

التطورات الرتيبة

المجال :

تطور كميات مادة المتفاعلات والنواتج خلال تحول كيميائي في محلول مائي

الوحدة الأولى :

L'évolution des quantités de réactifs et de produits au cours de la transformation chimique en solution aqueuse.

prof : Zegrir. derradji

www.mentouri.forumactif.com

*1- مراجعة :

*- المؤكسد : هو كل نوع كيميائي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر ويسمى النوع الناتج المرجع المرافق .



*- المرجع : هو كل نوع كيميائي قادر على فقد إلكترون أو أكثر ويسمى النوع الناتج المؤكسد المرافق .

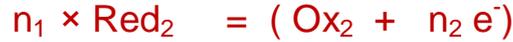


*- الثنائية مؤكسد / مرجع : هي مجموعة مكونة من مؤكسد ومرجع مرافق ونرمز بالشكل : Ox / Red وتتميز

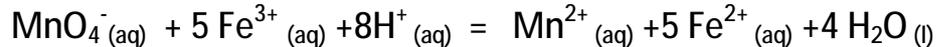


*- تفاعل الأكسدة الإرجاعية :

خلال تفاعل الأكسدة - إرجاع يحدث تبادل الكتروني بين الثنائيتين مؤكسد / مرجع (Ox₁/ red₁) و(Ox₂/ red₂) حيث يحدث انتقال للإلكترونات من المرجع Red₂ إلى المؤكسد Ox₁. ولكتابة معادلة التفاعل الحاصلة نكتب نصفي



مثال : تفاعل الأكسدة الإرجاعية بين الثنائيتين : MnO₄⁻ / Mn²⁺ و Fe³⁺ / Fe²⁺

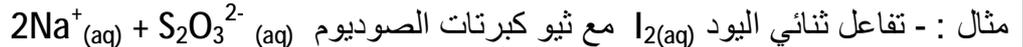


*2- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي :

1-2: أنواع التحولات الكيميائية :

*- التحولات الكيميائية السريعة:

هي تحولات آنية تحدث بمجرد تلامس المتفاعلين خلال مدة قصيرة جدا بحيث لا يمكن متابعتها بالعين المجردة أو باستعمال وسائل القياس المعتادة .



ب*- التحولات الكيميائية البطيئة:

هي تحولات تدريجية يمكن متابعتها بالعين المجردة أو باستعمال وسائل القياس المعتادة .

مثال : - تفاعل يود البوتاسيوم (K⁺(aq) + I⁻(aq)) مع البيروكسود يكبريتات البوتاسيوم 2K⁺(aq) + S₂O₈²⁻(aq) .
يلاحظ تطور تدريجي للون ثنائي اليود المتشكل بمرور الزمن.



t₁



t₂ > t₁



t₃ > t₂

ج*- التحولات الكيميائية البطيئة جدا :

يكون التحول بطيئا جدا إذا كانت نتائج تطور الجملة الكيميائية لا تلاحظ إلا بعد عدة أيام أو أشهر فنقول أن الجملة الكيميائية عاطلة حركيا .

مثال : تأكسد برمنغنات البوتاسيوم . H₂O (l) / O₂ (aq) و MnO₄⁻ (aq) / MnO₂ (s)

2-2: طرق المتابعة الزمنية لتحول كيميائي : أهم طرق المتابعة الزمنية لتحول كيميائي هي :

*- طرق فيزيائية: تستعمل الطريقة الفيزيائية عندما تكون إحدى المقادير الفيزيائية القابلة للقياس في الوسط التفاعلي تتعلق بتركيز بعض الأنواع الكيميائية الموجودة في هذا الوسط نذكر منها :

*أ- طرق فيزيائية:

- قياس الناقلية (الوسط التفاعلي يحتوي على شوارد تخضع لتحول كيميائي) .
- قياس الحجم أو الضغط إذا كان التفاعل ينتج أو يستهلك غازات .
- قياس Ph إذا كان الوسط التفاعلي يحتوي على شوارد الهيدونيوم H_3O^+ (aq) تخضع لتحول كيميائي .

