

التحولات السريعة و التحولات البطيئة لمجموعة كيميائية

الإطار المرجعي للامتحان الوطني الموحد

الوحدة 1: التحولات السريعة و التحولات البطيئة Réactions Lentes & Rapides :

- كتابة معادلة التفاعل المنمذج لتحول الأكسدة – اختزال وتعرف المزدوجتين المتدخلتين.
- تحديد تأثير العوامل الحركية على سرعة التفاعل انطلاقا من نتائج تجريبية:
 - تأثير درجة الحرارة.
 - تأثير التركيز البدئية للمتفاعلات.

الوحدة 2: التبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعل vitesse de réaction :

- تعليل مختلف العمليات المنجزة خلال تتبع التطور الزمني لمجموعة؛ واستثمار النتائج التجريبية.
- معلمة التكافؤ خلال معايرة واستغلاله.
- استغلال منحنيات تطور كمية المادة لنوع كيميائي أو تركيزه أو تقدم التفاعل أو ضغط غاز أو حجمه.
- إنشاء الجدول الوصفي لتقدم التفاعل واستغلاله.
- معرفة تأثير التركيز ودرجة الحرارة على سرعة التفاعل.
- تفسير، كيفيا، تغير سرعة التفاعل بواسطة إحدى منحنيات التطور.
- تحديد قيمة السرعة الحجمية للتفاعل مبيانيا.
- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- تحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا أو باستثمار نتائج تجريبية.
- تفسير تأثير تركيز الأنواع الكيميائية المتفاعلة ودرجة الحرارة على عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن.

جدول التخصيص و نسبة الأهمية

المجموع	حل مشكل	تطبيق حل تجريبي	استعمال الموارد (المعارف والمهارات)	المستويات المهارية المجالات المضامينية
6 %	2,1 %	5 %	3 %	التحولات السريعة و التحولات البطيئة لمجموعة كيميائية التبع الزمني – سرعة التفاعل

1 التحولات السريعة و التحولات البطيئة لمجموعة كيميائية

التحولات السريعة و التحولات البطيئة التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

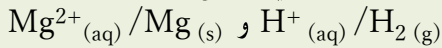
التمرين : 2° | 30 min | Appli.

لتتبع التطور الزمني للتحول الكيميائي الحاصل بين محلول حمض الكلوريدريك (H⁺(aq) + Cl⁻(aq)) و فلز المغنيزيوم، ندخل في لحظة t=0 كتلة m=1g من فلز المغنيزيوم Mg(s) في حوجلة بها حجم V=40mL من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه المولي C=0,5mol.L⁻¹.

نعتبر أن حجم الخليط التفاعلي يبقى ثابتا خلال مدة التحول و أن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة هو: V_M=24 mol.L⁻¹. نقيس حجم غاز ثنائي الهيدروجين V(H₂) المنطلق في نفس الشرطين من الضغط و درجة الحرارة، ندون النتائج الحاصل عليها في الجدول أسفله:

معطيات:

- التجربة أنجزت عند درجة حرارة 25° C.
- الكتلة المولية للمغنيزيوم: M(Mg)=24,3 g.mol⁻¹
- المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما:



t (s)	0	50	100	150	200	300	400	500	750
V _{H₂} (mL)	0	36	64	86	104	132	154	170	200
x (mmol)	0

- أكتب نصف المعادلة أكسدة - اختزال المقرونة بكل مزدوجة، ثم استنتج المعادلة الحصيلة للتفاعل.
- أذكر، معللا جوابك، طريقة أخرى تمكن من تتبع تطور هذا التحول الكيميائي.
- أنجز الجدول الوصفي لتقدم التفاعل و استنتج العلاقة بين تقدم التفاعل x و حجم غاز ثنائي الهيدروجين المتصاعد V(H₂).
- أتمم ملء الجدول أعلاه.
- مثل المنحنى x=f(t) باعتمادك السلم التالي:
100 s ↔ 1cm و 1mmol ↔ 1cm
- احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين t₁=100 s و t₂=400 s. كيف تتطور هذه السرعة مع الزمن؟ فسر ذلك.
- أ- أحسب التقدم الأقصى X_{max} و استنتج المتفاعل المحد.
- ب- ما المدلول الفيزيائي لزمن نصف التفاعل t_{1/2}؟ أوجد قيمته.
- مثل موضع المنحنى x=f(t) مع التعليل، عندما ينجز هذا التحول في الحالتين التاليتين:
- أ- عندما ينجز التحول عند درجة حرارة 50° C.
- ب- إذا كانت كمية المادة البدئية للمتفاعلات أقل، مع الحفاظ على نفس الحجم للخليط التفاعلي.

