الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التربية الوطنية

هندسة الطرائق

للسنة الثالثة من التعليم الثانوي
العام و التكنولوجي
شعبة تقني رياضي

3



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الجمهوريـــة الجزائريـــة الديمقراطيـــة الشعبيـــة

وزارة التربيـــة الوطنيـــة

akboudjfarid@yahoo.fr

هندسة الطرائـــق

السنة الثالثة من التعليم الثانوي العام و التكنولوجي

شعبة تقني رياضي

الإشراف التربـــوي

زيـــوش مداني مفتش التربية و التكوين

المؤلفـــون

زيوش مداني	مفتش التربية و التكوين	زباش عبد الرزاق	مفتش التربية و التكوين
قدور بدر الزمان	مفتش التربية و التكوين	ايت مزيان نورة	أستاذة التعليم الثانوي
شلالي نا صر	أستاذ التعليم الثانوي	صديقي نضيرة	أستاذة التعليم الثانوي
بن عليا مصطفى	أستاذ التعليم الثانوي		

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

بسم الله الرحمن الرحيم

إن تعلم هندسة الطرائق يدخل ضمن إصلاح البرامج التعليمية الذي يهدف إلي مواكبة التطور الحاصل في مختلف المجالات العلمية و التقنية. هذا الفرع الهندسي الذي تم تطويره في السنوات الأخيرة يتدخل في قطاعات متعددة:

- مراقبة و معالجة النفايات لحماية البيئة.
- تكرير البترول و صناعة المنتجات البتروكيميائية.
- الصناعة الصيدلانية (صناعة الأدوية).
- استخلاص أجسام انطلاقا من نباتات من أجل صناعة مواد التجميل.
- الصناعة التحويلية الفلاحية الغذائية.
- معالجة المياه.
- مخابر الاختبارات و التحاليل و المراقبة.
- صناعة المنظفات و صناعة الأسمدة ...إلخ

وفي هذا الإطار يسرنا أن نضع بين أيدي تلاميذ السنة الثالثة تقني رياضي هذا الكتاب في مادة التكنولوجيا فرع هندسة الطرائق أعد وفقا للمنهاج الرسمي الذي جاء في إطار إصلاح المنظومة التربوية و يأتي كسند يعين الأساتذة على تدريس هذه المادة و تمكين المتعلمين من توظيف و دعم المعارف المكتسبة و تعميقها و تعزيزها بمعارف جديدة تثري رصيدهم المعرفي و ربطها بالجانب التطبيقي يحتوي هذا الكتاب على أربعة مجالات تعلمية مطابقة للمنهاج الرسمي لمادة التكنولوجيا هندسة الطرائق

المجال الأول :

الكيمياء العضوية و يتناول هذا المجال:

* الفحوم الهيدروجينية
* الوظائف الأكسجينية
* الأمينات
* البوليميرات
* المجال الثاني :
* الكيمياء الحيوية يتناول هذا المجال :
* الأحماض الأمينة

prof:akboudj farid
كيمياء
Chimie
Lycée iben ziyad

على تحقيق الأهداف المرجوة من تدريس مادة التكنولوجيا هندسة الطرائق

والله ولي التوفيق

المؤلفون

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

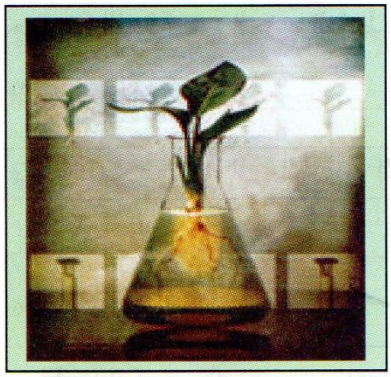
الكيمياء العضوية

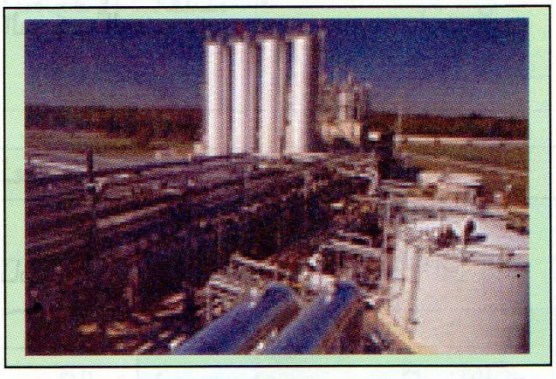


مدخل إلى الكيمياء العضوية:

الكيمياء العضوية من الممكن أن تعرف ببساطة بأنها كيمياء مركبات الكربون. وكلمة عضوية **Organique** ناشئة من كون المركبات العضوية يحصل عليها من مصادر نباتية و حيوانية، أي أنها تستمد من الكائنات الحية.

إن دراسة الكيمياء العضوية مهمة جداً في الكثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان و سعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات و الحيوانات، كالبروتينات و الكربوهيدرات و الفيتامينات و المواد الدهنية والأنزيمات والهرمونات وغيرها، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها، والوقود الذي نستعمله في المصانع، و السيارات و الطائرات و السفن، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط و البلاستيك، والمبيدات الحشرية و الأسمدة، و المتفجرات وغيرها.





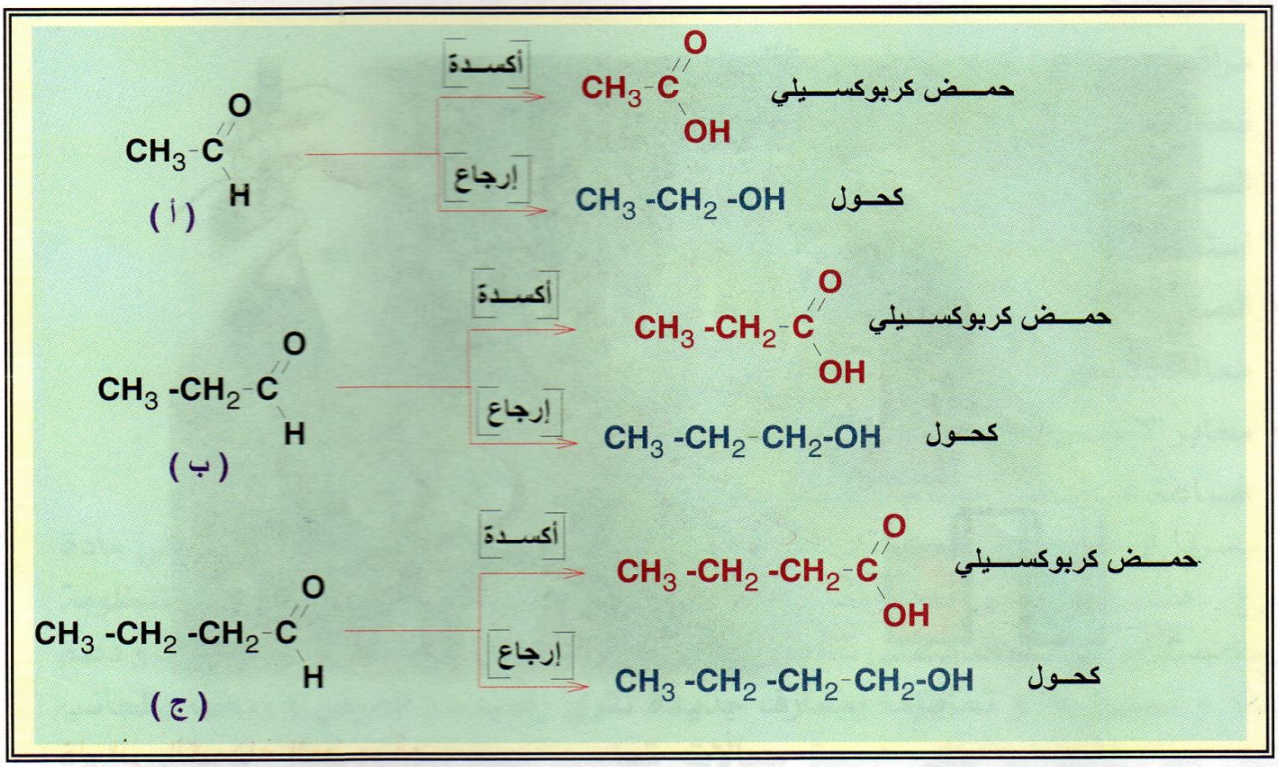
يعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية

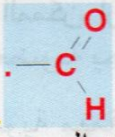
و لتسهيل معرفة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، فقد قسم إلى عدد من المجموعات التى لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1- المجموعة الفعالة:

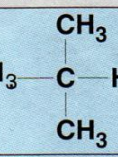
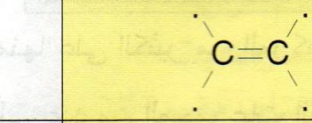
المجموعة الفعالة هي ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزئ المركب العضوي و التي تحدد فعاليته.



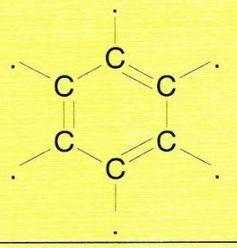
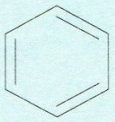
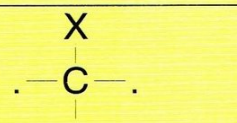
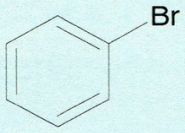
من خلال المثال فإن كل من المركبات أ ، ب ، ج تحتوي المجموعة  المميزة الألدهيدات. لهذه المركبات الثلاث صفات و خواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته إلى حمض كربوكسيلي أو إرجاعه إلى كحول.

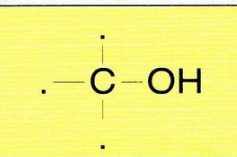
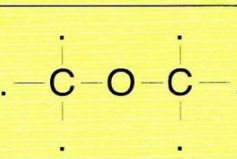
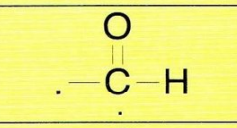
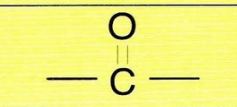
وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعا تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود المجموعة الفعالة للألدهيد (**-CHO**) المشتركة في بنيتها بغض النظر عن بقية الجزئ. و عليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزئ المركب العضوي.

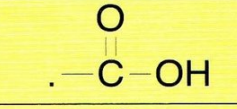
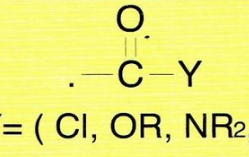
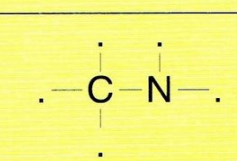
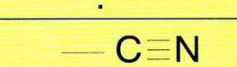
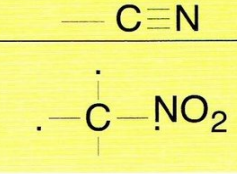
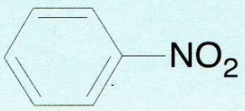
2- أهم المجموعات الفعالة:

بنية المجموعة الفعالة	الوظيفة العضوية	أمثلة
	الألكانات	
	الألسانات	$CH_2 = CH_2$
-C≡C-	الألسينات	H-C≡C-H

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

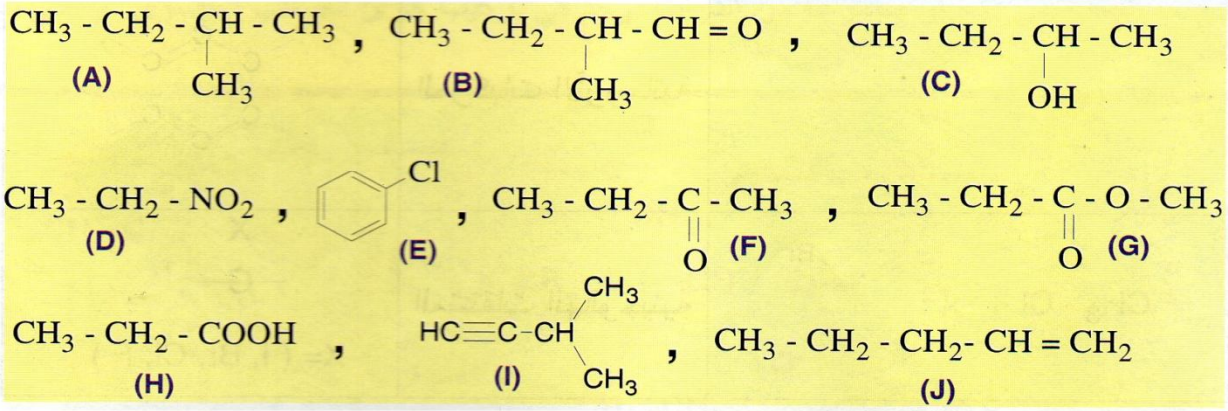
بنية المجموعة الفعالة	الوظيفة العضوية	أمثلة
	المركبات الآروماتية	
 X= (I, Br, Cl, F)	المشتقات الهالوجينية	$CH_3 - Cl$ ، 

بنية المجموعة الفعالة	الوظيفة العضوية	أمثلة
	الكحولات	$CH_3 - CH_2 - OH$
	الإيثرات	$CH_3—O—CH_3$
	الألدهيدات	$CH_3—C(=O)—H$
	السيتونات	$CH_3—C(=O)—CH_3$

بنية المجموعة الفعالة	الوظيفة العضوية	أمثلة
	الأحماض الكربوكسيلية	$CH_3-C(=O)-OH$
 Y= (Cl, OR, NR_2,....)	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	$CH_3—C(=O)—Cl$ $CH_3—C(=O)—O-CH_3$
	الأمينات	$CH_3—NH_2$ $CH_3—NH—CH_3$
	النتريلات	$CH_3-C\equiv N$
	مركبات النترو	CH_3-NO_2 

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تطبيق: صنف المركبات الاتية حسب الوظيفة العضوية



3- تصنيف التفاعلات في الكيمياء العضوية:

تصنف التفاعلات العضوية إلى أربعة أقسام رئيسية:

1.3- تفاعلات الإستبدال substitution :

حيث تستبدل ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون و يحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى.

$$CH_3 - CH_2 - OH + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Br + H_2O$$

2.3- تفاعلات الإضافة (الضم) addition:

يشمل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد المجموعات المرتبطة وذلك بالضم على الروابط المضاعفة (ثنائية أو ثلاثية) .

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2} - \underset{Br}{CH_2}$$

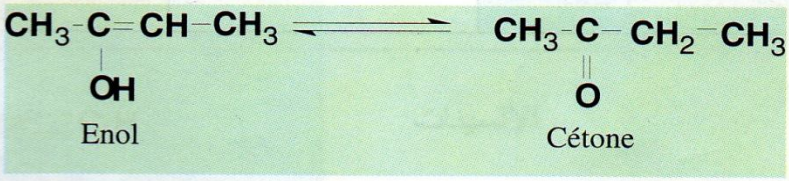
3.3- تفاعلات الحذف élimination :

و تشمل تفاعلات نزع المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزئ غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزئ).

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow[170\ °C]{H_3O^+} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

4.3- تفاعلات إعادة الترتيب réarrangement:

و يشمل على إعادة ترتيب بعض الذرات أو مجموعة من الذرات داخل نفس الجزئ.



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الوحدة 1: الفحوم الهيدروجينية

1- الفحوم الهيدروجينية الآليفاتية:

الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية هي مركبات عضوية تحتوي جزيئاتها على عنصري « C » و « H » فقط.

1.1- تفاعل الألكانات البسيطة:

1.1.1- مع الأكسيجين O_2:

الأ لكانات تحترق بشدة احتراقا تاما بوجود كمية كافية من الأكسيجين O_2 حيث يحدث تخريب الهيكل الفحمي لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و ماء H_2O و طاقة كبيرة.

$$C_nH_{2n+2} + \frac{(3n+1)}{2}O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O + \text{énergie}$$

تطبيق:

نقوم باحتراق 10 L من غاز البوتان بوجود كمية كافية من أكسجين الهواء.

- أكتب معادلة تفاعل الاحتراق الحادثة.
- أحسب حجم الهواء اللازمة لهذا الاحتراق (في الشروط النظامية)، علما أن نسبة الأكسيجين في الهواء 20%

2.1.1- مع الهالوجينات X_2 : بوجود أشعة الضوء فوق البنفسجية (UV) أو الحرارة المرتفعة (400°C) يحدث تفاعل استبدال على الألكانات

$$R\text{-}H + X_2 \longrightarrow R\text{-}X + HX$$

مثال:

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \xrightarrow[\text{ou } 400\ °C]{(uv)} C_nH_{(2n+1)}\text{-}Cl + HCl$$

- الفلور F_2 مؤكسد عنيف يهدم الألكانات تماما و معظم المركبات العضوية.

$$C_nH_{2n+2} + (n+1)\,F_2 \longrightarrow n\,C + (2n+2)\,HF$$

مثال:

$$C_5H_{12} + 6\,F_2 \longrightarrow 5\,C + 12\,HF$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

يمكن ان تحدث عدة استبدالات على نفس ذرة الكربون بوجود كمية زائدة من الكلور Cl_2 و تتم على مراحل كما هو موضح في المثال الآتي:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{UV} CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{UV} CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{UV} CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{UV} CCl_4 + HCl$$

CCl_4 من المذيبات العضوية الجيدة

تفاعل الاستبدال يحدث على الكربون الأقل هدرجة (الأكثر استبدالا)

مثال:

$$CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} \begin{cases} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad 57\% \\ CH_3-CH_2-CH_2Cl \quad 43\% \end{cases} + HCl$$

جـ- مع البروم Br_2: يعطي البروم مع الألكانات تفاعل استبدال لكن بصعوبة و التفاعل ماص للحرارة.

د- مع اليود I_2: لا يتفاعل اليود تماما مع الألكانات

2.1- أكسدة الألسانات:

1.2.1- الأكسدة الخفيفة: يؤدي تأثير $R\text{-}CO_3H$ (Peracide) مؤكسد ضعيف على الألسانات إلى تكوين الإيبوكسيد، و عند معالجته بالماء في وسط حمضي يتشكل مركب α- ديول.

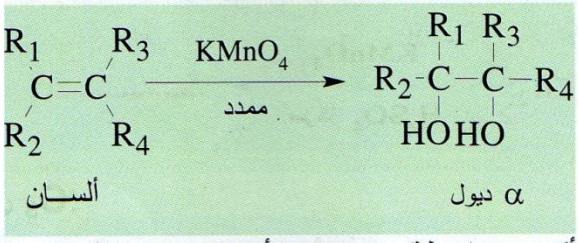
كما يمكن أكسدة الألسانات بأكسيجين الهواء في وجود الفضة Ag عند الدرجة 200°C إلى إيبوكسيد

$$\underset{\text{ألسان}}{R_1R_2C=CR_3R_4} \xrightarrow{R\text{-}CO_3H} \underset{\text{إيبوكسيد}}{R_1R_2C(O)CR_3R_4} \xrightarrow[H_3O^+]{H_2O} \underset{\alpha\text{ ديول}}{R_2C(OH)-C(OH)R_1-R_3R_4}$$

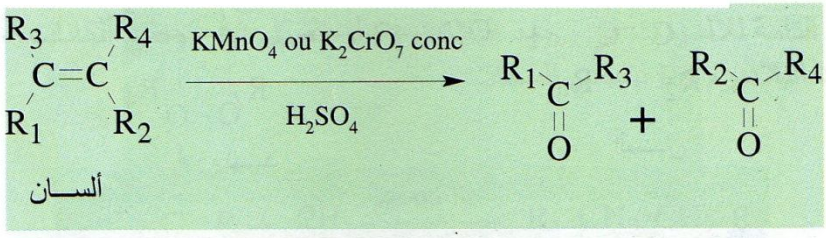
$$H_3C-C(CH_3)=C(H)-H \xrightarrow{R\text{-}CO_3H} H_3C-C(CH_3)(O)-C(H)-H \xrightarrow[H_3O^+]{H_2O} H_3C-C(CH_3)(OH)-CH(OH)-CH_3$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

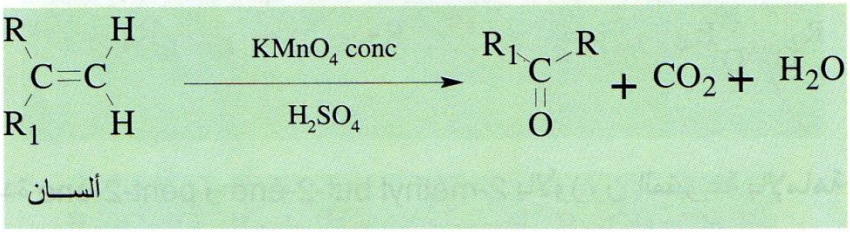
بينما تاثير محلول $KMnO_4$ الممدد و على البارد في وسط معتدل او باستعمال الماء الاكسيجيني H_2O_2 يؤدي مباشرة إلى تشكل مركب α- ديول دون المرور بالإيبوكسيد.



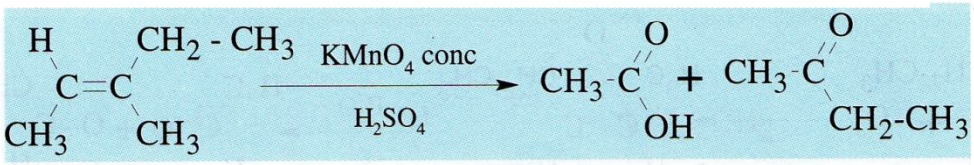
2.2.1- الأكسدة العنيفة: تؤدي الأكسدة بواسطة $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ المركز و الساخن في وسط حمضي قوي (H_2SO_4) إلى تشكل سيتونين، ألدهيدين، ألدهيد و سيتون. لكن الألدهيد المتشكل يتأكسد ثانية بسرعة ليتحول فى النهاية إلى حمض كربوكسيلي.



في حالة وجود ذرتي هيدروجين على نفس ذرة الكربون الإيثيليني (الحامل للرابطة المضاعفة) من بين نواتجه نجد CO_2 و H_2O كما هو موضح في المثال التالي:



مثال:



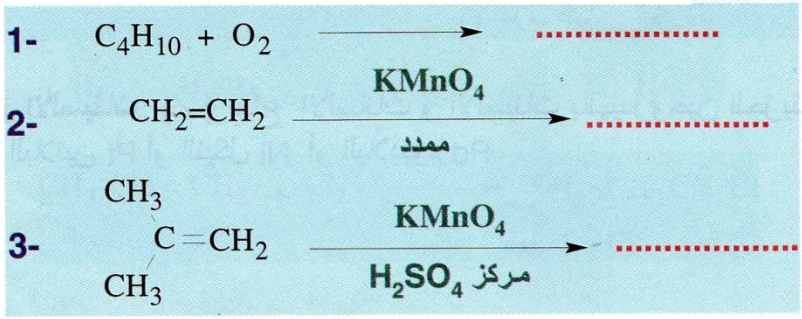
تطبيق1:

أكسدة ألسان عن طريق برمنغنات البوتاسيوم على الساخن و في وسط حمضي يعطي إلا مركب الأسيتون $CH_3-CO-CH_3$.

أوجد صيغة هذا الألسان؟

تطبيق2:

أعط نواتج التفاعلات الآتيه:



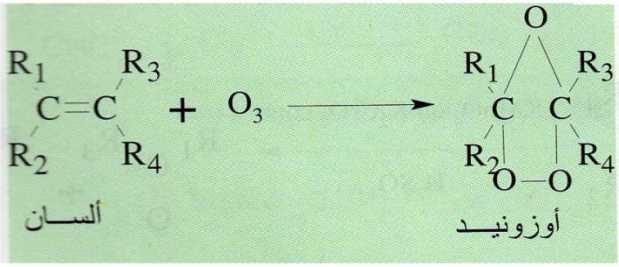
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

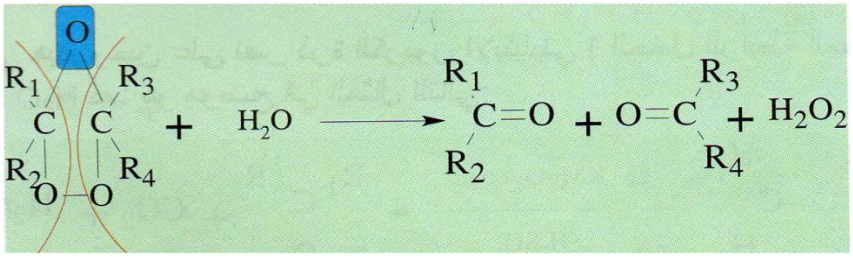
4- $CH_3-C(CH_3)=CH_2$ $\xrightarrow{R\text{-}CO_3H}$ ..... $\xrightarrow{+H_2O}$ .....

5- $CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ $\xrightarrow[H_2SO_4 \text{ مركز}]{KMnO_4}$ .....

3.2.1- أكسدة الألسانات بالأوزون O_3:

تعطي أكسدة الألسانات بالأوزون O_3 المتبوعة بالإماهة ألدهيدات أو سيتونات و ماء أكسيجيني

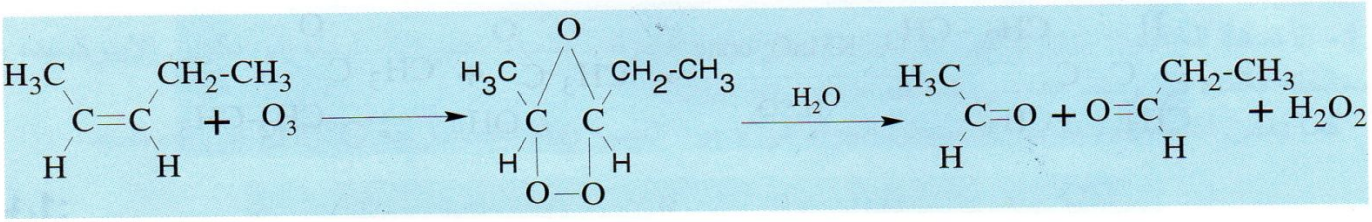




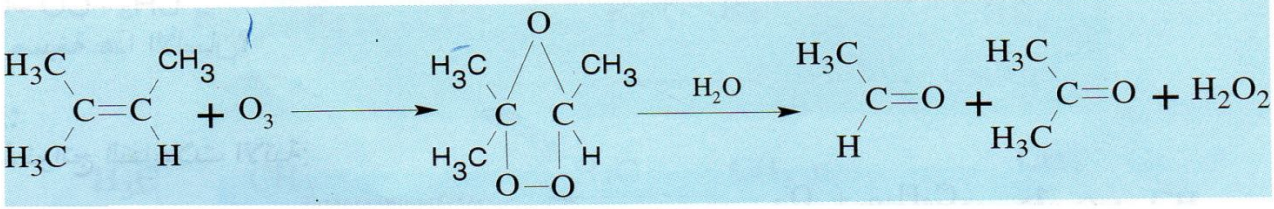
تطبيق: أعط نواتج أكسدة pent-2-ène و 2-méthyl but-2-ène بالأوزون المتبوعة بالإماهة

الحل:

أكسدة pent-2-ène المتبوعة بالإماهة



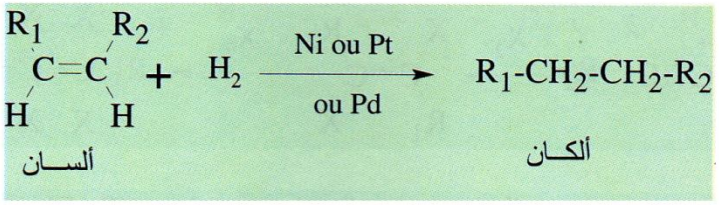
أكسدة 2-méthyl but-2-ène المتبوعة بالإماهة



3.1- هدرجه الالسانات و الالسينات: يتم إرجاع الألسانات و الألسينات بالهيدروجين الجزيئي H_2 على سطح محفز معدني صلب من البلاتين Pt أو النيكل Ni أو البلاديوم Pd

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1.3.1- هدرجة الألسانات: تعطي هدرجة الألسانات في وجود البلاتين أو النيكل أو البلاديوم ألكانات



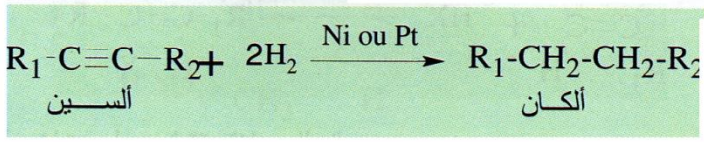
مثال:

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

2.3.1- هدرجة الألسينات:

تتم الهدرجة التامة للألسينات في وجود البلاتين Pt أو النيكل Ni لتعطي ألكانات، أما الهدرجة الجزئية فتتم في وجود البلاديوم Pd لتعطي السانات.

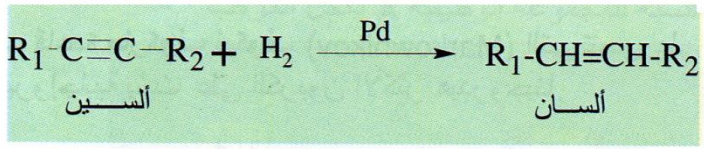
أ- هدرجة تامة:



مثال:

$$CH_3 - C \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$

ب- هدرجة جزئية:



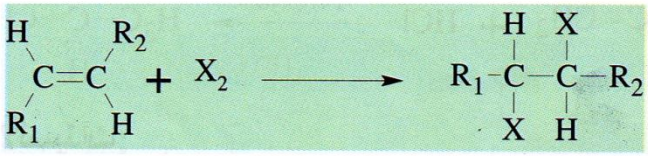
مثال:

$$CH \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_2=CH_2$$

4.1- هلجنة الألسانات و الألسينات:

1.4.1- ضم X_2 على الألسانات:

تتم عملية الهلجنة بواسطة X_2 (I_2 , Br_2 , Cl_2)، ضم Cl_2 و Br_2 أسهل من ضم I_2 الذي يستلزم وجود محفز، و هذا الضم يكون أسهل على الألسانات و أصعب على الألسينات.

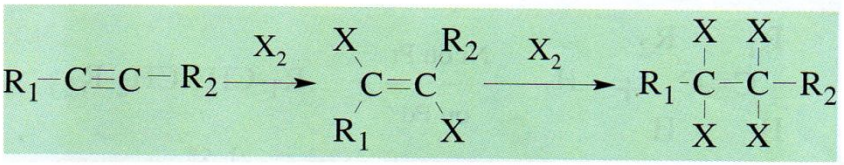


مثال:

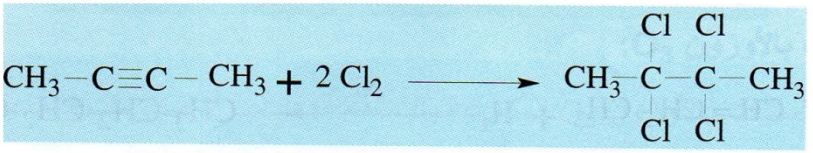
$$CH_3-CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}- CH_2Cl$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2.4.1- ضم Halogène X_2 على الألسينات:

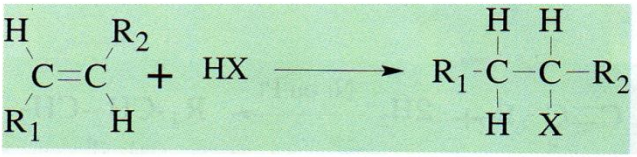


مثال:

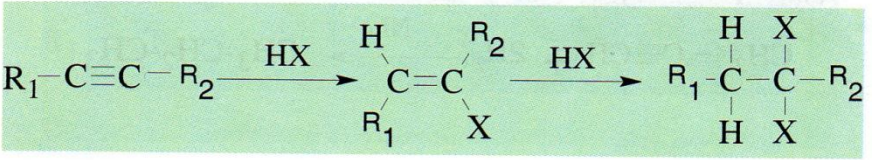


3.4.1- تأثير HX على الألسانات و الألسينات:

يؤدي ضم حمض هالوجيني HX على ألسان إلى تشكل مشتق أحادي الهالوجين

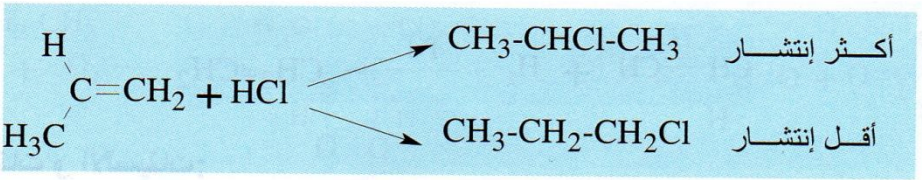


نتحصل في حالة الألسينات على مشتق ثنائي الهالوجين

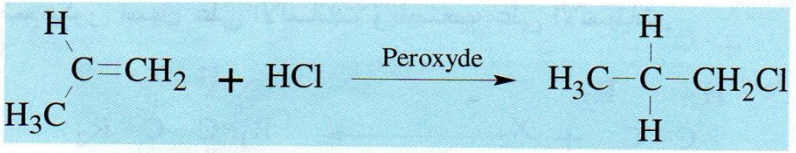


تتم عملية الضم حسب قاعدة **ماركوف نيكوف** (Markownikov) التي تنص على أن الهيدروجين أو العنصر الأكثر كهروإجابية يثبت على الكربون الأكثر هيدروجينا.

مثال:



تتم عملية الضم عكس قاعدة ماركوف نيكوف في وجود البيروكسيد (ROOR) ، h ، uv يسمى هذا **بفعل كراش** (effet Karasch).



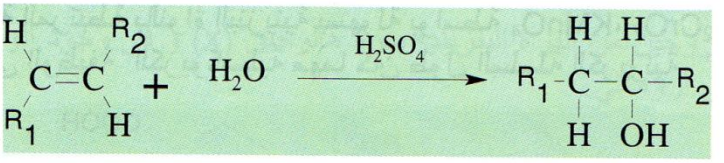
5.1- إماهة الألسانات و الألسينات:

1.5.1- إماهة الألسانات:

ضم الماء على الألسانات يستلزم وجود محفز يتمثل في حمض قوي (H_2SO_4) لأن الماء يتشرد تشردا ضعيفا إلى (H^+ , OH^-).

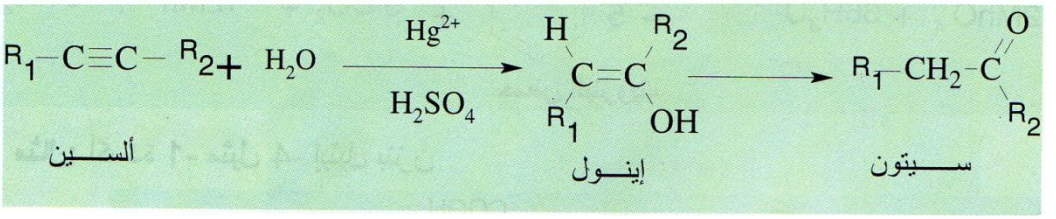
تفاعل الضم يحترم قاعدة ماركوف نيكوف و ينتج عنه كحول.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

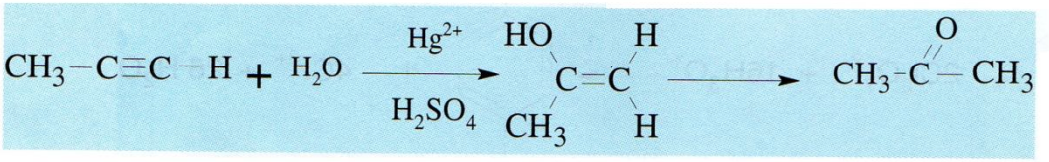


2.5.1- إماهة الالسينات:

إماهة الألسينات تستلزم وجود محفز يتمثل في شوارد الزئبق (Hg^{2+}) و ينتج عنه إينول عديم الإستقرار يتحول إلى ألدهيد في حالة الأسيتيلين C_2H_2 أو سيتون في حالة بقية الألسنات



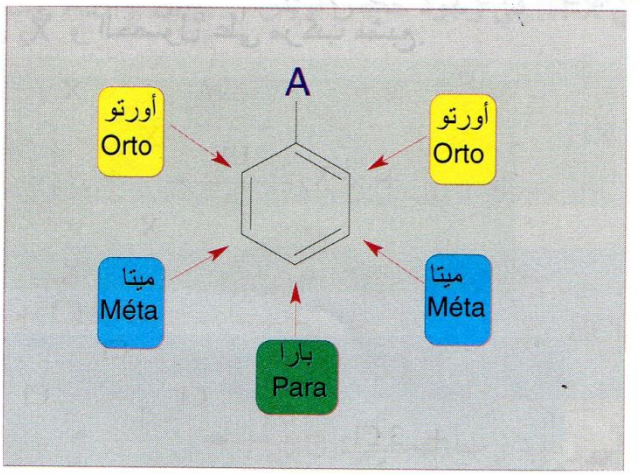
مثال:



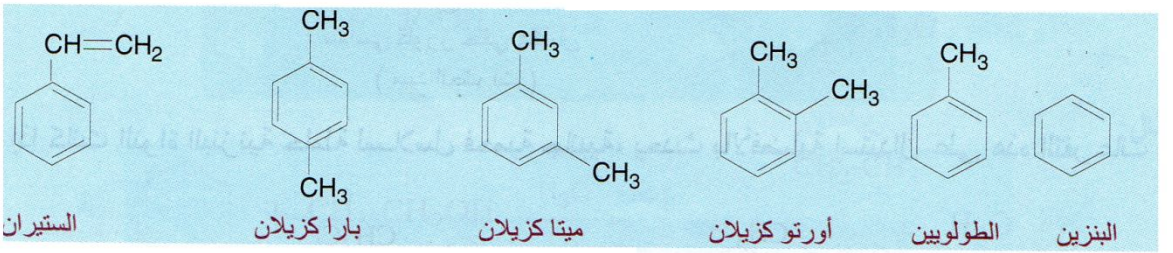
2- الفحوم الهيدروجينية الآروماتية:

الفحوم الهيدروجينية الآروماتية أو العطرية التي تدعى كذلك بالأرينات هي مركبات عضوية تحتوي جزيئاتها على نواة بنزن C_6H_6 واحدة أو أكثر و لها رائحة مميزة.

