

المستوى: 3 في 2 + 2 + 2
الدرس رقم: 06

الوحدة 06 :
مراقبة تطور جملة كيميائية

المجال : التطورات غير
الرتيبة

1 - التطور التلقائي لجملة كيميائية :

1-1 - جهة التطور التلقائي لجملة كيميائية :

1-1-1 - كسر التفاعل :

* نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية الآتية :
 $\alpha A_{(aq)} + \beta B_{(aq)} = \gamma C_{(aq)} + \delta D_{(aq)}$
حيث A, B, C, D الأنواع الكيميائية . $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. المعاملات الستوكيومترية .

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

* يعطى كسر التفاعل بالعلاقة :

1-1-2 - كسر التفاعل كمعيار لتعيين جهة التطور :

* كل جملة كيميائية تتطور تلقائيا نحو حالة التوازن .

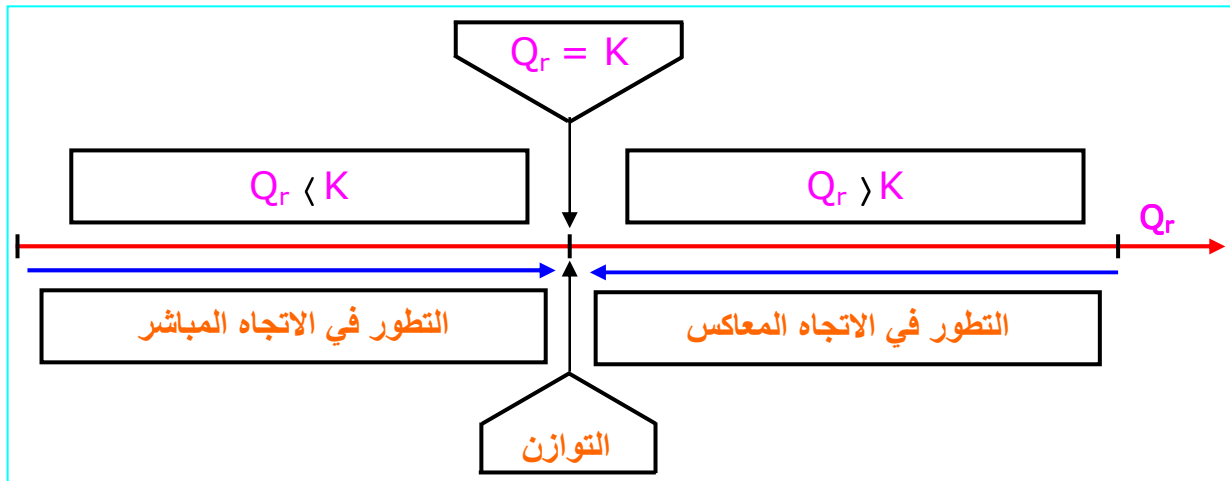
* يمثل كسر التفاعل Q_r معيار لتحديد و توقع اتجاه تطور جملة كيميائية ، حيث اذا كان :

أ - $Q_r = K$ الجملة لا تتطور لأنها في حالة توازن . حيث K : ثابت التوازن .

ب - $Q_r < K$ الجملة تتطور في الاتجاه المباشر لمعادلة التفاعل .

ج - $Q_r > K$ الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل .

و يمكن تلخيص ما سبق في المخطط :



2 - تطبيق على الأعمدة :

2-1 - تركيب العمود :

يتشكل العمود من نصفين :

* النصف الأول : صفيحة معدنية لمعدن M_1 مغموسة في محلول

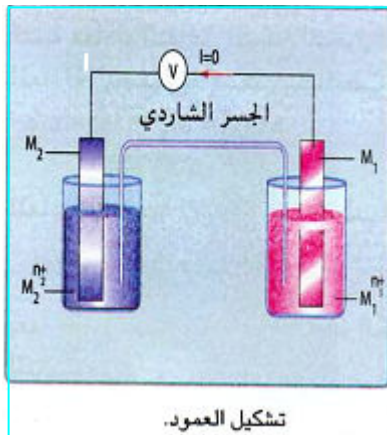
يحتوي على الشوارد $M_1^{n_1+}$

* النصف الثاني : صفيحة معدنية لمعدن M_2 مغموسة في محلول

يحتوي على الشوارد $M_2^{n_2+}$

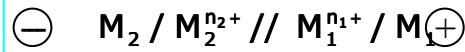
* جسر التوصيل : هو إما أنبوب يحتوي على محلول شاردي و إما

ورق مبلل بمحلول شاردي أو غشاء مسامي .