*ب- طرق كيميائية: تركز الطرق الكيميائية على معايرة أحد الأنواع الكيميائية خلال التفاعل ، حيث يكون تفاعل المعايرة سريع جدا أمام التفاعل الحادث ، تنجز الدراسة بصفة متقطعة بحيث تتم العملية على عينات تؤخذ من الوسط التفاعلي .

3-2 : متابعة تطور جملة عن طريق المعايرة :

*- أكسدة شوارد اليود I^- (aq) بواسطة شوارد البيروكسو ديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ (aq) .

نشاط تجريبي :

*1- في اللحظة $t = 0$ نضع 100 ml من محلول بيروكسو ديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ ذو التركيز $C_2 = 0.036 \text{ mol / L}$ في بيشر موضوع فوق مخلط مغناطيسي ويحتوي على 100 mL من محلول يود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ ذي التركيز المولي $C_1 = 0.4 \text{ mol / L}$.

- كيف يظهر عمليا تطور الجملة الكيميائية .
- أكتب معادلة التفاعل (1) الحادث علما أن الثنائيات Ox / Red الداخلة في التفاعل هي : $I_2 / I^- , S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$.
- أنجز جدولا لتقدم التفاعل (1) .

- أوجد العلاقة بين كمية اليود $n(I_2)$ المتشكلة وتقدم التفاعل $x(t)$.

*2- لتعيين كمية ثنائي اليود المتشكلة في اللحظة t نأخذ من المزيج حجما $V = 10 \text{ ml}$ ونضعه في وعاء بيشر يحتوي على 50 ml من ماء شديد البرودة ثم نقوم بعملية المعايرة بواسطة محلول لتيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ تركيزه $C_3 = 0.02 \text{ mol / L}$. نضيف قطرات من صبغ النشا أو التيودان حيث يصبح المحلول أزرقا ثم نواصل عملية المعايرة . ثم نسجل الحجم المضاف عند التكافؤ V_{eq} . (عند التكافؤ يزول اللون الأزرق دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا) . الجدول التالي يوضح نتائج المعايرة :

t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
V_{eq} (mmol)	0.0	2.5	5.1	7.1	8.4	10.6	11.4	14.1	15.6	16.1	16.4

- لماذا نضيف الماء البارد إلى العينة المأخوذة قبل المعايرة .
- ماهو البروتوكول التجريبي الذي يمكن إتباعه في عملية المعايرة .
- أكتب معادلة تفاعل (2) . الممثل للتفاعل الحادث علما أن الثنائيات Ox / Red الداخلة في التفاعل هي : $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-} , I_2 / I^-$ ، وأذكر مميزات هذا التفاعل .
- أنجز جدولا لتقدم التفاعل (2) .
- أوجد العلاقة بين كمية اليود $n_0(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V = 10 \text{ ml}$ والحجم V_{eq} .
- أوجد العلاقة بين كمية اليود $n(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V = 200 \text{ ml}$ والحجم V_{eq} . واستنتج العلاقة بين تقدم التفاعل $x(t)$ والحجم V_{eq} .
- باستخدام العلاقة السابقة أكمل الجدول التالي :

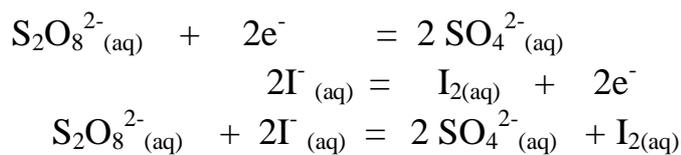
t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
X(m mol)											

- باستخدام سلم الرسم : $1 \text{ cm} \dots \dots \dots 0.5 \text{ mmol}$ ، $X(\text{m mol})$.
- $1 \text{ cm} \dots \dots \dots 10 \text{ min}$ ، $t(\text{min})$.