مختلف المواضع بالنسبة للمجموعة الوظيفية A داخل المركب



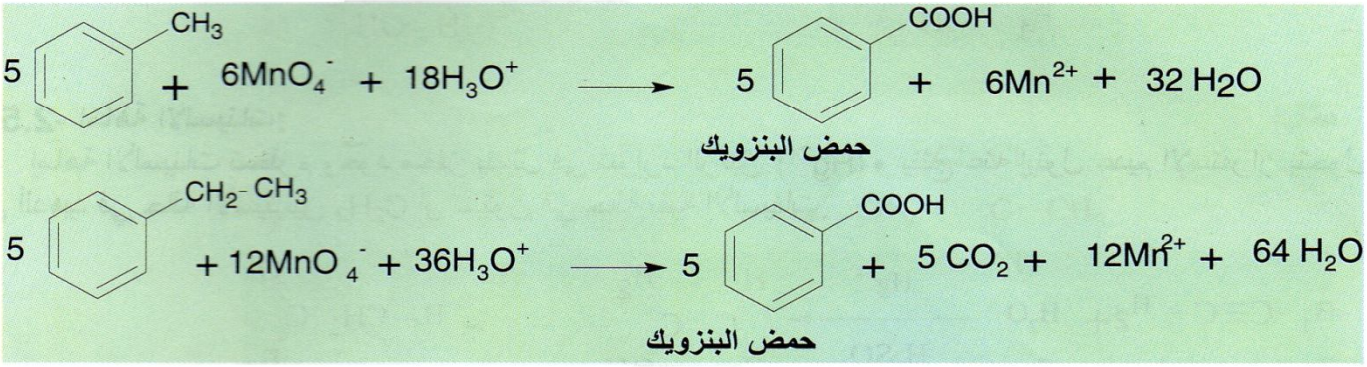
أمثلة:



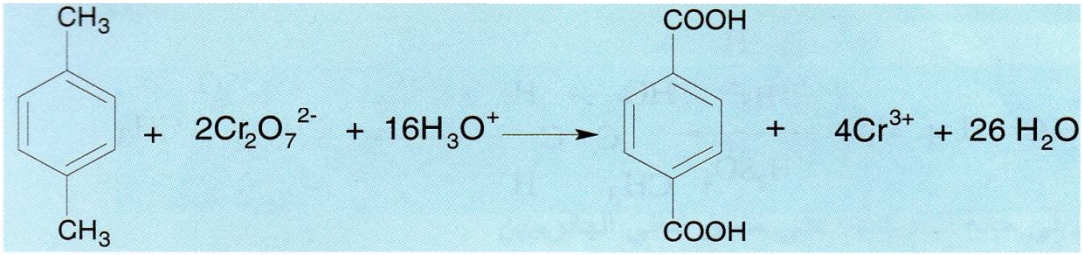
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1.2- أكسدة المركبات الآروماتية التي تحتوي نواة بنزينية ذات سلسلة جانبية:

تتأكسد السلسلة الجانبية المرتبطة بالنواة البنزينية بسهولة بواسطة $KMnO_4$، K_2CrO_7، .... في وسط حمضي (H_2SO_4) و نحصل على الوظيفة الكربوكسيلية مهما كان طول السلسلة الكربونية



مثال: أكسدة 1- مثيل 4- إيثيل بنزن

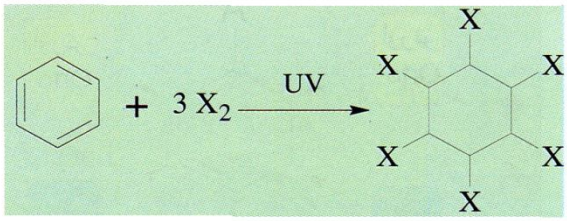


2.2- تفاعلات الإستبدال على المركبات الآروماتية:

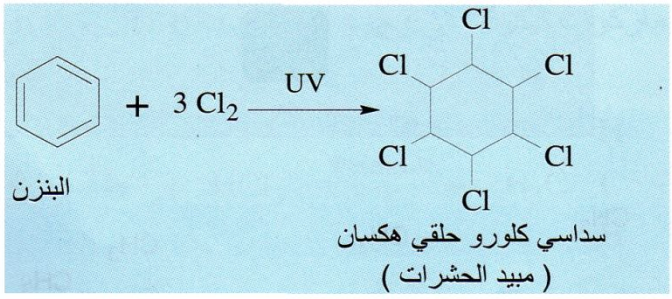
1.2.2- الهلجنة بـ X_2:

أ- بوجود أشعة الضوء (uv):

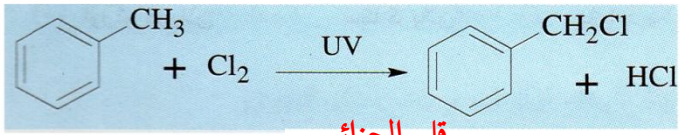
- إذا كانت النواة البنزنية لا تحمل سلاسل فحمية جانبية (تفرعات) و إذا كان X_2 (Br_2 , Cl_2) بالفائض، يحدث ضم ثلاث جزيئات من X_2 و الحصول على مركب مشبع.



مثال:



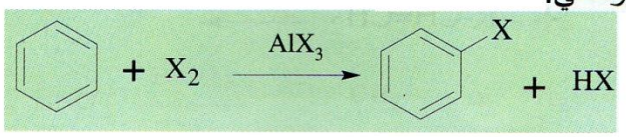
- إذا كانت النواة البنزنية حاملة لسلاسل فحمية جانبية، يحدث بالأفضلية إستبدال على هذه التفرعات



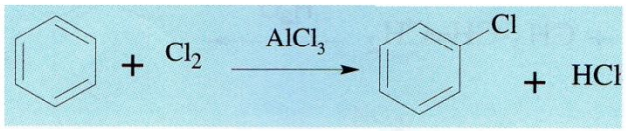
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

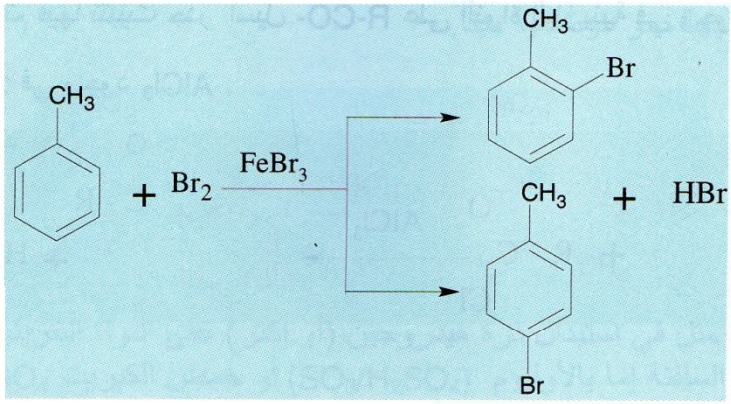
ب- بوجود أحماض لويس:

يتم إستبدال ذرة هيدروجين من النواة البنزينية بذرة هالوجين (X) و في وجود الوسيط $AlCl_3$ أو $FeBr_3$ و يتشكل مشتق هالوجيني آروماتي.



أمثلة:

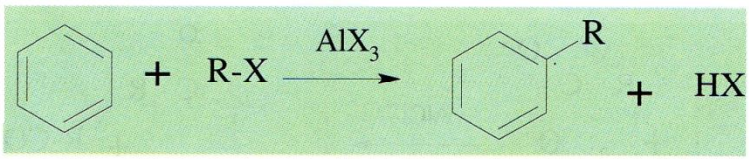




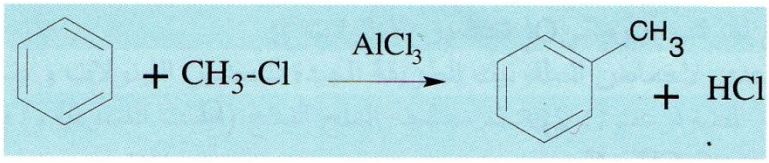
2.2.2- تفاعلات الألكلة و الأسيلة: و تعرف باسم تفاعلات فريدل و كرافت

أ- الألكلة: هي تفاعلات يتم فيها إستبدال ذرة هيدروجين (أو أكثر) على النواة البنزينية بجذر ألكيلي R و يتحقق ذلك بعدة طرق:

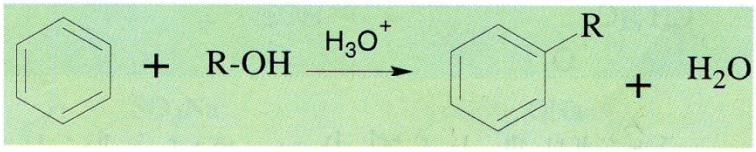
*** الألكلة بمشتق هالوجيني R-X:** في وجود حمض لويس ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3...)



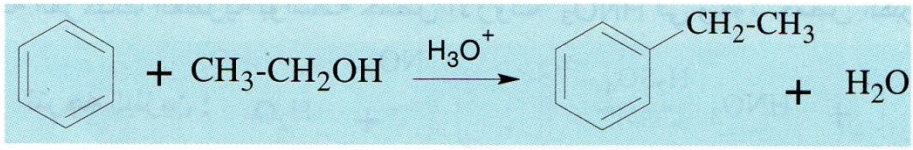
مثال:



*** الألكلة بكحول R-OH:** في وجود وسط حمضي H_2SO_4

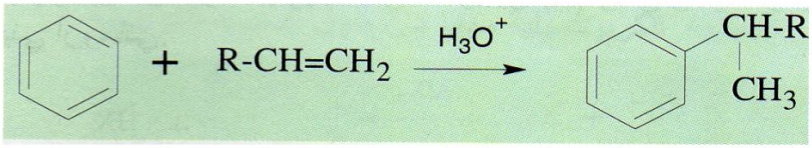


مثال:

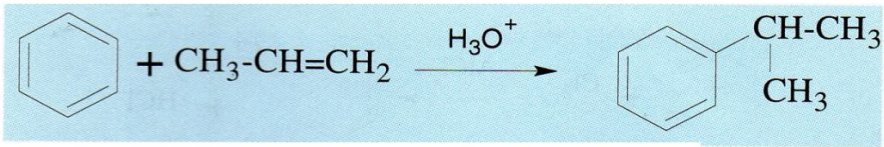


قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* **الألكلة بألسان:** في وسط حمضي

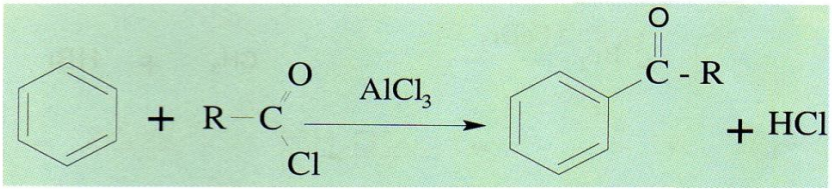


مثال:

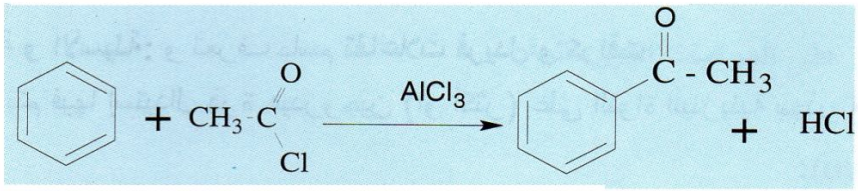


ب- الأسيلة: هي تفاعلات يتم فيها تثبيت جذر أسيل R-CO- على النواة البنزينية في وجود حمض لويس $AlCl_3$

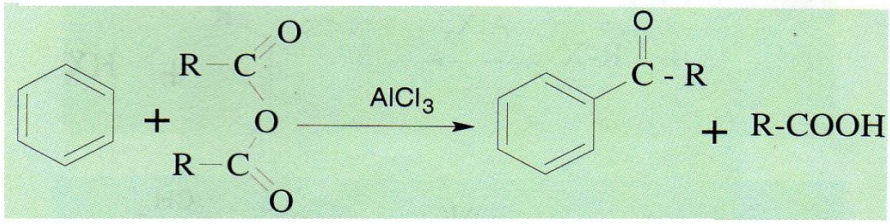
* **الأسيلة بكلوريد الحمض:** في وجود $AlCl_3$



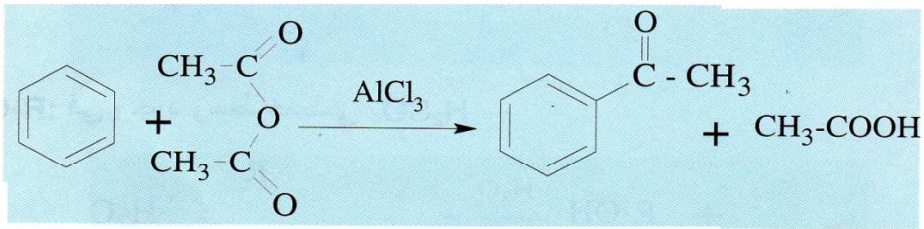
مثال:



* **الأسيلة ببلاماء الحمض:** في وجود AlX_3

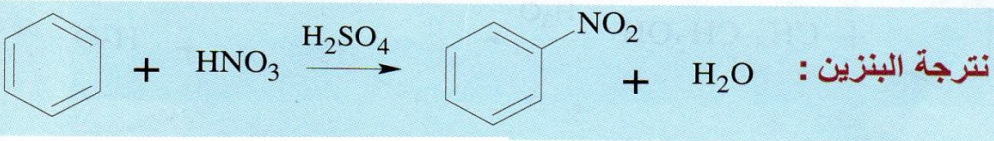


مثال:



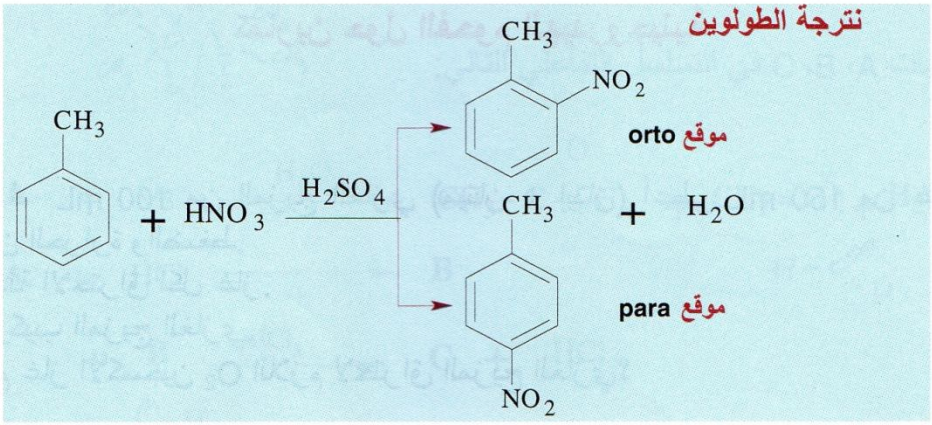
3.2.2- النترجة: تتمثل في استبدال ذرة هيدروجين (أو أكثر) على النواة البنزينية بمجموعة النترو NO_2
تتم عملية نترجة المركبات العطرية بواسطة حمض الأزوت HNO_3 في وجود حمض الكبريت H_2SO_4 المركز

نترجة البنزين :



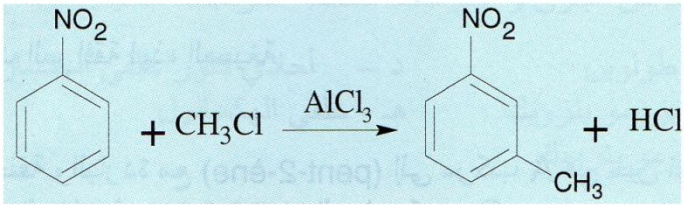
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نترجة الطولوين



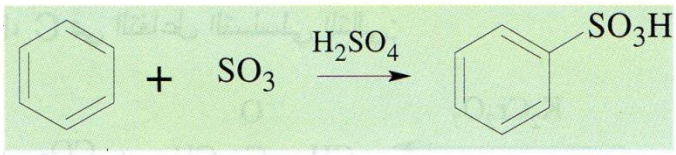
مجموعة النترو NO_2– موجهة نحو الوضعية ميتا.

مثال:

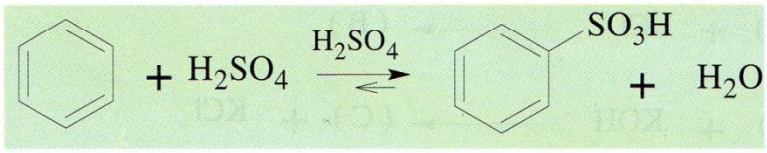


4.2.2- تفاعلات السلفنة: تتمثل في استبدال ذرة هيدروجين (أو أكثر) على النواة البنزينية بمجموعة السلفونيك SO_3H و تتحقق عملية السلفنة إما بالأوليوم (SO_3/H_2SO_4) أو حمض الكبريت H_2SO_4 المركز

أ- السلفنة بالأوليوم (SO_3/H_2SO_4): (حمض الكبريت المدخن)

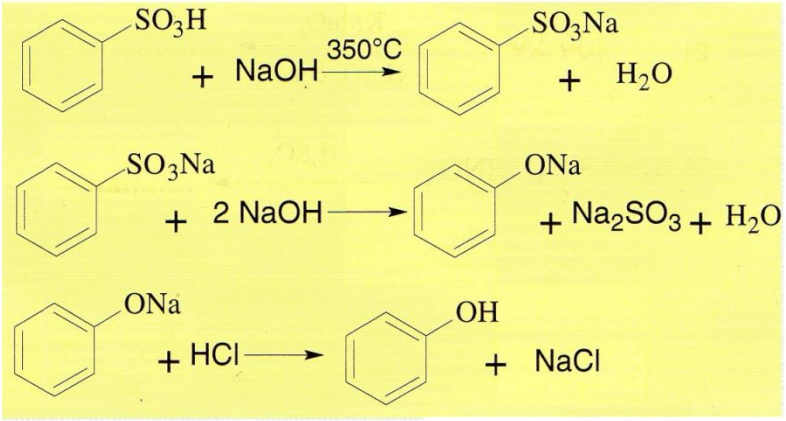


ب- السلفنة بحمض الكبريت (H_2SO_4):



5.2.2- الإنصهار القاعدي لمركب آروماتي: (تحضير الفينولات):

يعتبر الإنصهار القاعدي لأحماض السلفونيك الطريقة الجيدة لتحضير الفينولات و يتحقق بإنصهار حمض السلفونيك الآروماتي مع الصود عند 350°C ثم معالجة الملح الناتج (فينات الصوديوم) بمحلول من حمض قوي HCl وفق سلسلة التفاعلات الآتية:



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول الفحوم الهيدروجينية

التمرين الأول:

الاحتراق التام لـ 100 mL من المزيج الغازي (ميتان + إيتان) اعطى 150 mL من غاز الفحم CO_2 عند الشروط النظامية من الحرارة والضغط.

أ- أكتب معادلة الاحتراق لكل غاز.

ب- أحسب تركيب المزيج الغازي.

جـ- ما هو حجم غاز الأكسجين O_2 اللازم لاحتراق المزيج الغازي؟

التمرين الثاني:

الاحتراق التام لـ 1 mol من فحم هيدروجيني غازي أعطى 5 mol من CO_2 و 5 mol من H_2O.

أ- استنتج صيغته المجملة.

ب- أوجد مختلف المماكبات المرافقة لهذه الصيغة.

التمرين الثالث:

يؤدي تفاعل $KMnO_4$ المخففة والباردة مع (pent-2-ène) إلى مركب A في حين تؤدي أكسدة Pent-2-ène بفوق حمض الميتانويك H-COOOH إلى إيبوكسيد B.

إماهة المركب B في وسط حمضي تعطي مركب C .

أكتب التفاعلات الموافقة وقارن بين المركبين A و C.

التمرين الرابع:

أوجد صيغ المركبات A، B، C في التفاعل التسلسلي التالي:

$$(A) \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$(A) + HCl \longrightarrow (B)$$

$$(B) + KOH \longrightarrow (C) + KCl$$

التمرين الخامس:

أكمل التفاعلات التالية:

1) الطولوين $+ CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3}$ .....

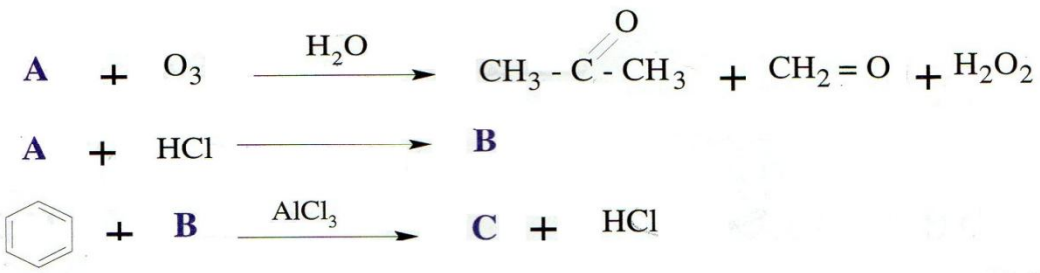
2) إيثيل بنزن $\xrightarrow[H_2SO_4\ conc]{KMnO_4}$ .....

3) نترو بنزن $+ HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$ .....

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين السادس:

أوجد صيغ المركبات A، B، C في التسلسل التفاعلي التالي:



التمرين السابع:

كيف يمكن أن نحضر انطلاقا من البنزن و الكواشف الشائعة المركبات التالية:

أ – بارا برومو طولوين
ب – حمض بارا برومو بنزويك
جـ - حمض ميتا برومو بنزويك
د – أحادي كلور حلقي الهكسان
هـ - حلقي الهكسانول

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

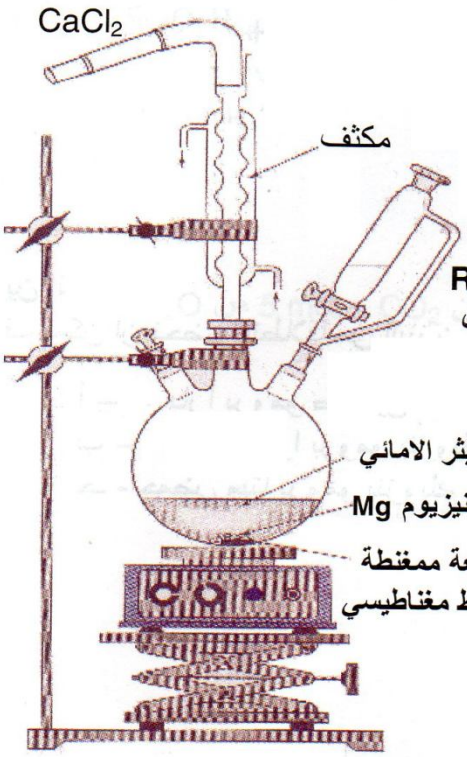
3- المركبات العضوية المغنزيومية:

1.3- تعريف المركبات العضوية المغنزيومية: (تدعى كذلك كواشف غرينيارد Réactifs de Grignard)

المركبات العضوية المغنيزيومية لا توجد في الطبيعة، بل كلها مواد تركيبية تستعمل بدورها في تركيب الكثير من المركبات العضوية. اكتشفت من طرف الكيميائي الفرنسي Victor Grignard لذا سميت بكواشف غرينيارد.

صيغتها R-MgX أو Ar-MgX

CH_3-MgCl	كلوريد المثيل مغنيزيوم
 $-MgBr$	بروميد الفنيل مغنيزيوم



تحضير المركبات العضوية المغنزيومية

2.3- تحضير مركب عضوي مغنزيومي:

يحضر المركب العضوي المغنزيومي انطلاقا من تفاعل مشتق هالوجيني مع المغنزيوم بوجود الإيثر الجاف R-O-R. و يمكن كتابة التفاعل كما يلي:

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} R\text{-}MgX$$

مثال:

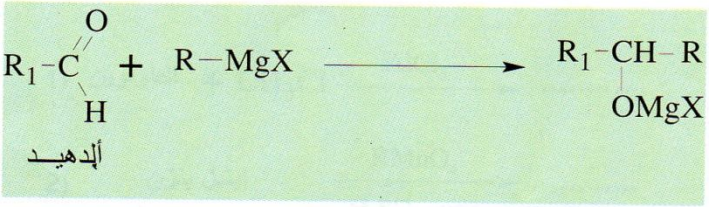
$$CH_3\text{-}Br + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} CH_3\text{-}MgBr$$

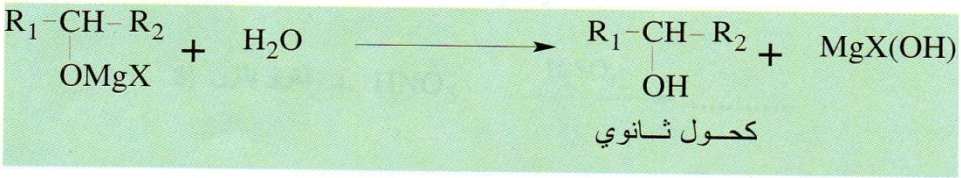
3.3- تفاعلات المركبات المغنزيومية:

1.3.3- مع مجموعة الكربونيل:

أ- الألدهيد

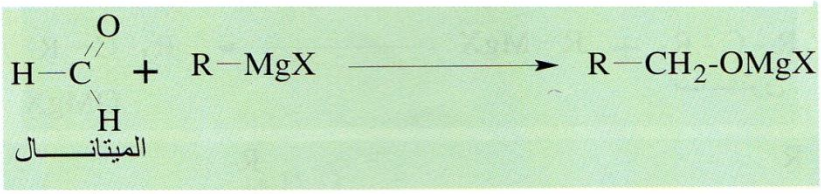
ينتج عن تفاعل المركبات العضوية المغنزيومية مع الألدهيدات المتبوع بالإماهة الكحولات الثانوية باستثناء الميتانال الذي يعطي كحولا أوليا.

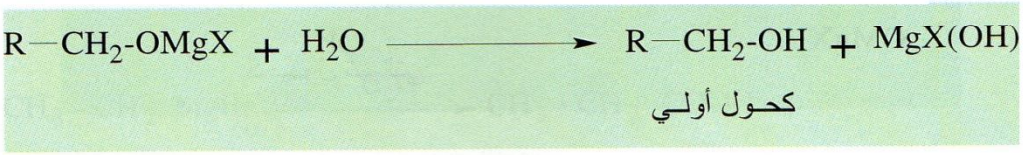




قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

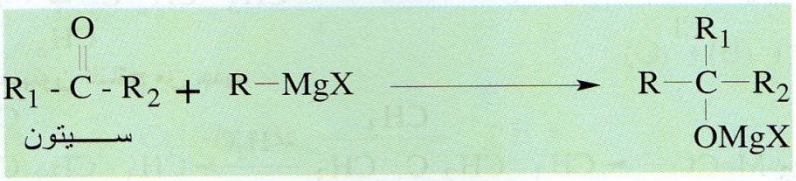
حالة الميتانال:

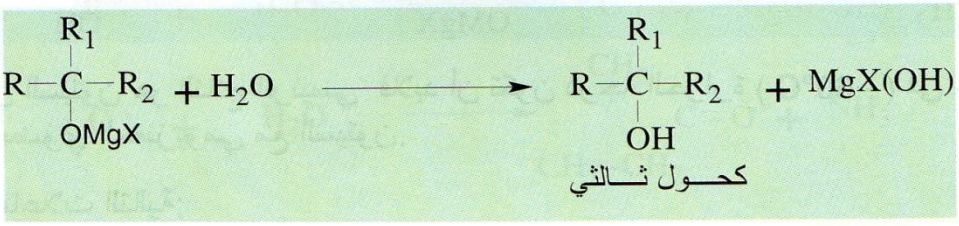




ب- السيتون

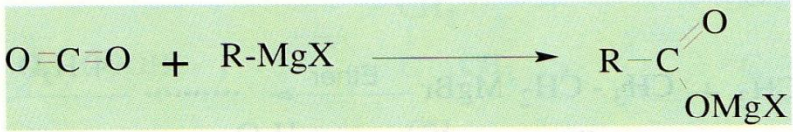
ينتج عن تفاعل المركبات العضوية المغنزيومية مع السيتونات المتبوع بالإماهة الكحولات الثالثية

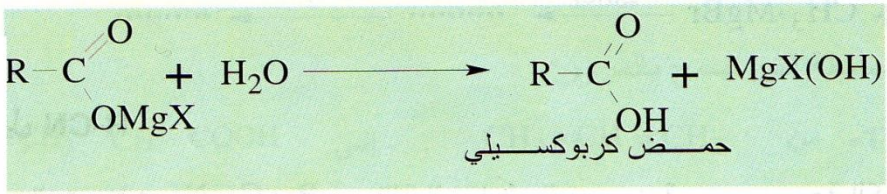




جـ- ثنائي أكسيد الكربون CO_2

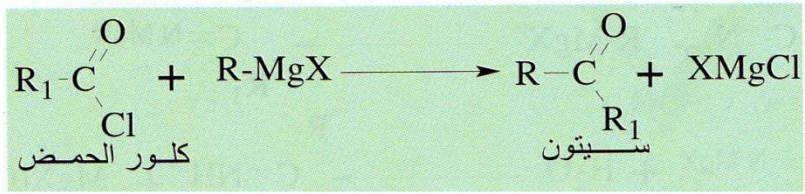
تتفاعل إحدى الرابطتين المضاعفتين فقط و بالإماهة نحصل على حمض كربوكسيلي





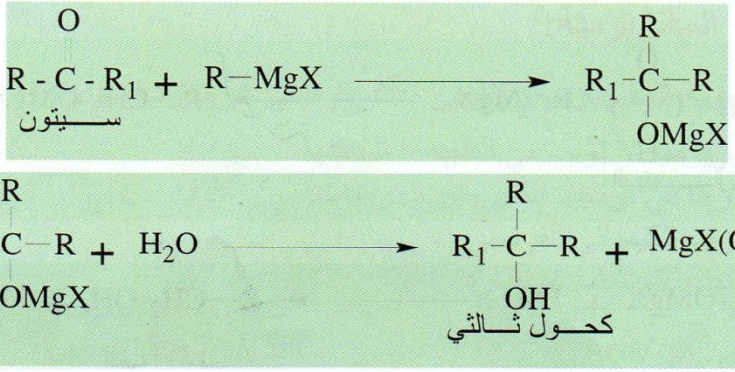
د- كلور الحمض R-COCl

تتفاعل مركبات كلور الحمض R-COCl كمشتق هالوجيني وكربونيلي في نفس الوقت. ينتج في البداية سيتون

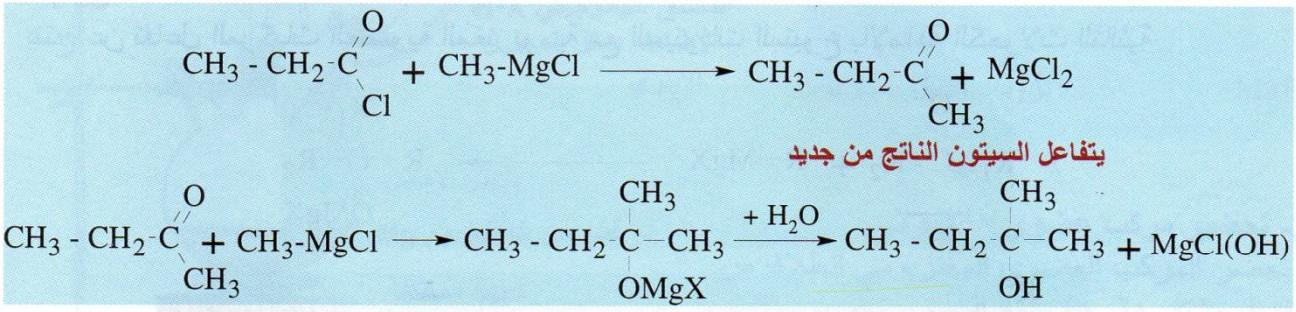


يتفاعل السيتون الناتج مع جزئ ثانى من R-MgX ثم الإماهة ينتج كحول ثالثي له جذران متطابقان

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

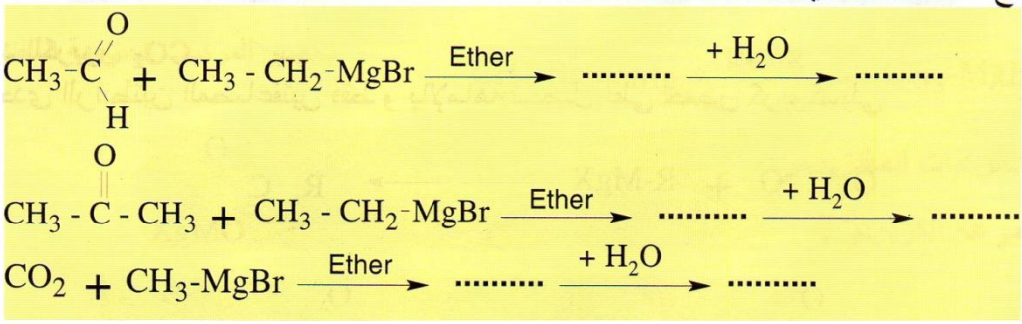


مثال:



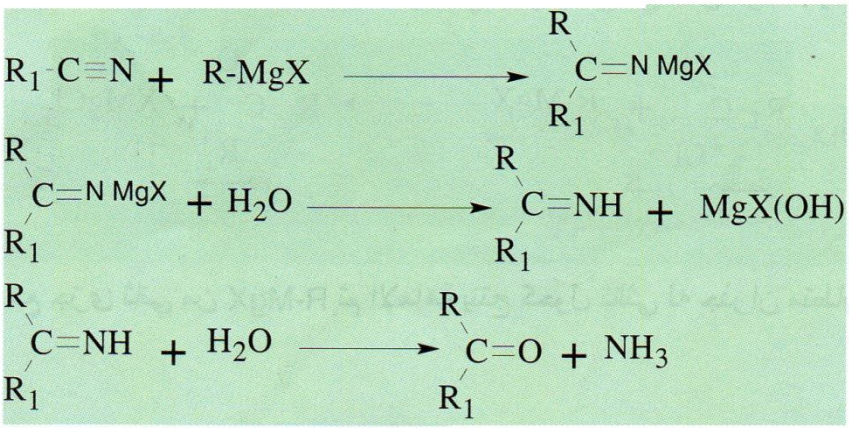
وإذا أردنا أن يكون السيتون هو الناتج الرئيسي فلابد أن تكون درجة الحرارة (60°C -) في هذه الشروط لا يتفاعل المركب العضوي المغنزيومي مع السيتون.

تطبيق: أعط ناتج التفاعلات التالية:



2.3.3- مجموعه النتريل R-CN

إن مراحل تفاعل النيتريلات $R-C\equiv N$ مماثلة للمراحل المعروضة مع مجموعة الكربونيل $-C(=O)-$ و يكون ناتج التفاعل بعد الإماهة سيتونا.

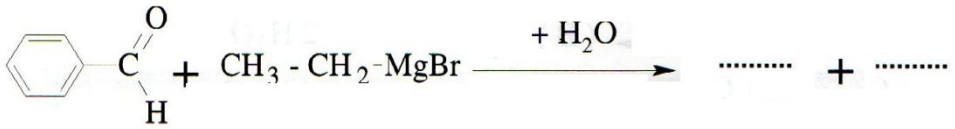


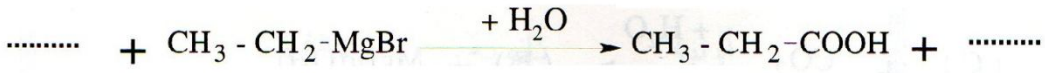
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول المركبات العضوية المغنزيومية

التمرين الأول:

أكمل التفاعلات التالية:

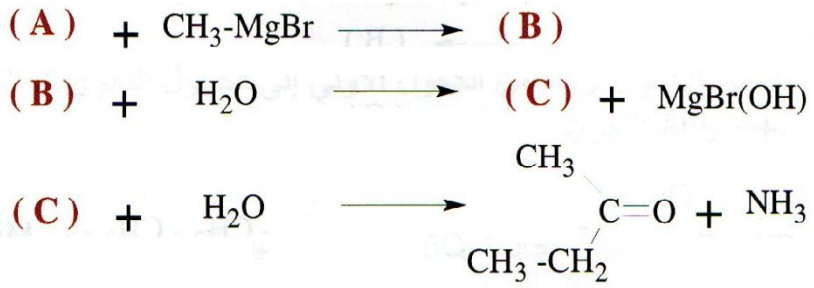






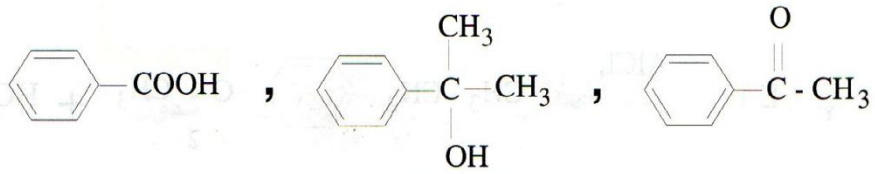
التمرين الثاني:

حدد صيغ المركبات (A) و (B) و (C)



التمرين الثالث:

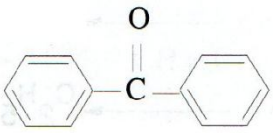
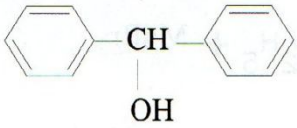
انطلاقا من المركب $C_6H_5 - MgBr$ كيف يمكن في مرحلة أو في عدة مراحل تحضير ما يلي:

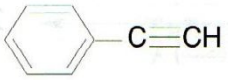
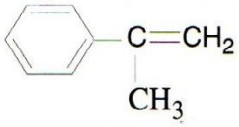


التمرين الرابع:

اقترح التفاعلات المتسلسلة التي تسمح بالمرور:

1- من $CH_3 - CH = CH_2$ إلى $CH_3-CH(CH_3)-COOH$

2- من  إلى 

3- من  إلى 

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين الخامس:

عين صيغ المركبات من A إلى E في التفاعل التسلسلي التالي:

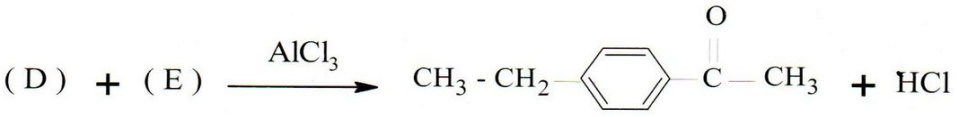
$$(A) + HBr \longrightarrow (B)$$

$$(B) + Mg \xrightarrow{?} (C)$$

$$(C) + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{+H_2O} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 + MgBr(OH)$$



$$\xrightarrow{FeBr_3} (D) + HBr$$



تمرين السادس:

عين صيغ المركبات A، B، C، D، في التفاعل التسلسلي التالي:

$$(A) + HBr \longrightarrow (B)$$

$$(B) + Mg \longrightarrow (C)$$

$$(B) + (C) \longrightarrow C_2H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_2H_5 + MgBr_2$$

$$(A) \xrightarrow[\Delta\ (\text{تسخين})]{KMnO_4,\ \text{concentré}} 2(D)$$

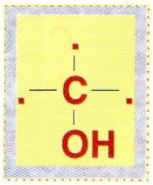
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

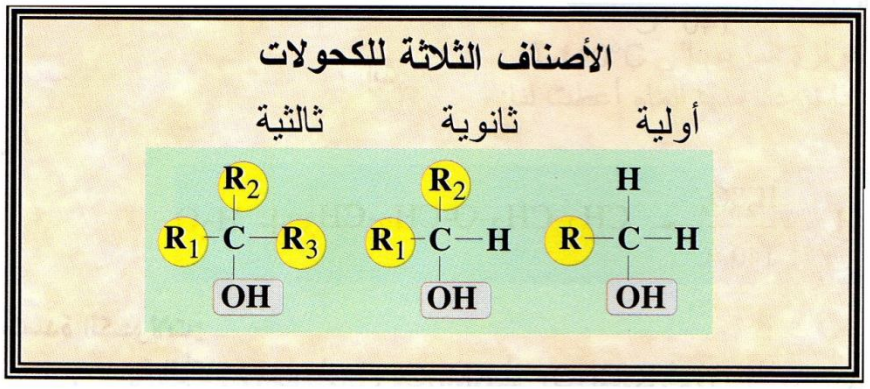
prof:akboudj farid
الكيمياء
Chimie
Lycée iben ziyad

الوحدة 2: الوظائف الأكسيجينية

1- الكحولات

الكحولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل (-OH) .



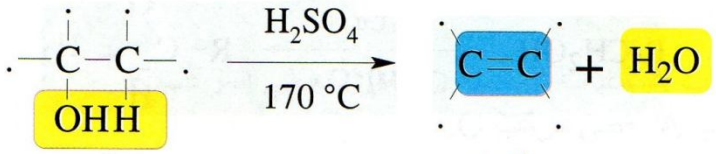


1.1- نزع الماء من الكحول:

إن سهولة نزع الماء من الكحول تزداد من الكحول الأولي إلى الكحول الثانوي ثم الثالثي، فنحصل على ألسان أو إيثر حسب الشروط التجريبية لكل حالة.

1.1.1- في حالة تشكل ألسان:

إمرار أبخرة الكحول عند الدرجة 350-400°C على الألومين أو تسخين الكحول السائل عند الدرجة 170°C بوجود H_2SO_4 تؤدي إلى تشكل ألسان



كحول — ألسان

مثال1:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \xrightarrow[170\ °C]{H_2SO_4} CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

مثال2:

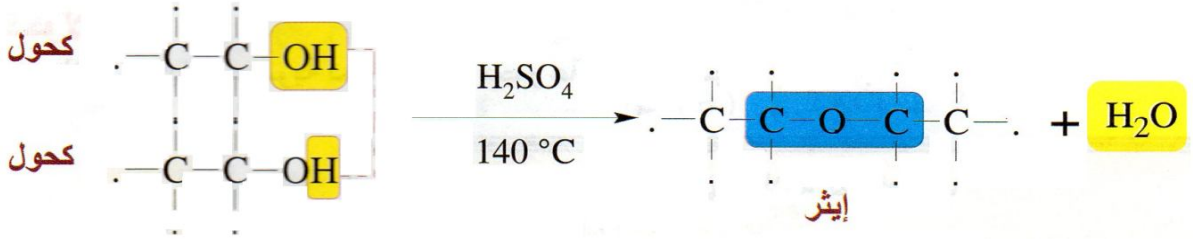
$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow[350 - 400°C]{Alumine} CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2O$$

في تفاعلات الحذف يتم نزع الهيدروجين من الكربون الأقل هيدروجينا (الأكثر إستبدال) وفق قاعدة تدعى **بقاعدة زايت زيف** (Zaïtsev).