ملاحظة:

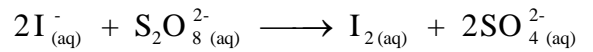
$$1\text{mL}=10^{-3}\text{L} \text{ و } 1\text{mmol}=10^{-3}\text{mol}$$

التمرين : 1° | 30 min | Type BAC

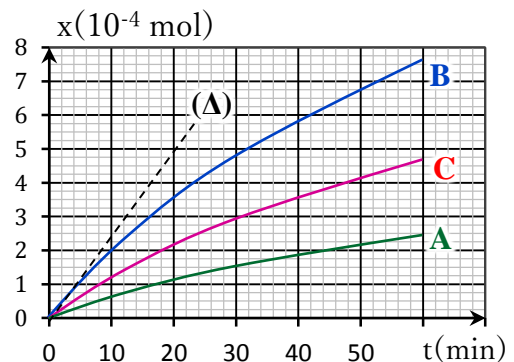
لتحديد تأثير بعض العوامل الحركية على سرعة التفاعل انطلاقا من نتائج تجريبية، ندرس حركية أكسدة أيونات يودور I⁻(aq) بواسطة أيونات بيروكسو ثنائي كبريتات S₂O₈²⁻(aq) في حالات بدئية مختلفة للمجموعة الكيميائية، كما هي مدونة في الجدول الآتي:

رقم التجربة	قيم التراكيز المولية الفعلية عند الحالة البدئية بالوحدة mol.L ⁻¹		قيمة درجة الحرارة °C
	[S ₂ O ₈ ²⁻] _i	[I ⁻] _i	
①	1.10 ⁻²	2.10 ⁻²	20
②	2.10 ⁻²	4.10 ⁻²	20
③	1.10 ⁻²	2.10 ⁻²	35

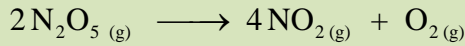
تمثل المنحنيات A و B و C على التوالي تطور التقدم x للتفاعل الحاصل بدلالة الزمن بالنسبة للتجارب ① و ② و ③ - الشكل 1. المعادلة الكيميائية المنمذجة لتحول أكسدة - اختزال هي:



- انطلاقا من المعادلة الحصيلة للتفاعل، حدد المزدوجتين مختزل/مؤكسد (Ox/Red) المتدخلتين في التفاعل.
- اذكر - مع التعليل - تقنيات أخرى تمكن من تتبع تطور هذا التحول.
- أعط تعبير السرعة الحجمية v بدلالة x تقدم التفاعل و الحجم V للمجموعة الكيميائية.
- يمثل (Δ) المماس للمنحنى B عند اللحظة t₀=0. احسب بالوحدة (mol.L⁻¹.min⁻¹) قيمة السرعة v عند اللحظة t₀ بالنسبة للتجربة رقم ②. نعطي V=100 mL.
- بمقارنة معطيات التجريبتين ① و ②، ما هو العامل الحركي الذي يمكن إبرازه؟ ما مفعوله على التأثير المدروس.
- بمقارنة معطيات التجريبتين ① و ③، ما هو العامل الحركي الذي يمكن إبرازه؟ ما مفعوله على التأثير المدروس.