2-2 - التمثيل الرمزي للعمود :

اذا كان المسرى M_1 هو القطب الموجب و المسرى M_2 هو القطب السالب ، فانه يرمز اصطلاحا للعمود بالرمز :



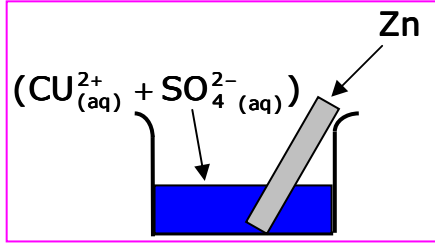
3-2 - انتقال حاملات الشحنة :

في الدارة المغلقة ، التيار الكهربائي ينتقل من القطب الموجب نحو القطب السالب و الالكترونات تنتقل من القطب السالب نحو القطب الموجب ، هذه الحركة للالكترونات تنتج عن أكسدة المعدن M_2 عند القطب السالب و ارجاع عند القطب الموجب .

4-2 - الانتقال التلقائي للالكترونات :

4-2 - أ - الانتقال المباشر للالكترونات :

* نشاط : نحقق التجربة كما في الشكل :



1 - ماذا تلاحظ ؟ ماذا تستنتج ؟

2 - عين الثنائيتين (ox/red) الداخليتين في التفاعل .

3 - أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الموافق للتحويل الكيميائي للجملة .

4 - أحسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri}

5 - بتطبيق معيار التطور بين أن اتجاه التطور المتوقع يتوافق مع الملاحظات السابقة، اذ علمت أن ثابت التوازن الموافق لهذا التفاعل هو $K = 2 \cdot 10^{37}$

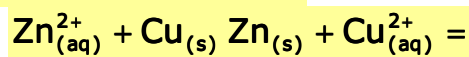
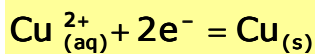
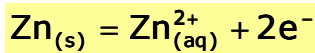
* الأجوبة :

1 - * نلاحظ زوال اللون الأزرق للمحلول تدريجيا و تشكل راسب أحمر اجوري من النحاس على الصفيحة .

* نستنتج حدوث تحول كيميائي تلقائي .

2 - الثنائيتان (ox/red) الداخليتان في التفاعل هما : $(Zn^{2+}/Zn(s))$ ، $(Cu^{2+}/Cu(s))$

3 - معادلة التفاعل الكيميائي الحادث :



* المعادلة النصفية للأكسدة :

* المعادلة النصفية للأرجاع :

* معادلة الأكسدة و الأرجاع :

4 - حساب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri}

$$Q_{ri} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 0 \quad \text{ومنه} \quad [Zn^{2+}]_i = 0 \quad \text{لدينا}$$

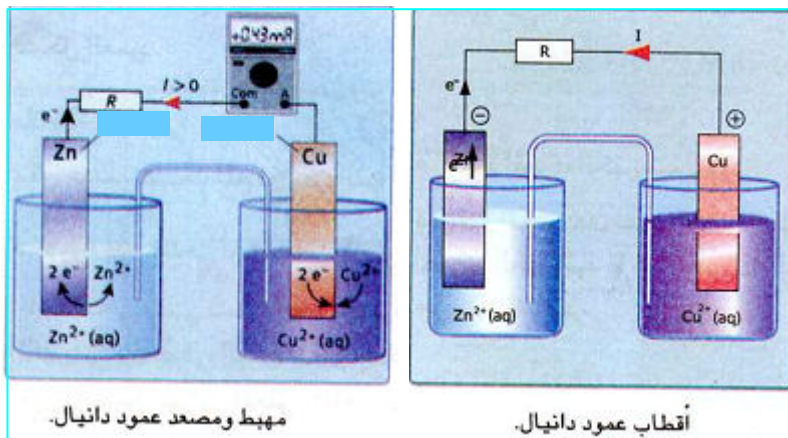
5 - تبين أن اتجاه التطور المتوقع يتوافق مع الملاحظات السابقة.

بمأن $Q_{ri} < K$ فالجملة تتطور في الاتجاه المباشر لمعادلة التفاعل و هذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية .

نتيجة : ان انتقال الالكترونات هو انتقال مباشر لانها تنتقل مباشرة من المرجع (Zn) الى المؤكسد (Cu^{2+}) دون وساطة ناقل معدني اخر.

4-2 - ب - الانتقال المباشر للالكترونات :

* نشاط : نحقق التجربة كما في الشكل (عمود دانيال) :



مهبط ومصعد عمود دانيال.

أقطاب عمود دانيال.

* ملاحظات :

1 - عندما يكون المحلول الملحي هو محلول شاردي فان شوارده هي التي تنتقل الى نصفي العمود لتعديل الشحنة .

2 - عندما يكون المحلول الملحي ، غشاء مسامي فان شوارد الكبريتات هي التي تنتقل الى نصفي العمود لتعديل الشحنة .

* الاسئلة :

1 - قبل غلق القاطعة ماذا تلاحظ ؟

2 - بعد غلق القاطعة ماذا تلاحظ ؟

3 - استنتج اتجاه التيار و جهة انتقال الالكترونات مع تحديد أقطاب العمود .

4 - هل يمر التيار عند غياب الجسر الملحي .

5 - أكتب معادلات التفاعل النصفية الحادثة مع تحديد نوع التفاعل عند كل مسرى .

6 - استنتج معادلة التفاعل الموافق للتحويل الحادث في العمود .

7 - اعط التمثيل الرمزي للعمود دانيال .

8 - أحسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{Pi} علما أن $[Zn^{2+}]_i = [Cu^{2+}]_i$.

9 - بتطبيق معيار التطور بين أن اتجاه التطور المتوقع يتوافق مع الملاحظات السابقة، اذا علمت أن التوازن الموافق لهذا التفاعل هو $K = 1,9 \cdot 10^{27}$

* الأجوبة :

1 - قبل غلق القاطعة نلاحظ :

* مؤشر الأمبيرمتر لا ينحرف * مؤشر الفولط متر يشير الى القيمة $E = 1,08 V$ تعرف بالقوة المحركة الكهربائية للعمود .

2 - بعد غلق القاطعة نلاحظ :

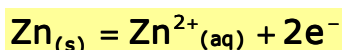
* مؤشر الأمبيرمتر ينحرف * مؤشر الفولط متر يشير الى قيمة أقل من القيمة السابقة بسبب وجود مقاومة داخلية للعمود

$r = 0,83 \Omega$

3 - من خلال انحراف مؤشر الأمبير، فان التيار يسري من مسرى النحاس نحو مسرى الزنك و جهة حركة الالكترونات تكون العكس ومنه القطب الموجب للعمود هو مسرى النحاس ، أما القطب السالب للعمود هو مسرى الزنك .

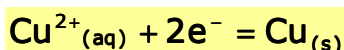
4 - لا يمر لأن الدارة مفتوحة .

5 - * عند القطب السالب (مسرى الزنك) :



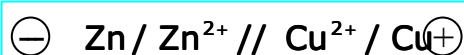
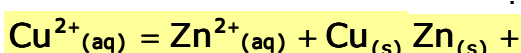
معادلة نصفية للاكسدة :

* عند القطب الموجب (مسرى النحاس) :



معادلة نصفية للارجاع :

6 - معادلة التفاعل الموافق للتحويل الحادث في العمود :



7 -

8 - حساب كسر التفاعل الابتدائي Q_{Pi} : $Q_{Pi} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$

9 - بتطبيق معيار التطور بين أن اتجاه التطور

المتوقع يتوافق مع الملاحظات السابقة :

لدينا : $Q_{Pi} < K$ ومنه اتجاه التطور يكون في الاتجاه المباشر و هذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية .

نتائج :

1 - ان انتقال الالكترونات هو انتقال غير مباشر لوجود وسيط و هو الجسر الملحي (الجسر الكهرو كيميائي) .

2 - مادام $Q_{Pi} < K$ فان العمود ينتج تيارا كهربائيا و عندما تصل الجملة الى حالة التوازن $Q_{Pi} = K$ تنعدم شدة التيار و يتوقف العمود عن الاشتغال .