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2.1.1- في حالة تشكل الإيثر:

تسخين الكحول عند الدرجة 140°C تؤدي إلى تشكل الإيثر



مثال:

$$2\ CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow[140\ °C]{H_2SO_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

2.1- اكسدة الكحولات:

تتم عملية الأكسدة عن طريق $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي أو عن طريق النحاس المسخن عند 300°C، فتتأكسد الوظيفة الكحولية وفق الحالات الآتية:

1.2.1- الكحولات الأولية:

$$3CH_3\text{-}CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H_3O^+ \longrightarrow 3CH_3\text{-}C(=O)\text{-}OH + 4Cr^{3+} + 27H_2O$$

$$R\text{-}CH_2OH \xrightarrow[300\ °C]{Cu} R\text{-}C(=O)\text{-}H + H_2$$

مثال:

$$CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}H \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}OH$$

2.2.1-الكحولات الثانوية:

$$R_1\text{-}CH(OH)\text{-}R_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} R_1\text{-}C(=O)\text{-}R_2 + H_2O$$

$$R_1\text{-}CH(OH)\text{-}R_2 \xrightarrow[300\ °C]{Cu} R_1\text{-}C(=O)\text{-}R_2 + H_2$$

مثال:

$$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[300\ °C]{Cu} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول الكحولات

التمرين الأول:

أ - على ماذا نحصل بتسخين مزيج الإيتانول وحمض الكبريت عند الدرجة 170°C ؟
و ما هو دور حمض الكبريت؟

ب - ماذا يحدث إذا خفضنا درجة حرارة المزيج إلى 140°C ؟

جـ - ما هي صيغة الكحولات التي إذا نزعنا منها الماء أعطت لنا:

* propene
* but - 2- ène
* 2,3-Diméthyl but-2-ène

التمرين الرابع

كيف تنتقل من:

1- من $CH_3 - CH_2 - CHBr - CH_2Br$ إلى $CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{CH} - CH_3$

2- من $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}} = C - CH_3$ إلى $CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{CH}$

3- من $CH_3 - CH = CH_2$ إلى $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$

تمرين الخامس

- فعل HBr على المركب A صيغته المجملة $C_4H_{10}O$ يعطي المركب B .
- نزع الماء من المركب A يعطي مركب C.
- إمرار المركب A على النحاس المسخن عند 300°C يؤدي إلى مركب D
و يتفاعل المركب D مع DNPH ولا يرجع محلول فهلينغ.

للتذكير: DNPH يكشف عن الألدهيدات و السيتونات.
محلول فهلينغ يكشف عن الألدهيدات.

أ- استنتج طبيعة المركبات A، B، C، D ؟
ب- أكتب التفاعلات الحاصلة ؟

التمرين السادس:

اقترح تفاعلات كيميائية تسمح بتحضير Propan-2-ol إنطلاقا من Propan-1-ol

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2- الألدهيدات و السيتونات:

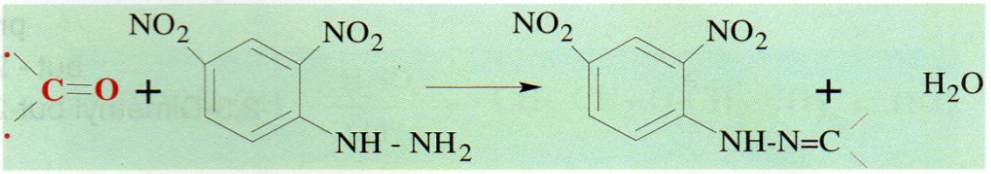
1.2- تذكير:

تحتوي الألدهيدات و السيتونات على مجموعة الكربونيل C = O

1.1.2- الكشف عن مجموعة الكربونيل:

استعمال DNPH ككاشف يؤدي إلى تشكل راسب أصفر بلوري.

DNPH : 2،4- ثنائي نترو فنيل هيدرازين



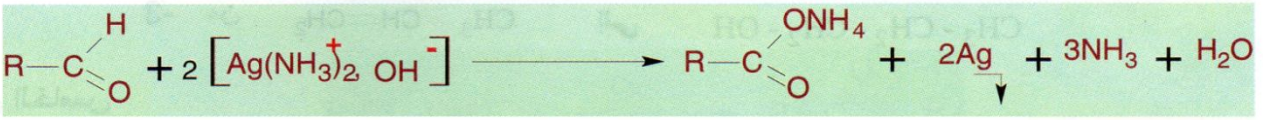
يكون الناتج ضعيف الإنحلال بالماء لذلك يترسب بشكل بلوري.

2.1.2- الكشف عن الوظيفة الألدهيدية:

أ- استعمال كاشف Tollens: $[Ag(NH_3)_2]OH$

يؤدي إلى تشكل مرآة من الفضة.

ترجع الألدهيدات المحلول النشادري لأكسيد الفضة مرسبة معدن الفضة الحر وفق التفاعل التالي

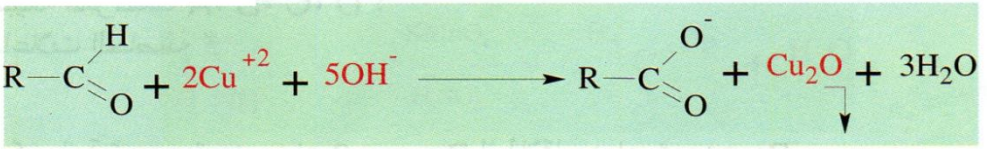


حيث تترسب الفضة و تتوضع على جدران الأنبوب بشكل مرآة

ب- استعمال محلول فهلنغ:

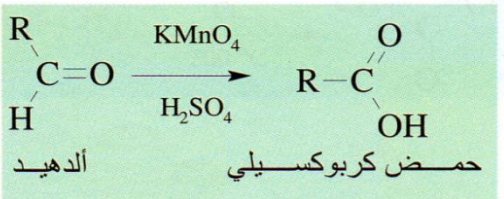
يؤدي إلى تشكل راسب أحمر اجوري.

محلول فهلنغ المتكون من شوارد النحاس الثنائية ترجع في وسط قاعدي و بالتسخين إلى شوارد النحاس الأحادية التكافئ على شكل راسب أحمر آجوري بوجود الوظيفة الألدهيدية.



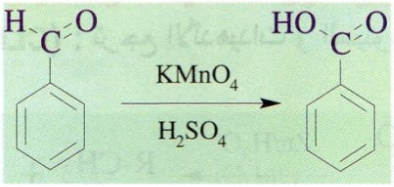
2.2- أكسدة الألدهيدات و السيتونات:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة بوجود $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي و يتشكل حمض كربوكسيلي

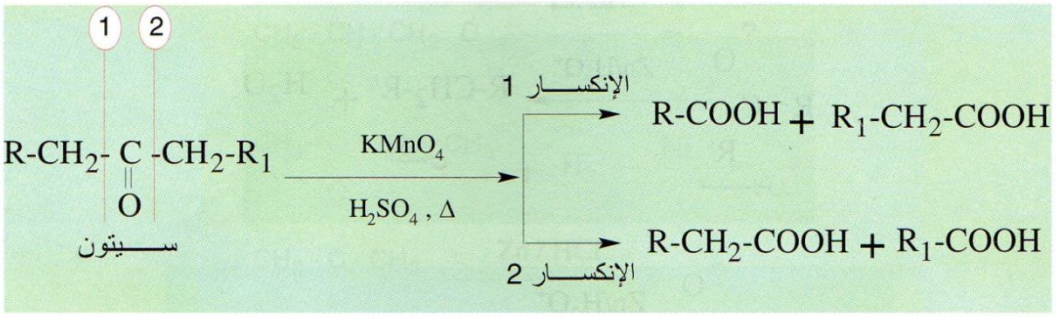


قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

مثال:

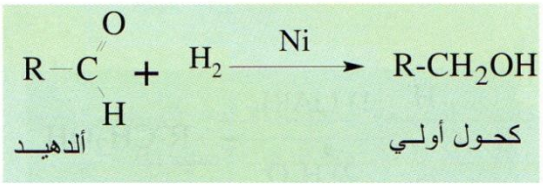


تتأكسد السيتونات بصعوبة كبيرة و تؤدي عادة إلى تشكل أربعة أحماض كربوكسيلية كما هو مبين في التفاعل:

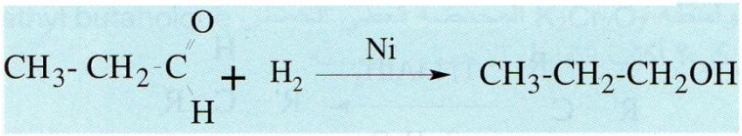


3.2- هدرجة الألدهيدات و السيتونات:

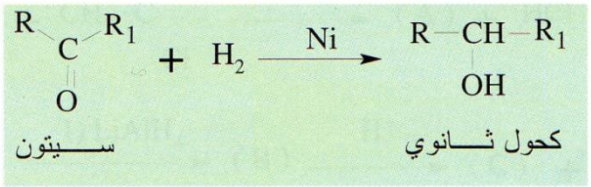
1.3.2- الهيدروجين الجزيئي: النيكل يستعمل كوسيط لتثبت جزئ الهيدروجين على الألدهيدات لإعطاء كحولات أولية



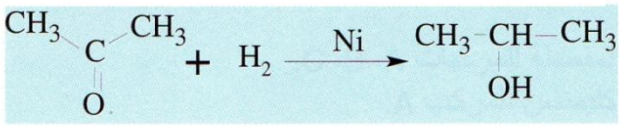
مثال:



أما السيتونات تثبت جزئ H_2 لتعطي كحولات ثانوية

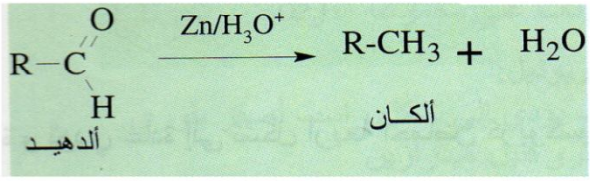


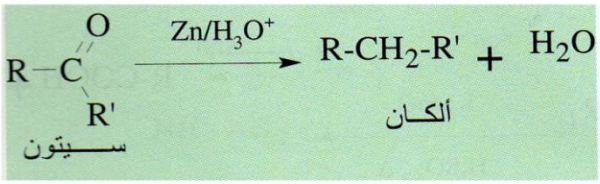
مثال:



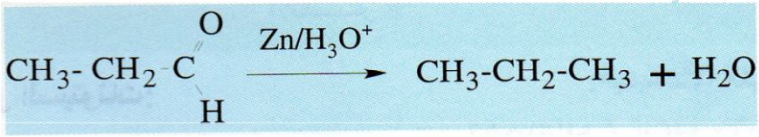
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2.3.2- طريقة كليمنس (CLEMMENSEN) : ترجع الألدهيدات و السيتونات في وجود عامل مرجع مثل الزنك Zn في وسط حمضي إلى ألكانات.

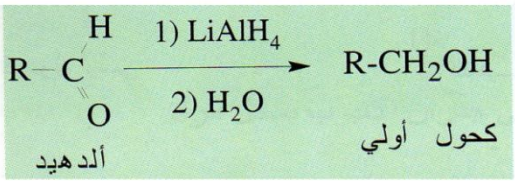


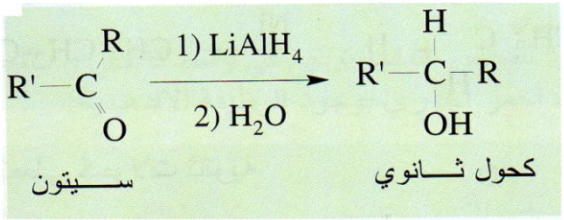


مثال:



3.3.2- هيدريد الليتيوم و الالمنيوم $LiAlH_4$: مرجع قوي يرجع الألدهيدات إلى كحولات أولية و السيتونات إلى كحولات ثانوية

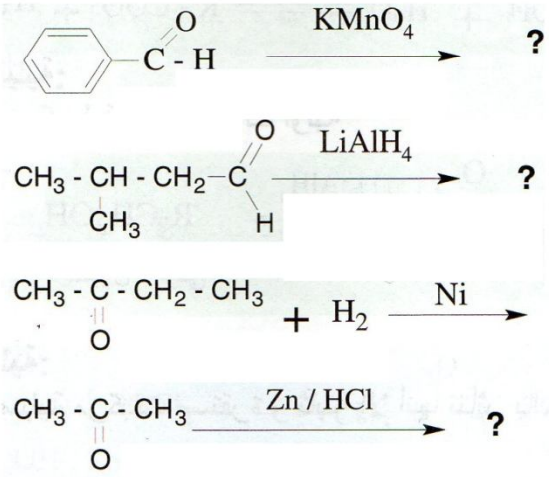




قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول الألدهيدات و السيتونات

التمرين الاول:
حدد نواتج التفاعلات التالية:



التمرين الثاني:
كيف يمكن تحضير البوتانون انطلاقا من:

أ) but -1- ène

ب) 2,3- dichloro butane

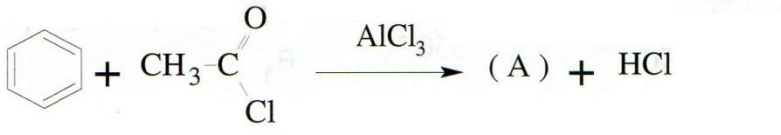
التمرين الثالث:
سمح التحليل العضوي لمركب A بإيجاد الصيغة المجملة التالية $C_5H_{10}O$.

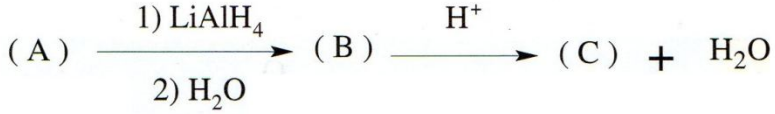
أ– هل يمكن أن يكون المركب A كحولا مشبعا؟ ألدهيدا؟ سيتونا؟

ب– يعطي المركب A راسبا أصفرا مع DNPH وراسبا من الفضة عند معالجته بنترات الفضة النشادرية.
ماذا يمكن أن نقول عن المركب A المدروس؟

جـ أكسدة المركب A بواسطة $K_2Cr_2O_7$ المحمضة تعطي الحمض 2-methyl butanoique؟
ما هو هذا المركب؟ أكتب التفاعل الاجمالي لأكسدته.

التمرين الرابع:
ليكن التسلسل التفاعلي التالي:

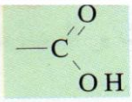


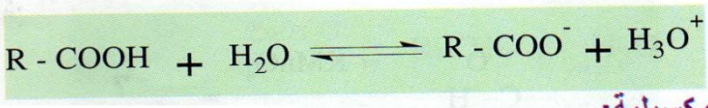


أ- أكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبات A، B، C.
ب- أكتب تفاعل إرجاع كليمنسن للمركب A.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

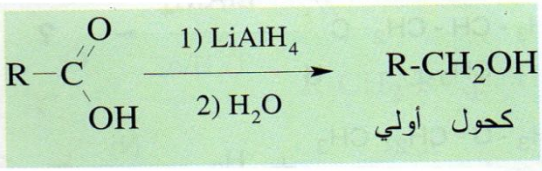
3- الأحماض الكربوكسيلية و مشتقاتها:

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود المجموعة الوظيفية  ، و هي أحماض ضعيفة تتأين جزئيا في الماء.



1.3- إرجاع الأحماض الكربوكسيلية:

يرجع $LiAlH_4$ الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية

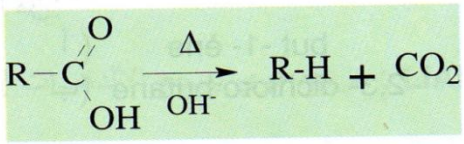


2.3- نزع المجموعة الكربوكسيلية:

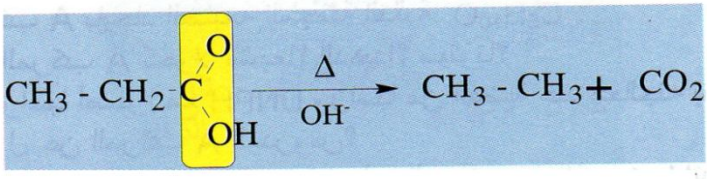
رغم أن الأحماض الكربوكسيلية مركبات مستقرة و ثابتة إلا أنها تتأثر بالحرارة مما يجعلها تفقد جزئ CO_2

1.2.3- حالة تشكل ألكان:

تحت تأثير الحرارة و في وسط قاعدي تنزع المجموعة الكربوكسيلية و يتكون ألكان

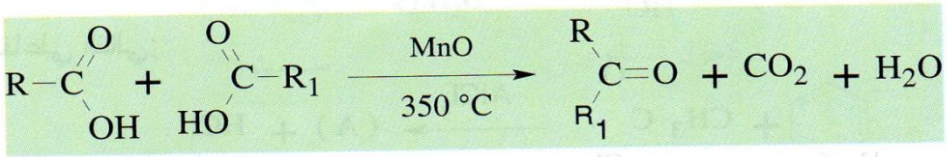


مثال:

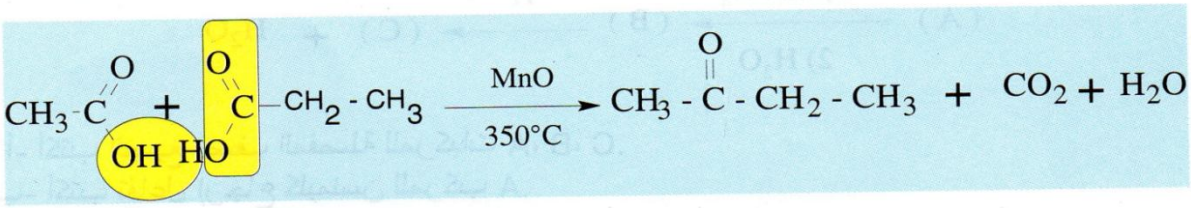


2.2.3- حالة تشكل سيتون:

انطلاقا من حمضين كربوكسيلين و تحت تاثير الحرارة 350°C و وجود أكسيد المنغنيز MnO يتشكل سيتونا.



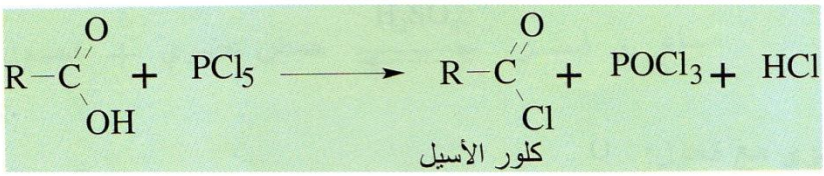
مثال:

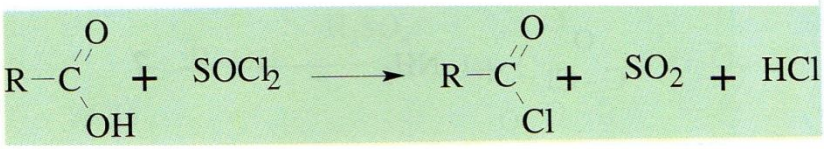


قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

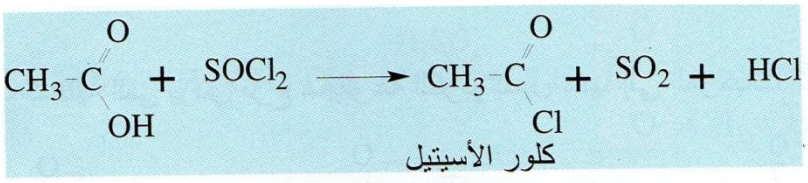
3.3- تفاعلات تأثير PCl_5، $SOCl_2$ على الأحماض الكربوكسيلية:

يتشكل كلور الأسيل (**R-COCl**) بتأثير PCl_5 أو $SOCl_2$





مثال:

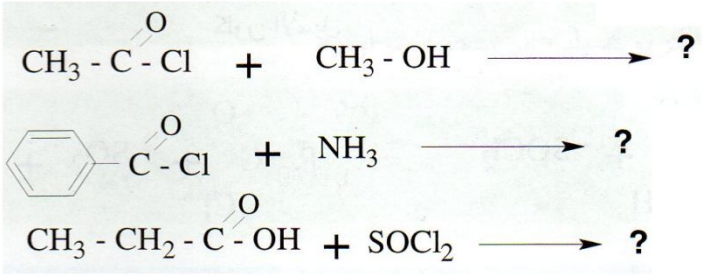


قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول الأحماض الكربوكسيلية و مشتقاتها

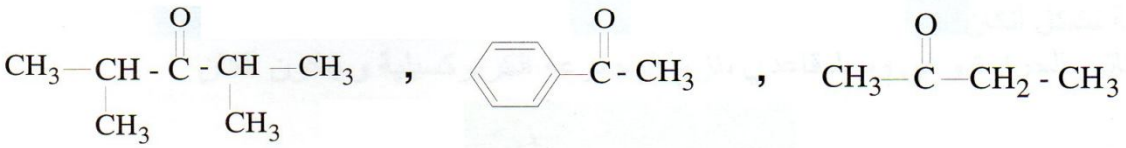
التمرين الأول:

أكمل التفاعلات التالية:



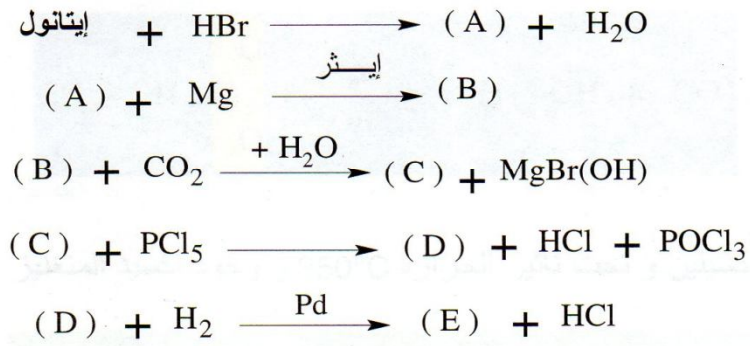
التمرين الثاني:

ما هي الأحماض الكربوكسيلية التي يؤدي نزع مجموعة الكربوكسيل منها إلى المركبات التالية ؟



التمرين الثالث:

عين صيغ المركبات A، B، C، D ، E في التسلسل التفاعلي التالي:



التمرين الرابع:

- تأثير كلوريد الثيونيل $SOCl_2$ على حمض البروبانويك يعطي المركب A .
- تأثير كلوريد الإيثيل مغنيزيوم على المركب A يعطي المركب B.
- هدرجة المركب B بواسطة H_2 في وجود نيكل راني (NICKEL DE RANEY) تعطي المركب C.
- نزع الماء من المركب C في وسط حمضي يعطي المركب D.
- ضم البروم Br_2 على المركب D يعطي المركب E.

أ – أعد كتابة التفاعل التسلسلي.

ب – عين صيغ المركبات A، B، C، D ، E.

جـ - ما هي نواتج أكسدة المركب D بواسطة $KMnO_4$ المركزة والساخنة؟

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

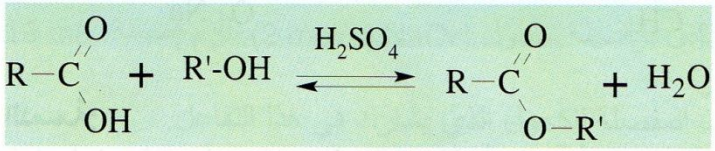
akboudjfarid@yahoo.fr

4- الأسترة

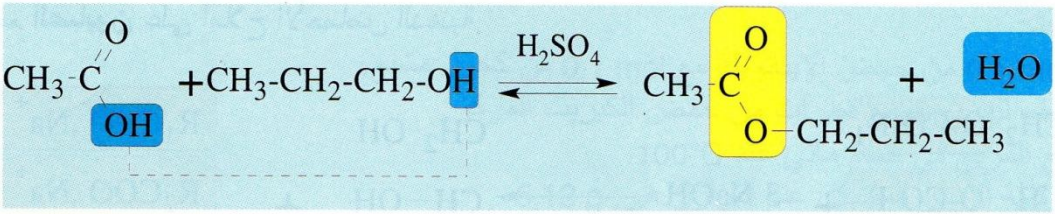
هي تفاعل كيميائي بين كحول و حمض عضوي وسط حمضي مثل (H_2SO_4) لينتج أستر و ماء.

كحول + حمض عضوي $\underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}}$ أستر + ماء.

1.4- تفاعل حمض عضوي مع كحول:



مثال:



2.4- خصائص تفاعلات الأسترة:

- تفاعلات بطيئة
- تفاعلات غير تامة (محدودة ، عكوسة)
- تفاعلات لاحرارية
- مردود تفاعل الأسترة يتعلق بصنف الكحول و تركيب المزيج الابتدائي.

فإذا تساوت عدد مولات الحمض العضوي و الكحول في البداية يحسب المردود (مر) وفق العلاقة التالية:

$$\text{مر} = \frac{\text{كمية الأستر المتشكل بالـ (mol)}}{\text{كمية الحمض أو الكحول في البداية بالـ (mol)}} \times 100$$

مر =
- إذا كان الكحول أولي ← 67 %
- إذا كان الكحول ثانوي ← 60 %
- إذا كان الكحول ثالثي ← (5 - 10)%

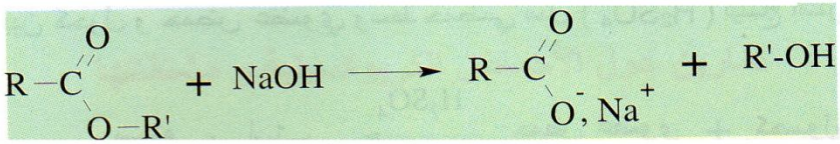
3.4- التصبن:



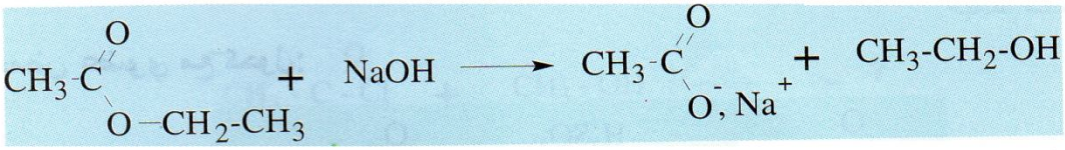
عملية التصبن هي تفاعل كيميائي بين أستر و قاعدة قوية (NaOH أو KOH) لينتج ملح الحمض مرفوق بكحول و هو تفاعل تام و بطيئ يمكن تسريعه برفع درجة الحرارة.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1.3.4- معادلة التفاعل:

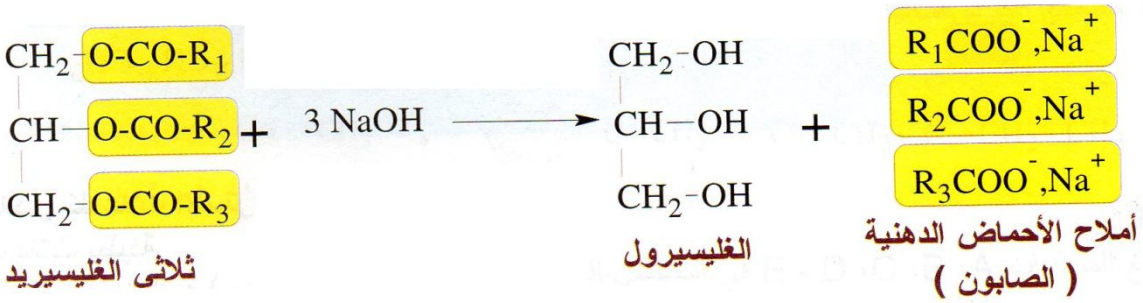


مثال:



2.3.4- تصبن المواد الدسمة:

عملية التصبن هي تفاعل المادة الدهنية مع قاعدة قوية فتتشكل أملاح الأحماض الدهنية وكحول.
و يطلق إسم **الصابون** على أملاح الأحماض الدهنية.



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول الأسترة

التمرين الأول:

عين صيغ جميع الإسترات ذات الصيغة المجملة $C_4H_8O_2$.

التمرين الثاني:

نمزج 2,4 g من حمض الإيتانويك و 2,96 g من كحول صيغته المجملة $C_4H_{10}O$.

- نسد الأنبوب ونتركه لعدة أيام .
- نعاير الحمض غير المتفاعل بواسطة محلول NaOH (2 mol/L). لزم إضافة 19 mL من الصود للتعديل.

1– ابحث عن حد الأسترة

2– استنتج الصيغة نصف المفصلة للكحول الذي يشارك في هذا التفاعل.

التمرين الثالث:

نمزج 0,1 mol من حمض الإيتانويك مع 0,1 mol من كحول مشبع.

- نضيف للمزيج بضع قطرات من حمض الكبريت المركز.
- نضع المزيج في حمام مائي عند 100°C.

كتلة الإستر المتشكل عند التوازن هي: 6,12 g

الكتلة المولية للإستر المتشكل هي: 102 g/mol

1– أكتب معادلة التفاعل الحاصل. و حدد خصائصه.

2– ما هو دور حمض الكبريت؟

3– أحسب مردود التفاعل واستنتج صنف الكحول المستعمل.

4– أكتب الصيغة نصف المفصلة للكحول.

5– أعط اسم الإستر المتشكل.

6– أكتب تفاعل تصبن الإستر بالصود NaOH.

التمرين الرابع:

1 – حدد صيغة إستر كتلته المولية 102 g/mol ، نتج من تفاعل كحول مع حمض الإيتانويك.

2 – ما هي الصيغ نصف المفصلة الممكنة للكحول المشارك في التفاعل؟

3 – ما هو هذا الكحول إذا كانت أكسدته المقتصدة تعطي مركبا يتفاعل مع DNPH ويرجع محلول فهلنغ؟

4 – أعط اسم الإستر التاتج من تفاعل هذا الكحول مع حمض الإيتانويك.

التمرين الرابع:

عين صيغ المركبات A، B، C، D ، E في التسلسل التفاعلي التالي:

$$(A) + Mg \xrightarrow{\text{ايـــثر}} (B)$$

$$(B) + CO_2 \xrightarrow{+ H_2O} (C) + MgCl(OH)$$

$$(C) + (D) \underset{}{\overset{H_3O^+}{\rightleftharpoons}} (E) + H_2O$$

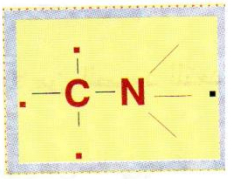
$$(E) \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + CH_3 - OH$$

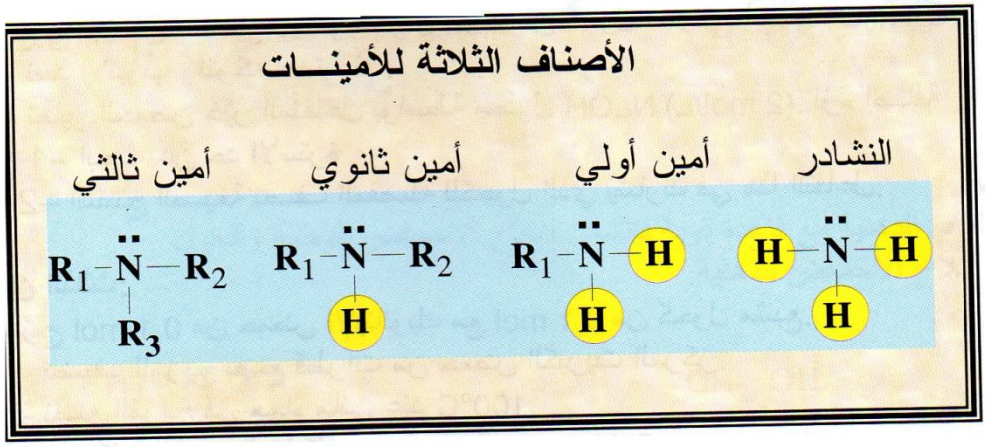
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الوحدة 3: الأمينات

1- تعريف الأمينات:

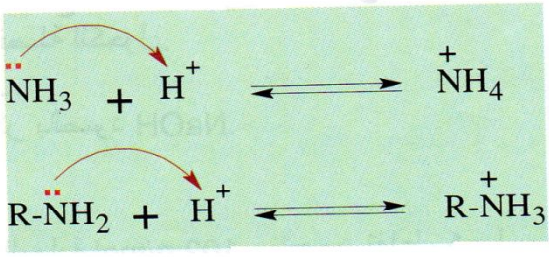
هي مركبات عضوية آزوتية صيغتها العامة $C_nH_{2n+3}N$، يمكن إعتبارها من مشتقات النشادر NH_3 باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بجذر ألكيلي و تصنف إلى ثلاثة أصناف:





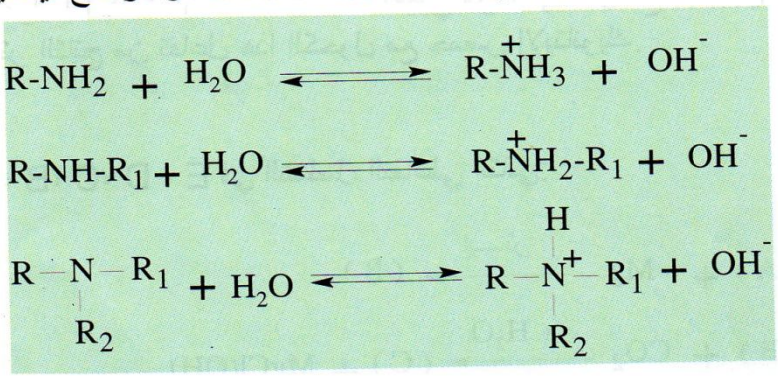
2- الخواص الأساسية للأمينات:

للأمينات زوج إلكتروني حر على ذرة الآزوت، مما يسمح بتثبيت البروتون H^+ على ذرة الآزوت أي لها نفس الخاصية الأساسية للنشادر كما هو موضح فيما يلي:



1.2- التفاعل مع الماء:

الأمينات أسس ضعيفة فهي تنحل جزئيا في الماء محررة OH^- كما هو موضح فيما يلي:



2.2- التفاعل مع الحمض HX:

تتفاعل الأمينات مع الأحماض كأساس ضعيف

$$R\text{-}NH_2 + HX \rightleftharpoons R\text{-}\overset{+}{N}H_3 + X^-$$

$$R_1\text{-}NH\text{-}R_2 + HX \rightleftharpoons R_1\text{-}\overset{+}{N}H_2\text{-}R_2 + X^-$$

$$R_3\text{-}N(R_2)\text{-}R_1 + HX \rightleftharpoons R_3\text{-}\overset{+}{N}H(R_2)\text{-}R_1 + X^-$$

3- ألكلة الأمونياك بمشتق هالوجيني: (طريقة هوفمان)

في وجود مشتق هالوجيني R-X تتميز الأمينات بإمكانية إستبدال الهيدروجين H المرتبط بذرة الآزوت بجذر ألكيلي R كما يمكن تحويل الأمين الأولي إلى أمين ثانوي و الأمين الثانوي إلى أمين ثالثي.
هذا التفاعل يعرف باسم **تفاعل هوفمان**.

$$R_1\text{-}NH_2 + R_2\text{-}X \longrightarrow R_1\text{-}NH\text{-}R_2 + HX$$

$$R_1\text{-}NH\text{-}R_2 + R_3\text{-}X \longrightarrow R_1\text{-}N(R_3)\text{-}R_2 + HX$$

في غياب عنصر الهيدروجين في الامينات الثلاثية ، تنتج شاردة رباعي ألكيل أمونيوم تدعى أيضا شاردة الامونيوم الرباعي.

$$R_1\text{-}N(R_3)\text{-}R_2 + R_4\text{-}X \longrightarrow R_1\text{-}\overset{+}{N}(R_4)(R_3)\text{-}R_2 + X^-$$

تطبيق:

امين الكيلي مشبع سائل كثافته بالنسبة للماء 0.728

- اوجد الكتلة المولية لهذا الأمين اذا علمت ان 2 ml منه يحتوي على 1.44×10^{-2} mol

يعطي تفاعل هذا الامين مع يود الايتيل رباعي ايتيل امونيوم .اذكر اسم الامين و صنفه

4- تأثير الهيدروجين، هيدريد الليتيوم و الألمنيوم والحديد (وسط حمضي) على بعض المركبات:

يمكن تحضير أصناف الأمينات من خلال إرجاع بعض الوظائف العضوية نذكر منها:

1.4- إرجاع وظيفة النترو: $R\text{-}NO_2$

هذا التفاعل ذو أهمية بالغة خاصة مع المشتقات النترية البنزينية السهلة التحضير.
و كعامل الإرجاع يمكن أن نستخدم:

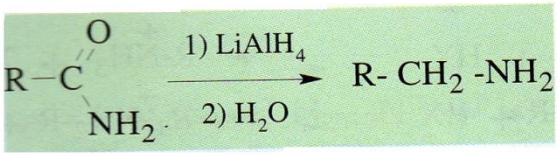
- الهيدروجين الجزيئي H_2 بوجود Pt أو Ni كوسيط (CATALYSEUR)
- هيدرور اليتيوم و الألومنيوم $LiAlH_4$ بوجود H_2O
- الحديد Fe أو القصدير Sn بوجود HCl

$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow{H_2,cat} R\text{-}NH_2 + 2\,H_2O$$

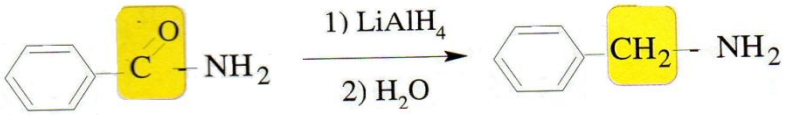
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2.4- الأميد : $R\text{-}CONH_2$

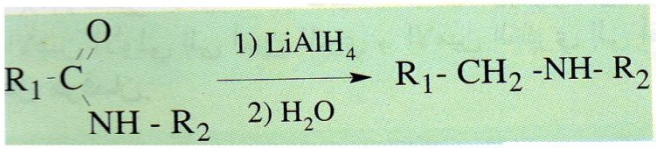
ترجع الأميدات عن طريق $LiAlH_4$ ثم الماء إلى أمينات وفق التفاعل التالي

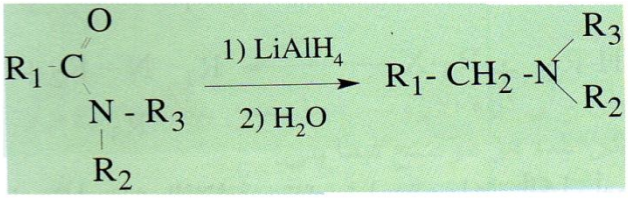


مثال:



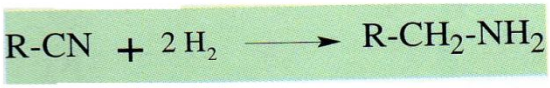
في حالة الأميد الأحادي الإستبدال أو الثنائي الإستبدال نحصل على الترتيب أمين ثانوي أو ثالثي





3.4- النتريل: R-CN

إن إرجاع النيتريلات تعتبر طريقة جيدة لتحضير الأمينات الأولية



تعتبر طريقة إرجاع النيتريلات مثلى لتحضير الأمينات الأولية.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول الأمينات

التمرين الأول:

حدد طبيعة نواتج التفاعلات التالية:

1- $CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - NH_2 + CH_3Br \longrightarrow ?$

2- $NH_3 + (CH_3)_3C - Cl \longrightarrow ?$

3- $CH_3 - CH_2 - C \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Ni} ?$

4- $CH_3 - C_6H_4 - NO_2 \xrightarrow{LiAlH_4} (A)$

$(A) + HCl \longrightarrow ?$

5- $CH_3 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} (B)$

$(B) + H_2O \longrightarrow ?$

التمرين الثاني:

يعتبر الباراسيتامول **Y** من الأدوية المسكنة للعديد من الآلام منها آلام الرأس، المفاصل، الأسنان،...الخ لتحضير هذه المادة مخبريا نتبع الخطوات التالية:



كبسولات الباراسيتامول

$C_6H_5 - OH + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (A) + H_2O$

$(A) \xrightarrow{Fe / HCl} (B) + ...$

$(B) + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \underset{\text{الباراسيتامول}}{Y} + CH_3COOH$

1- أوجد صيغ المركبات A و B و صيغة الباراسيتامول **Y** .