في الحالة الغازية، يتفكك غاز خماسي أكسيد ثنائي الأوزون N_2O_5 تحت تأثير درجة حرارة ثابتة وفق تفاعل بطيء و كلي حسب المعادلة:



معطيات:

- نعتبر جميع الغازات كاملة ونعطي: $P.V = n.R.T$
- ثابتة الغازات الكاملة: $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1}$

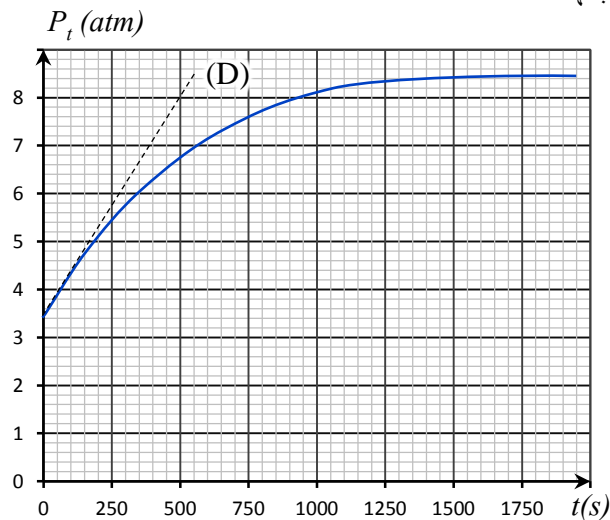
(I) ندخل كمية المادة $n_0 = 1 \text{ mol}$ من غاز $N_2O_5(g)$ في حوقلة فارغة حجمها $V = 10 \text{ L}$ ، وعند درجة حرارة ثابتة $T = 413 \text{ K}$.

- 1 أحسب الضغط البدئي P_0 في الحوقلة قبل انطلاق التفاعل.
- 2 أنشئ الجدول الوصفي، ثم احسب قيمة التقدم الأقصى x_{\max} .
- 3 عند لحظة t ، الضغط الكلي P_t داخل الحوقلة هو مجموع الضغوط الجزئية لكل غاز: $P_t = P(N_2O_5) + P(NO_2) + P(O_2)$. باستغلالك للجدول الوصفي وبتطبيق معادلة الحالة للغازات الكاملة بين أن تعبير تقدم التفاعل x عند لحظة t يكتب على شكل:

$$x = a.P_t - b$$
 بحيث $a = \frac{V}{3R.T}$ و $b = \frac{P_0.V}{3R.T}$
- 4 تحقق أن قيمة الضغط الأقصى في الحوقلة عند نهاية التفاعل هو $P_{\max} = 8,467 \text{ atm}$.

(II) لدراسة حركية هذا التحول عند درجة حرارة ثابتة، نقفل على كمية من $N_2O_5(g)$ داخل الحوقلة المفرغة سابقا، ثم نوصلها بواسطة أنبوب بجهاز البارومتر. قياس الضغط داخل الحوقلة عند لحظة t ، مكننا من تمثيل المنحنى $P = f(t)$ الممثل أسفله.

- 1 أوجد تعبير السرعة الحجمية v للتفاعل بدلالة R و T و $\frac{dP_t}{dt}$.
- 2 عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدد قيمته مبيانيا.
- 3 احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t_0 = 0$.
- 4 انقل المنحنى اسفله ثم ارسم كيفيا شكل المنحنى عندما ينجز التحول عند درجة حرارة $T' = 600 \text{ K}$.
- 5 ناقش النتيجة المحصل عليها في حالة انجاز التجربة باستعمال حوقلة حجمها $V' = 5 \text{ L}$.

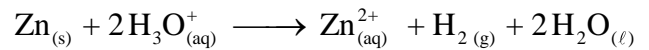


يعتبر غاز ثنائي الهيدروجين H_2 من المحروقات التي تتوفر على طاقة عالية غير ملوثة، ويمكن تحضيره بتفاعل الأحماض مع بعض الفلزات. يهدف هذا التمرين إلى تتبع تطور تفاعل حمض الكبريتيك $2H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ مع الزنك $Zn(s)$ بقياس الضغط.