أرسم المنحنى البياني $X=f(t)$. ماذا تستنتج ؟

الإجابة عن النشاط : *1-

- عمليا يتغير اللون ببطء في البيشر حيث يتطور تدريجيا من اللون الأصفر الى اللون الأسمر دليل على تشكل ثنائي اليود وبالتالي التحول الكيميائي الحادث ببطيء .
- معادلة التفاعل الحادث :



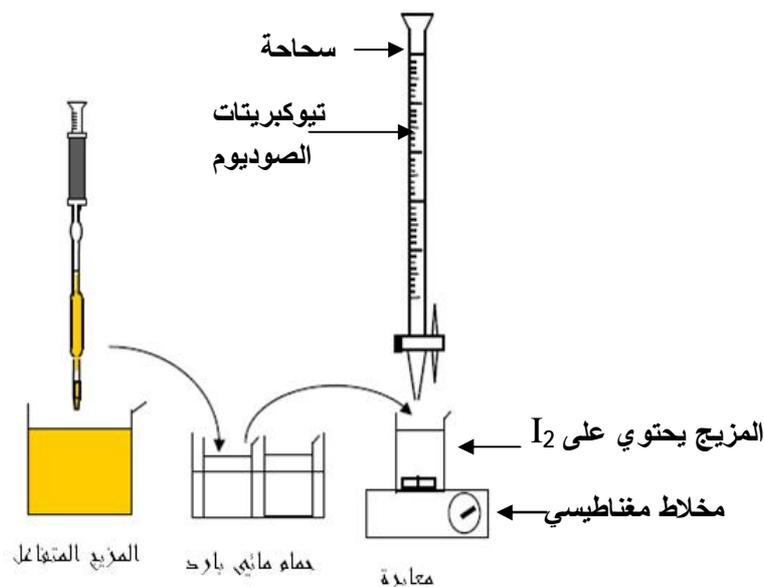
- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	C_1V_1	C_2V_2	0	0
الحالة الانتقالية	X	$C_1V_1 - 2X$	$C_2V_2 - X$	X	2X

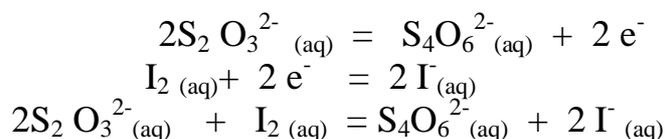
- العلاقة بين كمية اليود $n(\text{I}_2)$ المتشكلة وتقدم التفاعل $x(t)$.
- من جدول التقدم لدينا : $n(\text{I}_2) = x(t)$.

-*2

- نضيف الماء البارد للعينة لتوقيف التفاعل . وباستعمال المعايرة نتمكن من معرفة كمية ثنائي اليود المتشكلة بالضبط عند تلك اللحظة .
- البروتوكول التجريبي الذي يمكن إتباعه في عملية المعايرة .



معادلة تفاعل المعايرة :



- جدول التقدم للتفاعل :

معادلة التفاعل		$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n_0(S_2O_3^{2-})$	$n_0(I_2)$	0	0
الحالة النهائية	X_{eq}	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2X_{eq}$	$n_0(I_2) - X_{eq}$	X_{eq}	$2X_{eq}$

- العلاقة بين كمية اليود $n_0(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V = 10 \text{ ml}$ والحجم V_{eq} .
عند التكافؤ لدينا :

$$X_{eq} = n_0(I_2) = n_0(S_2O_3^{2-})/2 = C_3V_{eq}/2$$

- العلاقة بين كمية اليود $n(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V = 200 \text{ ml}$ والحجم V_{eq} .
لدينا :

$$n(I_2) = 20 n_0(I_2) = 20 \times C_3V_{eq}/2 = 10 C_3V_{eq}$$

- استنتاج العلاقة بين تقدم التفاعل $x(t)$ والحجم V_{eq} :
مما سبق لدينا : $n(I_2) = x(t)$ ومنه :