2- أعط الإسم العلمي للباراسيتامول.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

prof-akboudj farid
الكيمياء Chimie
Lycée iben ziyad

الوحدة 4: البوليميرات

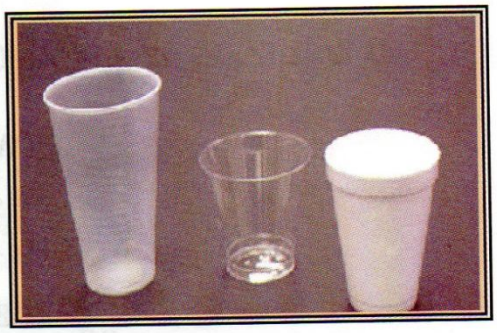
1- تمهيد:

ربما لاحظت أننا نستعمل في حياتنا اليومية عدة مواد و أدوات بلاستيكية: قارورات، كؤوس، خيوط، علب .....

- ما هو أصلها ؟
- هل كلها من نفس النوع ؟
- ما هو اسمها الكيميائي ؟



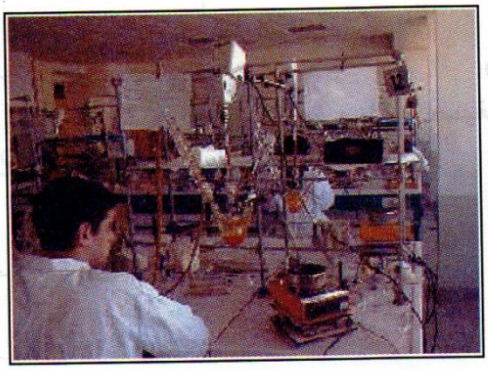
بعض منتجات المركبات البلمرية



أو ربما رأيت بطاقات ملابس مكتوب فيها :"اكريليك" ، "بولي استر" أو "قطن" .....

- ما هو أصل كل هذه المواد ؟
- هل كلها من نفس النوع ؟
- ما هو اسمها الكيميائي ؟

2- مفهوم المركبات البوليميرية



البوليميرات هي مواد عضوية تتألف جزيئاتها من آلاف أو عشرات الآلاف من الذرات و هي تتكون من وحدات بنائية متكررة.

هناك بوليميرات طبيعية مثل: البروتينات، السليلوز، المطاط الطبيعي، الصوف،الحرير،....

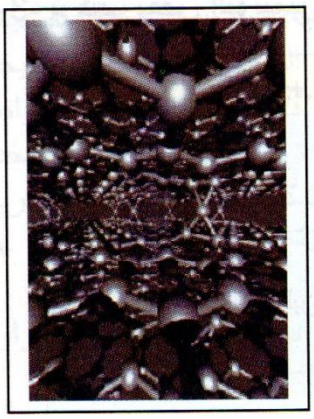
و بوليميرات اصطناعية مثل: المطاط الاصطناعي، النيلون،....

لقد تم اكتشاف إستحصال البوليميرات الاصطناعية و إنتاجها في أوائل القرن العشرين، و لقد ظهرت الأجسام الأولى المصنوعة من الباكليت سنة 1909.

و منذ ذلك أصبحت البوليميرات الاصطناعية و استعمالاتها في تقدم مستمر، حيث تجاوزت البوليميرات الطبيعية في كثير من الميادين التطبيقية .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

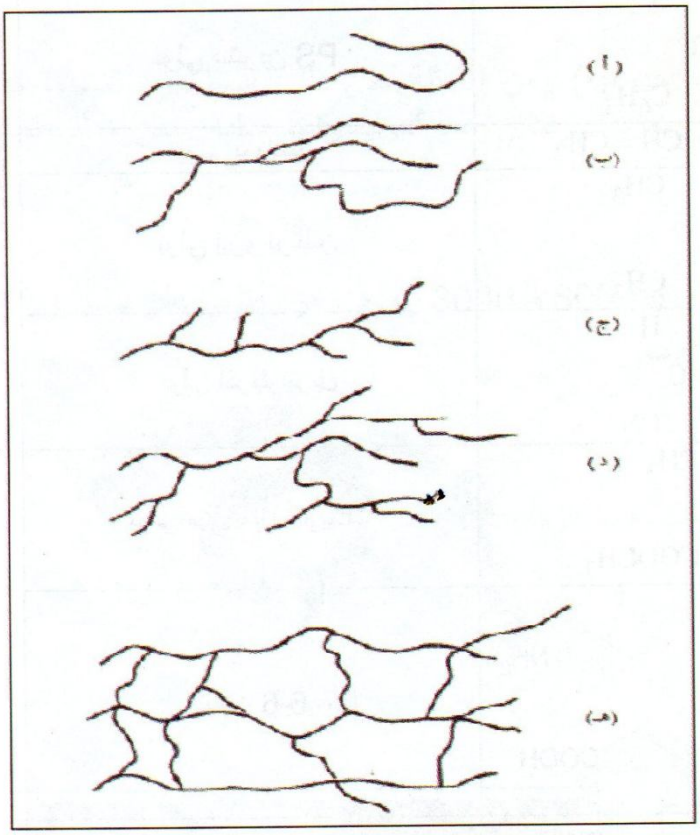
1.2- تعريف المركب البوليميري:



البوليمر Polymère هو مصطلح عام يستخدم في الأساس لوصف الجزيئات العملاقة (Macromoléculaires) التي تتكون من وحدات بنائية متكررة تدعى بالمونومرات (Monomères) وغالبا ما تكون ذات كتلة جزيئية صغيرة.
وعملية تحويل هذه المونوميرات إلى بوليمر تدعى بالبلمرة

2.2- أنواع السلاسل البوليميرية :

للبوليميرات ثلاثة أشكال بنيوية خطية، متفرعة و متشابكة

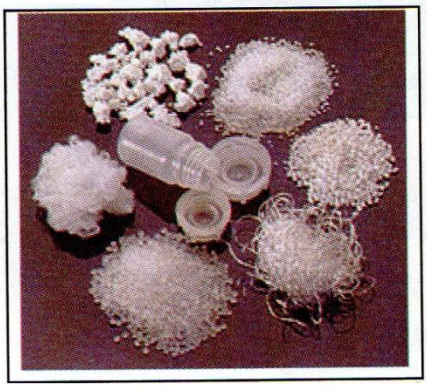


بنية سلسلة خطية (أ)
(linéaire)

بنية سلسلة متفرعة (ب ج ، د)
(ramifié)

بنية سلسلة متشابكة (هـ)
(réticulé)

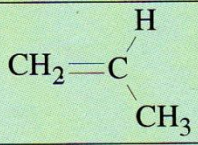
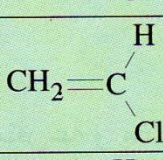
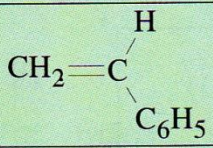
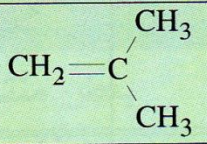
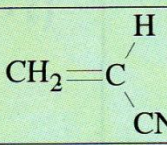
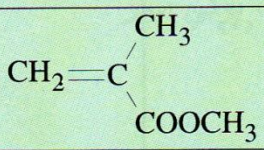
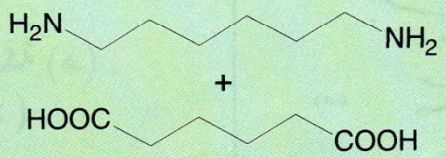
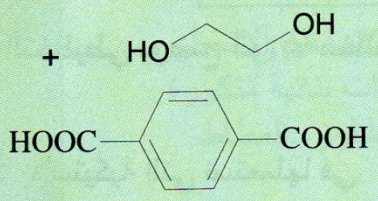
الشكل التخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليميرية



إن أغلب البوليميرات مكونة لمواد بلاستيكية التي نستعملها في حياتنا اليومية و تعتبر أيضا مهمة في الصناعات النسيجية (ألياف نسيجية اصطناعية)

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3-2- تركيب بعض البوليميرات المهمة صناعيا و المونوميرات المكونة لها:

البوليمير	المونومير	بعض الإستخدامات
بولي اتيلين PE	$CH_2 = CH_2$	قارورات المياه و المشروبات الغازية. وتغليف الأسلاك الكهربائية.
بولي بروبيلين PP		أدوات منزلية ،أنابيب مياه ولعب الأطفال.
بولي كلوريد الفينيل PVC		قارورات المياه،الأنابيب ، الأدوات الصحية
بولي ستيرين PS		الأدوات المنزلية.,العزل الحراري والصوتي.
بولي بوتاديين	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	مطاط صناعي,عجلات
بولي إيزو بوتيلين		مطاط صناعي,
بولي أكريلونتريل		نسيج اصطناعي..
بولي متيل ميتا أكريلات		بديل للزجاج plexiglas ..
نيلون 6-6		صناعة الأقمشة...
بولي إستر Tergal		الألياف النسجية. ,الأقمشة....

تحتل صناعة المواد البلاستيكية في عصرنا الحاضر مركزا مرموقا بين الصناعات البتروكيميائية الحديثة و يرجع ذلك إلى اتساع مدى استعمالاتها في حياتنا اليومية، لما من خواص و مميزات أهلتها لتكون بديلا فعالا لكثير من المواد التقليدية كالحديد و الخشب...و غيرها.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3- خواص البوليميرات الفيزيائية و الميكانيكية

إن منافسة المواد البوليميرية تعتمد على خواصها الميكانيكية المرغوبة من حيث قوتها، مرونتها، سهولة تصنيعها ورخصها نسبياً. ولهذا السبب تعتبر الخواص الميكانيكية للبوليميرات من أهم خواص البوليميرات التطبيقية. يجب على كل من يتعامل مع مثل هذه المواد البوليميرية أن يكون ملماً ببعض المعلومات الأساسية المتعلقة بالخواص الميكانيكية للبوليميرات بغية معرفة كيفية تغير هذه الخواص لتلائم الاستخدامات المحددة لها. بغية اختيار الاستخدام المناسب لكل بوليمير فإن البوليميرات تغطي استخدامات واسعة ابتداء من المواد البلاستيكية ثم الراتنجات الحرارية. فإن لكل صنف من هذه الأصناف خواص معينة و إن هذه الخواص ليست خواص مطلقة بل تتأثر و تعتمد على عدة عوامل متعلقة بتركيب البوليمير وعوامل أخرى بيئية.

تمتاز البوليميرات بالشفافية ، القساوة، الليونة، المتانة و تحمل الصدمات. كما تمتاز بالخفة بحيث كثافتها تتراوح ما بين [1 – 1.6]، لا تتأثر بالمواد الكيميائية، عازلة جيدة للكهرباء، سهلة القولبة و التشكيل.

4- تصنيف البوليميرات

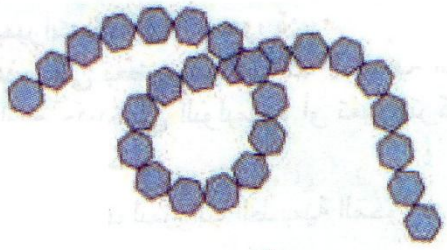
تصنف البوليميرات من حيث مصادرها إلى ثلاثة أصناف رئيسية

1.4- البوليميرات الطبيعية:

تعتبر هذه البوليميرات منتجات طبيعية (نباتية أو حيوانية) ومن الأمثلة على ذلك: السيليلوز، النشاء، القطن، الحرير، المطاط الطبيعي ، البروتينات، الصوف و غيرها. وتكون هذه البوليميرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبياً.

أمثلة:

النشاء: بوليمر من الغلوكوز الذي يمكن أن يحتوي بين 600 و 3000 وحدة. وهو يحتوي على سلسلتين: سلسلة خطية الأميلوز و سلسلة متفرعة الأميلوبكتين

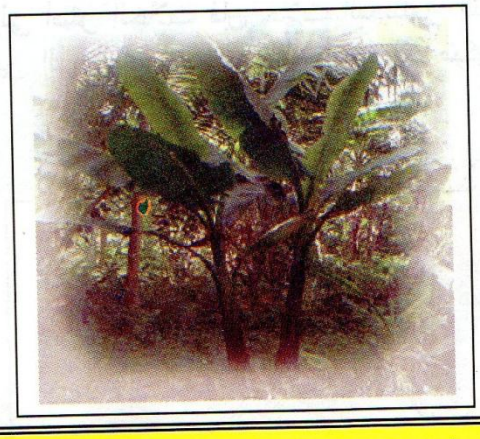


الأميلوز



الأميلوبكتين

خيوط الاباكا:



خيوط الاباكا «Abaca» التي تستخرج من أوراق أشجار الموز



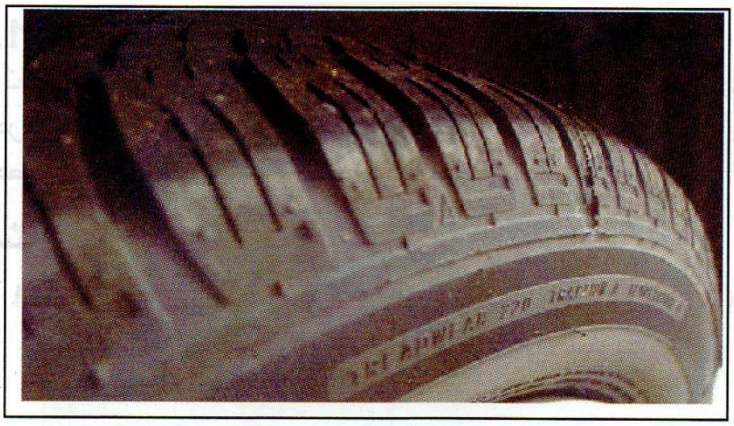
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

السيليلوز:

تركيب الخشب أساسه السيليلوز الذي يتكون من n من جزيء من السيلوبيوز «cellobiose».



2.4- البوليميرات الصناعية:



وهذه تشمل البوليميرات التي يجرى تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة و تمثل الأغلبية العظمى من البوليميرات المهمة صناعياً. وهذه تشمل على البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي و الألياف الصناعية وغيرها.

3.4- البوليميرات الطبيعية المحورة:

وتشمل هذه على بعض البوليميرات الطبيعية التي تجرى عليها بعض التحويرات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمير، أو تغيير تركيب المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمير طبيعي على بوليمير صناعي والعكس.

ومن الأمثلة على البوليميرات الطبيعية المحورة: خلات السيليلوز نترات السيليلوز؛ القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها.

ويمكن توضيح أهمية هذه البوليميرات بأخذ خلات السيليلوز كمثال و أن السيليلوز بوليمير طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر لذلك فإن تصنيعه صعب جداً بشكله الطبيعي. ولكن عند تحويل عدد من مجاميع الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السيليلوز إلى أستر الخلات فإن خلات السيليلوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية و بالنتيجة يمكن تحويل البوليمير إلى ألياف صناعية أو أفلام بلاستيكية وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

5- البلمرة:

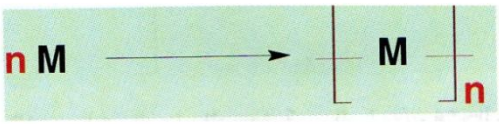
يوجد نوعان من تفاعلات البلمرة هما :

- البلمرة بالضم (polyaddition)
- البلمرة بالتكاثف (polycondensation)

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1.5- البلمرة بالضم:

1.1.5- تعريف: هو اتحاد عدد كبير من الجزيئات المتماثلة تسمى مونومير لاعطاء مركب ذو كتلة مولية كبيرة



الرمز **n** المعبرة عن عدد المونوميرات أو عدد الوحدات البنائية للبوليمير، يطلق ***درجة البلمرة***

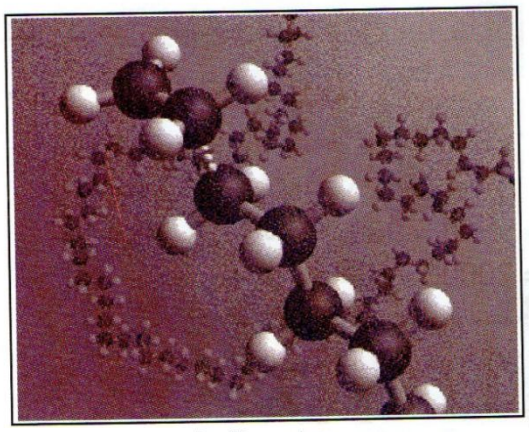
تحدد قيمة درجة البلمرة من خلال العلاقة:

$$n = \frac{M_{polymère}}{M_{monomère}}$$

حيث **n** : درجة البلمرة

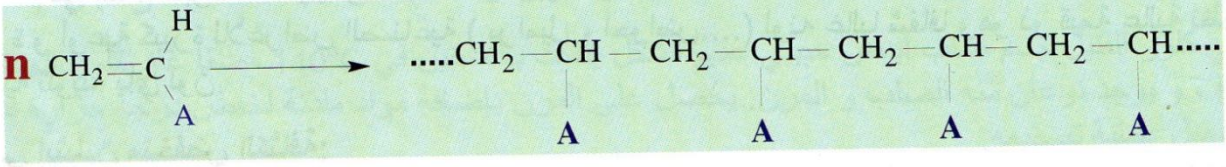
$M_{polymère}$: الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير

$M_{monomère}$: الكتلة المولية للمونومير

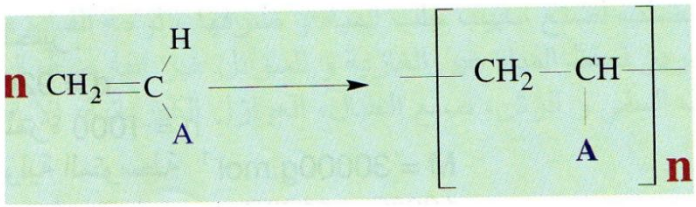


مجسم متباعد للبوليمير

2.1.5- بلمرة الألسانات والمركبات الفينيلية:

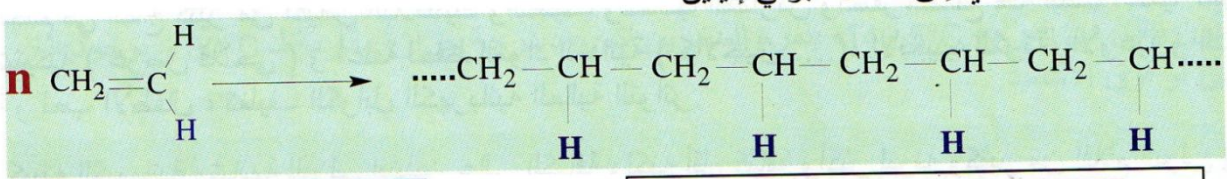


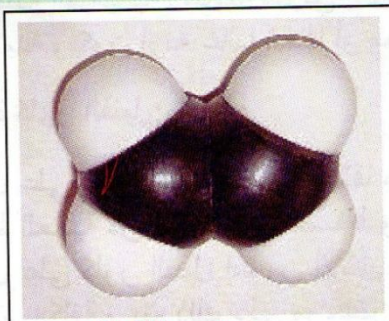
كما يمكن تمثيل معادلة تفاعل البلمرة كما يلي



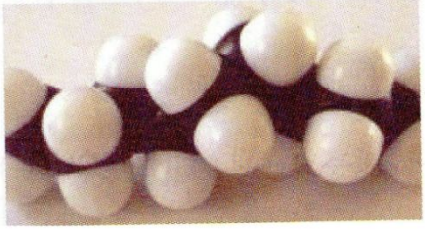
أ- بلمرة الإتيلين:

بلمرة الإثيلين تؤدي إلى تشكل البولي إتيلين





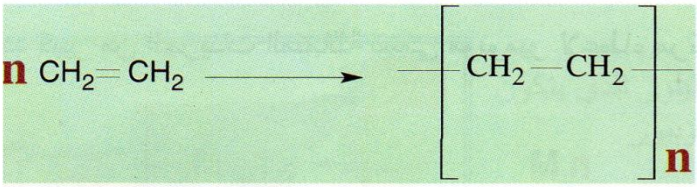
مجسم متراص للإيثيلين



مقطع للمجسم المتراص لبولي إثيلين

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمثل معادلة تفاعل البلمرة كما يلي



يستخدم عادة البولي إتيلين في إنتاج قارورات المياه المعدنية و المشروبات الغازية و عصير الفواكه، للتعبئة، التغليف، ....الخ.

نميز نوعين رئيسيين من البولي إتيلين:

*** البولي إيتلين عالي الكثافة:**

يتم تحضيره عند ضغط بين 5 atm و 30 atm و تحت درجة حرارة تتراوح بين 70°C و 90°C و باستعمال محفزات ذات أساس التيتان و الألمنيوم.

من خواصه : - الكثافة d = 980

- درجة البلمرة n = 20000
- كتلته المولية المتوسطة $M = 500000 g.mol^{-1}$
- درجة انصهاره 130°C
- يتكون من سلاسل خطية أو قليلة التفرّع .

يستخدم في إنتاج عبوات الحليب والمنظفات والزيوت وألعاب الأطفال وأكياس البلاستيك، و قوارير لحفظ السوائل الخطرة و أوعية كبيرة للأغراض الصناعية (براميل ، أحواض....) لونه غالبا شفافا وهو ذو قيمة عالية نظرا لإمكانية تلوينه بأي لون.

*** البولي إيثيلين منخفض الكثافة:**

يتم تحضيره تحت ضغط مرتفع بين 1200 atm و2500 atm و في درجة حرارة تتراوح بين 150°C و 300°C

و بوجود آثار الأكسجين للتحفيز.

من خواصه : - الكثافة d = 920

- درجة البلمرة n = 1000
- كتلته المولية المتوسطة $M = 30000 g.mol^{-1}$
- درجة انصهاره تتراوح بين 110°C و 120°C
- يتكون من سلاسل متفرعة.

يستخدم في انتاج كثير من أكياس البلاستيك والتغليف وحقائب المدارس والسفر،تصنع منه أيضا أغطية للبيوت البلاستيكية (غرض فلاحي) و أغلفة لحفظ المواد الغذائية (كالأجبان ....)، الأنابيب المرنة، الأوعية و الدوارق اللينة و لعب الأطفال ، تغليف الكوابل الكهربائية العالية التواتر.

تركيبته الكيميائية مشابهة للبولي إيثيلين عالي الكثافة ولكنه أقل كثافة وأكثر ليونة وكثير من أفلام البولي إيثيلين تصنع منه ويكون لونه غالبا شفافا أو مصبوغا.

ب- بلمرة كلور الفنيل:

نحصل علي بولي كلور الفنيل انطلاقا من المركب كلور الفنيل ($CH_2 = CHCl$) الذي يوجد في الحالة الغازية في الشروط العادية من الحرارة و الضغط و يمتاز برائحة إثيرية.

نحصل على كلور الفنيل إما من الاستيلين أو الإثيلين، و يفضل من الإثيلين لأن طريقة الحصول عليه من الاستيلين مكلفة و يتم ذلك على مرحلتين :

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* **المرحلة الأولى:** كلورة الاثيلين للحصول على ثاني كلور-1،2 إيثان تحت ضغط 3 atm إلى 5 atm و في درجة حرارة تتراوح بين 50°C و 90°C باستعمال $FeCl_3$ كمحفز .

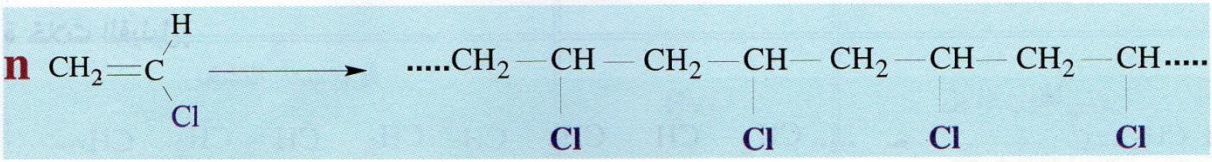
ثاني كلور-1،2 ايثان

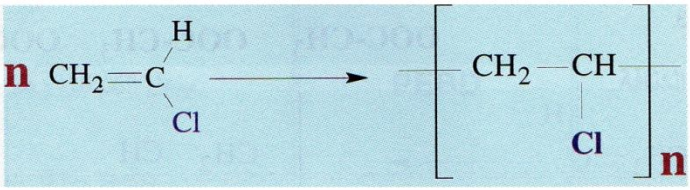
$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$$

* **المرحلة الثانية:** تحطيم ثاني كلور-1،2 ايثان تحت ضغط من 25 atm إلى 30 atm و في درجة حرارة تتراوح بين 500°C و 550°C للحصول على كلور الفنيل حسب المعادلة :

كلور الفنيل

$$CH_2Cl - CH_2Cl \longrightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$





البولي كلور الفنيل جسم صلب أبيض حبيبي عديم الشكل يتفكك بالتسخين في 140°C مطلقا غاز كلور الهيدروجين HCl ، و يوجد نوعان منه الصلب و المرن. يحصل على المرن بإضافة مواد ملدّنة لخفض درجة حرارة لدونته و تسهيل عملية تصنيعه.

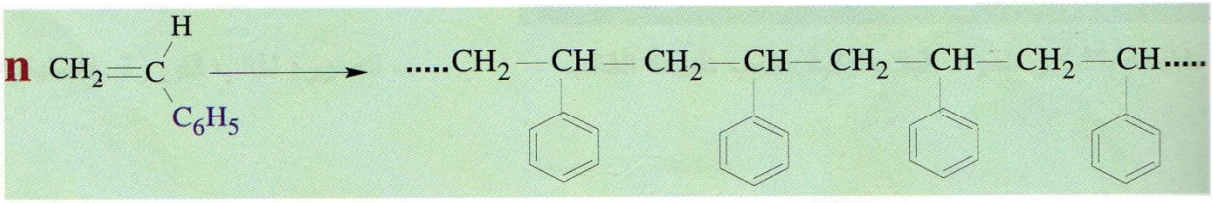
يقاوم البولي كلور الفنيل فعل البنزين و الزيوت و الكحولات و الأحماض و الأسس.

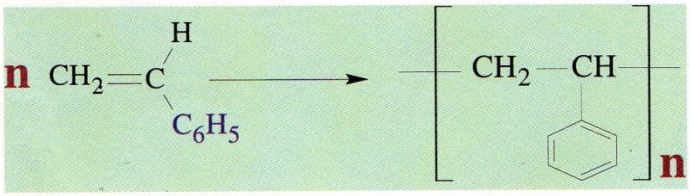
يستعمل بولي كلور الفنيل الصلب لصنع أنابيب جلب المياه و صرفها ، لوحة القيادة في السيارة (tableau de bord)، قوارير لحفظ المياه غير الغازية و للسوائل غير القارضة، قوارير المنظفات.

و أما المرن في تصنع أنابيب السقي و الرش، صنع الحبال، العوازل الكهربائية، الأنابيب و الأكياس المستعملة للأغراض الطبية.

جـ- بلمرة الستيرين:

تحصل على متعدد الستيرين من بلمرة مشتق بنزيني صيغته $CH_2 = CH - C_6H_5$ يدعى الستيرين و هو سائل عديم اللون يغلى في الدرجة 142,5°C، بلمرة الستيرين تتم عند درجة حرارة مقاربة لـ 80°C و بوجود آثار من الأكسجين أو فوق الأكسيد.



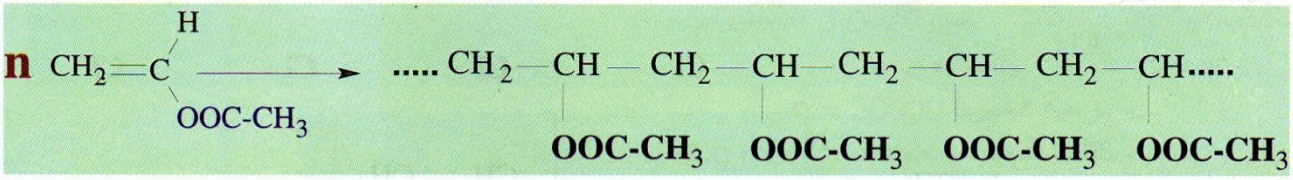


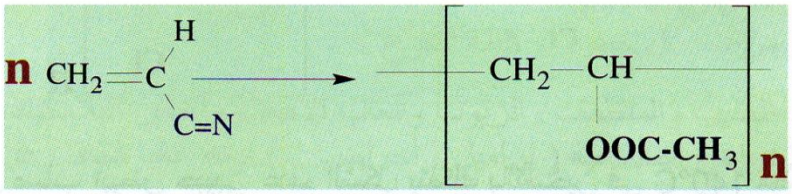
البولي الستيرين مادة لدنة متماسكة و قاسية، و في أغلب الأحيان يكون شفاف، يسمّى عندئذ بالبوليستيرين البلوري.
عندما يحقن البنتان C_5H_{12} تحت الضغط في البولي ستيرين السائل تتشكل كريات كبيرة تحوي البنتان السائل، يتبخر بمجرد تعرضه للحرارة فيتمدد مما يؤدي إلى انتفاخ الكريات المتشكلة . فنحصل هكذا على البولي الستيرين المنتفخ (PS Expansé).

يستعمل البولي الستيرين البلّوري في صنع صناديق التلفزيون، الراديو، الكاميرا، الأضواء الخلفية للسيارات، أواني المائدة، لعب الأطفال، تعليقات للملابس، أدوات المطبخ والأكواب، ولعب الأطفال، الأقلام،.....

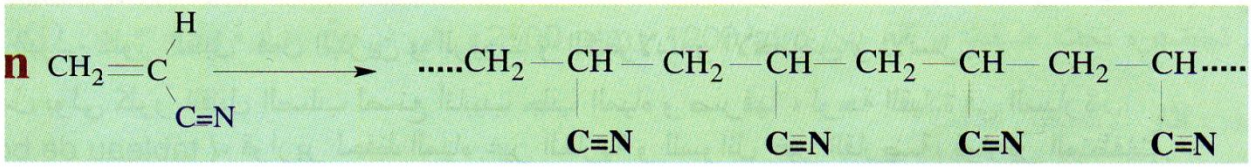
أما البولي الستيرين المنتفخ فيستعمل في صنع العوازل الحرارية و السمعية للمباني، علب الأغراض الهشة (سهلة العطب).

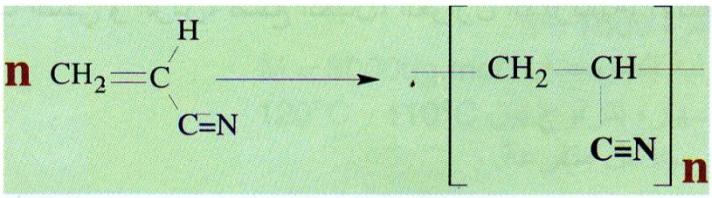
د- بلمرة خلات الفينيل:





هـ- بلمرة أكريلونتريل:

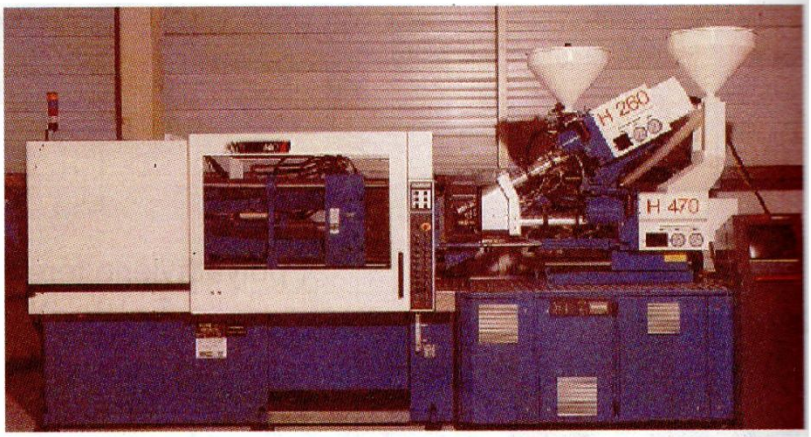




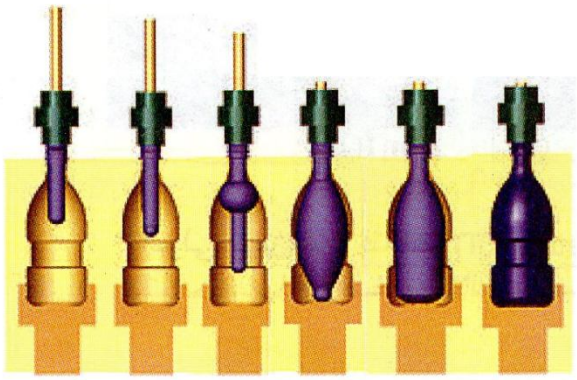
3.1.5- رموز البوليميرات المختلفة:

فيما يلي رموز بعض البوليميرات.

نوع البوليميرات	الرمز	الخصائص
بولي إيثيلين تيرافثالات	PET	صافي عالي الشفافية وقوي
بولي إيثيلين عالي الكثافة	PEHD	قوي مقاوم للرطوبة
بولي كلور الفنيل	PVC	قوي سهل التشغيل
بولي إيثيلين منخفض الكثافة	PEBD	سهل التشغيل وطري وعازل للماء
بولي بروبلين	PP	للحرارة والكيميائيات والزيوت قوي ومقاوم
بوليستيرين	PS	التشكيل سهل



آلة خاصة بتشكيل المواد البلاستيكية حسب طبيعة القالب



- الصورة لقالب قارورة بلاستيكية -

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

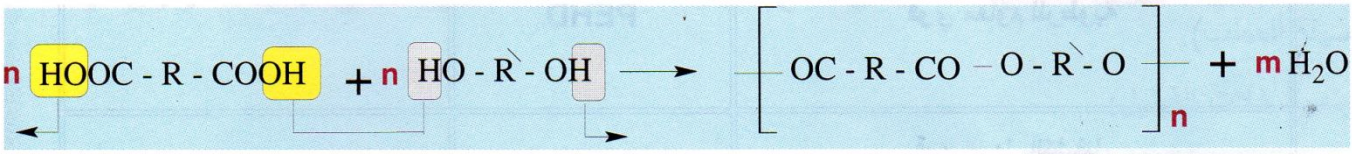
2.5- البلمرة بالتكاثف:

1.2.5- تعريف: هو تفاعل بين جريئتين متماثلتين أو مختلفتين يحتويان على وظائف كيميائية ينتج عن التفاعل البوليمير و مركبات ثانوية مثل H_2O، HCl، NH_3 ...الخ. يوجد صنفان من البلمرة بالتكاثف

الصنف الأول من الشكل:

$$n\,AA + n\,BB \rightarrow ...AABBAABBAABBAABB...$$

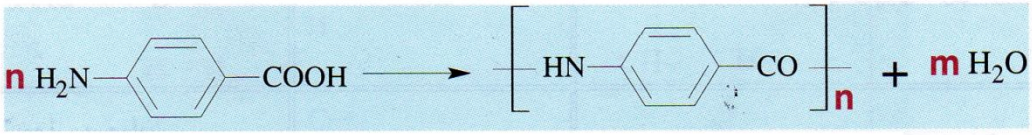
مثال:



الصنف الثاني من الشكل:

$$n\,AB \rightarrow ...ABABABABABABAB...$$

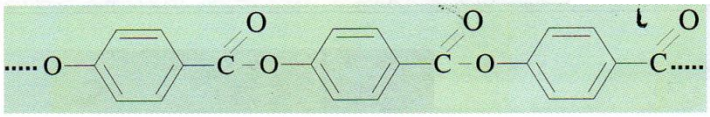
مثال:

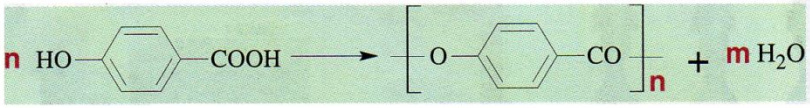


2.2.5- تكاثف المركبات:

أ- البولي أستر: (Les polyesters)

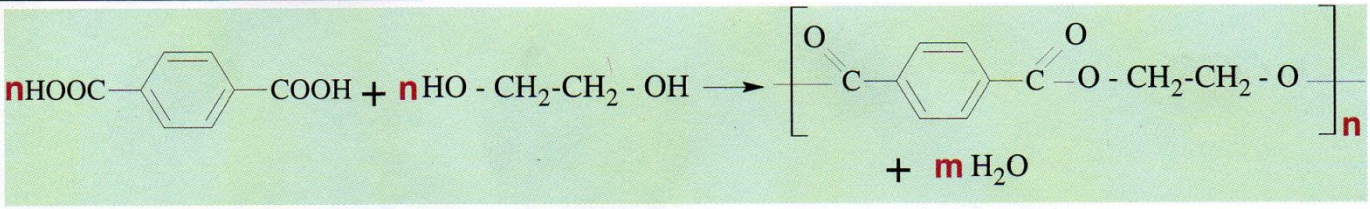
* الترغال (le Tergal®)





* البولي إتيلين تترا فتالات (polyéthylène téréphtalate PET)
يستخدم أساسا في صناعة الألياف النسيجية الإصطناعية



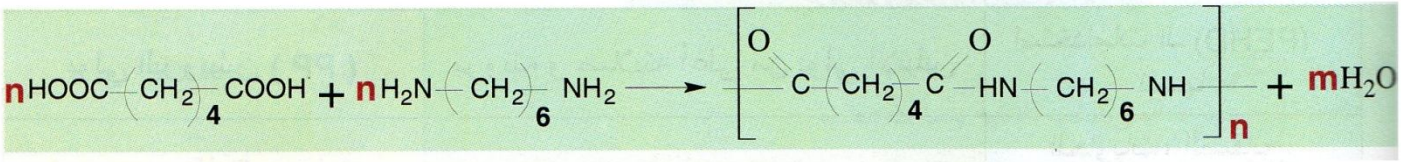


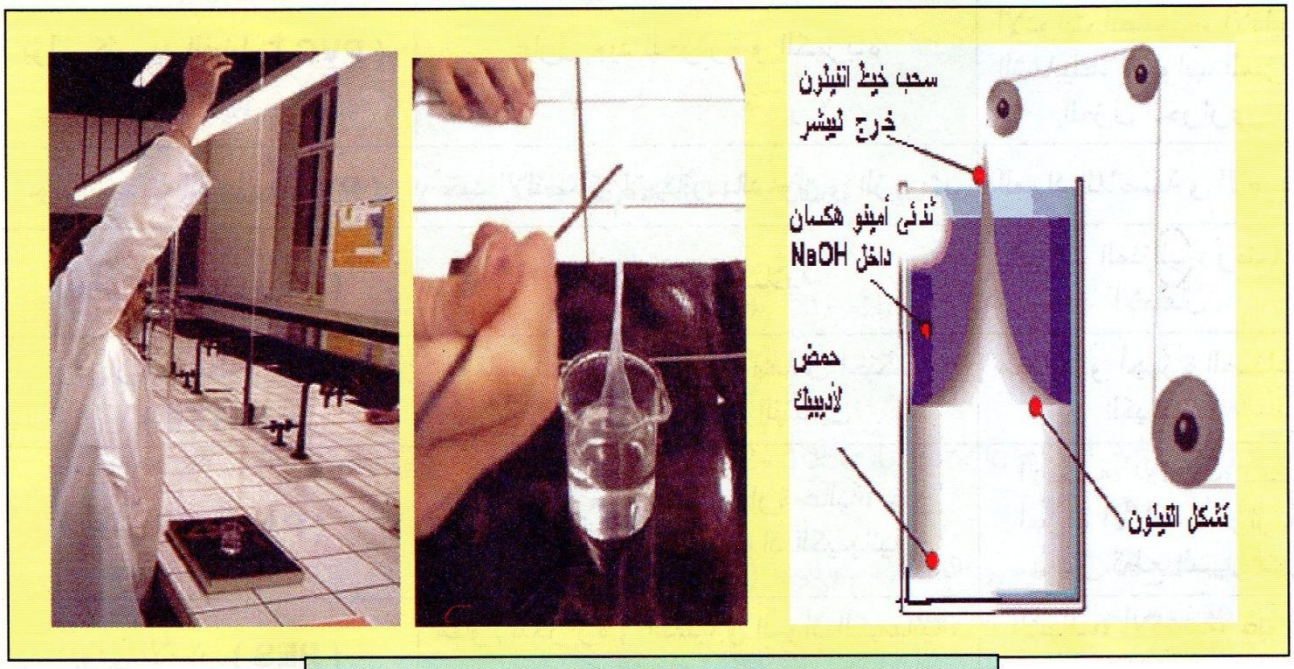
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



ب- البولي أميد: (Les polyamides)

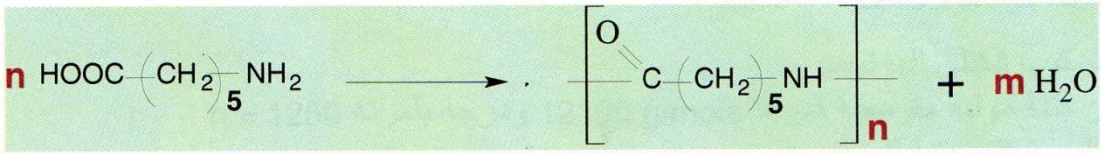
البولي أميد الأكثر شهرة هو النيلون 6 ، 6 المستعمل بكثرة في صناعة الأقمشة ينتج من تفاعل حمض الأديبيك مع هكسا متيلين ثنائي أمين



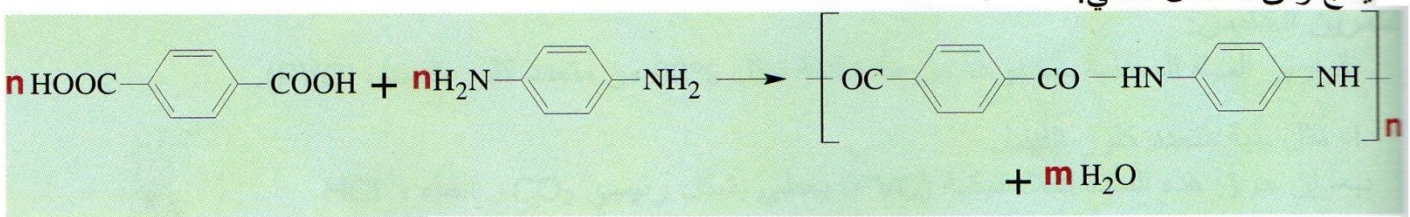


تحضير البولي أميد (نيلون 6-6)

كما نجد نوع آخر من النيلون و هو النيلون 6



البولي أميدات العطرية عبارة عن ألياف الأراميد أشهرها الكفلار (le Kevlar®)
ينتج وفق التفاعل التالي:



من أجل استخلاص هذا البوليمير نستعمل H_2SO_4

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

6- جدول أنواع بعض البوليميرات، خواصها و أهم استخداماتها

النوع	أهم الخواص	الإستخدامات
بولي الإتيلين منخفض الكثافة (PEBD)	عالي المرونة، يتأثر بالمذيبات. درجة إنصهاره 110°C.	الصفائح البلاستيكية الرقيقة و الشفافة للتغليف، الأكياس البلاستيكية، تغليف الأسلاك الكهربائية
بولي الإتيلين مرتفع الكثافة (PEHD)	خصائص (PEBD) نفسها إلا أن مرونته أعلى و مقاومته للمذيبات العضوية أكبر	أدوات منزلية، أنابيب مياه، لعب الأطفال
بولي البروبيلين (PP)	مرونته و صلابته أعلى من بولي الإتيلين	استخدامات الـ (PEHD) نفسها
بولي كلوريد الفينيل (PVC)	عازل جيد للحرارة و الكهرباء	الحاويات، الصفائح، الأدوات الصحية، الأنابيب، الشبابيك، الأبواب المنزلية، العزل الحراري.
بولي خلات الفينيل (PVA)	جيد الإلتصاق لا يتأثر بالدهون و الزيوت	المواد اللاصقة و الأصباغ.
بولي الستيرين (PS)	الشفافية و الصلابة	الأدوات المنزلية، رضاعات الأطفال.
بولي رباعي فلور الإتيلين (PTFE)	مقاوم للمواد الكيميائية، معامل احتكاكه قليل جدا، صعب التشكيل	معدات و أجهزة الصناعات الكيميائية.
بولي الأميد (PA)	صلابته و مقاومته للحرارة عالية، غير قابل للكسر، مقاوم للمواد الكيميائية.	الأقمشة، الألياف، بعض أجزاء الآلات الحرارية، بعض قطع السيارات.
بولي الأستر (PES)	مقاوم للحرارة و اللهب و المواد الكيميائية، جيد التوصيل للكهرباء	الألياف، الأقمشة، عبوات الشرب.
بولي متيل ميتا أكريلات (PMMA)	شفاف، سهل الخدش بسبب ليونته العالية	بديل للزجاج، الأسنان، الأنابيب، الألواح.