معطيات:

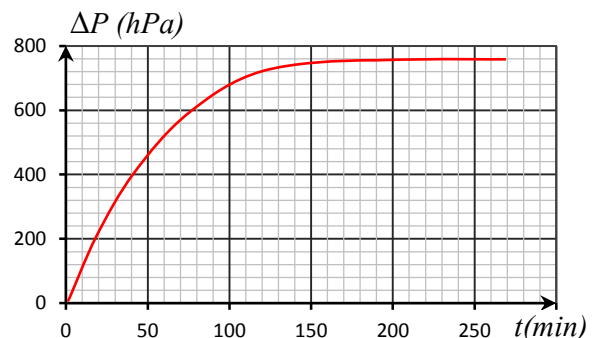
- تمت جميع القياسات عند 25° C ؛
- معادلة الحالة للغازات الكاملة: $P.V = n.R.T$ ؛
- الكتلة المولية الذرية للزنك: $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

ننمذج تفاعل الزنك مع محلول حمض الكبريتيك بالمعادلة التالية:



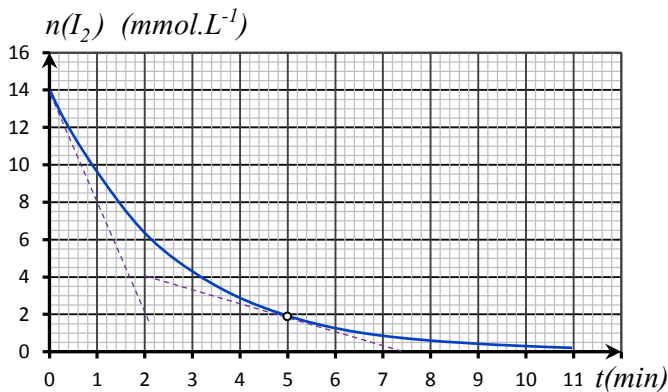
لدراسة حركية هذا التفاعل، ندخل في حوقلة حجمها ثابت $V = 1 \text{ L}$ الكتلة $m = 0,66 \text{ g}$ من مسحوق الزنك $Zn(s)$ ونصب فيها عند اللحظة $t_0 = 0$ حجما $V_a = 75 \text{ mL}$ من محلول مائي لحمض الكبريتيك تركيز أيونات الأوكسونيوم فيه هو $[H_3O^+] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$. نقيس في كل لحظة t الضغط P داخل الحوقلة بواسطة لاقط الضغط. لتكن $n_i(H_3O^+)$ كمية المادة البدئية لأيونات الأوكسونيوم و $n_i(Zn)$ كمية المادة البدئية للزنك.

- 1 أذكر طرقا أخرى يمكن اعتمادها لدراسة تطور هذا التحول مع الزمن.
- 2 حدد المزدوجتين ox/réd المتدخلتين في هذا التفاعل.
- 3 أنشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل.
- 4 احسب $n_i(Zn)$ و $n_i(H_3O^+)$.
- 5 حدد التقدم الأقصى x_{\max} و المتفاعل المحد.
- 6 بتطبيق معادلة الحالة للغازات الكاملة و اعتمادا على الجدول الوصفي، أوجد تعبير تقدم التفاعل $x(t)$ عند لحظة t بدلالة R و T و V و ΔP ، حيث $\Delta P = P - P_0$ مع P_0 الضغط البدئي المقاس عند $t_0 = 0$ و P الضغط المقاس عند اللحظة t .
- 7 ليكن $\Delta P_{\max} = P_{\max} - P_0$ تغير الضغط الأقصى و x_{\max} التقدم الأقصى. بين أن: $x(t) = x_{\max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{\max}}$.
- 8 مكنت الدراسة التجريبية من خط المنحنى الممثل في الشكل أسفله الذي يمثل تغيرات ΔP بدلالة الزمن. أوجد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.