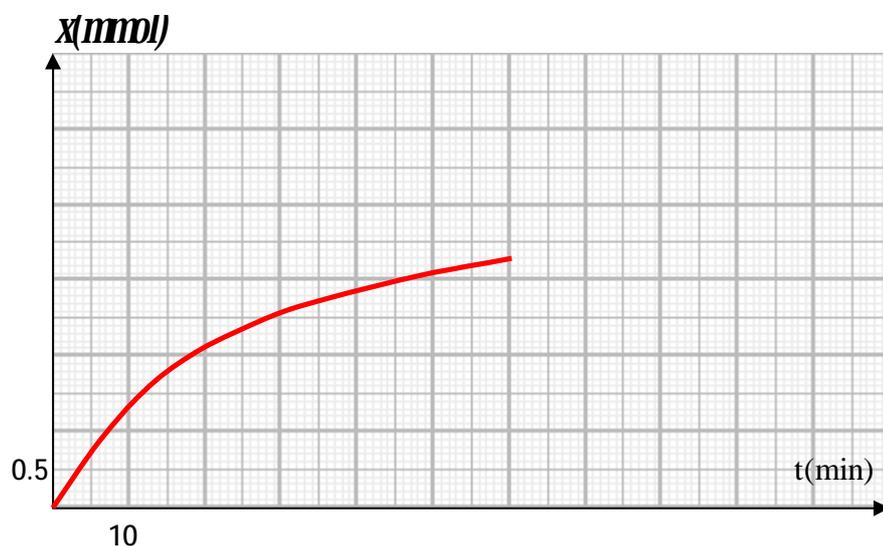
$$n(I_2) = x(t) = 10 C_3V_{eq}$$

- إكمال الجدول :
لدينا :

$$n(I_2) = x(t) = 10 C_3V_{eq} = 0.2 V_{eq}$$

t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
X(m mol)	0	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	2.3	2.8	3.1	3.2	3.3

- رسم المنحنى البياني $X=f(t)$:

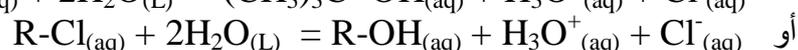


الاستنتاج : عملية المعايرة
تمكن من المتابعة الزمنية
لتطور جملة كيميائية .

4-2 : متابعة تطور جملة عن طريق قياس الناقلية :

نشاط تجريبي :

نصب في وعاء بيشر كمية من الماء والكحول ونضيف للخليط 1 mL من 2-كلور-2-مثيل بروبان $(CH_3)_3C-Cl_{(aq)}$ والذي يمكن أن نرسم له بالرمز RCl . معادلة التفاعل الحادث هي :



هذا التفاعل ينتج الشوارد $H_3O^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ والتي تتحكم في قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول (الوسط التفاعلي).

من أجل متابعة هذا التحول نغمر في البيشر مسبار (Sonde) جهاز الناقلية كما هو مبين في الشكل-1- نرج المزيج ثم نشغل الكرونومتر عند اللحظة $t=0$ ونسجل قيم الناقلية النوعية σ في لحظات مختلفة وندون النتائج في الجدول التالي :

t(min)	0	3	6	9	13	16	19	22	25	28	31
$\sigma(s.m^{-1})$	0	0.49	0.98	1.27	1.46	1.66	1.76	1.85	1.90	1.95	1.95

- أنجز جدول تقدم التفاعل .

- اكتب عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ بدلالة التقدم $x(t)$ للتفاعل والناقلات المولية الشارديّة $\lambda_{(H_3O^+)}$ و $\lambda_{(Cl^-)}$

و حجم المزيج. استنتج عبارة $x(t)$ بدلالة $\sigma(t)$ ، V ، $\lambda_{(H_3O^+)}$ و $\lambda_{(Cl^-)}$.

- اكتب عبارة الناقلية النوعية σ_f بدلالة كمية المادة الابتدائية n_0 (RCL) و حجم المزيج و $\lambda_{(H_3O^+)}$ ، $\lambda_{(Cl^-)}$

و استنتج العلاقة بين σ_f و $\sigma(t)$ و $x(t)$ و n_0 .