تمارين حول البوليميرات

التمرين الأول:

لتحضير مركب بلمري X إنطلاقا من الأستيلين A نجري التفاعلين الآتيين

$$A + HCl \longrightarrow B$$

$$n\,B \longrightarrow X$$

أ- أعد كتابة السلسلة مع تحديد صيغ المركبات A ، B و X .
ب- ما نوع البلمرة الحادثة على المركب B .
جـ- أذكر اسم المركب X و مجالات استخدامه.

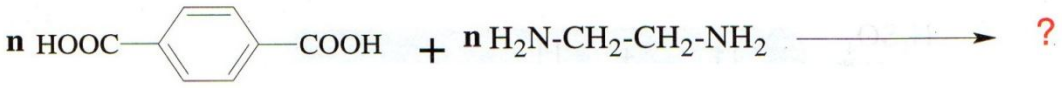
التمرين الثاني:

أعط ناتج بلمرة المركبات الآتية وما طبيعتها

$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ?$$



$$n\,HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + n\,HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow ?$$



التمرين الثالث:

بوليمير(A) كتلته المولية 105000 g/mole درجة بلمرته المتوسطة تساوي 2500 يتكون من عنصري الكربون والهيدروجين فقط.

1- حدد الكتلة المولية للمونومير المشكل للبوليمير(A) .
2- استنتج صيغته الجزيئية و المفصلة.
3- حدد طبيعة (A) وذالك بتعيين بنيته واسم البوليمير.

التمرين الرابع:

بعد التحليل الكمي لبوليمير ناتج من البلمرة بالضم وجد انه يحتوي على 73.2% من كلور و 24.8% من الكربون و 2% من الهيدروجين

1- اوجد التركيب الكتلي للمونومير.
2- للبوليمير كتلة مولية متوسطة قدرها 12100 g/mole ودرجة بلمرته n = 1250
3- استنتج الصيغ الجزيئية للمونومير
4- مثل مقطع للبوليمير يحتوي على ثلاثة وحدات بنائية واعط اسمه.

التمرين الخامس:

قوارير المياه المعدنية مصنوعة من مادة لدنة تمثل 90% من متعدد كلور الفينيل (PVC).

أ- مثل بنية متعدد كلور الفينيل
ب- إن حرق هذه المادة البلاستيكية (PVC) يعطي بشكل رئيسي CO_2 و الماء و HCl
ما هو حجم غاز ثاني أكسيد الكربون المنطلق في الجو من جراء الاحتراق الكامل لـ 1Kg من القوارير.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين السادس

1 – لديك سلسلة التفاعلات الكيميائية التالية :

$$A + HBr \longrightarrow B$$

$$B + KCN \longrightarrow C + KBr$$

$$B + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} D$$

$$C + D \longrightarrow E$$

$$E + 2\,H_2O \longrightarrow F + 2\,NH_3$$

$$F + H_2 \xrightarrow{Ni} G$$

$$G \xrightarrow{H_2SO_4} H + H_2$$

$$H + O_3 \xrightarrow{H_2O} J + K$$

حيث : A السان كتلته المولية M=42 g/mole

K إجابي مع D N P H فهلنغ ومحلول فهلنغ

F إجابي مع D N P H

F سلبي مع محلول فهلنغ

1) اكتب صيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة A,B,C, D, E ,F,G, H,J,K

2) بلمرة المركب H تعطي البوليمير T

- مانوع البلمرة

- اكتب الصيغة العامة للبوليمير T

prof:akboudj farid
كيمياء
Chimie
Lycée iben ziyad

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

prof:akboudj farid
كيمياء
Chimie
Lycée iben ziyad

المجـال الثاني
دراسة البروتينات و الإنزيمات

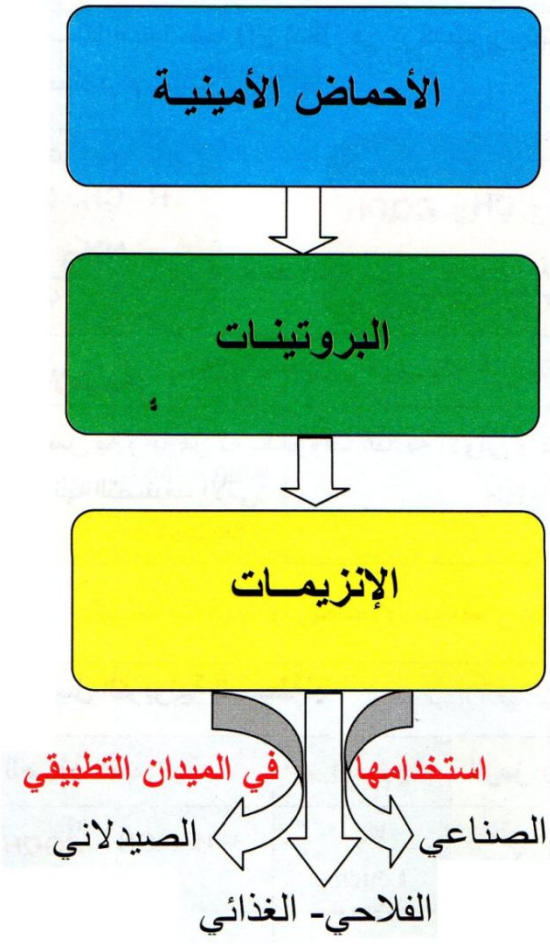
يشمل المجال الثاني ثلاث وحدات تسمح باكتساب معارف ومعلومات ومهارات خاصة حول الأحماض الأمينية و البروتينات والإنزيمات واستخداماتها في الميدان التطبيقي

الكفاءة القاعدية:

يكون المتعلم قادرا على التعرف على التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية والكيميائية للأحماض الأمينية والبروتينات و الإنزيمات واستخدامها في الميدان التطبيقي.

مخطط المجال:

الوحدة التعلمية الأولى : الأحماض الأمينية
الوحدة التعلمية الثانية : البروتينات
الوحدة التعلمية الثالثة : الإنزيمات

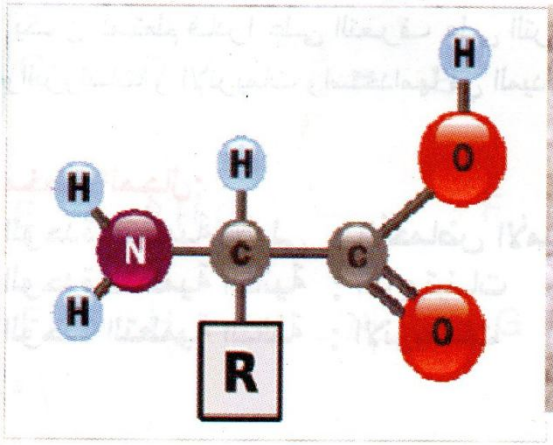


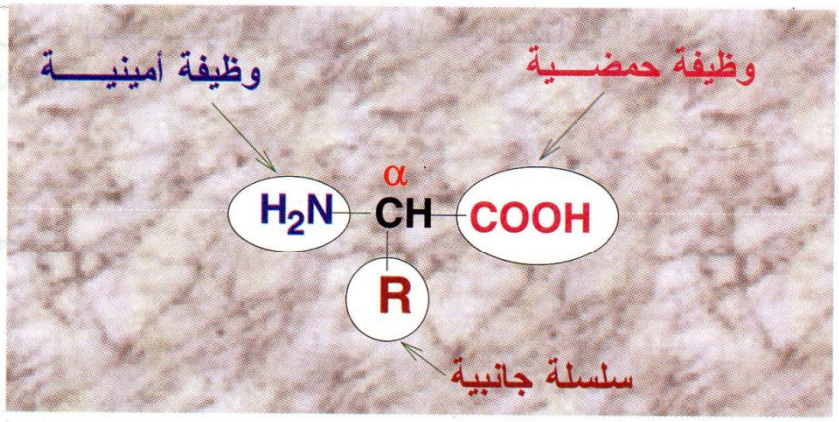
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الأحماض الأمينية

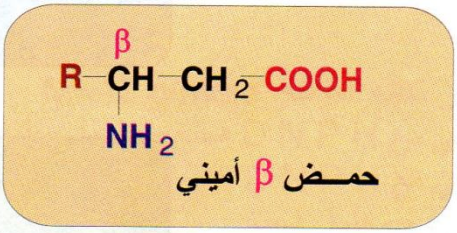
1- تعريف الأحماض الأمينية:

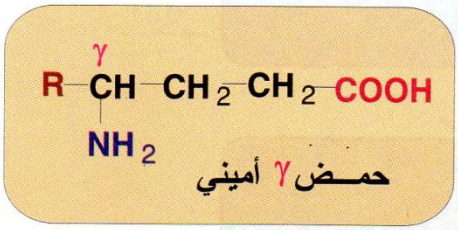
هي مركبات عضوية تشمل وظيفة حمضية (-COOH) ووظيفة أمينيه ($-NH_2$) في الموقع α (ألفا) بالنسبة للمجموعة الكربوكسيلية و سلسلة جانبية (-R) متغيرة قد تكون آليفاتية أو حلقية، و الصيغة العامة للأحماض الأمينية هي:





تم التعرف على حوالي 150 حمضا أمينيا منها 20 تدخل في تركيب بروتينات الكائنات الحية و توجد أيضا بعض الأحماض β أمينية و بعض الأحماض γ أمينية.





2– تسمية و تصنيف الأحماض الأمينية:

لكل حمض أميني اسم لاتيني خاص به و يرمز له بالحروف الثلاثة الأولى و تصنف بعدة طرق تعتمد على طبيعة السلسلة الجانبية (R)، ومنها التصنيف الآتي:

- الأحماض الأمينية الخطية
- الأحماض الأمينية الحلقية

1.2– الأحماض الأمينية الخطية:

1.1.2– الأحماض الأمينية ذات السلاسل الكربونية البسيطة :

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
glycine غليسين	Gly	H–CH(–NH_2)–COOH	Leucine لوسين	Leu	CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Alanine الألانين	Ala	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	Isoleucine ايزولوسين	Ile	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$
Valine فالين	Val	$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$			

2.1.2– الأحماض الأمينية الهيدروكسيلية: تحتوي على وظيفة هيدروكسيلية (-OH)

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Sérine السيرين	Ser	$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Thréonine الثريونين	Thr	$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$

3.1.2– الأحماض الأمينية الكبريتية : تحتوي على الكبريت

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Cystéine سيستئين	Cys	$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Méthionine مثيونين	Met	$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

4.1.2– الأحماض الأمينية الحامضية وأميداتها :

أ) الأحماض الأمينية الحامضية: تحتوي على وظيفة حمضية ثانية في السلسلة الجانبية (- R)

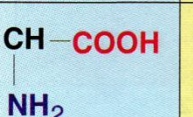
الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Acide Aspartique حمض الاسبارتيك	Asp	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	acide Glutamique حمض الغلوتاميك	Glu	$HOOC(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$

ب) الأحماض الأمينية الأميدية: هي أميدات الأحماض الأمينية الحامضية

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Asparagine الاسبارجين	Asn	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Glutamine الغلو تامين	Gln	$H_2N-C(=O)-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$

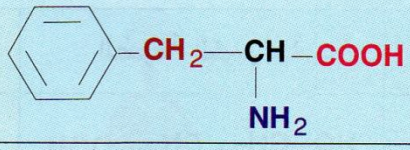
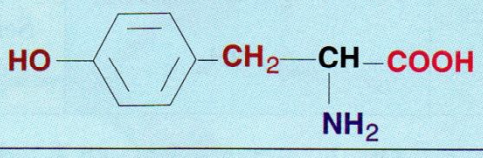
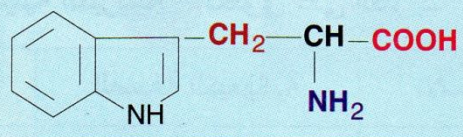
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

5.1.2– الأحماض الأمينية القاعدية: تحتوي على وظيفة أمينية ثانية في السلسلة الجانبية (R -)

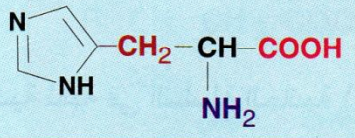
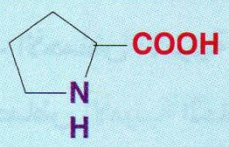
الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Lysine ليزين	Lys		Arginine أرغنين	Arg	

2.2 ـ الأحماض الأمينية الحلقية:

1.2.2- الأحماض الأمينية العطرية:

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Phénylalanine فنيل ألانين	Phe	
Tyrosine تيروزين	Tyr	
Tryptophane تريبتوفان	Trp	

2.2.2- الأحماض غير العطرية:

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Histidine هستدين	His		Proline البرولين	Pro	

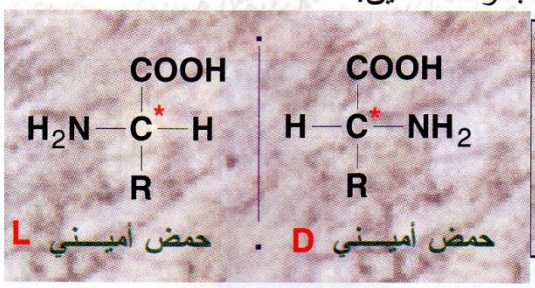
يصنف كذلك الهيستيدين ضمن الأحماض الأمينية القاعدية

3– خواص الأحماض الأمينية:

1.3 الخواص الفيزيائية:

1.1.3- النشاط الضوئي:

تتميز الأحماض الأمينية بالنشاط الضوئي لاحتوائها على ذرة كربون لا متناظرة ما عدا الغليسين، ولذلك توجد على شكل صورتين متناظرتين D و L حسب موضع مجموعة الأمين.

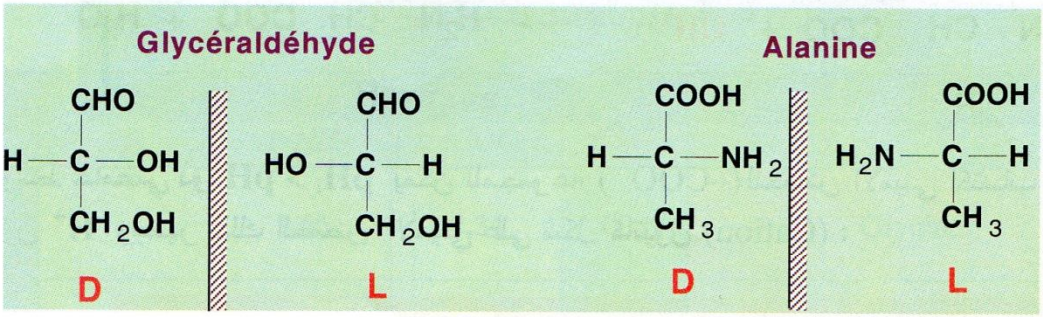


الصورة D: تقع الوظيفة الأمينية (NH_2) في الحمض الأميني على يمين الجزيئ.

الصورة L: تقع الوظيفة الأمينية (NH_2) في الحمض الأميني على يسار الجزيئ

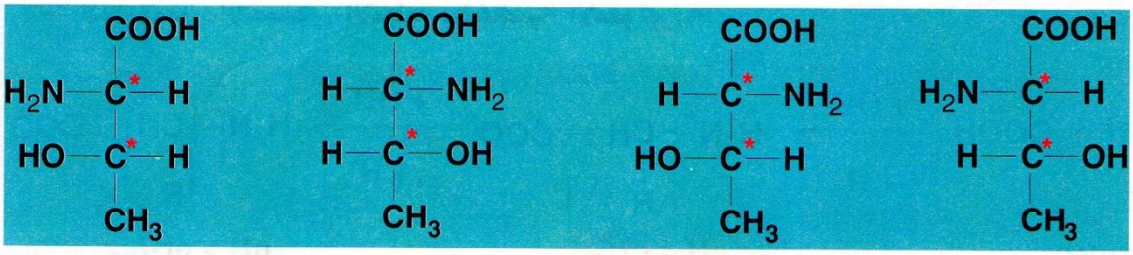
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

مثلها مثل السكريات كما هو موضح في المثال التالي:



تطبيق: مثل المماكبات الضوئية للحمض الأميني الثريونين (Thr)

الحل: الحمض الأميني الثريونين (Thr) لديه ذرتي كربون لا متناظرتين ونتيجة لذلك لديه 4 مماكبات ضوئية هي:

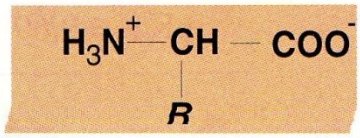


2.1.3- الخاصية الأمفوتيرية:

تتأين الأحماض الأمينية حسب قيمة pH الوسط.

☜ في وسط ذو $pH_i = pH$ الذي يمثل pH نقطة التعادل الكهربائي($pH_{isoelectrique}$)

تكون الأحماض الأمينية على شكل أيون ثنائي القطب أي أيون متعادل كهربائيا **(Zwitterion)**



اذا كان : pKa_1 خاص بالمجموعة **- COOH**

pKa_2 خاص بالمجموعة **- NH_2**

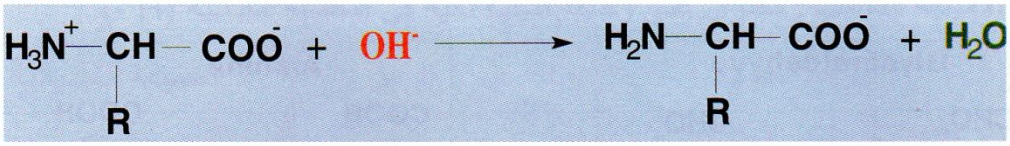
pKa_R خاص بالمجموعة **–R** في حالة احتوائه على مجموعة -COOH أو مجموعة $-NH_2$

تحسب قيمة لـ pH_i بالعلاقة التالية :

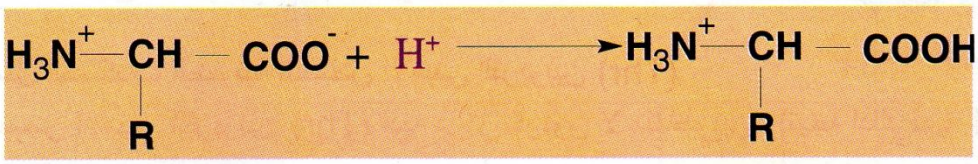
إذا كان R لا يحتوي على مجموعة -COOH و لا على مجموعة $-NH_2$	إذا كان R يحتوي على مجموعة كربوكسيلية - COOH	إذا كان R يحتوي على مجموعة أمينية $-NH_2$
$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2}$	$pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2}$	$pH_i = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2}$

☜ في وسط **قاعدي** ذو $pH_i < pH$ يمكن للمجموعة الأمينية $^{+}_{-}NH_3$ للحمض الأميني أن تحرر بروتون H^+ ويظهر بذلك الحمض على شكل **أنيون** (anion) :

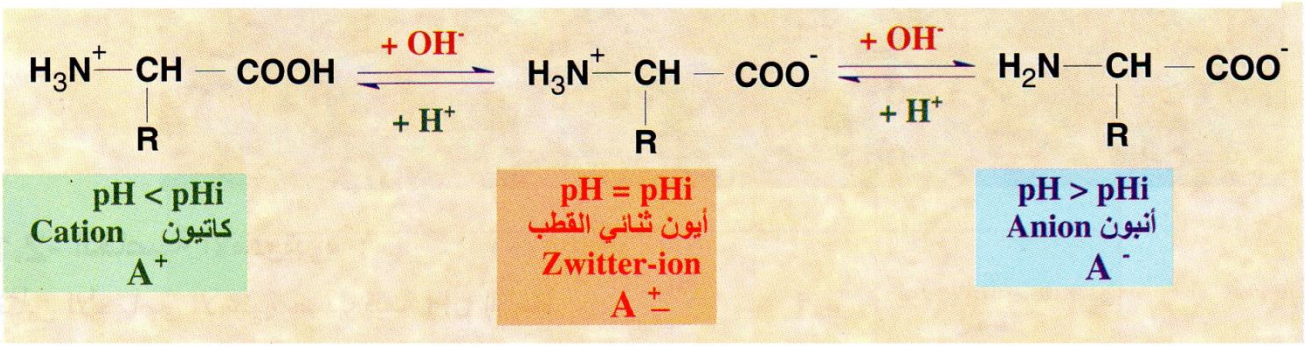
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



في وسط **حامضي** ذو $pH_i > pH$ يمكن للمجموعة ($-COO^-$) للحمض الأميني اكتساب بروتون H^+ ويظهر بذلك الحمض الأميني على شكل **كاتيون** (Cation) :



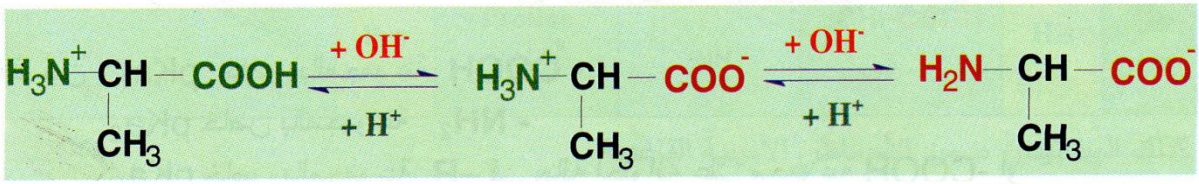
لذلك تمتاز الأحماض الأمينية **بالخاصية الأمفوتيرية**:



تطبيق1: أكتب الصيغ الأيونية للألانينَ (Ala)عند تغير الـــ pH ثم احسب قيمة الـــ pH_i.

يعطى $pKa_1 = 2,34$ و $pKa_2 = 9,69$

الحل: صيغ الألانين هي:



قيمة الـــ pH_i :

$$pHi = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{2,34 + 9,69}{2} = 6,01$$

$pHi = 6,01$

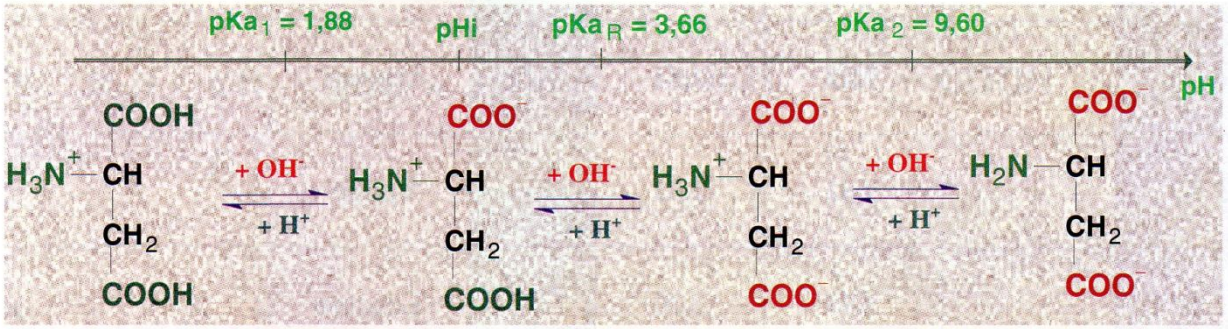
قيم الـ pH_i لبعض الأحماض الأمينية

pH_i	Pka_R -R	pka_2 α–NH_2	pka_1 α–$COOH$	الرمز	الاسم
5,97		9,60	2,34	Gly	Glycine غليسين
6,00		9,69	2,34	Ala	Alanine الألانين
5,96		9,62	2,32	Val	Valine فالين
5,98		9,60	2,36	Leu	Leucine لوسين
5,68		9,15	2,21	Ser	Sérine السيرين
5,60		9,10	2,09	Thr	Thréonine الثريونين
5,07		10,28	1,96	Cys	Cystéine سيستئين
5,74		9,21	2,28	Met	Méthionine ميثونين
2,77	3.66	9,60	1,88	Asp	Acide Aspartique حمض الاسبارتيك
3,22	4.25	9,67	2,19	Glu	acide Glutamique حمض الغلوتاميك
9,74	10.53	8,95	2,18	Lys	Lysine ليزين
10,76	12.48	9,04	2,17	Arg	Arginine أرغنين
5,48		9,13	1,83	Phe	Phénylalanine فنيل ألانين
5,66		9,11	2,20	Tyr	Tyrosine تيروزين
5,89		9,39	2,83	Trp	Tryptophane تريبتوفان

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تطبيق2: أكتب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك (Asp)عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 ثم استنتج قيمة الـ pH_i.

الحل: حمض الأسبارتيك من الأحماض الأمينية الحامضية لديه وظيفة حمضية (-COOH) ثانية في السلسلة الجانبية (R) و صيغه الأيونية هي:



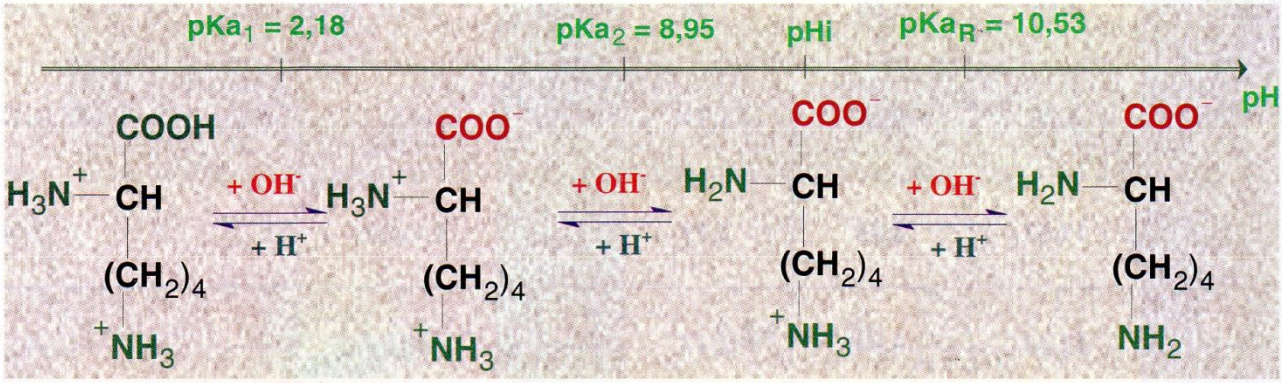
نلاحظ أن الأيون المتعادل كهربائيا موجود بين pKa_1 و pKa_R وبذلك تكون قيمة الـ pH_i كما يلي:

$$pHi = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} = \frac{1,88 + 3,66}{2} = 2,77$$

$$pHi = 2,77$$

تطبيق3: أكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني الليزين عند تغير الـ pH من1 إلى 12 ثم استنتج قيمة الـ pHi.

الحل : الليزين من الأحماض الأمينية القاعدية لديه وظيفة أمينية(-NH_2) ثانية في السلسلة الجانبية (R) و صيغه الأيونية هي:



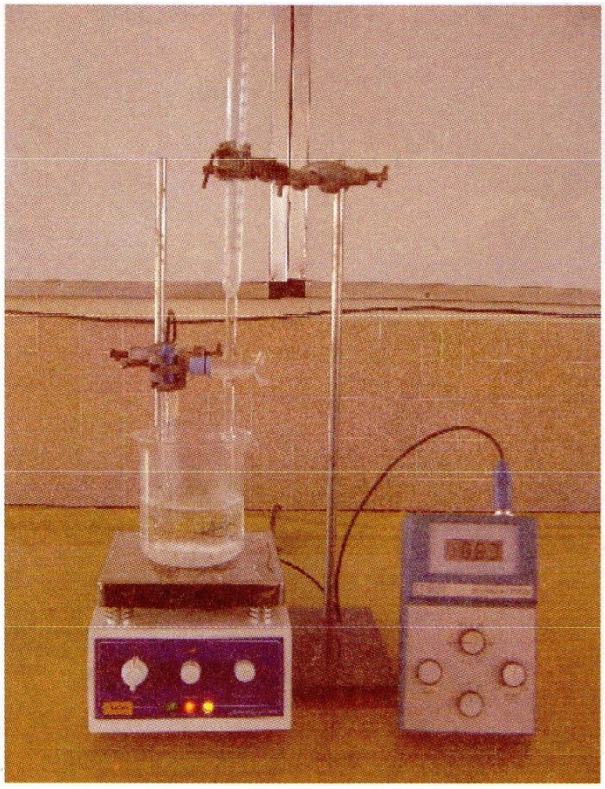
نلاحظ أن الأيون المتعادل كهربائيا موجود بين pKa_2 و pKa_R و بذلك تكون قيمة الـ pHi كما يلي:

$$pHi = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2} = \frac{8,95 + 10,53}{2} = 9,74$$

$$pHi = 9,74$$

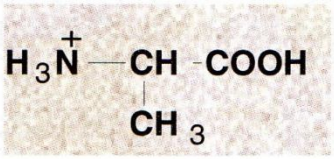
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3.1.3- تحديد قيمة الـ pH_i الألانين بالمعايرة بواسطة جهاز الـ pH-mètre

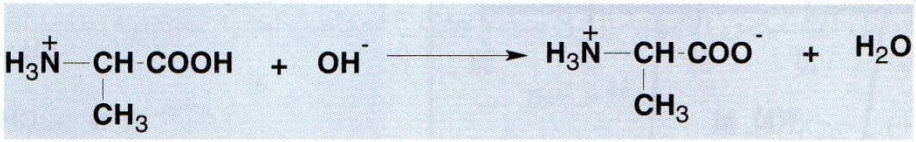


أ- المبدأ: نعاير mL 20 من محلول حمضي الألانين ($0,1 mol.L^{-1}$) بواسطة محلول NaOH($0,1 mol.L^{-1}$) باستعمال جهاز الـ pH متر.

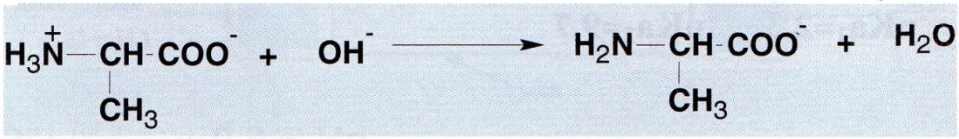
يكون الألانين في المحلول الحمضي كالتالي :



* معادلة تعديل الحموضة الأولى



* معادلة تعديل الحموضة الثانية



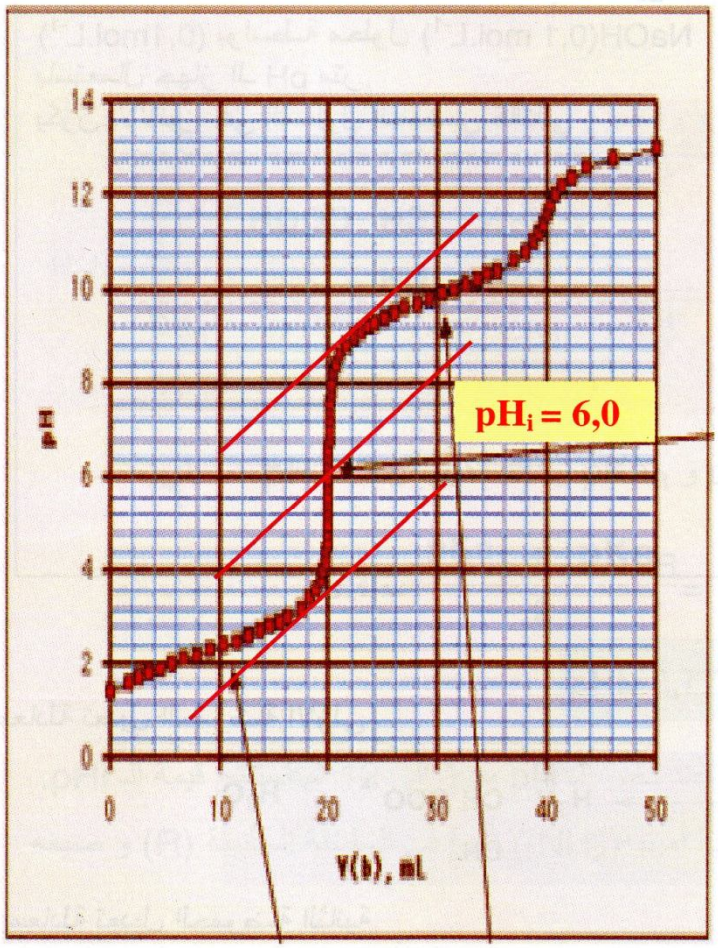
V_{NaOH} (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH	1.5	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.6	8.0	8.8	9.2	9.5

V_{NaOH} (mL)	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
pH	9.7	9.9	10.1	10.3	10.5	10.8	11.7	12.4	12.6	12.8	13.0	13.8

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

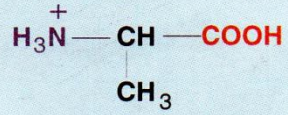
ب ـ المنحنى $pH= f(V_{NaOH})$

يكون منحنى المعايرة $pH= f(V_{NaOH})$ كالتالي:

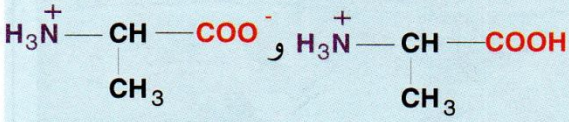


pKa$_1$=2,3 pKa$_2$=9,7

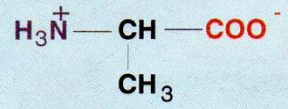
* عند pH < pKa $_1$



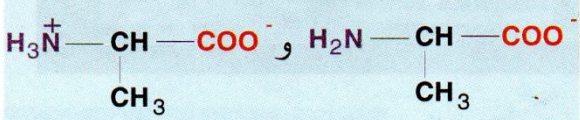
* عند pH = pKa $_1$



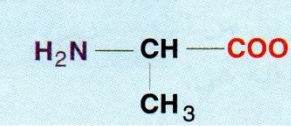
* عند pH = pH$_i$



* عند pH = pKa $_2$



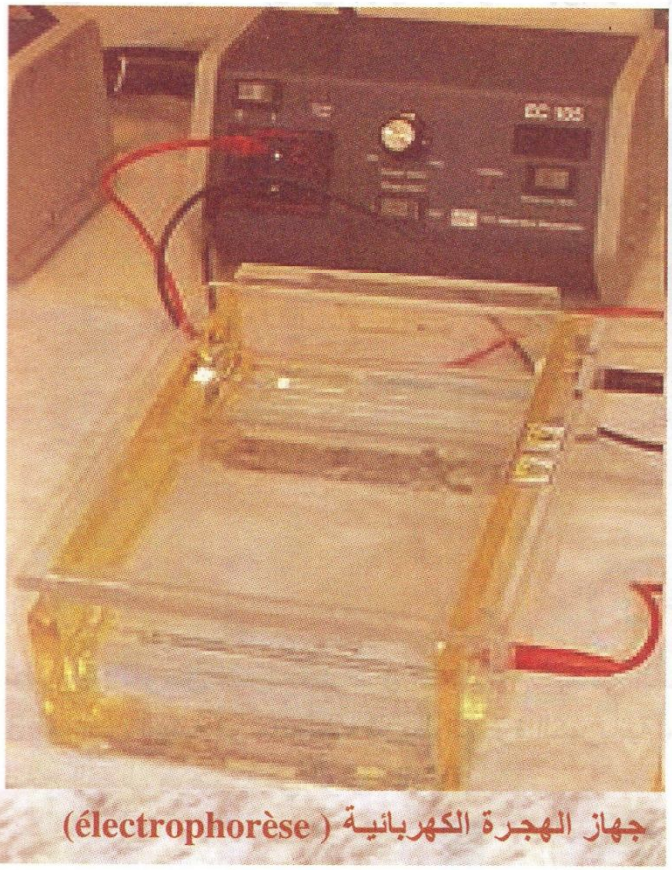
* عند pH > pKa $_2$



* عند نقطة التكافؤ الأولى نجد $pH_i = 6,0$
* عند نقطة نصف التكافؤ الأولى نجد $pKa_1 = 2.3$
* عند نقطة نصف التكافؤ الثانية نجد $pKa_2 = 9.7$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4.1.3- الهجرة الكهربائية (électrophorèse)



جهاز الهجرة الكهربائية (électrophorèse)

أ - جهاز الهجرة الكهربائية (électrophorèse):

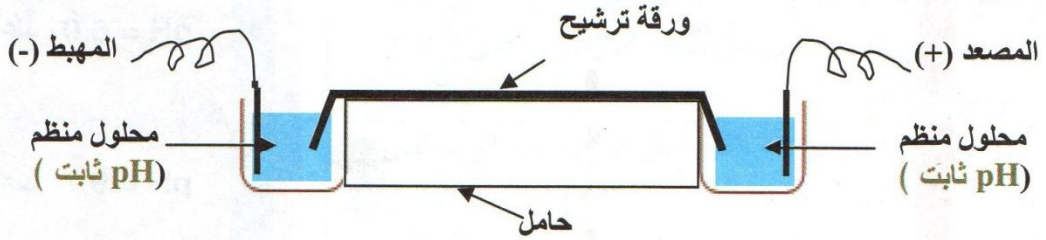
يسمح بفصل المركبات المشحونة وفق شحنتها.