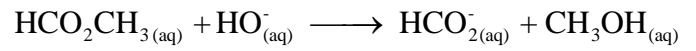
تأخذ عينة من منظف طبي للجروح «اليود» حجمها $V=100 \text{ mL}$ ، و هو عبارة عن سائل يحتوي أساسا على ثنائي اليود $I_2(aq)$ تركيزه المولي $C_0=0,14 \text{ mol.L}^{-1}$. ثم نظيف إليها قطعة من الزنك $Zn(s)$ كتلتها $m=1,6 \text{ g}$.
نقبل أن حجم الخليط التفاعلي يبقى ثابتا و يساوي $V=100 \text{ mL}$ ، نعطي الكتلة المولية للزنك $M(Zn)=65 \text{ g.mol}^{-1}$.
• ثنائي اليود I_2 سائل يتميز بلون أحمر آجوري .

- 1 أكتب نصف المعادلة أكسدة - اختزال المقرونة بكل مزدوجة، ثم استنتج المعادلة الحصيلة للتفاعل لعلمنا أن المزدوجتين المتدخلتين في التفاعل هما: $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ و $I_2(aq)/I^-(aq)$.
- 2 أحسب $n_0(I_2(aq))$ كمية المادة البدئية لثنائي اليود $I_2(aq)$ و $n_0(Zn(s))$ كمية المادة البدئية لـ $Zn(s)$.
- 3 أنشئ الجدول الوصفي لتقدم التفاعل.
- 4 انطلاقا من الجدول الوصفي حدد التقدم الأقصى X_{max} و استنتج المتفاعل المحد.
- 5 عند درجة الحرارة 20°C نتتبع عن طريق المعايير - بواسطة أيونات محلول ثيوكبريتات الصوديوم- تغيرات $n(I_2(aq))$ بدلالة الزمن t فنحصل على المنحنى $n(I_2(aq))=f(t)$. (الشكل أسفله)
أ - قبل المعايرة نقوم بغسل العينات بالماء المثلج . ما الفائدة من إضافة الماء المثلج قبل المعايرة ؟ و كيف نتعرف على التكافؤ ؟
ب- أذكر طريقة أخرى تمكن من تتبع تطور هذا التحول الكيميائي.
ج- أحسب السرعة الحجمية لاختفاء I_2 من المحلول عند اللحظتين $t_1=0$ و $t_2=5 \text{ min}$.
(تم تمثيل مستقيمين مماسين للمنحنى عند اللحظتين t_1 و t_2)
د - كيف تتغير السرعة الحجمية مع الزمن ؟ فسر ذلك.
هـ - عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدد قيمته.
6 نحتفظ بنفس الحجم $V=100\text{mL}$ و بنفس التراكيز البدئية للمتفاعلات.
أرسم كيفيا مع نفس المنحنى الممثل أسفله، شكل المنحنى C_1 عندما ينجز التحول عند درجة حرارة 80°C علل جوابك.
7 في هذه المرة نحتفظ بنفس درجة الحرارة البدئية 20°C . لكن نظيف حجما $V'=50 \text{ mL}$ من الماء المقطر للمحلول السابق. فيكون الحجم الكلي للخليط هو $V_T=150\text{mL}$. أرسم كيفيا في نفس المنحنى السابق ، شكل المنحنى C_2 . علل ذلك.



يهدف هذا التمرين إلى تتبع تطور تفاعل ميثانوات المثل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم باعتماد قياس الموصلية.
يعبر عن الموصلية σ عند لحظة t بالعلاقة: $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$.
نصب في كأس حجما $V=2.10^{-4} \text{ m}^3$ من محلول S_B هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq)+OH^-(aq))$ تركيزه $C_B=10 \text{ mol.m}^{-3}$ و نضيف إليه، عند لحظة t_0 نعتبرها أصلا للتواريخ، كمية المادة n_E لميثانوات الميثيل مساوية لكمية المادة $n_B=n_E$ هيدروكسيد الصوديوم في المحلول S_B عند أصل التواريخ.
(نعتبر أن حجم الخليط يبقى ثابتا $V=2.10^{-4} \text{ m}^3$).
مكنت الدراسة التجريبية من الحصول على المنحنى الممثل لتغيرات الموصلية σ بدلالة الزمن (أنظر الشكل أسفله)

ننمذج التحول المدروس بالمعادلة الكيميائية التالية :