- اكمل الجدول التالي :

t(min)	0	3	6	9	13	16	19	22	25	28	31
$\sigma(s.m^{-1})$	0	0.49	0.98	1.27	1.46	1.66	1.76	1.85	1.90	1.95	1.95
$X(mol/L)$											

- ارسم المنحنى البياني $X=f(t)$ باختيار سلم رسم مناسب. ماذا تستنتج ؟

يعطى: الكتلة الحجمية للمركب RCl : $\rho=0.85 g/ml$

الإجابة : * - جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$(CH_3)_3CCl_{(aq)} + 2H_2O_{(L)} = (CH_3)_3C-OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)				
الحالة الابتدائية	0	n_0	بوفرة	0	0	0
الحالة الانتقالية	X	$n_0 - X$	بوفرة	X	X	X
الحالة النهائية	X_{Max}	$n_0 - X_{Max}$	بوفرة	X_{Max}	X_{Max}	X_{Max}

*- عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ بدلالة التقدم $x(t)$ للتفاعل والناقلات المولية الشارديّة $\lambda_{(H_3O^+)}$ و $\lambda_{(Cl^-)}$ و حجم V

المزيج. استنتج عبارة $x(t)$ بدلالة $\sigma(t)$ ، V ، $\lambda_{(H_3O^+)}$ و $\lambda_{(Cl^-)}$.

لدينا : $\sigma(t) = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + [Cl^-] \lambda_{(Cl^-)}$

ومنه : $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot X(t) / V$

$X(t) = \sigma(t) V / (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$

عبارة الناقلية النوعية σ_f بدلالة كمية المادة الابتدائية n_0 (RCL) و حجم المزيج و $\lambda_{(H_3O^+)}$ ، $\lambda_{(Cl^-)}$.

لدينا التفاعل بطيء وتام والمتفاعل المحد هو $R-Cl_{(aq)}$ ومنه $X_{Max}=X_f = n_0(R-CL)$ ومنه

$$\sigma_f(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot n_0 / V \dots\dots\dots 2$$

- استنتج العلاقة بين σ_f و $\sigma(t)$ و $x(t)$ و V . من 1 و 2 نجد : $\sigma_f(t) / \sigma(t) = n_0 / X(t)$

- اكمل الجدول باستعمال العلاقة :

$$X(t) = (n_0 / \sigma_f(t)) \cdot \sigma(t)$$

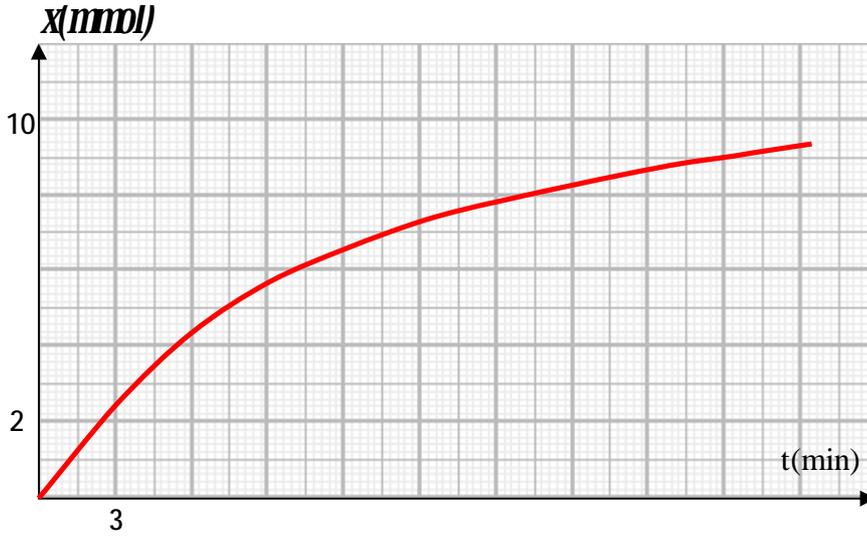
حيث : $\sigma_f(t) = 1.95 S/m$

$$n_0 = m/M = \rho V / M = 0.85 \cdot 1 / 92.5 = 92 \cdot 10^{-4} mol$$

$$X(t) = 47 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma(t)$$

ومنه نجد :

t(min)	0	3	6	9	13	16	19	22	25	28	31
$\sigma(\text{s.m}^{-1})$	0	0.49	0.98	1.27	1.46	1.66	1.76	1.85	1.90	1.95	1.95
X(m mol)	0	2.3	4.6	5.8	6.8	7.8	8.5	8.7	8.9	9.2	9.2