حيث يتم وضع مزيج من المركبات المشحونة على شريط الفصل (شريط من ورق الترشيح أو شريط لمادة هلامية) المتصل بالقطب الموجب من جهة وبالقطب السالب من جهة أخرى لمولد كهربائي.

عند تشغيل المولد تهجر المركبات المشحونة بالشحنة الموجبة إلى القطب السالب والمركبات المشحونة بالشحنة السالبة إلى القطب الموجب أما المركبات المتعادلة كهربائيا تبقى قرب خط الوسط.

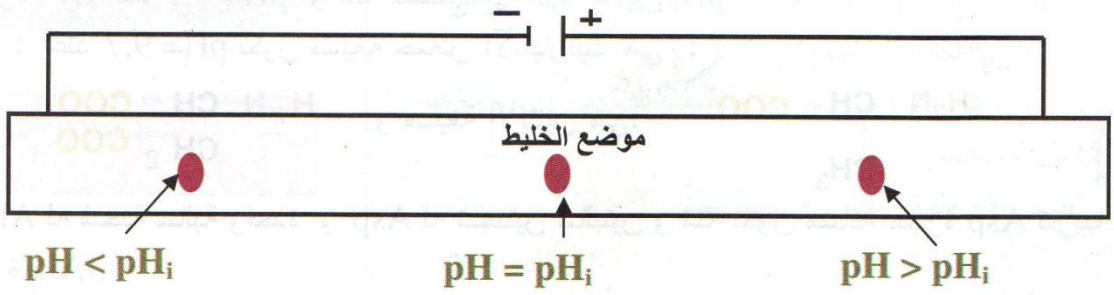
ب - فصل الاحماض الامينية بطريقة الهجرة الكهربائية (électrophorèse):

هذه التقنية تسمح بفصل الأحماض الامينية إلى3 مجموعات : أحماض امينية حمضية، متعادلة و قاعدية .



عند وضع مزيج من الأحماض الامينية على شريط الفصل(ورقة ترشيح) المتصل بوعائين يحتوي كل منهما على محلول منظم ذو pH محدد ومسرى متصل بمولد كهربائي فإنها تهجر تحت تأثير الحقل الكهربائي :

- عندما يكون $pH > pH_i$ الحمض الأميني يكون على شكل A^- : يهجر نحو المسرى الموجب (المصعد).
- عندما يكون $pH < pH_i$ الحمض الأميني يكون على شكل A^+ : يهجر نحو المسرى السالب (المهبط).
- عندما يكون $pH = pH_i$ الحمض الأميني يكون على شكل أيون ثنائي القطب أي أيون متعادل كهربائيا فإنه لا يهاجر و يبقى في نقطة الانطلاق .



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

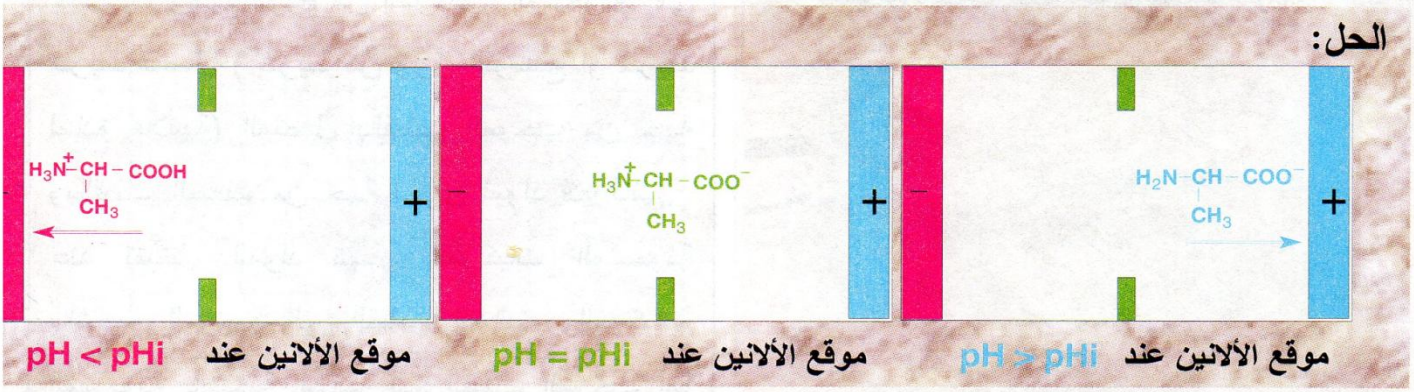
المجال الثاني: البروتينات و الإنزيمات

تطبيق1: نضع الألانين في جهاز الهجرة الكهربائية ثم نغير قيمة الـ pH كما يلي:

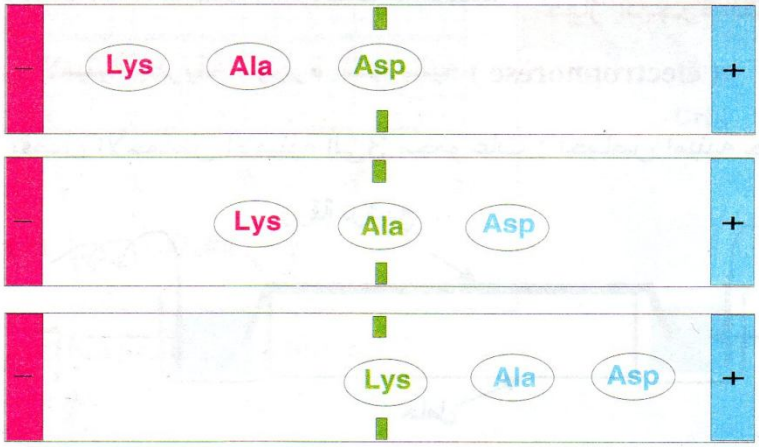
* pH = pHi
* pH < pHi
* pH > pHi

وضح أين يتجه الألانين في كل حالة مع كتابة صيغته.

الحل:



تطبيق2: لغرض مقارنة سلوك 3 أحماض أمينية في المجال الكهربائي عند درجات pH مختلفة، تم وضع خليط من 3 أحماض أمينية في منتصف شريط الهجرة الكهربائية ، أجري بعد ذلك فصل هذه الأحماض عند قيم pH مختلفة ، نتائج الفصل موضحة في الوثيقة التالية:



أ ــ استنتج قيمة الــ pHi لكل حمض أميني

ب ــ علل اختلاف مسافة الهجرة بين Asp و Ala عند pH = 9,7

الحل:

أــ نلاحظ من مخططات الهجرة الكهربائية الثلاثة :

* عدم هجرة Asp عند pH= 2,8 و منه نستنتج أن $pH_{i(Asp)} = 2,8$
* عدم هجرة Ala عند pH= 6 و منه نستنتج أن $pH_{i(Ala)} = 6,0$
* عدم هجرة Lys عند pH= 9,7 و منه نستنتج أن $pH_{i(Lys)} = 9,7$

ب- التعليل : عند pH= 9,7 تكون صيغة حمض الأسبارتيك هي :

$H_2N-CH(CH_2-COO^-)-COO^-$ و صيغة الألانين هي: $H_2N-CH(CH_3)-COO^-$

بما أن Ala له شحنة سالبة واحدة و Asp له شحنتين سالبتين و منه تكون مسافة هجرة Asp تقريبا ضعف مسافة هجرة Ala.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

5.1.3- الكشف عن مكونات مزيج من الأحماض الامينية بطريقة الكروماتوغرافيا الورقية


وعاء الفصل الكروماتوغرافي

أ- المبدأ :

هي تقنية مستعملة بكثرة من أجل فصل الأحماض الأمينية بالاعتماد على هجرتها وسرعة توزعها وانتشارها عبر طورين أحدهما متحرك (مذيب) والآخر ثابت ثم تحدد مواقع بقع الأحماض الأمينية المفصولة.

يعطى معامل السريان R_f بالعلاقة التالية :

$$R_f = \frac{l}{d}$$

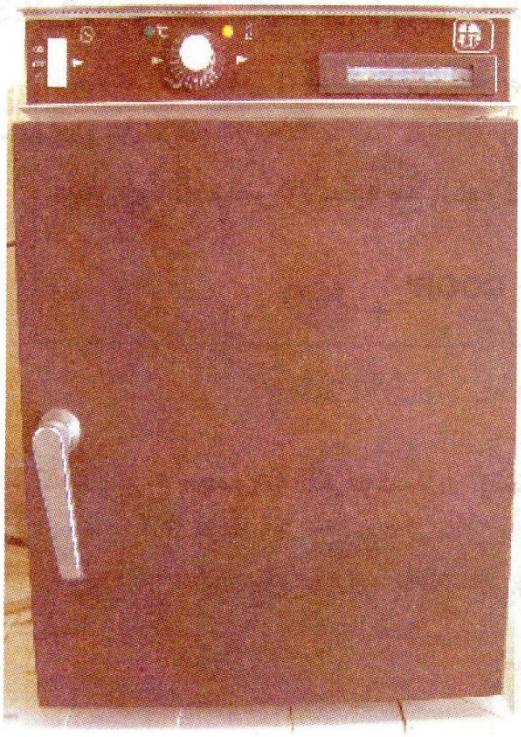
حيث : R_f : معامل السريان.

l : المسافة التي يقطعها الحمض الأميني.

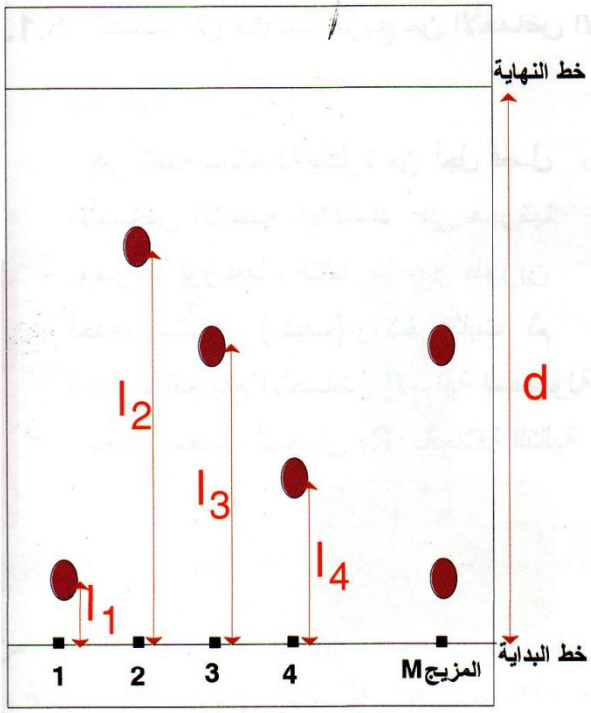
d : المسافة التي يقطعها المذيب (الطور المتحرك).

ب - خطوات العمل:

- يوضع المذيب داخل وعاء الفصل الكروماتوغرافي بحيث يكون مستوى المذيب أقل من الخط المرسوم على ورقة الكروماتوغرافيا.
- رسم خط في أسفل ورقة الكروماتوغرافيا بقلم الرصاص يبعد عن الحافة بـ 2 cm.
- أخذ محاليل الأحماض الأمينية الشاهدة و محلول العينة بأنابيب شعرية مختلفة.
- وضع قطرات المحاليل الشاهدة في أماكنها المخصصة تفصلها مسافات محددة على خط البداية المرسوم بقلم الرصاص.
- تجفف القطرة بعد وضعها مباشرة حتى لا تتسع, مع تكرار العملية عدة مرات.
- توضع ورقة الكروماتوغرافيا داخل وعاء الفصل وتترك لمدة كافية لحدوث الهجرة.
- ترش ورقة الكروماتوغرافيا بكاشف النينهيدرين ثم تجفف داخل المجفف
- تظهر بقع ملونة بالأزرق البنفسجي.


مجفف كهربائي

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



الكروماتوغرام

في المثال الموجود في الكروماتوغرام بعد رش ورقة الكروماتوغرافيا بكاشف النينهيدرين و تجفيفها داخل المجفف تظهر بقع ملونة بالأزرق البنفسجي .

1 ، 2 ، 3 ، 4 الأحماض الأمينية الشاهدة المعلومة.

M مزيج الأحماض الأمينية لمحلول العينة

يتضح من الكروماتوغرام أن المزيج M يحتوي على الحمضين الأمينين 1 و 3.

2.3 - الخواص الكيميائية:

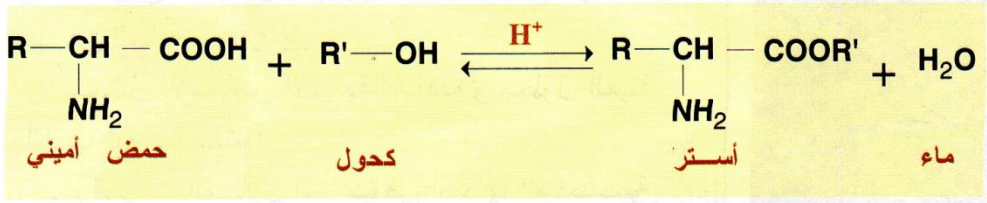
بالإضافة إلى تفاعلات مجموعتي الكربوكسيل و الأمين ،هناك تفاعلات خاصة بالسلسلة الجانبية لبعض الأحماض الأمينية.

1.2.3- الخواص الناتجة عن المجموعة الكربوكسيلية:

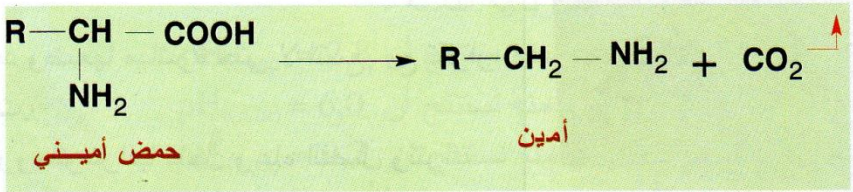
تمتلك الأحماض الأمينية نفس الخواص الأساسية للأحماض العضوية .

أ- تفاعل الأسترة:

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الكحولات لتتشكل الأسترات وفقا للتفاعل الآتي:



ب- تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل: يتحقق كيميائيا أو أنزيميا بتدخل أنزيمات الديكاربوكسيلاز

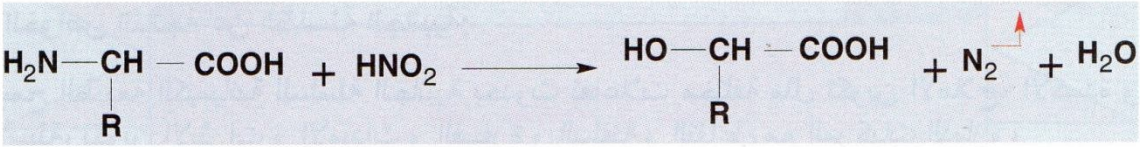


2.2.3 – الخواص الناتجة عن مجموعة الأمين:

أ - نزع مجموعة الأمين:

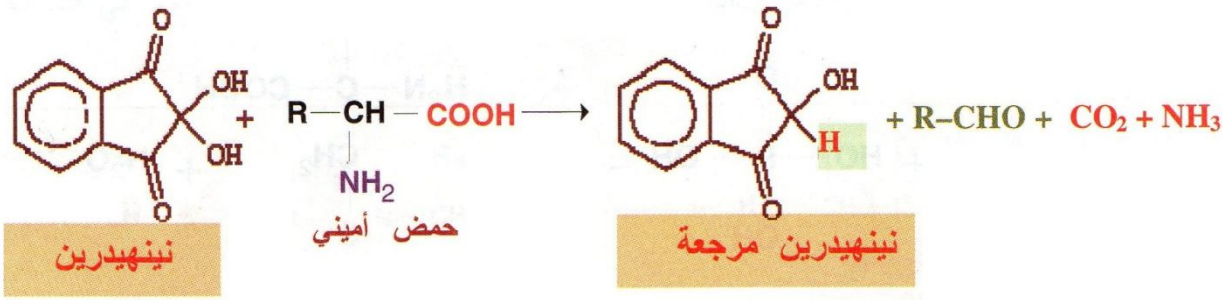
يتحقق تفاعل نزع مجموعة الأمين من الحمض الأميني بفعل حمض النيتروز ويتحرر الآزوت الذي يمكن معايرته. تسمح مثل هذه التفاعلات بتحديد المجاميع الامينية الحرة للأحماض الأمينية و الببتيدات والبروتينات

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

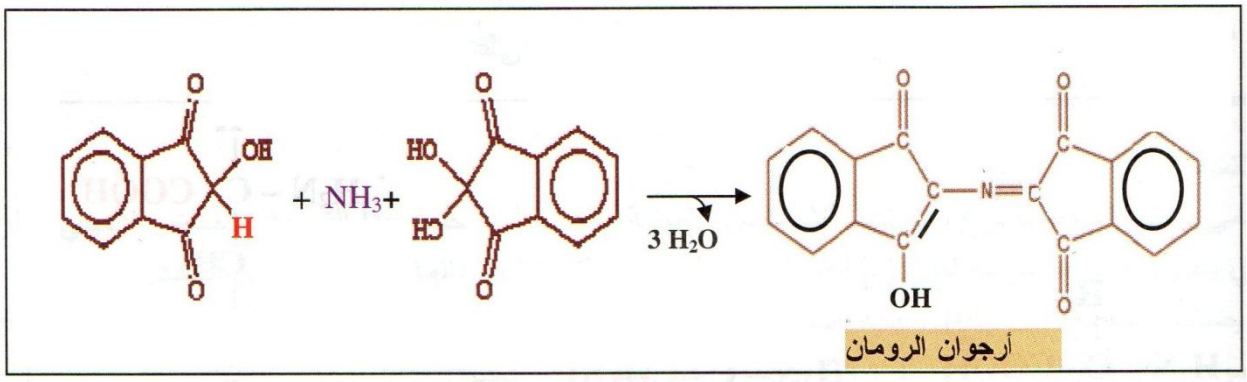


ب - التفاعل مع النينهيدرين:

المرحلة(1) : النينهيدرين مؤكسد قوي يؤدي عن طريق تفاعل نزع مجموعة الأمين التأكسدية (désamination oxydative) للأحماض الامينيـــة إلى تشكيل نينهيدرين مرجعة وألدهيد و تحرير النشادر NH_3 وغاز CO_2، وفقا التفاعل الآتي:



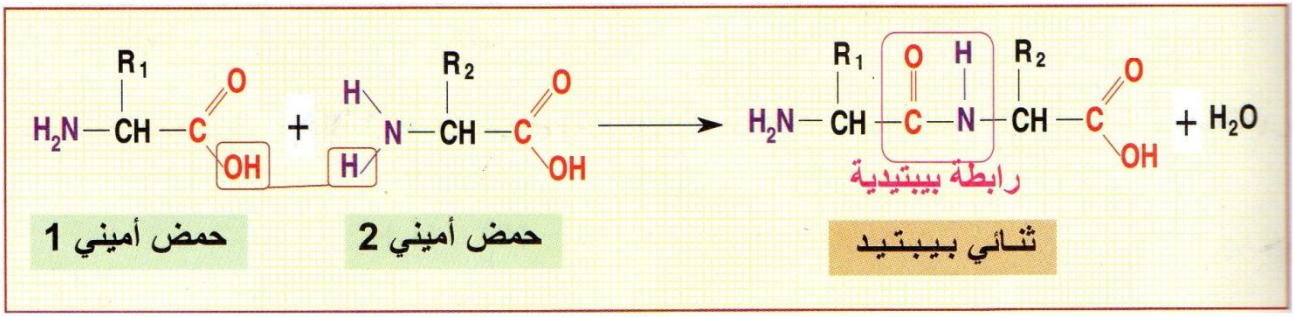
المرحلة (2) : يتفاعل غاز NH_3 مع النينهيدرين المرجعة و جزيئ آخر من النينهيدرين ليعطي مركب ازرق بنفسجي يدعى أرجوان الرومان Pourpre de Ruhemann يستغل هذا التفاعل في الفصل الكروماتوغرافي والمعايرات التلوينية للأحماض الأمينية.



شدة اللون البنفسجي تتناسب مع نوع الاحماض الامينية ،ما عدا مع البرولين يكون اللون اصفر .

3.2.3 - الخواص المشتركة بين المجموعتين الكربوكسيلية والأمينية:

يسمح تفاعل مجموعة أمين لحمض أميني مع مجموعة كربو كسيل لحمض أميني آخر بارتباط الحمضين الأمينين فيما بينهما وتحرير جزيئه ماء وتشكيل ثنائي الببتيد وتدعى هذه الرابطة المتشكلة بالرابطة الببتيدية:



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

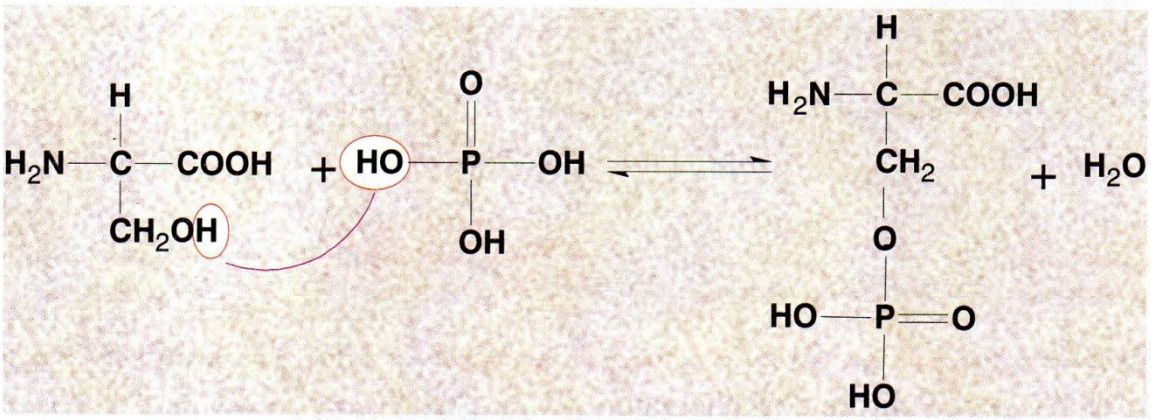
4.2.3- الخواص الناتجة عن السلسلة الجانبية:

تسمح الطبيعة الكيميائية للسلسلة الجانبية بحدوث تفاعلات مختلفة مثل تكوين الأملاح، الأكسدة و الإرجاع الألكلة، الأسيلة، تكوين الإيثرات و الأميدات و الفسفرة و السلفنة و التفاعل مع المركبات الديازو،...

لدراسة الخواص الناتجة عن السلسلة الجانبية نتناول المثالين الآتيين:

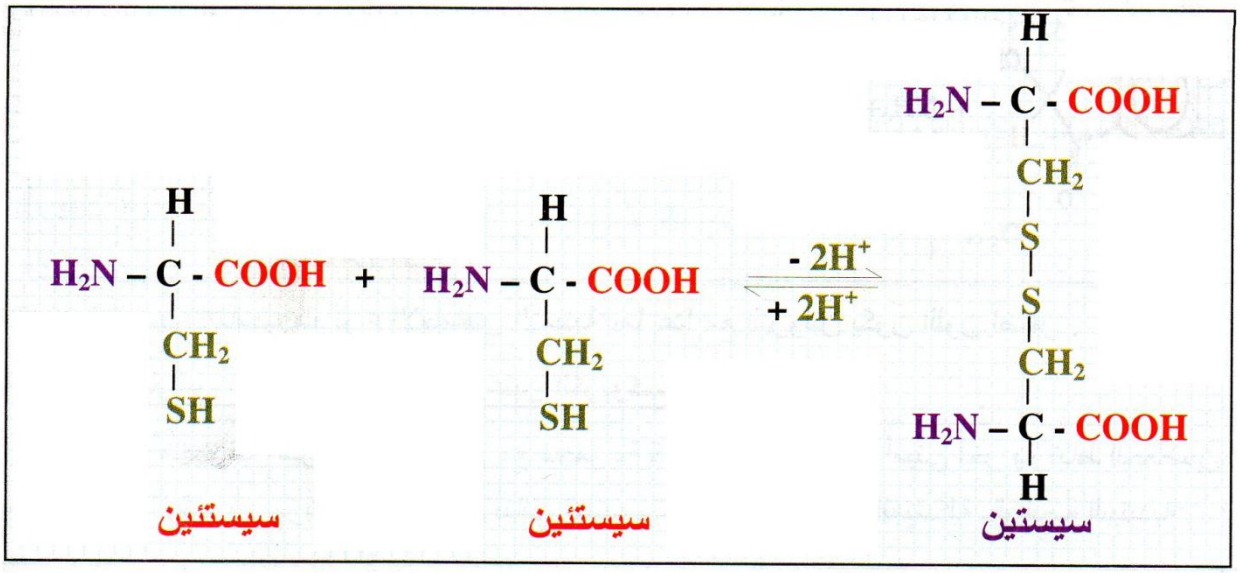
أ- تفاعل مجموعة OH- لحمض Ser مع حمض الفوسفوريك وتكوين فوسفوسرين

يكتسي هذا التفاعل أهمية في تنظيم عمل الكثير من الإنزيمات التي تحتوي في موقعها النشط على **Ser** إذ يتحول الإنزيم من الصورة غير النشطة إلى الصورة النشطة بعملية الفسفرة أو العكس.



ب - تفاعل أكسدة مجموعة SH لحمض Cys وتكوين جسر ثنائي الكبريت :

يلعب هذا التفاعل دورا في الحفاظ على التركيب البنائي لبعض البروتينات.



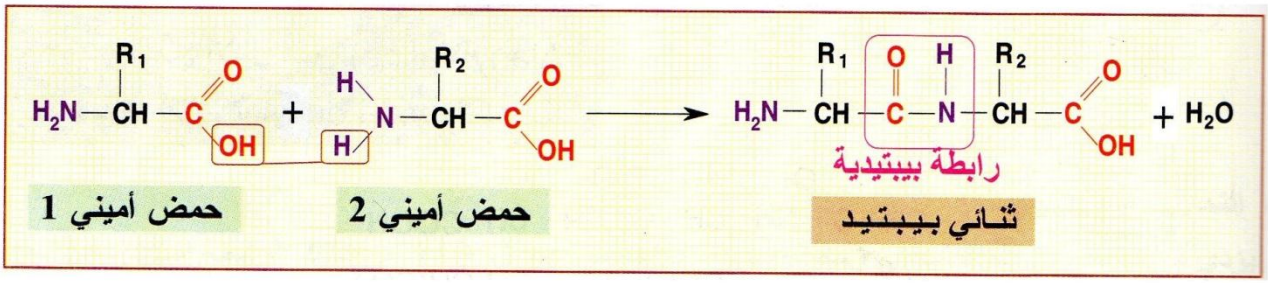
قلم الجزائر
WWW.QZPEN.COM

البروتينـــات

الببتيدات (peptides)

1- تعريف الببتيدات

ينتج الببتيد من اتحاد حمضين أمينيين على الأقل بإزاحة جزيء ماء، فترتبط الوظيفة الحمضية للحمض الأميني الأول مع الوظيفة الأمينية للحمض الأميني الثاني وتتكون الرابطة الببتيدية، و المركب المتكون في هذه الحالة هو ثنائي الببتيد.



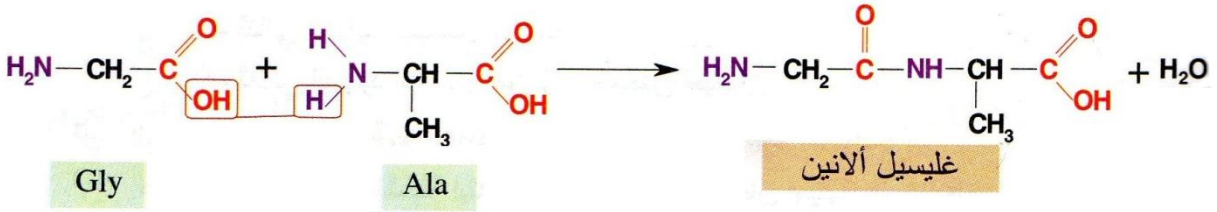
يطلق أحياناً اسم الببتيدات قليلة التعدد (Oligopeptides) على الببتيدات التي تحتوي على أقل من عشرة أحماض أمينية (ثلاثي الببتيد ، رباعي الببتيد...) ، ويطلق اسم الببتيدات المتعددة (Polypeptides) على الببتيدات المكوّنة من أكثر من عشر وحدات من الأحماض الأمينية، و الببتيدات الطبيعية تشتمل على هذين الصنفين.

2- التسمية و التصنيف:

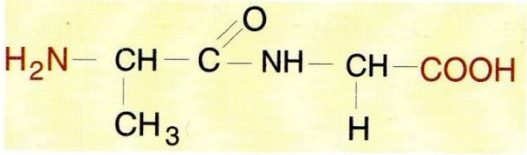
2-1- التسمية:

تسمى الببتيدات حسب نوع و ترتيب الأحماض الأمينية المكونة لها، حيث تبدأ التسمية بالحمض الأميني الطرفي الذي يحتوي على مجموعة أمين ($-NH_2$) طرفية حرة و التي تظهر دائما بالجهة اليسرى للببتيد.
و يضاف المقطع (يل yl) بنهاية اسم كل حمض أميني ماعدا الحمض الأميني الأخير الذي يحتوي على مجموعة الكربوكسيل الحرة ($-COOH$) الذي يكتب اسمه دون تغيير.

مثال: معادلة تفاعل Gly و Ala على الترتيب وتسمية المركب الناتج.



و هو يختلف عن ثنائي الببتيد ألانيل غليسين (AlanylGlycine) و يرمز له Ala-Gly و تكون صيغته:



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

*** تطبيق:**

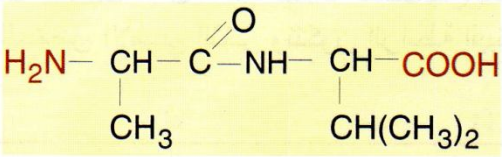
لديك الببتيدات الأتية:

- Ala-Val
- Gly-val-Leu
- Gly-val- Ala-Ala

أكتب صيغة كل ببتيد واذكر اسمه

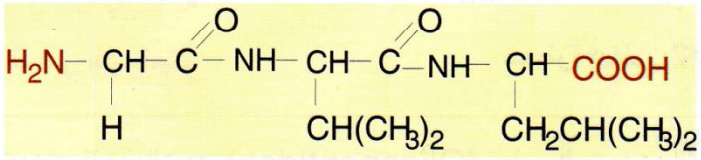
* الحل:

- صيغة ثنائي الببتيد Ala- Val



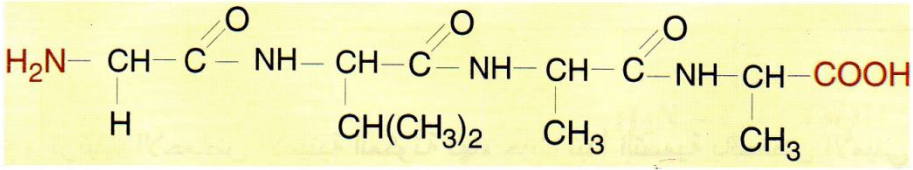
اسمه: ألانيل فالين (AlanylValine)

- صيغة ثلاثي الببتيد Gly-val-Leu



اسمه: غليسيل فاليل لوسين (GlycylValylLeucine)

- صيغة رباعي الببتيد Gly-val- Ala-Ala



اسمه: غليسيل فاليل ألاليل ألانين (GlycylValylAlanylAlanine)

2.2- التصنيف: نميز عادة :

البيبتيدات قليلة التعدد (oligopeptides):

و هي متشكلة من اتحاد اقل من 10 أحماض امينية فيما بينها :

- ثنائي البيبتيد المتشكل من حمضين امينيين .
- ثلاثي البيبتيد المتشكل من 3 أحماض امينية....

البيبتيدات المتعددة (polypeptides):

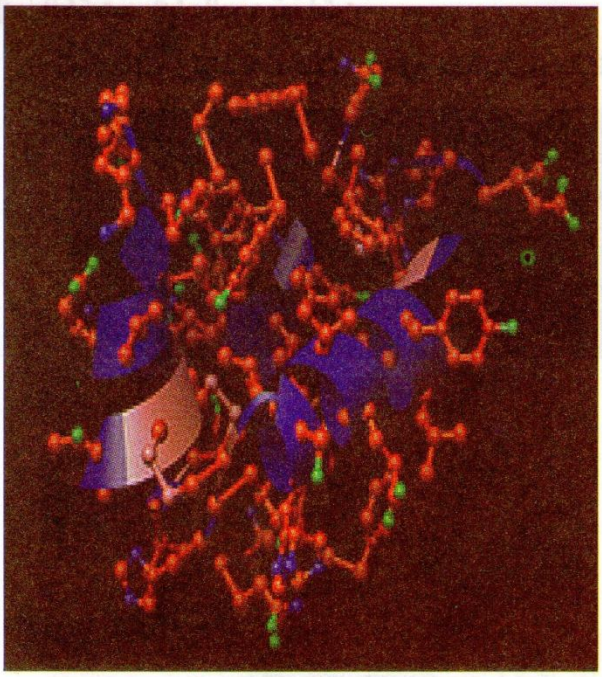
عبارة عن مركبات متشكلة ابتداء من اتحاد 10 أحماض امينية على الأقل

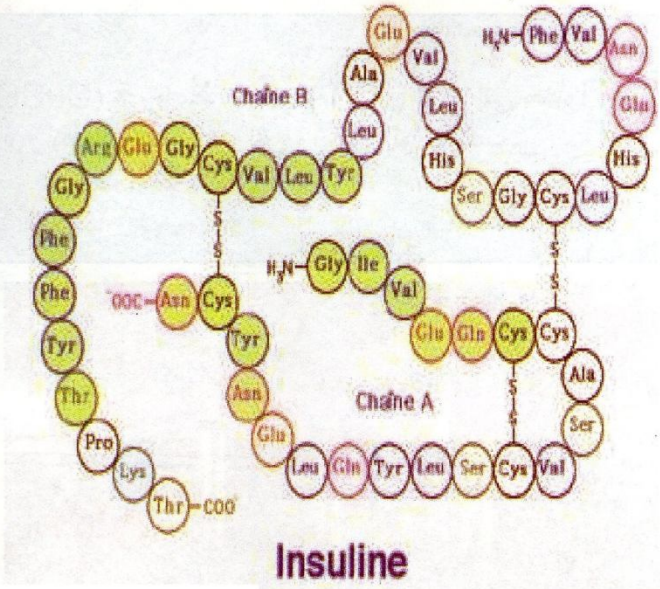
مثال الأنسولين الذي يتكون من سلسلتين :

سلسلة – أ- متكونة من 21 حمضا أمينيا

سلسلة – ب- متكونة من 30 حمضا أمينيا

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM





3.2- التحليل المائي للببتيدات:

يؤدي التحليل المائي للببتيدات في وسط حمضي وبالتسخين عند 110°C إلى تفكك الرابطة الببتيدية و تكوين الأحماض الأمينية.

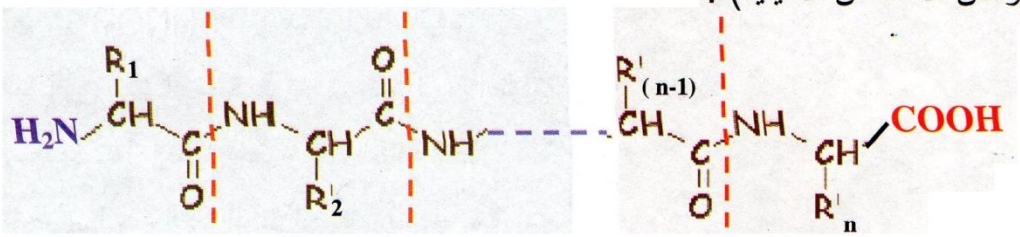
3 - البروتينات:

1.3- تعريف البروتينات:

- البروتينات مركبات عضوية معقدة (ضخمة) تتكون من عدد كبير(يفوق 100) من الأحماض الأمينية مرتبطة بروابط ببتيدية.
- توجد في جميع الكائنات الحية الحيوانية والنباتية و البكتريا، و هي ذات أهمية كبيرة لكونها تدخل في تركيب المادة الحية كما تلعب دورا هاما خارج العضوية في الميدان الصناعي و الطبي.
- يعود التنوع الكبير في البروتينات إلى الاحتمالات الكبيرة التي تنتج عن الاختلاف في تسلسل الأحماض الأمينية وعددها وأنواعها.

