاعل كيانان متصادمان ، يجب أن يتوفرا على طاقة كافية . نقول إن التصادم فعال .

### 4-2- سرعة التحول و العوامل الحركية :

تتعلق سرعة التفاعل باحتمال حدوث تصادم فعال بين الكيانات المتفاعلة خلال مدة زمنية معينة . كلما كان هذا الاحتمال كبيرا كلما كانت سرعة التفاعل مرتفعة .

### 4-3- تأثير التركيز البالى :

يزيد تردد التصادمات عندما يزيد عدد الكيانات الكيميائية المتواجدة في حجم معين ، وبالتالي يزيد احتمال حدوث تصادم فعال . وهكذا **كلما كان تركيز المتفاعلات مرتفعا كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة** .

### 4-4- تأثير درجة الحرارة :

يرتفع الارتجاج الحراري ، عند ارتفاع درجة حرارة مجموعة كيميائية ، مما يؤدي إلى تزايد تردد التصادمات بين الكيانات الكيميائية ، بالإضافة إلى ارتفاع سرعة هذه الكيانات أي إلى الزيادة في طاقتها الحركية ، الشيء الذي يزيد من احتمال حدوث تصادمات فعالة . وهكذا **كلما كانت درجة الحرارة مرتفعة كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة** .