2-5-5 - كمية الكهرباء المنتجة :

2-5-1- تعريف :

ان كمية الكهرباء Q المنتجة من طرف عمود يعمل خلال مدة زمنية Δt و يعطي تيار شدته I ثابتة هي : $Q = I \Delta t$

Q : كمية الكهرباء بالكولوم (C) ، I : شدة التيار التي يعطيها العمود (A) ، Δt : الزمن (S) .

* توجد وحدة أخرى لقياس كمية الكهرباء هي الأمبير - ساعي (Ah) ، حيث $1 Ah = 3600 C$

2-5-2 - تعريف الفارادي F :

هو كمية الكهرباء التي تجتاز الدارة عندما ينتقل فيها 1 مول من الالكترونات (عدد افوقادرو من e^{-}) و نكتب :

$$F = 96500 C \quad F = Q = N_A e^{-} = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500 C \quad \Leftrightarrow$$

2-5-3 - كمية الكهرباء المنتجة :

* نعتبر Z عدد الإلكترونات (المفقودة أو المكتسبة) التي تجتاز الدارة عندما يحدث التفاعل مرة واحدة تكون كمية الكهرباء من الشكل

$$Q = Ze^{-}$$

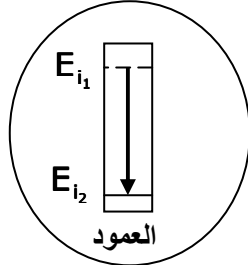
* عندما يحدث التفاعل N_A مرة ($x = 1 \text{ mole}$) تكون كمية الكهرباء من الشكل :

$$Q = Ze^{-} N_A = ZF$$

* عندما يحدث التفاعل $x \text{ mole}$ مرة تكون كمية الكهرباء من الشكل :

$$Q = Z \cdot F \cdot x = I \cdot \Delta t$$

Q : كمية الكهرباء بالكولوم (C) ، F : الفارادي ($F = 96500 \text{ C}$) ، X : تقدم التفاعل (mole) .



2-6 - الحصيلة الطاقوية للجلمة (العمود الكهربائي) :

$$E_{i_1} - W_e = E_{i_2} \quad \text{* معادلة انحفاظ الطاقة :}$$

2-7 - الاهمية الصناعية : استعملاته في الحياة اليومية :

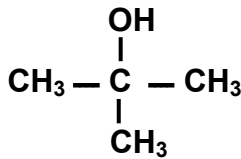
للأعمدة الكهربائية عدة استعمالات في حياتنا اليومية فيها تشتغل الساعات اليدوية و الحائطية و المصابيح وأجهزة السمع البصري (MP3 . MP4) و أجهزة التحكم عن بعد

3 - مراقبة تحول كيميائي :

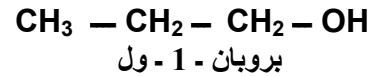
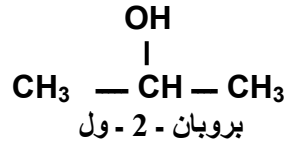
3-1 - الكحولات :

أ - الصيغة العامة : $C_nH_{2n+1} - OH$ $n \geq 1$ أو $R - OH$

ب - التسمية : ألكانول
أمثلة :

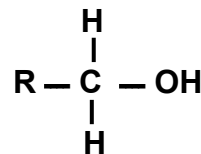
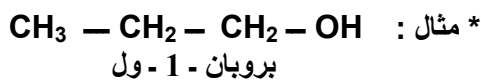


2 - ميثيل بروبان - 2 - ول



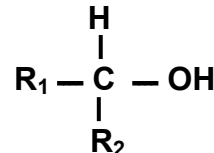
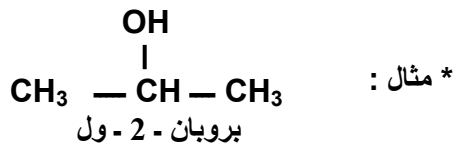
ج - أصناف الكحولات : توجد ثلاثة اصناف :

ج-1 - الكحولات الأولية :



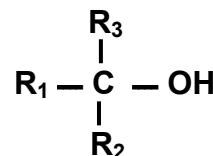
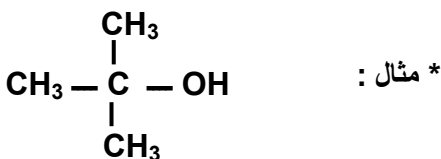
* الصيغة العامة :

ج-2 - الكحولات الثانوية :