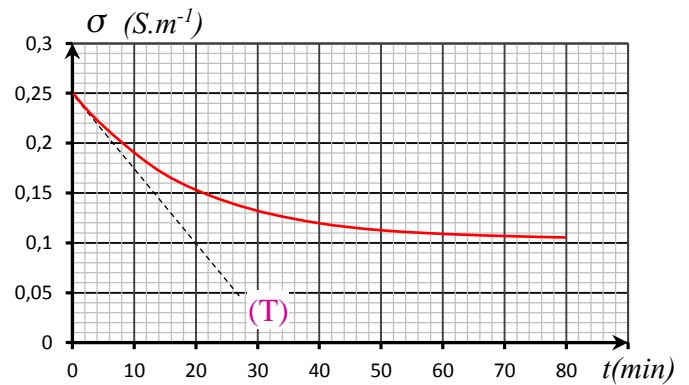


- يعطي الجدول التالي قيم الموصلية المولية الأيونية للأيونات المتواجدة في الوسط التفاعلي.

الأيون	Na^+	OH^-	HCO_2^-
$\lambda \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$	$5,01.10^{-3}$	$19,9.10^{-3}$	$5,46.10^{-3}$

- نهمل تركيز الأيونات H_3O^+ في الخليط التفاعلي.

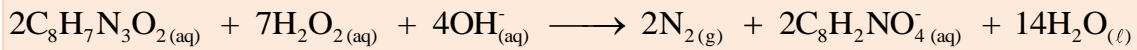
- 1 أوجد الأيونات المتواجدة في الخليط عند لحظة t .
- 2 أنشئ الجدول الوصفي لتطور هذا التحول الكيميائي .
(نرمز بـ x لتقدم التفاعل عند لحظة t)
- 3 بين أن موصلية الخليط التفاعلي ، عند لحظة t تحقق العلاقة :
$$\sigma = - 72,2 \cdot x + 0,25 \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$$
- 4 علل تناقص الموصلية σ أثناء التفاعل.
- 5 احسب $\sigma_{1/2}$ موصلية الخليط التفاعلي عند $x = \frac{x_{max}}{2}$.
- 6 أوجد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- 7 إعط تعبير السرعة الحجمية v للتفاعل بدلالة حجم المحلول V و مشتقة الموصلية بالنسبة للزمن $\frac{d\sigma}{dt}$.
- 8 حدد بالوحدة $\text{mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$ قيمة السرعة الحجمية v للتفاعل عند اللحظة $t=0$ (المستقيم (T) مماس للمنحنى عند $t=0$).



الكيمياء في خدمة الشرطة العلمية

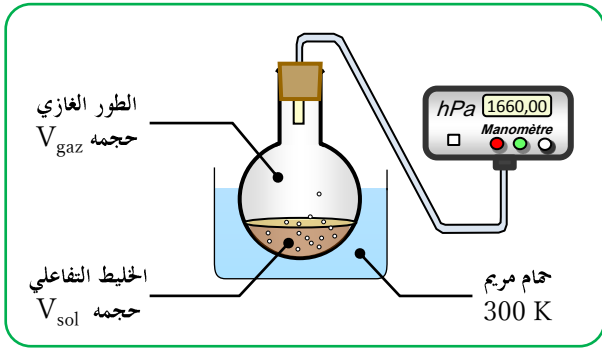
اللومينول (Luminol) مركب عضوي صيغته الإجمالية $C_8H_7N_3O_2$ ، خلال تفاعله مع بعض المؤكسدات مثل الماء الأوكسيجيني H_2O_2 يعطي غاز ثنائي الأزوت N_2 وأيون أمينوفتالات $C_8H_2NO_4^-$. هذا الأخير غير مستقر - يوجد في حالة إثارة - ولكي يعود إلى حالة استقراره يبعث فائض طاقته على شكل ضوء ذو لمعان أزرق يمكن رؤيته في ظلام دامس. غير أن هذا التفاعل بطيء جدا قد يتطلب شهورا ... لكن بوجود أيونات الحديد III يحدث التفاعل في عشرات الثواني. يحتوي الهيموغلوبين للكريات الحمراء للدم على أيونات الحديد III، و انطلاقا من ذلك تعتمد الشرطة العلمية على اللومينول للكشف عن بقع الدم في الثوب أو في مسرح الجريمة حتى ولو تم غسله وتجفيفه. كون الضوء الناتج ينطفئ بعد حوالي 30 ثانية يتم الاستعانة بألة تصوير خاصة وفي مكان مظلم.