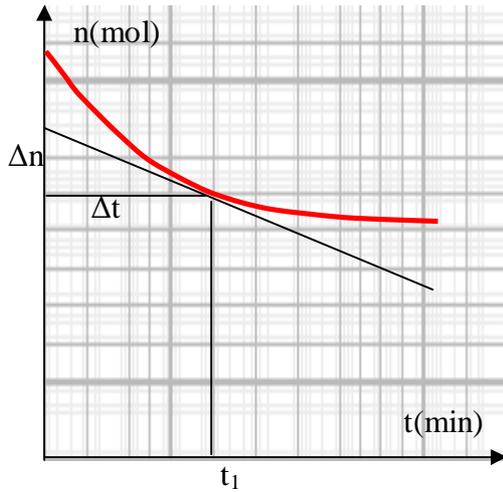
- رسم المنحنى البياني $X=f(t)$:
- الاستنتاج : قياس الناقلية
تمكن من المتابعة الزمنية
لتطور جملة كيميائية .

3*- سرعة التفاعل :

3*-1 : سرعة تشكيل أو اختفاء نوع كيميائي :

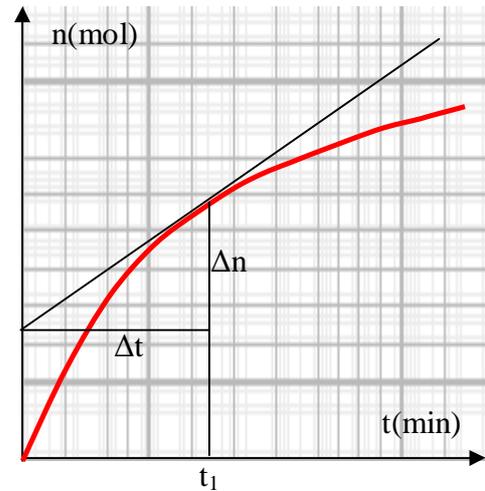
$$V_1 = dn / dt$$

تعبّر عن تغير كمية المادة المتشكلة أو المختفية لنوع كيميائي في وحدة الزمن .



$$V_1 = - \Delta n / \Delta t$$

سرعة اختفاء نوع كيميائي تمثل
ميل المماس في اللحظة المعتبرة



$$V_1 = \Delta n / \Delta t$$

سرعة تشكيل نوع كيميائي تمثل
ميل المماس في اللحظة المعتبرة

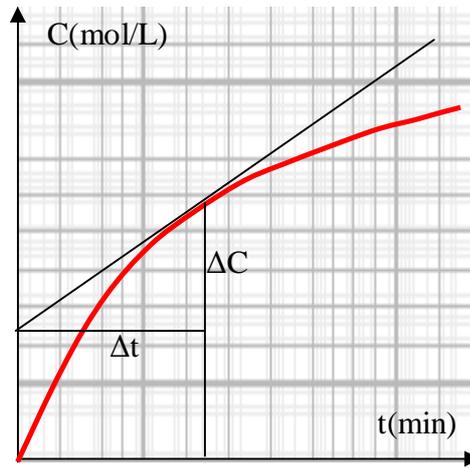
3*-2 : السرعة الحجمية لتشكيل أو اختفاء نوع كيميائي : هي سرعة تشكيل أو اختفاء

$$V_1 = + \frac{1}{v} \times d(n) / dt$$

نوع كيميائي بالنسبة لوحدية الحجم

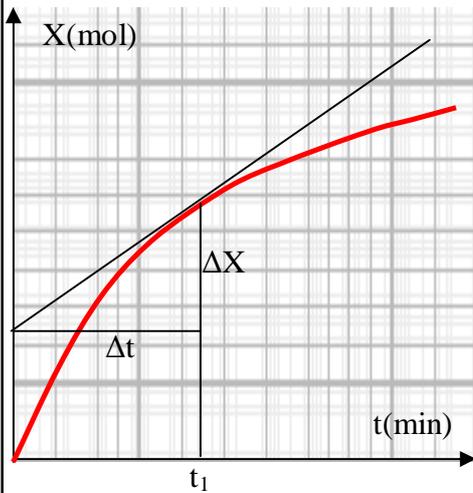
$$V_1 = + \frac{1}{v} \times \Delta(n) / \Delta t = + \Delta(C) / \Delta t$$

وهي تمثل ميل المماس في اللحظة المعتبرة .