* الصيغة العامة :

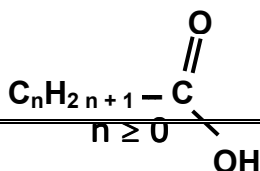
ج-3 - الكحولات الثالثية :



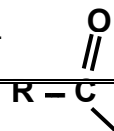
* الصيغة العامة :

2 - ميثيل بروبان - 2 - ول

3-2 - الاحماض الكربوكسية :



- 4 -

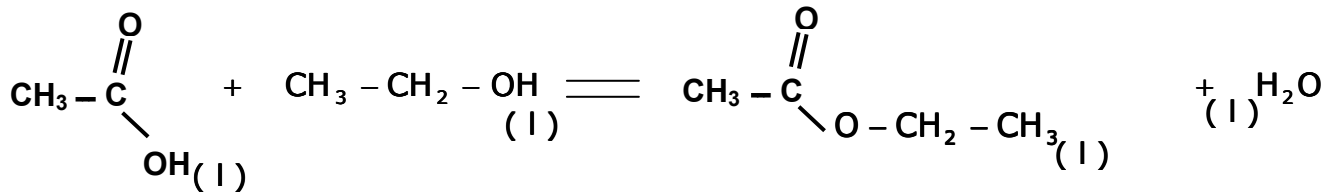


الأسئلة :

- 1 - أكتب معادلة التفاعل الموافق لتفاعل الأسترة . سم الأستر الناتج
- 2 - لماذا نبرد الأنايبب قبل كل معايرة ؟ وبماذا نسمي هذه العملية ؟
- 3 - أنجز جدول التقدم للتفاعل.
- 4 - عين التقدم الأعظمي X_{max} .
- 5 - أحسب تقدم التفاعل عند اللحظات السابقة ، استنتج التقدم النهائي للتفاعل X_f .
- 6 - عرف نسبة التقدم τ للتفاعل ، ثم أحسبه عند اللحظات السابقة .
- 7 - أرسم المنحني $\tau = f(t)$.
- 8 - استنتج نسبة التقدم النهائي و مردود الأسترة .
- 9 - من خلال المنحني ، اعط ميزتين للتحويل المدروس .

الأجوبة :

1 - معادلة التفاعل :



الاستر الناتج هو : إيثانوات الأيثيل .

- 2 - نبرد الأنايبب لتوقيف تفاعل الأسترة قبل المعايرة ، لان درجة الحرارة عامل حركي مهم .
- 3 - جدول التقدم للتفاعل.

حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
الحالة الابتدائية	$x=0$	0,1	0,1	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$0,1 - x$	$0,1 - x$	x	x
الحالة النهائية	x_f	$0,1 - x_f$	$0,1 - x_f$	x_f	x_f

4 - التقدم الأعظمي X_{max} :

$$0,1 - x_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = 0,1 \text{ mole} \quad \text{ومنه } X_f = X_{max} \text{ ومنه}$$

5 - حساب تقدم التفاعل X عند اللحظات السابقة ، استنتج التقدم النهائي للتفاعل X_f .

$$x(t) = 100 - n_1(t) \quad n_1(t) = 0,1 - x(t) \quad \Leftrightarrow \quad n_1(t) \rightarrow \text{mmol}$$

من جدول التقدم لدينا :

$$n_1(t) \rightarrow \text{mmol}$$

$n_1(t)$: كمية مادة الحمض المتبقي في كل لحظة .

باستعمال العلاقة السابقة نتحصل على النتائج المدونة في الجدول الاتي :

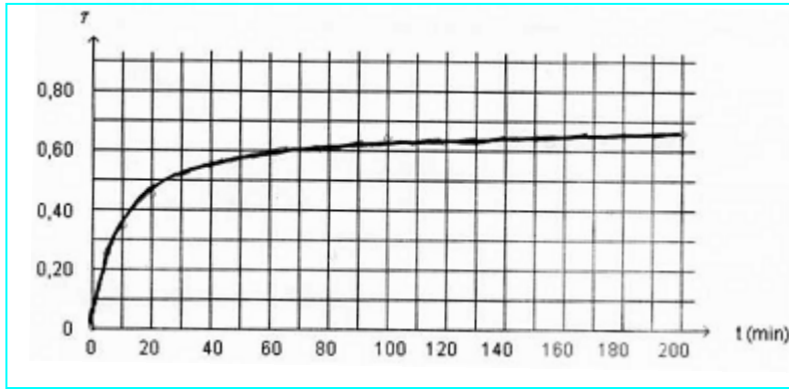
t (heures)	0	5	10	20	40	100	150	200	250	300
n (حمض متبقي) mmol	100	74	65	53	45	36	35	34	33	33
X (mmol) التقدم	0	26	35	47	55	64	65	66	67	67