يتفاعل اللومينول مع الماء الأوكسيجيني حسب تفاعل أكسدة - اختزال نمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية:



لإنجاز هذا التفاعل، عند درجة الحرارة $T=300K$ ، نكون خليطا تفاعليا حجمه $V_{sol}=0,35L$ بمزج:

- كتلة $m_1=1,0g$ من اللومينول و $250g$ من هيدروكسيد الصوديوم وماء مقطر.
- حجما $V=0,50mL$ من الماء الأوكسيجيني تركيزه $C=9,8mol.L^{-1}$.
- $5g$ من مركب يحتوي على أيونات الحديد III.



معطيات:

- الكتلة المولية للومينول هي: $M=177g.mol^{-1}$.
- معادلة الحالة للغازات الكاملة: $P.V = n.R.T$.
- ثابتة الغازات الكاملة: $R=8,3Pa.m^3.K^{-1}.mol^{-1}$ (S.I).
- حجم الغاز يبقى ثابتا خلال التفاعل: $V_{gaz}=2,1.10^{-3}m^3$.
- نذكر أن $1m^3=10^3L$.

1 ما هو دور أيونات الحديد III في هذا التفاعل؟

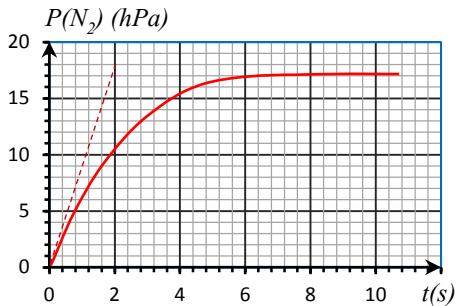
2 أعط تعريف المؤكسد ثم اكتب المزدوجة ox/red التي ينتهي إليها الماء الأوكسيجيني H_2O_2 .

3 اذكر، مع التعليل، تقنيتين مختلفتين يمكن اعتمادهما لدراسة تطور هذا التحول مع الزمن.

4 نرمز بـ n_1 لكمية المادة البدئية للومينول $C_8H_7N_3O_2$ و بـ n_2 لكمية المادة البدئية للماء الأوكسيجيني H_2O_2 .

تحقق أن $n_1=5,6.10^{-3}mol$ و $n_2=4,9.10^{-3}mol$.

5 نعط الجدول الوصفي المبسط التالي: انقل الجدول واملأه ثم حدد التقدم الأقصى X_{max} .



الحالة	التقدم	$2C_8H_7N_3O_2(aq) + 7H_2O_2(aq) + \dots \rightarrow 2N_2(g) + \dots$	
بدئية	0	n_1	n_2
وسيطه	x
نهائية	x_{max}

6 باستغلالك للجدول الوصفي ومعادلة الحالة للغازات الكاملة أوجد التعبير التالي: $x(t) = \frac{V_{gaz}}{2RT} \cdot P(N_2)$ ؛ يمثل ضغط $N_2(g)$.

7 استنتج تعبير السرعة الحجمية v للتفاعل بدلالة V_{sol} و V_{gaz} و R و T و المشتقة $\frac{dP(N_2)}{dt}$ ، ثم حدد قيمة v عند اللحظة $t=0$.

8 عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدد قيمته.

9 كنت ضمن فريق الشرطة العلمية بمسرح الجريمة. صف بإيجاز كيف يمكن اعتماد تقنية هذا التفاعل لإبراز وجود بقع الدم في قميص الضحية بعد أن تخلص منها القاتل بالغسل والتجفيف.