2.3 - التركيب البنائي الأولي للبروتينات:

ينتج التركيب البنائي الأولي للبروتين عن تسلسل مجموعة من الأحماض الأمينية مرتبطة بروابط ببتيدية (سبق التعرف عليها في خواص الأحماض الامينية) :



ملاحظة :

تؤدي الاماهة الحامضية للبروتينات إلى كسر الروابط الببتيدية و تكوين ببتيدات التي بدورها تتفكك لإعطاء أحماض امينية حرة لذلك فان البروتينات والببتيدات تتميز بنفس الخواص الفيزيائية (الخاصية الامفوتيرية، الهجرة الكهربائية والفصل الكروماتوغرافي)التي تميز الأحماض الامينية.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

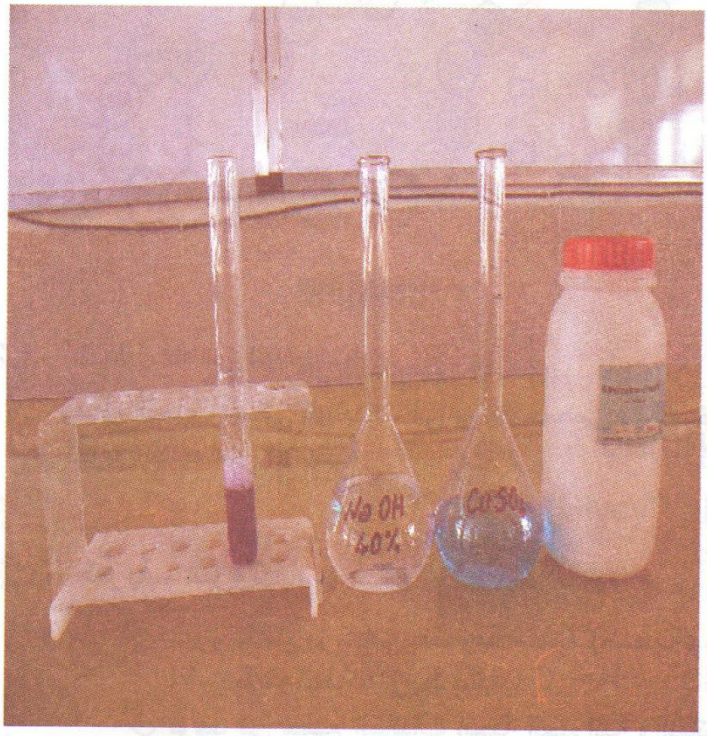
1- الكشف عن البروتينات:

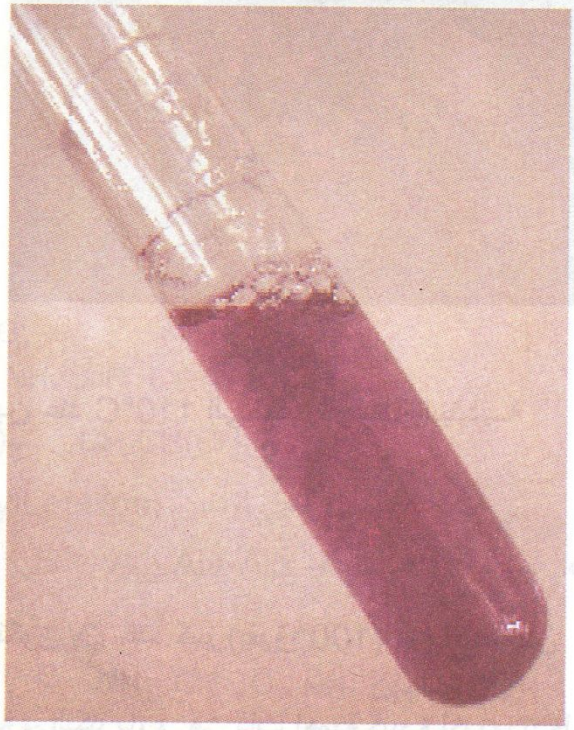
تعطي البروتينات تفاعلات لونية مما يسمح بالكشف عنها ومعايرتها

أ - تفاعل بيوري:

عند إضافة محلول كبريتات النحاس ($CuSO_4$) في وسط قاعدي (OH^-) قوي إلى محلول بروتيني يتشكل معقد بين أيون النحاس و الروابط الببتيدية للبروتين وظهور لون بنفسجي أرغواني وفقا للصورة التالية:

تتناسب شدة التلون طردا مع عدد الروابط الببتيدية



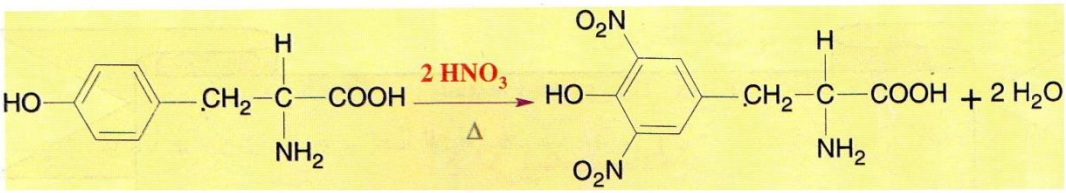


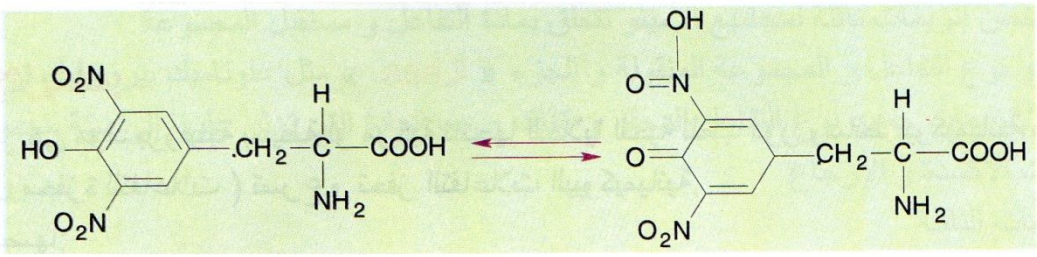
ب - تفاعل كزانثوبروتييك Xanthoprotéique:

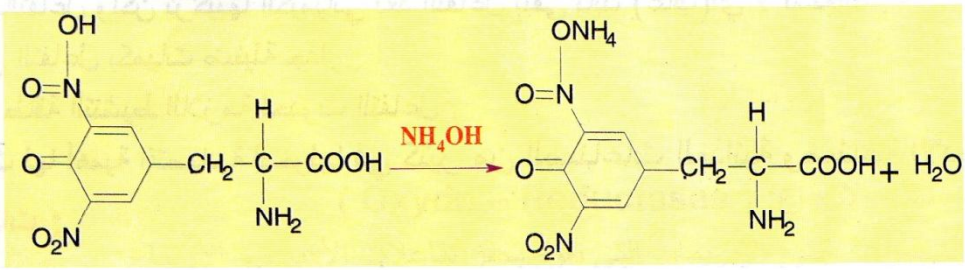


يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الأحماض الأمينية العطرية التي تدخل في تركيب البروتينات عند إضافة حمض الأزوت المركز (HNO_3) إلى محلول بروتيني مع التسخين يتشكل مركب أزوتي ذو لون أصفر بسبب دخول زمرة النيترو في الحلقة العطرية ، يتحول اللون إلى البرتقالي عند إضافة ماءات الأمونيوم(NH_4OH) المركزة (النقية) أو NaOH (40٪) وفقا للمعادلات الآتية:

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM







قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين

التمرين الأول:

أكتب صيغة كل حمض أميني

أ) الفالين عند PH= 2 ، PH= 11

ب) الليزين عند PH= 2 ، PH= 9.74

ج) حمض الأسبارتيك عند PH= 2 ، PH= 7

التمرين الثاني:

بيّن القطب الذي يهجر إليه كل حمض أميني في كل مزيج :

1- فالين ، حمض الغلوتاميك ، الهستيدين عند (PH= 7.6) .

2- الغليسين ، الفينل ألانين ، السيرين عند (PH= 7) .

3- الليزين ، الغليسين ، حمض الأسبارتيك عند (PH= 5.7) .

التمرين الثالث:

ماذا ينتج عن فعل كل من التريبسين و الكيموتربسين على الببتيدات الآتية :

أ) Al-Val-Lys

ب) Ala-Lys-Ser-Val-Phe

ج) Ala-Tyr-Arg-Lys-Val

د) Ala-Ser-Phe-Trp-Lys-Glu

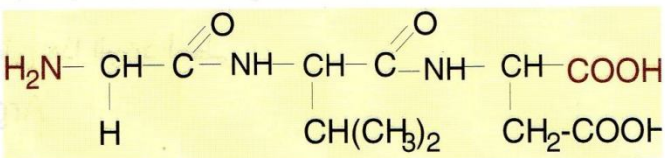
التمرين الرابع:

أكتب التوازنات الحاصلة للأحماض الأمينية الموجودة في الجدول أدناه عند تغيير قيمة الـ pH من (1 ⟵ 12)
ثم استنتج قيمة الـ pHi لكل حمض أميني

الحمض الأميني	pka_1	pka_2	Pka_R
لوسين	2,36	9,60	
الليزين	2.18	8.95	10.53
حمض الغلوتاميك	2,19	9,67	4.25

التمرين الخامس:

أكتب صيغة ثلاثي الببتيد الآتي :



أ) عند pH= 1

ب) عند pHi = pH

جـ) عند pH= 13

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين السادس:

مزيج من الأحماض الأمينية يتكون من أرجينين ، سيرين، أسبارجين، حمض الغلوتاميك وضع بجهاز الهجرة الكهربائية (électrophorèse) pH= 7.6

أ) أكمل الجدول التالي :

pH_i	Pka_R	pka_2	pka_1	A.A
10.76		9.04	2.17	Arg
5.68	///////		2.21	Ser
	4.25	9.67	2.19	Glu
5.41	///////	8.80		Asn

ب) أكتب صيغة كل حمض أميني من الأحماض السابقة عند pH= 7.6

جـ) وضح بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية على الورق بعد تشغيل الجهاز .

التمرين:

بالاعتماد على قيم pHi بين كيف تفصل الأحماض الأمينية في كل مزيج

1- الليزين و الغليسين

2- هستدين فالين و حمض أسباريك

يعطى $pH_{iGly} = 5.97$ $pH_{i\,Lys} = 9.74$ $pHi_{\,Val} = 5.96$

$pH_{iHis} = 7.59$ $pH_{iAsp} = 2.77$

التمرين:

أكتب صيغة الببتيدات التالية و حدد الروابط الببتيدية :

أ) Val – Phe – Leu

ب) Glu – Pro – Gly – Cys

التمرين:

بينت الإماهة الكلية الحامضية لببتيد أنه يتكون من ثمانية أحماض أمينية هي :

Ala_2 (2 من الألانين) , Gly , Phe , Arg , Lys , Val , Tyr , Leu

- فعل الكيموتربسين على هذا الببتيد أعطى :

* Arg – Ala – Leu
* Ala – Tyr
* Val – Lys – Phe

- أما فعل التربسين على هذا الببتيد أعطت :

* Ala – Tyr – Val – Lys

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* Phe – Arg

* Ala – Leu

- أما الأمينوببتيداز فإنه ينتج في البداية الحمض الأميني Ala

1- هل يعطي هذا الببتيد نتيجة إيجابية مع كاشف زانتوبروتييك

2- حدد تتابع الأحماض الأمينية في هذا الببتيد

3- أكتب صيغة ثلاثي الببتيد Val – Lys – Phe

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

Thermodynamique الديناميكا الحرارية

1- الديناميكا الحرارية وأهدافها:

- يدرس علم الديناميكا الحرارية التبادلات الطاقوية بين النظم، أو بين النظام والوسط الخارجي وذلك خلال تحولات المادة. فهو لا يهتم بآلية التفاعلات التي تحكم هذه التحولات لأن مجالها هو الفيزياء أو الكيمياء التركيبية، ولا إلى السرعة التي تتطور بها النظم لأن هذا مجال الحركية الكيميائية.
- يدرس علم الديناميكا الحرارية في الأساس تحويل الحرارة إلى عمل ميكانيكي و تحويل الطاقة الميكانيكية إلى عمل، ولما كانت الطاقة الكيميائية مرتبطة بالصور الأخرى للطاقة وخاصة الحرارة فإن تطبيق قواعد الديناميكا الحرارية على التفاعلات الكيميائية كنظم محددة مفيد كثيرا لفهمها.
- تقدم الديناميكا الحرارية الكيميائية دوالا *(fonctions)* يمكن من خلال تقديرها استنتاج احتمال حدوث التفاعل الكيميائي في ظروف محددة، ويتطلب ذلك دراسة القوانين والدوال الأساسية للديناميكا الحرارية.
- الكيمياء الحرارية هي فرع من الديناميكا الحرارية الذي يتعامل من حيث القياس والحساب مع التغيرات الحرارية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية وكذلك تأثير العوامل الخارجية مثل الضغط ودرجة الحرارة.

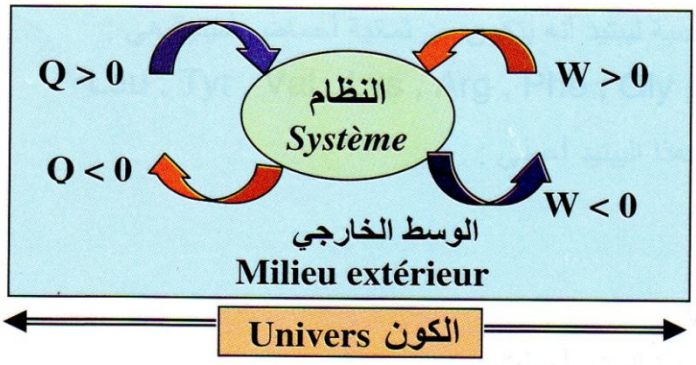
2 - النظم في الديناميكا الحرارية:

2-1- مفهوم النظام *(Système)*:

النظام هو أي جزء من الكون نريد أن نخضعه للدراسة ويمكن معاملته كوحدة لها صفات محددة، وكل ما هو من غير النظام يسمى **بالوسط الخارجي** ***(milieu extérieur)*** ، أما مجموع النظام والوسط الخارجي المحيط به فيشكل **الكون** ***(univers)***

مثال: النظام هو كأس يحتوي على محلول معين أما الوسط الخارجي فهو كل ما في المخبر باستثناء الكأس.

* صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي هي **W: العمل** و **Q: كمية الحرارة**

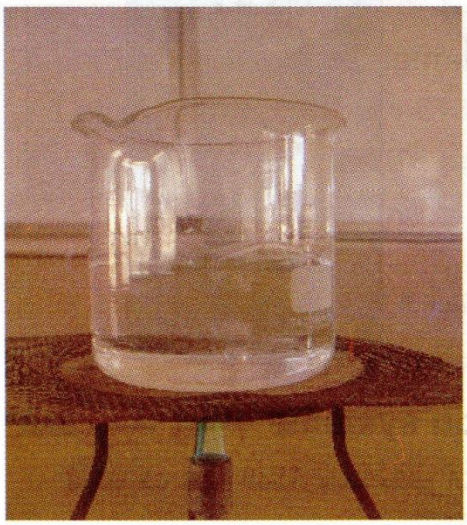


قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* اصطلاحيا بالنسبة لمختلف صور الطاقة فان كل ما يدخل النظام يعتبر موجبا وكل ما يخرج منه يعتبر سالبا.
* يعتبر العمل سالبا ($W < 0$) إذا أنجزه النظام على الوسط الخارجي و موجبا ($W > 0$) إذا أنجزه الوسط الخارجي على النظام.
* تعتبر كمية الحرارة سالبة ($Q < 0$) إذا حررها النظام، و موجبة ($Q > 0$) إذا قدمها الوسط الخارجي للنظام.

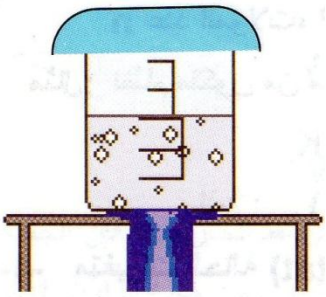
2-2- أنواع النظم:

يمكن للنظام أن يكون مفتوحا، مغلقا أو معزولا.



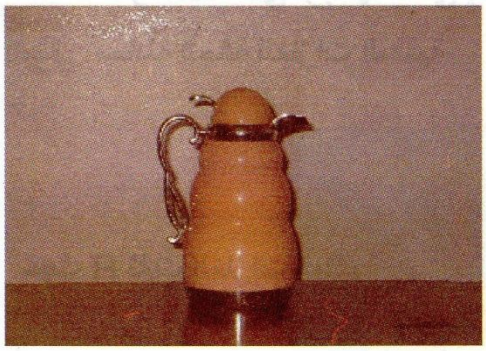
أ - النظام المفتوح (Système ouvert):

هو النظام الذي يمكنه تبادل المادة والطاقة مع الوسط الخارجي مثل كأس غير مغطى يحتوي على سائل يغلي، حيث يمتص السائل الطاقة من الوسط الخارجي حتى يغلي، وبالمقابل ينطلق بخار السائل من الكأس إلى الوسط الخارجي.



ب - النظام المغلق (Système fermé):

هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة دون المادة مع الوسط الخارجي مثل سائل يغلي في كأس مغطى بإحكام

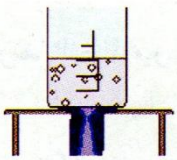
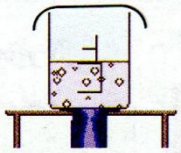


ج - النظام المعزول (Système isolé):

هو النظام الذي لا يتبادل لا المادة و لا الطاقة مع الوسط الخارجي مثل ترموس مثالي يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة من دون فقدان في الكمية أو الطاقة.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* تبادل الطاقة والمادة بين النظام و الوسط الخارجي

النظام	مثال	تبادل المادة	تبادل الطاقة
مفتوح		نعم	نعم
مغلق		لا	نعم
معزول		لا	لا

3-2 - حالة النظام Etat du système

تعرف حالة النظام بعدة متغيرات هي (P ، V ، T ، n ...) تسمى **بمتغيرات الحالة (Variables d'états)** و تأخذ قيما معروفة .

n عدد المولات، **P** ضغط الغاز، **V** حجم الغاز، **T** درجة الحرارة ،

مثال: نظام متكون من مول من غاز الهيدروجين في الشروط النظامية يتميز **بمتغيرات الحالة** التالية :

$P = 1\ atm$, $V = 22.4\ L$, $T = 273\ K$

إذن : **(P, V, T, n) = (1 atm , 22.4 L, 273 K , 1 mol)**

4-2- متغيرات الحالة (Variables d'état)

ليست مستقلة عن بعضها البعض بل هي **مرتبطة** فيما بينها والعلاقة التي تربطها تدعى **بمعادلة الحالة (Equation d'état)**

مثال: معادلة الحالة للغازات المثالية

$$PV = nRT$$

حيث R ثابت الغازات المثالية

$R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$R = 2\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$

$R = 0.082\ L\ atm.mol^{-1}.K^{-1}$

قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

توجد4 متغيرات ضرورية لوصف حالة غاز مثالي:

المتغيرات	الرمز	وحدة القياس في النظام الدولي SI	وحدات القياس الأخرى
الحجم Volume	V	m^3	dm^3 أو L $1\ m^3 = 10^3\ dm^3 = 10^3\ L$
عدد المولات	n	Mol	
درجة الحرارة Température	T	K	°C $T = \theta\,(°C) + 273$
الضغط Pression	P	Pa(Pascal)	bar, atm,mm de Hg(mercure) $1\ atm = 1{,}01325\ bar = 1{,}01325.10^5\ Pa$ 1 atm = 760 mm de Hg (mercure)

تطبيق:

ما هو الحجم الذي يشغله 1 مول من الهيدروجين في الشروط النظامية ؟

$P = 1atm\ ,\ T = 273\ K\ (\ T = 0°C+273)$

الحل :

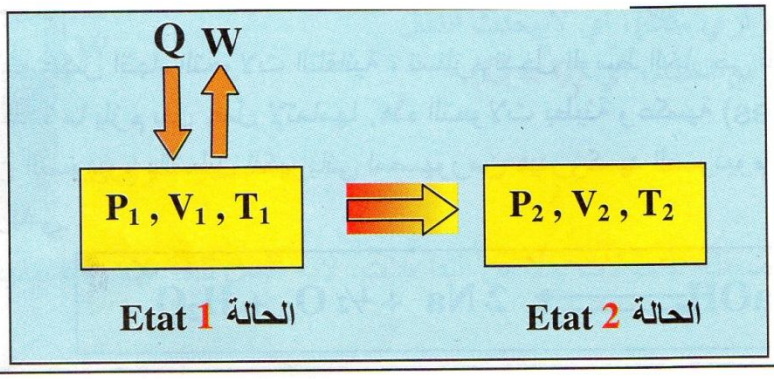
حيث: P ضغط ، V الحجم

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{n\,R\,T}{P} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 273}{1{,}01325 \times 10^5} = 0{,}0224\ m^3 = 22{,}4\ L$$

$$V = 22{,}4\ L$$

5-2- تبادل الطاقة : تحت تأثير تبادل أو انتقال الطاقة بين النظام و الوسط الخارجي، فان الجملة (النظام) تتطور و متغيرات الحالة تتغير. فنقول أن النظام تحوّل من **حالة توازن 1** إلي **حالة توازن 2**.



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تطبيق: احسب الحجم المولي لغاز مثالي في الحالة (1 atm , 25 °C)

الحل:

Etat 1	**Etat 2**
$P_1 = 1$ atm	$P_2 = 1$ atm
$V_1 = 22.4$ L	$V_2 = ?$
$T_1 = 0 + 273 = 273$ K	$T_2 = 25 + 273 = 298$ K

القانون العام للغازات المثالية : $P.V = n.R.T$ مع $n = Cste$ و $R = Cste$

$$n.R = \frac{P.V}{T} = Cste \Longrightarrow \frac{P_1.V_1}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{T_2}$$

$$P_1 = P_2 \Longrightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Longrightarrow V_2 = \frac{V_1 . T_2}{T_1}$$

$$V_2 = \frac{22.4 \ . 298}{273}$$

$$V_2 = 24.45 \text{ L}$$

2- 6 - التحوّلات المختلفة للنظام :

أ- التحوّلات التلقائية (Transformations Spontanées) :

هي تحوّلات طبيعية تحدث تلقائيا دون تدخل الوسط الخارجي لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف (الضغط أو درجة الحرارة). و يرجع السبب في حدوثها تلقائيا إلى أن النظام يكون أقل طاقة بعد تمام العملية ، وقد تكون العملية التلقائية مصحوبة بعمل يمكن الاستفادة منه. هذه التحوّلات سريعة وغير عكسية (Irréversibles).

مثال: تفاعل قطعة من الصوديوم مع الماء لتشكيل هيدروكسيد الصوديوم وتصاعد غاز الهيدروجين.

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$$

ب- التحوّلات غير التلقائية:

تحدث هذه التحوّلات عكس اتجاه التحوّلات التلقائية ، تستلزم تدخل الوسط الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام ، وعادة ما يلزم بذل عمل لإتمامها .هذه التحولات بطيئة وعكسية (Réversibles).

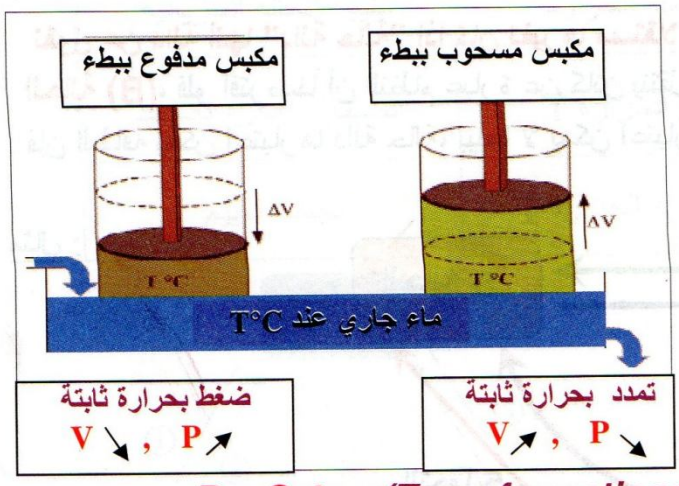
مثال : تحضير معدن الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمصهورمن هيدروكسيد الصوديوم ، إذ يتطلب هذا التفاعل مدّ النظام بعمل كهربائي.

$$2\,NaOH \rightleftharpoons 2\,Na + \frac{1}{2} O_2 + H_2O$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

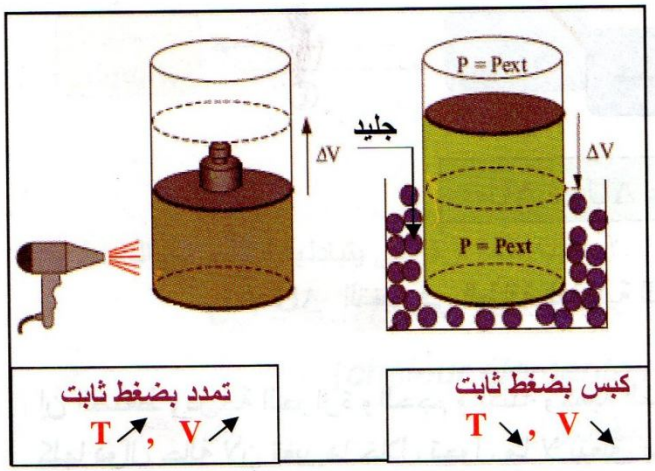
من بين التحوّلات غير التلقائية نذكر :

تحولات الحرارة الثابتة (Transformations isothermes) :T = Cste



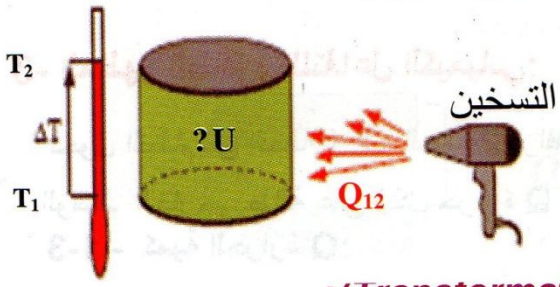
هي العمليات التي تحدث عند **درجة الحرارة ثابتة(T = Cste)**، ونتيجة لذلك لا يحدث تغييرفي الطاقة الداخلية للنظام **(ΔU = 0)**.

تحولات الضغط الثابت (Transformations isobares) :P = Cste



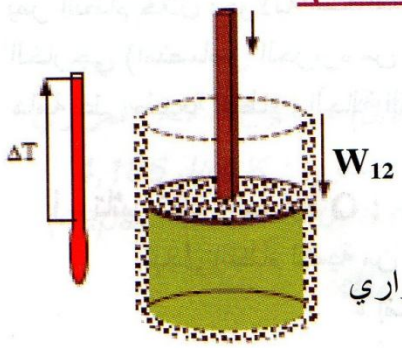
هي العمليات التي تحدث عند **ضغط ثابت (P = Cste)** ، وغالبا ما يكون الضغط الجوي العادي، ونتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام وبالتالي تغير حجمه **(V)**.

تحولات الحجم الثابت (Transformations isochores) :V = Cste



هي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذي **حجم ثابت(V = Cste)**، ونتيجة لذلك لا يمكن أن يحدث عمل من أو على النظام **(W = 0)**.

التحولات الأديابتيكية (Transtormations adiabatiques):



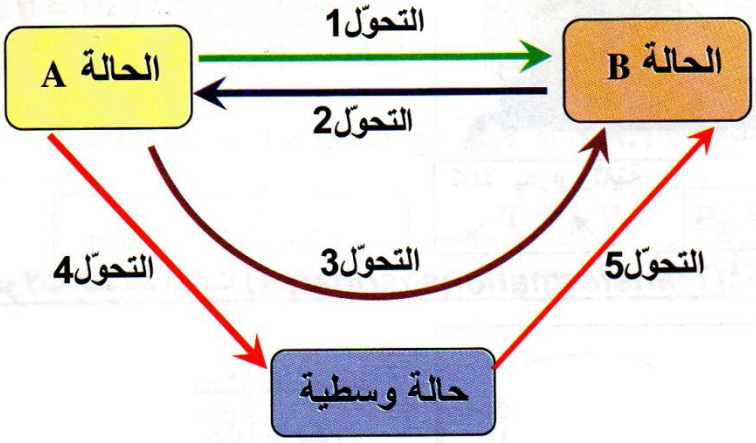
هي العمليات التي تحدث في نظام معزول (كالمسعر الحراري مثلا)، أي لا يحدث انتقال للحرارة من وإلى النظام، أي **(Q = 0)**.

ملاحظة: استعمل مصطلح التحولات بدلا من التفاعلات، لأنه أشمل للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.

7-2 - دوال الحالة (Fonctions d'état):

نقول عن دالة أنها "دالة حالة" إذا كان تغيرها مستقلا عن المسار المسلوك للانتقال من الحالة (A) إلى الحالة (B)، فلو افترضنا أن النظام عبارة عن كائن ينتقل على مستوي مائل من النقطة (A) إلى النقطة (B)، فإن الطاقة يمكن اعتبارها دالة حالة، بينما لا يمكن اعتبار المسافة بين النقطتين كدالة حالة.

مثال :



$$\Delta U_1 = -\Delta U_2 = \Delta U_3 = \Delta U_4 + \Delta U_5$$

حيث ΔU التغير في الطاقة الداخلية للنظام و هي **دالة حالة**

إن الضغط ودرجة الحرارة والحجم والكتلة وكمية المادة والشحنة الكهربائية و الطاقة الداخليه... كلها دوال حالة لأن تغيرها خلال تحول ما لا يتعلق بالمسار الذي يسلكه هذا التحول، بينما العمل فليس بدالة حالة لأنه يرتبط بمسافة الانتقال (أي يتعلق بالمسار)

3- المظهر الطاقوي للتفاعل الكيميائي:

تحول النظام من الحالة 1 إلى الحالة 2 يرافقه تغيير طاقته الداخلية U و هذا راجع لتبادل النظام مع الوسط الخارجي طاقة على شكل حرارة **Q** أو عمل **W** أو الاثنان معا حيث $\Delta U = Q + W$

1-3 - كمية الحرارة Q:

يمر النظام خلال تحولاته المختلفة بمجموعة من الظواهر الحرارية، ويمكنه تبادل الحرارة مع الوسط الخارجي (امتصاص الحرارة من الوسط الخارجي أو طرحها إليه) . هذا التبادل الحراري له تأثيرات هامة على طبيعة النظام والحالة التي يؤول إليها، والتي نلخصها في التأثيرات التالية:

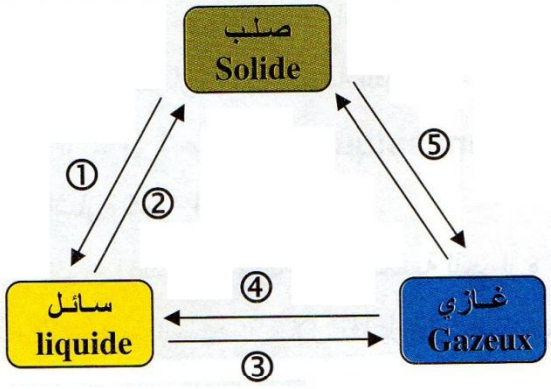
أ - تأثير تبادل الحرارة Q :

تبادل النظام لكمية من الحرارة **Q** مع الوسط الخارجي يرافقه :

- إما تغيير في درجة الحرارة **T** .
- أو تغيير في الحالة الفيزيائية للنظام مع بقاء درجة الحرارة **T** ثابتة.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نوع التبادل	تغيير درجة الحرارة	تغيير الحالة الفيزيائية
امتصاص الحرارة	ارتفاع درجة الحرارة T	انصهار- تبخر- تصعيد
نشر أو طرح الحرارة	انخفاض درجة الحرارة T	تجمد- تمييع



① الانصهار (Fusion)
② التجمد (Congélation)
③ التبخر (Evaporation)
④ التمييع (Liquéfaction)
⑤ التصعيد أو التسامي (Sublimation)

ب- عبارة كمية الحرارة:

في حالة تغيير درجة الحرارة T :

* من أجل تحول صغير جدا فإن **dQ** تمثل كمية الحرارة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي، سواء كان ذلك بالتسخين أو بالتبريد حيث: $dQ = C.dT$

dQ : تسمى بالحرارة العنصرية (*chaleur élémentaire*)

dT : تمثل تغيرا صغيرا جدا في درجة الحرارة

C : تسمى **بالسعة الحرارية** ***capacité calorifique*** **(*J. K*$^{-1}$)** و تمثل كمية الحرارة التي يبادلها النظام عندما تتغير درجة الحرارة بدرجة واحدة

* تقاس كمية الحرارة عمليا انطلاقا من العلاقة:

$Q = C \cdot \Delta T$ } $Q = m.c.\Delta T$

$C = m \cdot c$

Q: كمية الحرارة (*J*)

m: الكتلة (g أو kg)

ΔT: التغير في درجة الحرارة (*K*)

c : الحرارة الكتلية *chaleur massique* (*J/g.K*) أو (*J/kg.K*) ، ولكون المسعر الحراري يحتوي على الماء، فإن **c** تمثل في هذه الحالة الحرارة الكتلية للماء و تساوي : *4,185 J/g.* K

ملاحظة : إذا كانت **C** تعبر عن السعة الحرارية المولية (*capacité calorifique molaire*)

$dQ = n.\ C.dT \Longrightarrow$ $Q = n \cdot C\ \ \Delta T$

$J.mol^{-1}.K^{-1}$: **C**

n : عدد المولات المتحولة **(mol)**

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

في حالة تغيير الحالة الفيزيائية : $Q = n \cdot L$

أو $Q = m \cdot L$

m : الكتلة (g)

n هو عدد مولات المادة المتحولة

L تمثل حرارة تغير الحالة الفيزيائية **لمول واحد** من المادة **(Chaleur latente molaire)**

أو لـ **1 g** من المادة **(Chaleur latente massique)** ، وحدتها (J/ mol) أو (J/ g)

ج - إشارة كمية الحرارة:

تكون أغلب تحولات المادة ماصة للحرارة أو ناشرة للحرارة، و حرارة التحول هي كمية الحرارة Q الناتجة آو الممتصة خلال تفاعل كيميائي حيث :

المتفاعلات ⟷ النواتج Q

تفاعلات ناشرة للحرارة: Réactions exothermiques

تعطي هذه التفاعلات حرارة للوسط الخارجي $(Q < 0)$:

مثال 1 : $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad Q = -393,6\ kJ$

مثال 2 : انحلال هيدروكسيد الصوديوم $(NaOH)$ في الماء.

التفاعلات الماصة للحرارة : Réactions endothermiques

تمتص هذه التفاعلات حرارة من الوسط الخارجي $(Q > 0)$:

مثال 1 : $CO_2(g) \longrightarrow C(s) + O_2(g) \quad Q = +393,6\ kJ$

مثال 2 : انحلال (KNO_3) في الماء.

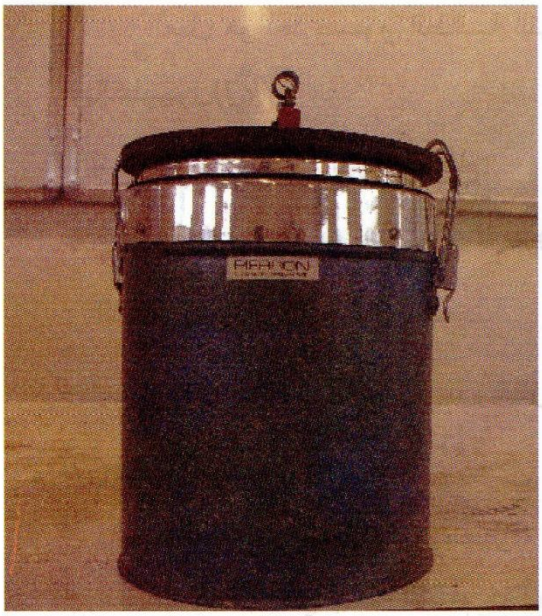
التفاعلات اللاحرارية : Réactions Athermiques

النظام لا يتبادل حرارة مع الوسط الخارجي$(Q = 0)$ ، يقال عن هذا التفاعل أنه **لا حراري** *(athermique)*. مثل تفاعل الأسترة.

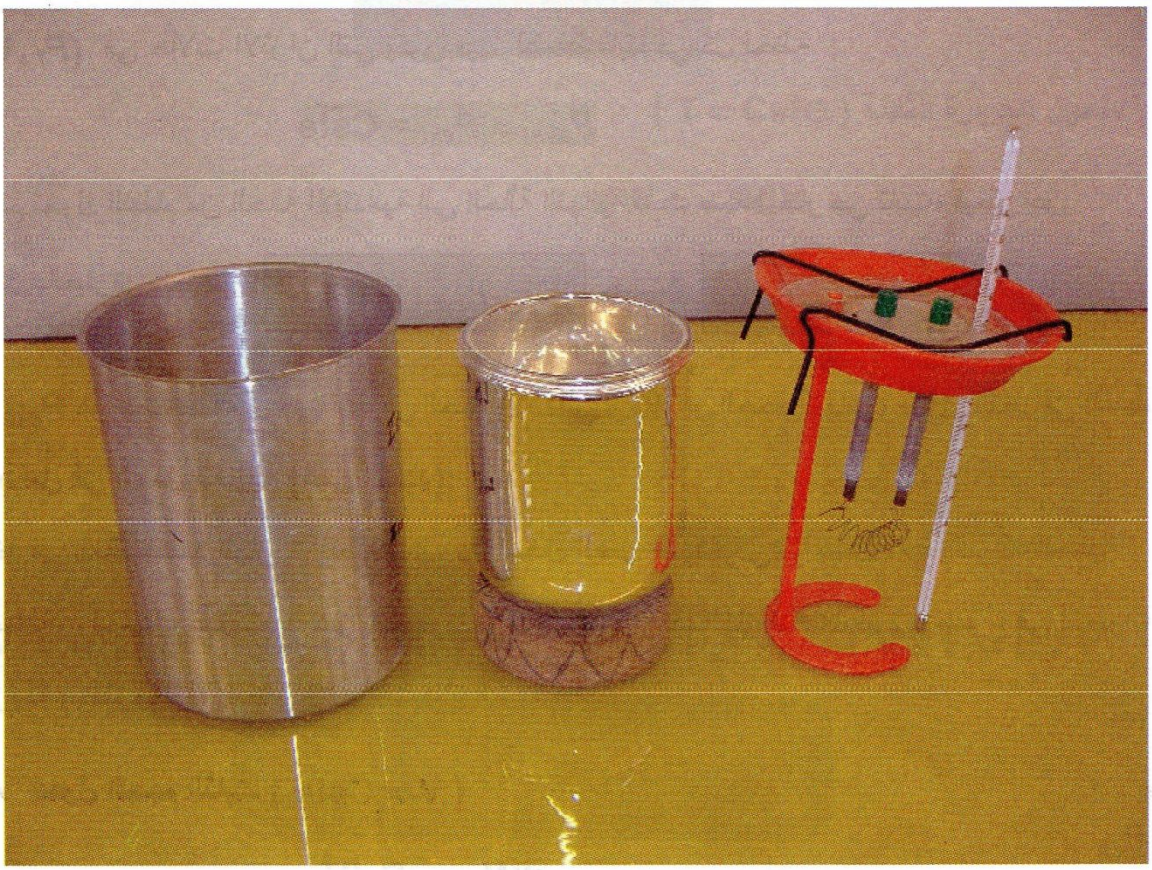
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

د - قياس كمية الحرارة:



تقاس كمية الحرارة **Q** بالمسعر الحراري(calorimètre)، حيث السعة الحرارية للمسعر أو كتلته المكافئة من الماء تنسب عادة للماء (c_{H2O}= 4,185 J/g.°K) و لقياس كمية الحرارة توضع كتلة معلومة m_1 من الكاشف الأول في المسعر (عادة ما يكون الماء) ونسجل درجة الحرارة T_1 ، ثم نضيف إلى المسعر كتلة معلومة m_2 من الكاشف الثاني، ثم ننتظر التوازن الحراري ونسجل درجة حرارة المزيج T_2



لواحق المسعر

تقاس كمية الحرارة بتطبيق العلاقة : $Q = m.c.\Delta T$

حيث:

$m = m_1 + m_2$, $\Delta T = T_2 - T_1$, $c_{H2O} = 4,185\ J/g.K$

$(m.c)$ يدعى بالسعة الحرارية **C** .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2-3 - العمل الميكانيكي W:

العمل هو أحد صـور الطاقـة التي يتبادلها النظام مع الوسـط الخارجي، يقدر بالجول *(J)* أو بالكيلوجول*(kJ)*.

أ - عبارة العمل الذي يبادله النظام:

- من أجل تحول صغير جدا فإنه لا يوجد تبادل للعمل بين النظام والوسط الخارجي إلا إذا تغير حجم النظام بالمقدار $dV \neq 0$ بحيث

$$dW = -P.dV$$

- يسمى ***dW*** بالعمل العنصري ، ويقاس بالجول*(J)* إذا كان **P** الضغط ويقاس بالباسكال *(Pa)* ، و **V** الحجم ويقاس بالمتر مكعب (m^3) .
- بالنسبة للغازات فالعمل يكون معتبرا، بينما يكون مهملا في حالة المواد الصلبة و السائلة.
- لنحسب العمل الذي يبادله النظام خلال الانتقال من الحالة الابتدائية (P_i, V_i) إلى الحالة النهائية (P_f, V_f) في حالات الاتزان التي يكون فيها **الضغط ثابتا** في كل لحظة :

$$P_{syst} = P_{ext} = Cste$$

إذا تمّ تحول النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية تحت ضغط خارجي ثابت، فيعبّر عن العمل بالعبارة:

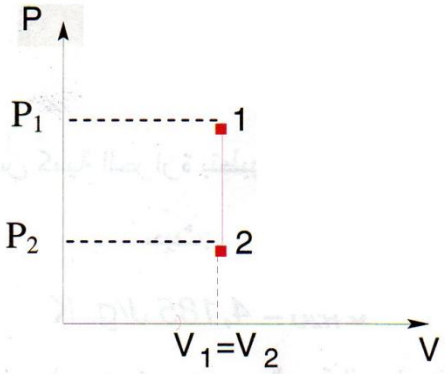
$$W = -P_{ext}.\Delta V \longrightarrow W = -P_{ext}.(V_f - V_i)$$

حيث: P_{ext} هو الضغط الخارجي، V_i هو الحجم الابتدائي و V_f هو الحجم النهائي، وΔV التغيرفي الحجم .