التقدم النهائي : $X_f = 0,067 \text{ mol}$

$$\tau = \frac{X}{X_{max}}$$

6 - تعريف نسبة التقدم τ للتفاعل ، ثم حسابه عند اللحظات السابقة : لدينا

t (heures)	0	5	10	20	40	100	150	200	250	300
نسبة التقدم (τ)	0	0,26	0,35	0,47	0,55	0,64	0,65	0,66	0,67	0,67



7 - رسم المنحني $\tau = f(t)$.

8 - استنتاج نسبة التقدم النهائي τ_f و مردود الأسترة r :

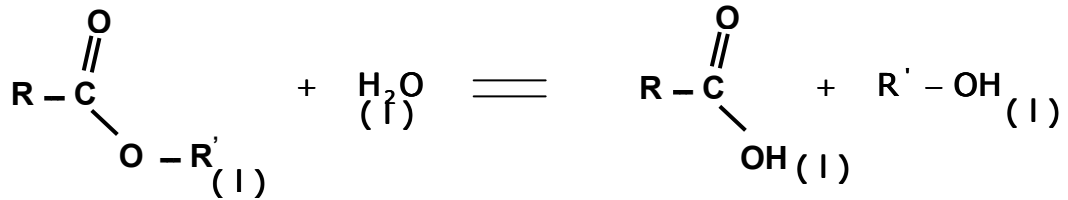
$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}} \Leftrightarrow \tau_f = \frac{0,067}{0,1} \Leftrightarrow \tau_f = 0,67 \quad \text{لدينا}$$

$$r = \tau_f \times 100 \Leftrightarrow r = 0,67 \times 100 \Leftrightarrow r = 67 \% \quad \text{* مردود الأسترة :}$$

9 - من خلال المنحني أن الأسترة تفاعل * بطيء * غير تام (محدود ، عكوس) كما أثبتت التجارب أنه لاجراري ومنه :
* مميزات تفاعل الأسترة : - بطيء - غير تام (محدود ، عكوس) - لاجراري .

3-3-2 - تحول اماهة الأسترة :

أ - تعريف : هو تحول معاكس لتحول الأسترة و يحدث بين استر وماء و ينتج حمض عضوي و كحول وفق المعادلة :



ب - الدراسة التجريبية :

مثال : تفاعل ايثانوات الايثيل مع الماء :

نأخذ 12 أنبوب اختبار و نضع في كل واحد منها ، مولا من الماء ومولا من ايثانوات الايثيل ، و نسدّها باحكام ثم نضعها في حمام مائي درجة حرارته 100°C ، و نعاير من حين لآخر الحمض المتشكل بواسطة محلول الصودا معلوم التركيز ، ثم نستنتج عدد مولات الأستر المتبقي في المزيج $[n_{\text{ester}} = n_{\text{ester-init}} - n_{\text{acide}}(t)]$ فنحصل الجدول الآتي :

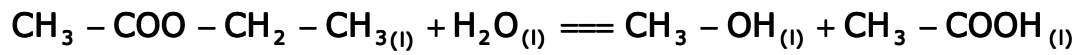
t (h)	0	5	10	20	30	60	80	100	150	200	250
$n_{\text{ester}}(\text{mol})$	1	0.90	0.84	0.78	0.74	0.71	0.70	0.69	0.68	0.67	0.67

الأسئلة :

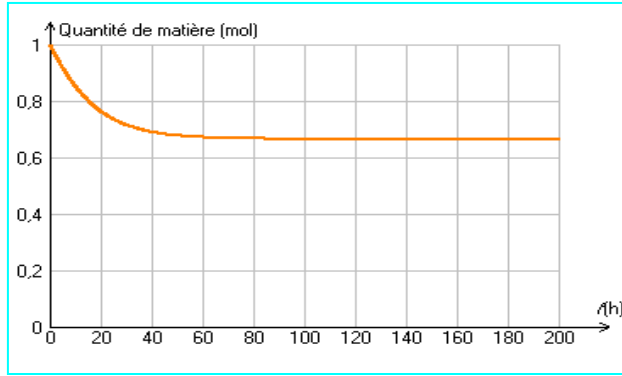
- 1 - اكتب معادلة التفاعل الحادث .
- 2 - أرسم المنحني $n_{\text{ester}} = f(t)$
- 3 - استنتج مميزات التفاعل .
- 4 - ضع جدول التقدم لهذا التحول .
- 5 - أحسب مردود الاماهة .