3*3 : سرعة التفاعل : تعبر عن تغير التقدم X في وحدة الزمن .

$$V_1 = dX / dt$$



$$V_1 = \Delta X / \Delta t$$

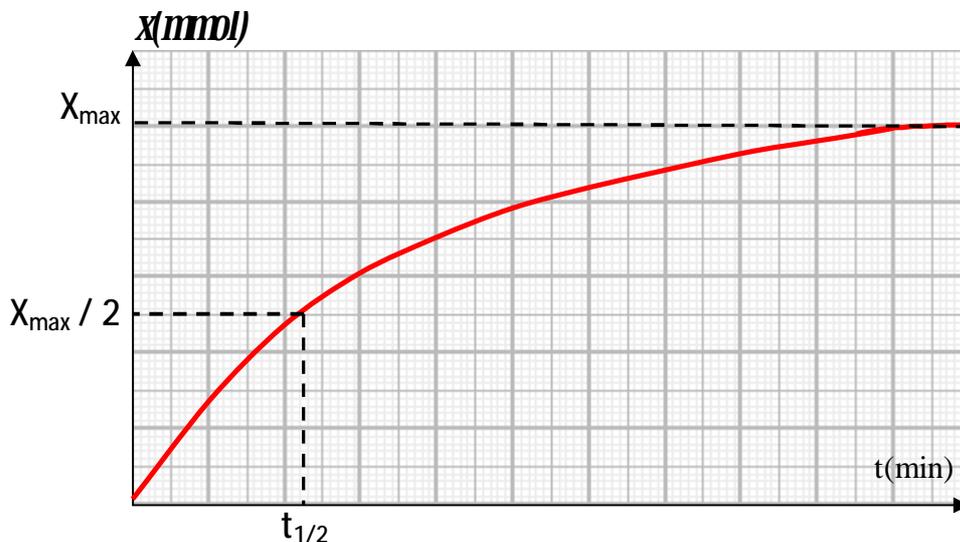
سرعة التفاعل تمثل ميل المماس في اللحظة المعتمدة

3*3 : السرعة الحجمية التفاعل : وهي سرعة التفاعل بالنسبة لوحد الحجم .

$$V_1 = 1/V \times dX / dt$$

V : حجم الوسط التفاعلي .

4*3 - زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هي زمن بلوغ التقدم X نصف تقدمه الأعظمي $X_{Max} / 2$. قيمته تحسب من البيان .

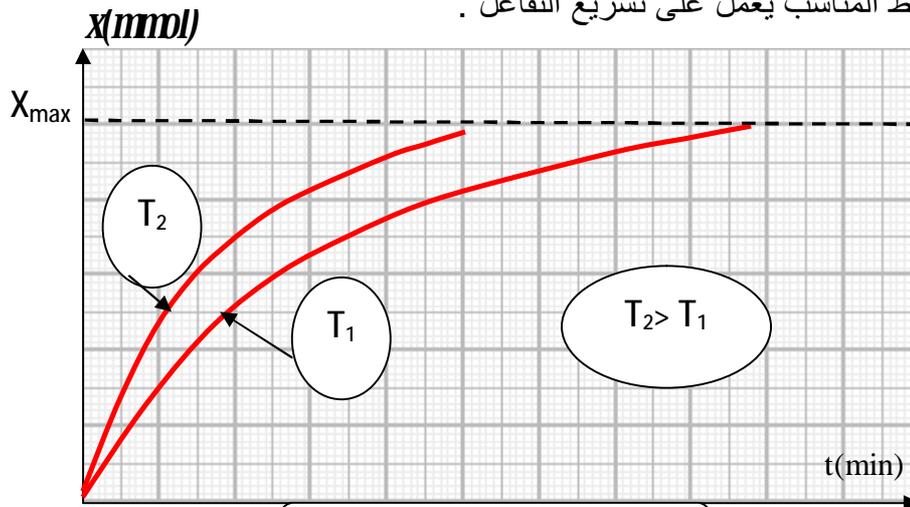


*4 العوامل الحركية : نسمي عاملا حركيا لتفاعل كيميائي كل ما يغير من سرعة التفاعل . وأهمها :