التحليل :

1 - معادلة التفاعل الحادث



2 - رسم المنحنى $n_{\text{ester}} = f(t)$



3 - استنتاج مميزات التفاعل .

- أ- بطيء .
- ب - غير تام (عكوس ، محدود) .
- ج - لا حراري .

4 - جدول التقدم لهذا التحول :

حالة الجملة	تقدم التفاعل (mole)	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3(l)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{CH}_3 - \text{OH}(l)$	$\text{CH}_3 - \text{COOH}(l)$
الحالة الابتدائية	$x=0$	1	1	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$1 - x$	$1 - x$	x	x
الحالة النهائية	x_f	$0,1 - x_f$	$1 - x_f$	x_f	x_f

5 - حساب مردود الاماهة .

$$r = \tau_f \times 100$$

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\text{max}}}$$

* حساب x_f :

$$n_{\text{est}}(t) = 1 - x(t)$$

من اجل :

$$t = t_f \Rightarrow x = x_f \Rightarrow n_{\text{est}}(t) = 0.67 \text{ mol} \Rightarrow 1 - x_f = 0.67 \Leftrightarrow x_f = 0.33 \text{ mol}$$

* حساب x_{max} :

$$1 - x_{\text{max}} = 0 \Leftrightarrow x_{\text{max}} = 1 \text{ mol}$$

نفرض ان التحول تام ومنه :

$$\tau_f = \frac{0.33}{1} \Leftrightarrow \tau_f = 0.33$$

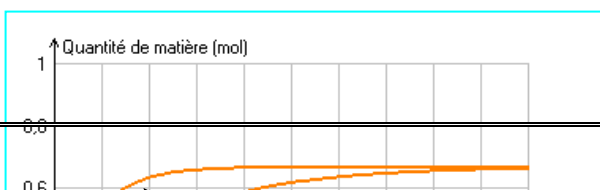
$$r = 0.33 \times 100 \Leftrightarrow r = 33 \%$$

ملاحظة : بما أن تفاعل الاسترة و تفاعل الاماهة يحدثان في نفس الوقت وفي اتجاهين متعاكسين فان :

$$r(\text{استرة}) + r(\text{اماهة}) = 100 \%$$

3-4 - مراقبة تحول الاسترة :

إن هدف الكيميائي هو الوصول إلى الحالة النهائية للتحول الذي نحققه



بأسرع ما يمكن و الحصول على مردود اكبر .
فمراقبة تطور جملة كيميائية هو تغيير سرعتها و مردودها و نواتجها .

3-4-1 - مراقبة السرعة :

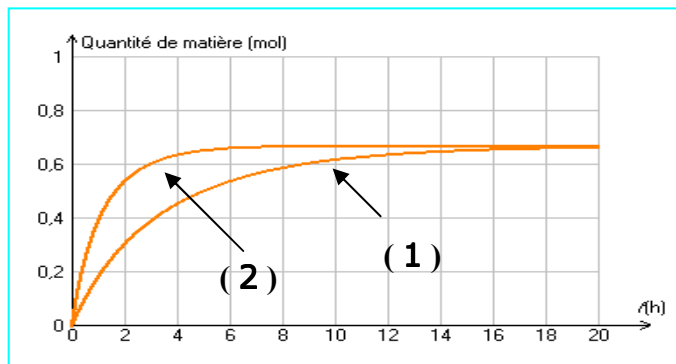
أ- رفع درجة الحرارة :

كلما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت سرعة التفاعل .

مثال : المنحني (1) : $t = 20^{\circ} \text{C}$

المنحني (2) : $t = 50^{\circ} \text{C}$

المنحني (3) : $t = 100^{\circ} \text{C}$



ب - استعمال الوسيط :

الوسيط يزيد من سرعة التفاعل .

مثال :

المنحني (1) : $t = 50^{\circ} \text{C}$ دون وسيط

المنحني (2) : $t = 50^{\circ} \text{C}$ وجود وسيط (H_3O^+)

ج- تراكيز المتفاعلات : كلما زادت تراكيز المتفاعلات زادت سرعة التفاعل .

3-4-2 - مراقبة المردود :

إن تفاعل الاسترة غير تام فيمكن إزاحة توازنه لرفع مردود بعدة طرق :

أ - بزيادة أحد المتفاعلات (حمض أو كحول) (مزيج غير متساوي المولات) :

نحضر ثلاثة محاليل ابتدائية من كحول أولي وحمض عضوي في 3 دوايق : ونسجل التركيب المزيج لكل دورق عند التوازن في الجدول الآتي :

الانواع الكيميائية		حمض	كحول	أستر	τ_f	المردود r
تركيب المزيج الاول (mol)	الحالة الابتدائية	1	1	0	0	
	الحالة النهائية	0.33	0.33	0.67	0.67	67%
تركيب المزيج الثاني (mol)	الحالة الابتدائية	5	1	0	0	
	الحالة النهائية	4.05	0.05	0.95	0.95	95%
تركيب المزيج الثالث (mol)	الحالة الابتدائية	1	5	0	0	
	الحالة النهائية	0.05	4.05	0.95	0.95	95%

* نتيجة : ان زيادة احد المتفاعلات يؤدي الى زيادة مردود الاسترة و اقتراب التفاعل من ان يكون تام

ب - تأثير صنف الكحول :

الانواع الكيميائية		حمض	كحول	أستر	τ_f	المردود r
تركيب المزيج الاول (mol)	الحالة الابتدائية	1	1	0	0	
	الحالة النهائية	0.33	0.33	0.67	0.67	67%
تركيب المزيج الثاني (mol)	الحالة الابتدائية	1	1	0	0	
	الحالة النهائية	0.40	0.40	0.60	0.60	60%
تركيب المزيج الثالث (mol)	الحالة الابتدائية	1	1	0	0	
	الحالة النهائية	0.93	0.93	0.07	0.07	7%

* نتيجة : مردود تحول الاسترة يتعلق بصنف الكحول ففي الحالة :

* كحول اولي : $r = 67\%$ * كحول ثانوي $r = 60\%$ * كحول تالي : $r = 7\%$

* ملاحظة : طبيعة الحمض العضوي لا تؤثر في مردود تحول الاسترة .

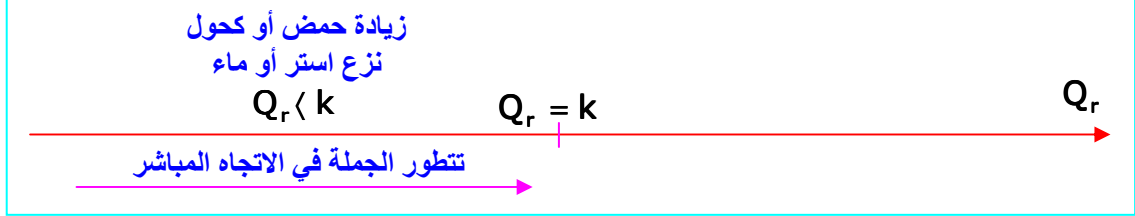
ج- نزع احد النواتج (الماء أو الاسترة) :

حتى نمنع حدوث تفاعل الاماهة الذي يحد من قيمة مردود الاسترة نقوم بنزع الاسترة أو الماء .

نعتبر الجملة في حالة توازن فيكون كسر التفاعل $Q_{eq} = k$

إذا نزعنا احد النواتج من الوسط المتفاعل فينقص Q_r فتصبح $Q_r < k$ و الجملة ليست في حالة توازن فتنطور في الاتجاه المباشر .

* تعميم : يمكن تلخيص ما سبق كما في المخطط :



* ملاحظة :

- استعمال كلور الأسيل بدل الحمض الكر بوكسيل ي جعل التحول تام .

3-5 - أهمية الأسترات في الحياة اليومية :

- إن الاسترات هي سوائل شفافة و تستعمل في الصناعة البلاستيكية و القماش (ترقال) و العطور كما تستعمل في التغذية الفلاحية و تستعمل كوقود .