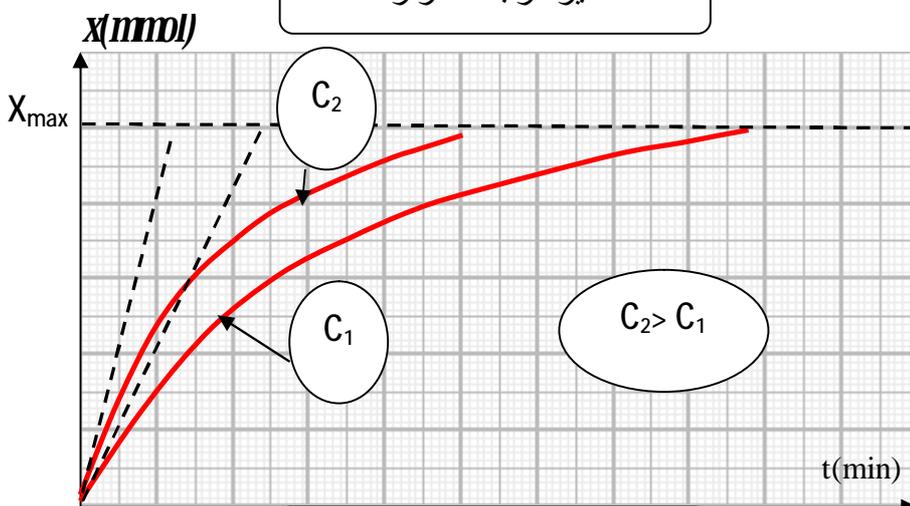
*- درجة الحرارة : بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة الفاعل .

*- التراكيز الابتدائية : بزيادة التراكيز الابتدائية تزداد سرعة الفاعل في اللحظة $t=0$.

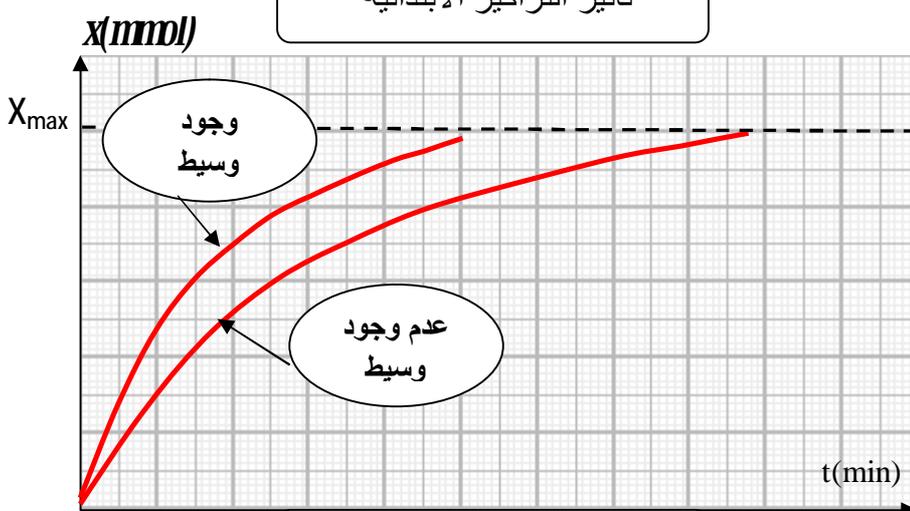
*- الوسيط : وجود الوسيط المناسب يعمل على تسريع التفاعل .



تأثير درجة الحرارة



تأثير التراكيز الابتدائية



وجود وسيط مناسب