ب - العمل في الجمل الغازية (عمل التمدد):

يؤخذ في الغالب تمدد الغازات فقط كشكل من أشكال العمل الميكانيكي، و يهمل تمدد المواد الصلبة والسائلة، ولحساب عمل تمدد غاز، نتصور مولا واحدا من هذا الغاز لا يتفاعل وموضوع في أسطوانة معزولة (نظام مغلق). لنعتبر التحولات الآتية:

✓ **تحول الحجم الثابت (V = Cste)**



$$dW = -PdV$$

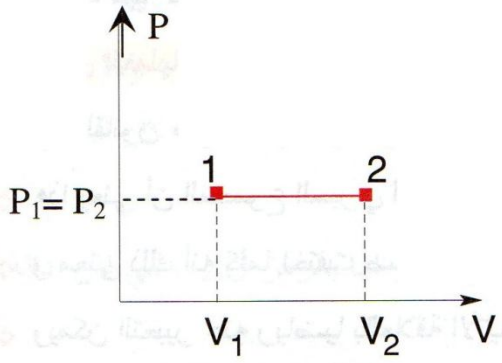
$$W = -\int PdV$$

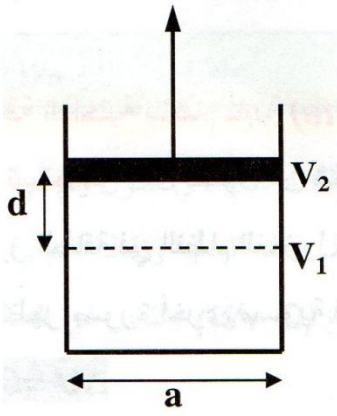
$$V = Cste \longrightarrow dV = 0$$

$$W = 0$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

✓ تحول الضغط الثابت (P = Cste)



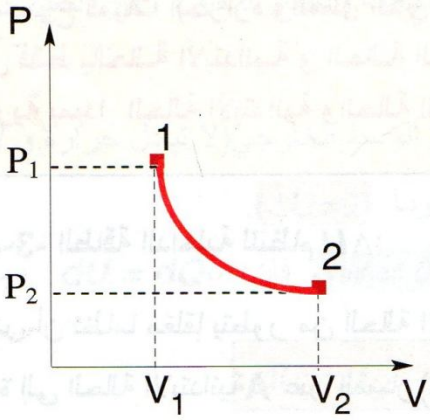


$$dW = - PdV$$

$$P = Cste$$

$$W = - P(V_2 - V_1)$$

✓تحول الحرارة الثابتة (T = Cste)



$$dW = - PdV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$P_1V_1 = nRT$ et $P_2V_2 = nRT \Longrightarrow P_1V_1 = P_2V_2 \Longrightarrow V_1/V_2 = P_2/P_1$

$$W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

مثال: أحسب عمل تمدد 10 مولات من غاز مثالي تمددا عكسيا عند درجة حرارة 298 K من حجم 3L إلى حجم 7L.

الحل:

$$W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 10 \times 298 \times 8.314 \times \ln \frac{3 \times 10^{-3}}{7 \times 10^{-3}} = - 20992.4 \, J$$

W = - 21 kJ

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4- المبدأ الأول للديناميكا الحرارية:

4 – 1- مبدأ حفظ الطاقة:

- في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلية للنظام ثابتة **(U=Cste)** .
- هذا القانون هو مبدأ حفظ الطاقة " **الطاقة لا تفنى ولا تستحدث** " بل تتحول من شكل إلى أخر.
- هذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول تساوي **الصفر**.
- و معنى ذلك أنه كلما اختفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة أخرى مساوية في المقدار.
- ويمكن التعبير عنه رياضيا بالعلاقة الآتية: $\Delta U = Q + W$

حيث **Q** هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يحررها .

W هو العمل المبذول من النظام أو عليه.

ΔU هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

4– 2 - نص المبدأ الأول:

في أي عملية يتم من خلالها انتقال النظام من حالة توازن ابتدائية A إلى حالة توازن نهائية B فإن مجموع كميات الحرارة والعمل الذي يتلقاه النظام لا يتعلق بالمسار المتبع خلال تحوله، وإنما يتعلق فقط بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية . وعلى هذا الأساس يدعى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

4-3- الطاقة الداخلية للنظام ΔU:

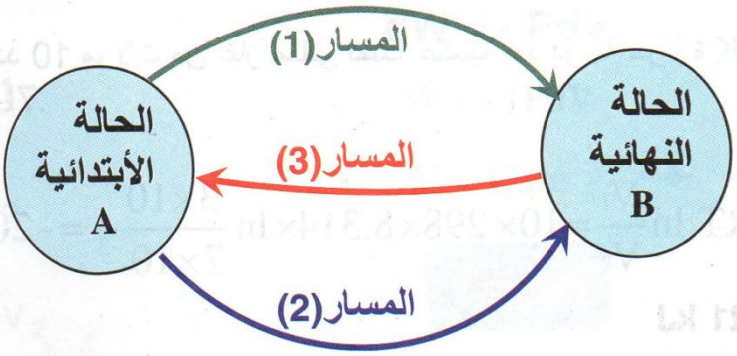
لنفرض أن نظاما مغلقا يتطور من الحالة الابتدائية **A** إلى الحالة النهائية **B** عبر المسارين (1) و (2) ثم العودة إلى الحالة الابتدائية**A** عبر المسار(3).

يمكن أن نعبر عن العمل والحرارة اللذين يبادلهما النظام من أجل كل مسار متبع حيث:

المسار(1) من A إلى B لدينا: $W_1 + Q_1$

المسار(2) من A إلى B لدينا: $W_2 + Q_2$

المسار(3) من B إلى A لدينا: $W_3 + Q_3$



تطبيق المبدأ الأول (مبدأ حفظ الطاقة) على التحوّل من **A** إلى **B** يتم من خلال المسار **(1)** أو المسار **(2)** ثم العودة من **B** إلى **A** من خلال المسار **(3)** يسمح بكتابة:

$$\left.\begin{matrix} W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0 \\ W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0 \end{matrix}\right\} \Rightarrow \boxed{(W+Q)_A^B = Cste}$$

إن المجموع **(W+ Q)** لأي تحول يتم في نظام مغلق تكون له نفس القيمة وهذا مهما كان المسار المتبع وأنه يتعلق فقط بنقطة البداية ونقطة النهاية.

يدعى المجموع **(W+ Q)** بالتغير في **الطاقة الداخلية** والتي يرمز لها بالرمز ΔU وهي اذن **دالة حالة**. ونكتب:

$$\Delta U = (U_B - U_A) = (U_f - U_i) = (W+Q)_A^B$$

$$dU = dW + dQ$$

تعتبر الطاقة الداخلية عبارة عن مجموع أنواع طاقة الجزيئات التي تشكل النظام: كالطاقة الكامنة، والطاقة الحركية، وطاقة الدوران، وطاقة الاهتزاز، إلخ....

حالات خاصة:

الحالة1 : عندما يخضع النظام إلى دورة من التحولات المغلقة (النظام المغلق) ، فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون معدوما **($\Delta U=0$)** .

الحالة2 : إذا كان النظام معزولا، حيث لا تبادل يذكر مع الوسط الخارجي(لا تبادل حرارة و لا عمل)، فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يكون معدوما **($\Delta U=0$)**.

الحالة3 : إذا تم التحول عند حجم ثابت $dV = 0$ حيث $dW = 0$ فإن: $dU = dQ_V$ ومنه:

$$\Delta U = (U_f - U_i) = Q_v = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

الحالة4 : في حالة التحول العكسي (وهي الحالة الوحيدة حيث يكون: $P_{sys} = P_{ext}$) لدينا:

$$dW = -P.dV \Rightarrow dU = dQ_P - P.dV \Rightarrow \boxed{\Delta U = Q_P - P\Delta V}$$

4-4 - الأنطالبي H:

أغلب التفاعلات الكيميائية تجري **عند ضغط ثابت**، هو الضغط الجوي. في هذه الظروف، إذا كانت Q_p هي الحرارة المتبادلة فإنه يمكن كتابة:

$$\Delta U = Q_p + W \Rightarrow \Delta U = Q_p - P.\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + P.\Delta V$$

$$Q_p = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i) \Rightarrow Q_p = (U_f + P.V_f) - (U_i + P.V_i)$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت Q_p تمثل تغيير **دالة حالة** تسمى **"الأنطالبي"** ويرمز لها بالرمز H وتعطى عبارتها الرياضية بالعلاقة:

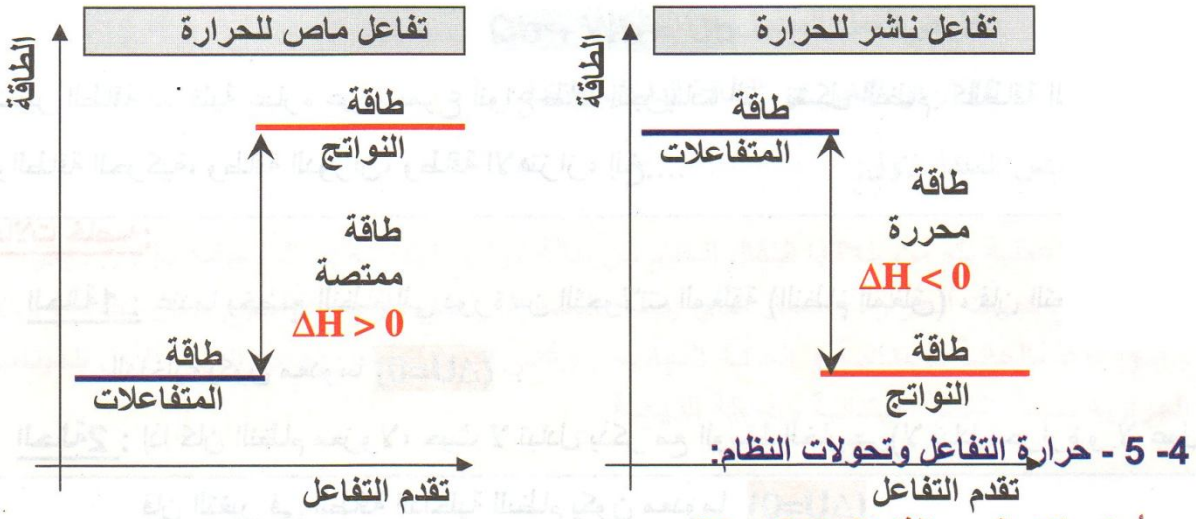
$$H = U + P.V \quad \text{و} \quad Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

ومنه نستخرج $\Delta H = Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T$ و $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

c_p السعة الحرارية عند ضغط ثابت، ΔH التغير في الإنطالبي

ملاحظة: **تعطى عادة حرارة أو انطالبي التفاعل في جداول الديناميكا الحرارية بالوحدة (J/mol)**

دالة الأنطالبي تلعب دورا مهما في الديناميكا الحرارية، ولها استخدامات كثيرة في الكيمياء الحرارية، خاصة وأن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري تحت الضغط الجوي.



4- 5 - حرارة التفاعل وتحولات النظام:

أ- تحولات الحجم الثابت($V = Cste$):

لدينا: $\Delta U = W + Q$

عند حجم ثابت يكون: $W = 0$

$$\Delta U = Q_v = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

C_v السعة الحرارية عند حجم ثابت ، ΔU التغير في الطاقة الداخلية، ΔT التغير في درجة الحرارة

Q_v كمية الحرارة المتبادلة عند حجم ثابت، m الكتلة

أمثلة: - تفاعل الكبريت مع الحديد : $Fe + S \rightarrow FeS$

- تفاعل الطور الغازي بنفس عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

ب- تحولات الضغط الثابت ($P = Cste$):

عند ضغط ثابن حيث: $P = P_{ext} = Cste$

فإن:

$$\Delta H = Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

أمثلة: - الاحتراق في الهواء: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

- انحلال الملح في الماء: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ج- حرارة التفاعل في النظام الأديابتيكي:

النظام لا يتبادل حرارة مع الوسط الخارجي حيث $Q = 0$ ومنه: $\Delta U = W$

د- العلاقة بين ΔU و ΔH للغاز المثالي:

لدينا: $H = U + P.V$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g .R.T$ أو $Q_p = Q_v + \Delta n_g .R.T$

حيث Δn_g هو مقدار التغير في عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية.

لهذه العلاقة تطبيقات كثيرة، من أجل التفاعلات التامة وخاصة تفاعلات الاحتراق.

مثال: أكتب تفاعل احتراق أول أكسيد الكربون عند: 298K حيث ($\Delta H = -282,84\ kJ/mol$)، ثم أحسب ΔU؟

$$CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g\, R.T$$

$$\Delta n_g = 1 - (1 + 1/2) = -0,5\ mol$$

$$\Delta U = -282,84.\ 10^3 - (-0,5).\ 8,314\ .\ 298 = \mathbf{-281,6\ kJ/mol}$$

من هذا المثال نلاحظ أن الفرق بين حرارات التفاعل عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت ضعيف.

من السهل في أكثر التفاعلات تحديد ΔH تجريبيا من تحديد ΔU حيث تفاعلات الحجم الثابت قليلة مقارنة بتفاعلات الضغط الثابت الكثيرة.

6-4- السعة الحرارية:

أ- تعريفات:

- **السعة الحرارية (C) Capacité calorifique:** هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة درجة مئوية واحدة وحدتها $(J.K^{-1})$.
- **السعة الحرارية الكتلية (c): أو الحرارة الكتلية Chaleur massique** هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتلة(1kg أو 1g) من المادة بدرجة مئوية واحدة. تقاس بـ $(J.kg^{-1}.K^{-1})$ أو $(J.g^{-1}.K^{-1})$.
- **السعة الحرارية المولية: Capacité calorifique molaire** هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول من المادة درجة مئوية واحدة و وحدة قياسها $(J.mol^{-1}.K^{-1})$.

هناك نوعان من السعة الحرارية المولية للغازات خاصة: **السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v و عند ضغط ثابت C_p**

- **السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت C_v:**

نعتبر مولا واحدا من غاز، وفقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية فإن: $Q_v = \Delta U$

$$Q_v = C_v .\ \Delta T \quad \Rightarrow \quad Q_v / \Delta T = \Delta U / \Delta T = C_v$$

حيث Q_v كمية الحرارة عند حجم ثابت، ΔU التغير في الطاقة الداخلية للغاز، ΔT الفرق في درجة الحرارة النهائية T_f والابتدائية T_i.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- **السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت C_p :**

وفقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية فإن: $Q_p = \Delta H$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ب - حساب Q:

$$\Delta U = Q + W$$
$$Q = \Delta U - W$$
$$Q = 1995,36 - 300$$
$$Q = 1695,36\ J$$

5- تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية:

5-1- الحالة المعيارية أو النموذجية(état standart) :

- الحالة المعيارية لجسم نقي هي الحالة الفيزيائية الأكثر استقرارا (من وجهة نظر ترموديناميكية) التي يتواجد عليها عند الضغط الجوي **P** (1atm) ودرجة الحرارة **T** (عموما تساوي 298K).
- انطلاقا من هذا التعريف نرمز للأنطالبي المعياري لجسم بالرمز $\Delta H°_{298}$، وتعطى قيمته من خلال جداول الديناميكا الحرارية.

5-2 - علاقة كرشوف (Kirchhoff):

لا يتأثر الأنطالبي المعياري كثيرا بتغير درجة الحرارة، ويمكن حساب مقدار هذا التغير الطفيف بواسطة قانون "**كرشوف**" $d(\Delta H)dT = C_p$ حيث يكون تأثير الضغط مهملا.

يمكن إجراء تصحيح لدرجة الحرارة من خلال قانون **كرشوف** الذي يعطي بالتكامل العلاقة:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_o}^{T} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta C_P (T - T_0)$$

$$C_P = a + bT + cT^2$$

a,b,c: ثوابت مميزة للجسم النقي

مثال $C_{P(NH_3)} = 8.04 + 7x10^{-4}T + 5x10^{-6}T$

$$? C_P = \Sigma C_{P\ (\text{Propduits})} - \Sigma C_{P\ (\text{Réactifs})}$$

$$\Delta H_T - \Delta H_{T°} = \Delta a(T_2 - T_1) + \Delta b/2(T_2^2 - T_1^2) + \Delta c/3(T_2^3 + T_2^3)$$

5-3- انطالبي التشكل $\Delta H°_f$ (enthalpie de formation) :

أنطالبي تشكل مركب كيميائي هو أنطالبي تفاعل تشكل مول من هذا المركب النقي انطلاقا من عناصره مأخوذة على شكل أجسام بسيطة في الحالة المعيارية (P =1atm , T= 298°K).

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

اصطلاحا فإن أنطالبي الأجسام النقية (العناصر) البسيطة في الحالة المعيارية يساوي الصفر

(مثل: $C_{graphite}$، H_2، O_2، H^+_{aq}...)، فمثلا: $\Delta H_f^\circ{}_{298(graphite)} = 0$ ولكن $\Delta H_f^\circ{}_{298(diamant)} \neq 0$ بالرغم

من أننا نتكلم عن نفس العنصر, لذلك فمهم جدا أن نحدد الحالة التي يوجد عليها العنصر خلال تشكله.

الجدول الآتي يعطي الحالة الفيزيائية لبعض الأجسام البسيطة في الحالة المعيارية

رمز العنصر	O	N	Na	C	P	S	H	I	Br
الجسم النقي	O_2	N_2	Na	$C_{graphite}$	P_4	S_8	H_2	I_2	Br_2
الحالة الفيزيائية	(g)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(s)	(l)

ملاحظة: يجب الانتباه إلى الحالة الفيزيائية التي يكون عليها العنصر النقي.

أمثلة:

تشكل الإيتانول: $2C_{g(s)} + 3/2\ H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)}$

$\Delta H^\circ_{f\ (C2H5OH)} = -277\ kJ.mol^{-1}$

تشكل أكسيد الحديد III: $2Fe_{(s)} + 3/2\ O_{2(g} \rightarrow Fe_2O_{3(s)}$

$\Delta H^\circ_{f\ (Fe2O3)} = -823.5\ kJ.mol^{-1}$

5-4- أنطالبي تغير الحالة:

يتعلق الأمر بتحول فيزيائي للمادة (تغير حالته الفيزيائية):

الانصهار: هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، مثل: $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

ويرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH°_{fus} أو L_{fus} ، والعملية العكسية لهذا التحول هي **التجمد**.

يرمز للأنطالبي المرافق له ΔH°_{cong} أو L_{cong}

التبخر: هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، مثل: $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

ويرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH°_{vap} او L_{vap}، والعملية العكسية لهذا التحول هي **التمييع**.

يرمز للأنطالبي لمرافق له ΔH°_{Liq} أو L_{liq}

التصعيد: هو تحول المادة مباشرة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة.

مثل: $I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)}$ و يرمز لأنطالبي هذا التحول ΔH°_{sub} أو L_{sub} ، العملية العكسية لهذا التحول هي **التكثيف** ، يرمز للأنطالبي المرافق له ΔH°_{cond} أو L_{cond}.

يمكن أيضا أن ندرج ضمن تغير الحالة الفيزيائية التغيرات التي تطرأ على **البنية البلورية** للمادة.

مثل: $C_{(g)} \rightarrow C_{(d)}$ تحول الغرافيت إلى الماس.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ملاحظة: يختلف أنطالبي أي تحول فيزيائي مع أنطالبي التحول العكسي فقط في الإشارة بينما يساويه في المقدار. فمثلا إذا كانت $\Delta H°_{fus} = L_f = +248\ KJ/mol$ فإن أنطالبي التحول العكسي يساوي : $\Delta H°_{cong} = L_{cong} = -248\ KJ/mol$

5-5 - حساب أنطالبي التفاعل $\Delta H_r°$ (قانون Hess):

أحد أهم تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية هو إمكانية حساب حرارة أي تفاعل كيميائي يستحيل تحديدها تجريبيا.

أ- باستعمال انطالبيات التشكل المعيارية $\Delta H°_f$:

من خلال مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية يمكن كتابة قانون Hess من أجل التفاعل من الشكل:

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

إنطالبي التفاعل يساوي مجموع أنطالبيات التشكل ناقص منها مجموع أنطالبيات التشكل للمتفاعلات ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\Delta H°_r = [c\,\Delta H°_{f(c)} + d\,\Delta H°_{f(d)}] - [a\,\Delta H°_{f(A)} + b\,\Delta H°_{f(B)}]$$

$$\Delta H°_r = \sum \Delta H°_f\,(Produits) - \sum \Delta H°_f\,(Réactifs)$$

بصفة عامة

حيث لدينا: $\Delta H°_r$ enthalpie standard de réaction يرمز (للأنطالبي المعياري للتفاعل)

و $\Delta H°_f$ enthalpie standard de formation يرمز لأنطالبي التشكل.

تطبيق: أحسب انطالبي التفاعل التالي:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \quad \Delta H°_r = ?$$

المعطيات:

المركب	$CH_4(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$
$\Delta H°_f$ KJ/mol	-74.87	-393.6	-285.92	0

الحل:

$$\Delta H°_r = (\Delta H°_{f(C02)} + 2\,\Delta H°_{f(H2O)}) - (\Delta H°_{f(CH4)} + 2\,\cancel{\Delta H°_{f(O2)}})$$

$$\Delta H°_r = (-393.6) + 2\,(-285.92) - (-74.87) = -890.57\ KJ/mol$$

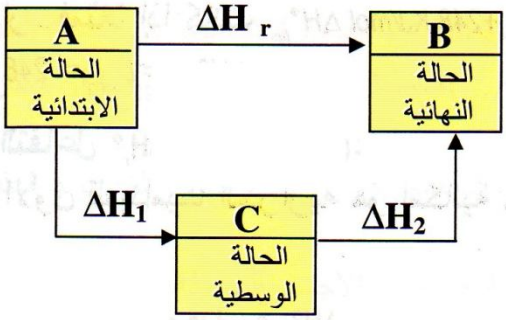
ب- باستعمال انطالبيات التفاعلات الوسطية:

إذا كان التفاعل المباشر التالي: $A \longrightarrow B \quad \Delta H_r$

يمر بالتفاعل الوسطية التالية: $A \longrightarrow C \quad \Delta H_1$

$C \longrightarrow B \quad \Delta H_2$

WWW.DZPEN.COM



يكتب قانون **Hess** كالأتي : $\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$ بصفة عامة : $\Delta H_r = \Sigma \Delta H_i$

تطبيق : احسب الأنطالبي المعياري التفاعل التالي :

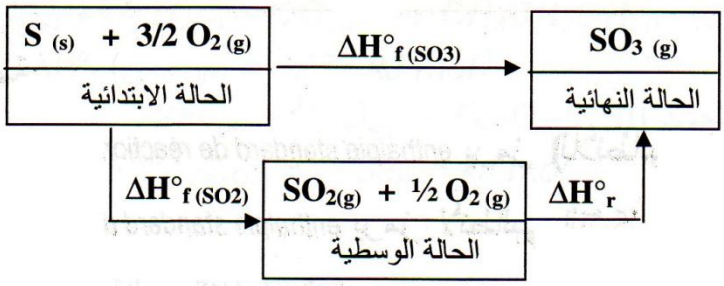
$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H°_r = ?$$

علما أن :

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2\,(g)} \qquad \Delta H°_{f(SO2)} = -70.96 \text{ kcal / mol}$$

$$S_{(s)} + 3/2\ O_{2\,(g)} \longrightarrow SO3_{(g)} \qquad \Delta H°_{f(SO3)} = -94.48 \text{ kcal / mol}$$

الحل :



$$\Delta H°_{f(SO3)} = \Delta H°_{f(SO2)} + \Delta H°_r$$

$$\Delta H°_r = \Delta H°_{f(SO3)} - \Delta H°_{f(SO2)}$$

$$\Delta H°_r = (-94.48) - (-70.96) = -23.52 \text{ kcal / mol}$$

6-5- حساب أنطالبي التفاعل باستعمال طاقات الروابط:

$$A + B \longrightarrow A—B \qquad \Delta H°_{f(A-B)}$$
$$A—B \longrightarrow A + B \qquad \Delta H°_{d(A-B)}$$

$$\Delta H°_{f(A-B)} = -\Delta H°_{d(A-B)}$$

$\Delta H°_{f(A-B)}$: انطالبي تشكيل الرابطة (A-B) انطلاقا من الذرات A وB مأخوذة في حالتها الغازية ، و هي دائما سالبة .

$\Delta H°_{d\,(A-B)}$: انطالبي تفكك الرابطة (A-B) إلى ذرات حرة في الحالة الغازية، وهي دائما موجبة .

enthalpie standard de liaison : $\Delta H°_{f(A-B)}$

enthalpie standard de dissociation : $\Delta H°_{d\,(A-B)}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$$\Delta H°r = \Sigma \Delta H°_{f(A-B)Produits} - \Sigma \Delta H°_{f(A-B)Réactifs}$$

أو

$$\Delta H°r = \Sigma \Delta H°_{d\,(A-B)Réactifs} - \Sigma \Delta H°_{d\,(A-B)Produits}$$

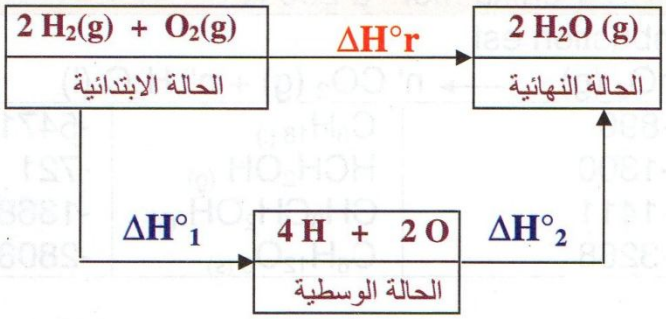
ي: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

نلاحظ أن هناك كسرا لرابطتين (H-H) ورابطة (O=O) لإعطاء ذرات معزولة (4H و2O)، سرعان ما تشكل أربعة روابط جديدة من الشكل (O-H) متمثلة في جزيئين من الماء.

المعطيات:

O=O	H-H	O-H	المركب
495	436	428	$\Delta H°_d$ (kJ /mol)

الحل :



$\Delta H°_1 = 2\,\Delta H°_{d(H2)} + \Delta H°_{d(O2)} = (2 \times 436) + 495 = 1367$ kJ/ mol

$\Delta H°_2 = 4\,\Delta H°_{f(OH)} = 4\,(-\Delta H°_{d(OH)}) = 4 \times (-428) = -1712$ kJ/ mol

$\Delta H°r = \Delta H°_1 + \Delta H°_2 = 1367 - 1712 = -345$ kJ /mol

$\Delta H°r = -345$ kJ /mol

a) ENTHALPIE STANDARD de FORMATION (en kJ.mol^{-1} à 298 K)			
$H_2O_{(g)}$	-242	$CO_{2(g)}$	-393
$H_2O_{(l)}$	-286	$SiO_{2(s)}$	-910
$H_2S_{(g)}$	-21	$NO_{(g)}$	+90
$HCl_{(g)}$	-92	$NO_{2(g)}$	+33
$HCl_{(aqueux)}$	-167	$NaCl_{(s)}$	-411
$NH_{3(g)}$	-46	$NaOH_{(s)}$	-427
$SO_{2(g)}$	-299	$Al_2O_{3(s)}$	-1676
$NH_4Cl_{(s)}$	-314	$HgCl_{2(s)}$	-224
$CH_{4(g)}$	-75	$CH_3CH_2OH_{(l)}$	-277
$C_2H_{2(g)}$	+227	$CH_3CHO_{(g)}$	-166
$C_2H_{4(g)}$	+52	$CH_3COOH_{(l)}$	-484
$C_6H_{6(l)}$	+49	$C_6H_5OH_{(s)}$	-165
$HCH_2OH_{(l)}$	-239	$C_6H_5NH_{2(l)}$	-31

b) ENTHALPIE STANDARD de COMBUSTION (en kJ.mol^{-1} à 298 K)			
La réaction de combustion est $A + nO_2\ (g) \longrightarrow n'\ CO_2\ (g) + n''\ H_2O\ (l)$			
$CH_{4(g)}$	-890	$C_8H_{18(l)}$	-5471
$C_2H_{2(g)}$	-1300	$HCH_2OH_{(g)}$	-721
$C_2H_{4(g)}$	-1411	$CH_3CH_2OH_{(l)}$	-1368
$C_6H_{6(l)}$	-3268	$C_6H_{12}O_{6(s)}$	-2808

a) ENTHALPIE STANDARD DE LIAISON (en kJ.mol^{-1} à 298 K)					
correspondent au processus symbolisé par $A - B \longrightarrow A + B$					
H – H	436	O – O	139	O = O	498
H – O	463	N – N	161	N ? N	945
H – Cl	432	C – O	351	C = O	745
H – Br	366	C – C	348	C = C	614
H – I	299	C – N	292	C ? C	839
H – C	413	C – Cl	328		
H – N	391	Cl – Cl	242		
H – S	399				
Ces enthalpies de liaisons simples, notées $E_{(A-B)}$, sont des moyennes.					

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

c) ENTHALPIE STANDARD DE CHANGEMENT DE PHASE (en $kJ.mol^{-1}$)						
	fusion		vaporisation		sublimation	
	$T_{(K)}$	ΔH	$T_{(K)}$	ΔH	$T_{(K)}$	ΔH
H_2O	273	6	298 373	44 40,7	273	51
Hg	234	2,3	630	58		
Na	371	2,6	1156	98	298	108
CO_2	217	8,3	195	25	351	25
$C_{graphite}$					298	717
C_6H_6	279	10,5	353	31		
HCH_2OH	175	3	337	38		

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين تطبيقية

تمرين1:

أحسب أنطالبي التشكل ΔH°_f (éth) للإيتانول الغازي C_2H_5OH علما أن :

طاقات الروابط :

$E_{C-C} = -347.3\ kJ.mol^{-1}$.

$E_{C-H} = -415.9\ kJ.mol^{-1}$.

$E_{O-H} = -461.9\ kJ.mol^{-1}$.

$E_{C-O} = -344.0\ kJ.mol^{-1}$.

وكذلك أنطالبي التفكك بالنسبة لـ :

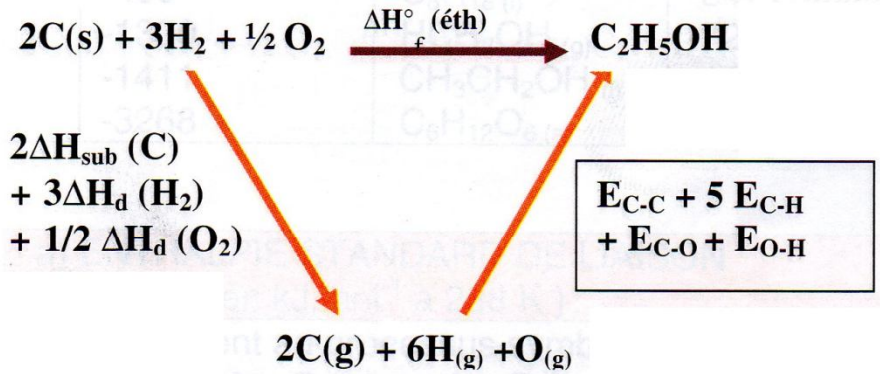
$\Delta H_{d(H2)} = 432.2\ kJ.mol^{-1}$.

$\Delta H_{d(O2)} = 494.1\ kJ.mol^{-1}$.

و أنطالبي التصعيد Sublimation للكربون:

$\Delta H_{sub} = 712.2\ kJ.mol^{-1}$.

الإجابة:



ΔH°_f (éthanol) = $-264.35\ kJ.mol^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمرين2:

احسب الأنطالبي المعياري لتشكل الإيتان عند درجة حرارة 200°م وفق التفاعل الآتي:

$$2C_{(s)} + 3H_{2\,(g)} \longrightarrow C_2H_{6\,(g)}$$

علما أن:

$\Delta H°_{298} = -84.6$ KJ/mol.
$Cp(H_2) = 28.8\ JK^{-1}mol^{-1}$.
$Cp(C_{solide}) = 11.3\ JK^{-1}mol^{-1}$
$Cp(C_2H_6) = 64.4\ JK^{-1}mol^{-1}$.

تمرين3:

مسعر حراري عازل للحرارة [1] « adiabatique » سعته الحرارية $C=732\ J.K^{-1}$ يحتوي على 2 Kg ماء عند الدرجة 20°C. نضيف له 3 Kg ماء عند الدرجة 10°C

أ- ماذا تعني كلمة أديبتيك Adiabatique ؟

ب- أحسب درجة حرارة المزيج عند التوازن، نعتبر أن السعة الحرارية للماء عند ضغط ثابت وفي هدا المجال من الحرارة $C_p = 4.184\ JK^{-1}g^{-1}$ ؟

تمرين4 :

من خلال قيم جدول الثوابت و المعطيات التالية:

أنطالبي الإحتراق ΔH_{comb}	أنطالبي التشكل ΔH^0_f
$C_2H_{4(g)}$: - 331.6 kcal/mol $C_2H_4Cl_{2(g)}$: - 367.1 kcal/mol	$\Delta H^0_{f\ CO2} = -94$ Kcal/mol. $\Delta H^0_{f\ H2O} = -68.4$ Kcal/mol.

1- أكتب معادلة الاحتراق لـ C_2H_4 و $C_2H_4Cl_2$.
2- استنتج أنطالبي التشكل لهدين المركبين.
3- أحسب الحرارة المحررة خلال التفاعل التالي: $C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_4 + Cl_2$
4- احسب أنطالبي تفكك الرابطة H-H
تعطي أنطالبي تفكك الروابط لتالية:

1- معادلات الإحتراق لـ C_2H_4 و $C_2H_4Cl_2$:

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_1 = -331.6\ kcal.\ mol^{-1}$$
$$C_2H_4Cl_2 + 3O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2H_2O + Cl_2 \qquad \Delta H_2 = -367.1\ kcal.mol^{-1}$$

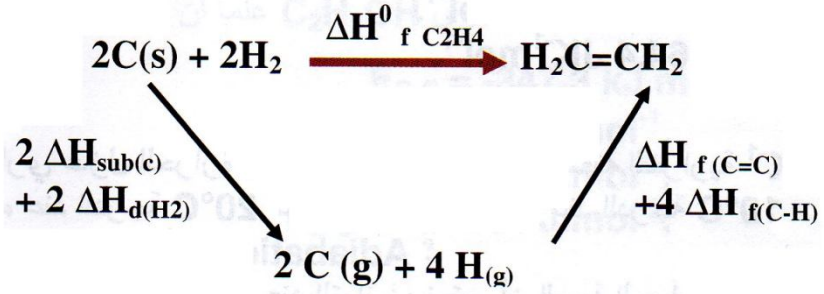
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2- حساب أنطالبي التشكيل للمركبين :

$\Delta H^0_f(C_2H_4) = 6.8\ kcal.mol^{-1}$, $\Delta H^0_f(C_2H_4Cl_2) = 42.3\ kcal.mol^{-1}$

3- استنتاج أنطالبي التفاعل : $\Delta H_r = -35.5\ kcal.mol^{-1}$

4- حساب أنطالبي تفكك الرابطة H-H :



$\Delta H_{d(H-H)} = 98.6\ kcal/mol$

تمرين5:

أحسب الفرق بين أنطالبي التفاعل بين درجتي حرارة **273K** و **823K** عند ضغط ثابت بالنسبة للتفاعل التالي:

$$1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

$Cp(H_2) = 27.25 + 3.2 \times 10^{-3} \times T$ $J.k^{-1}.mol^{-1}$.

$Cp(N_2) = 27.84 + 4.2 \times 10^{-3} \times T$ $J.kmol^{-1}$.

$Cp(NH_3) = 29.72 + 2.5 \times 10^{-2} \times T$ $J.k^{-1}.mol^{-1}$.

تمرين6 :

نمزج داخل مسعر حراري ذو سعة حرارية تساوي $200.64\ J.K^{-1}$ ، 100mL من محلول حمض الكبريت H_2SO_4 (1 mol / l) و 200 مل من محلول NaOH (1 mol / L) حيث درجة الحرارة تساوي 22.50°C وهي نفس درجة حرارة المسعر، وبعد ذلك ترتفع درجة حرارة الخليط لتصبح 30.14°C علما أن السعة الحرارية للمحلول هي $4.0755\ J.g^{-1}.k^{-1}$ وكتلته الحجمية $1.036\ g.cm^{-3}$

1- أحسب أنطالبي التعديل بالـ $kJ.mol^{-1}$ لواحد مول من H_2SO_4.

2- في نفس الظروف إستنتج أنطالبي التعديل لواحد مول من HCl.

تمرين7 :

يعرف الأنطالبي لنظام ما بـ: $H=U+PV$ حيث U هي الطاقة الداخلية مقدرة بالجول.

أ- برهن على أن الأنطالبي هو أيضا عبارة عن طاقة.

ب- إشتق عبارة الأنطالبي.

جـ- عبر عن هذه المشتقة dH علما أن: $dU=dQ-PdV$.

د- أعط عبارة dH عند ضغط ثابت ثم ماذا تستنتج ؟

هـ- أعط عبارة dU عند حجم ثابت ثم ماذا تستنتج ؟

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمرين8 :

أحسب أنطالبي التفاعل التالي :

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

تعطي التفاعلات التالية:

$$NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H = -56.6 \text{ kJ/mol.}$$
$$N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H = 33.8 \text{ kJ/mol.}$$

تمرين09:

من خلال المعادلات التفاعل التالية:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l) \qquad \Delta H = -80 \text{ kJ/mol.}$$
$$S(s) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow SO_3(g) \qquad \Delta H = -395 \text{ kJ/mol.}$$
$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -286 \text{ kJ/mol.}$$

أحسب أنطالبي التشكل لحمض الكبريت إنطلاقا من العناصر التي تشكله:

$$S(s) + H_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

تمرين10:

انطلاقا من المعادلات الآتية:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -242 \text{ kJ/mol.}$$
$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -286 \text{ kJ/mol.}$$
$$S(s) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow SO_3(g) \qquad \Delta H = -396 \text{ kJ/mol.}$$
$$S(s) + H_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l) \qquad \Delta H = -811 \text{ kJ/mol.}$$

- أحسب أنطالبي تفاعل ثلاثي أكسيد الكبريت الغازي مع الماء:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

تمرين11:

بين يديك النتائج التجريبية المتحصل عليها من تفاعل إحتراق 6غ الكربون داخل مسعر:

- كتلة الماء الموجودة داخل المسعر هي 500غ.
- التغير في درجة الحرارة خلال التجربة يساوي 15°C.
- السعة الحرارية للمسعر 4.2 J/g .°C

أحسب كمية الحرارة المحررة من هذا التفاعل.

تمرين12:

ما هي كمية الحرارة اللازمة لتفكيك **22** غ من ثنائي أكسيد الكربون علما أن:

$$CO_2(g) \longrightarrow C(s) + O_2(g) \qquad \Delta H = 394 \text{ kJ/ mol.}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمرين13:

أوجد كمية الحرارة الناتجة عن إحتراق **4غ** من الميثان CH_4 إنطلاقا من المعطيات التالية:

- معادلة التفاعل التالي:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

- حجم الماء هو 1L
- درجة الحرارة الابتدائية للماء 20°C
- درجة الحرارة النهائية للماء 32°C
- السعة الحرارية الكتلية للماء هي: 4.18 J/g .°C

تمرين14:

نقوم بإذابة كتلة 2غ من NaOH في 100 g من الماء داخل مسعر حراري، نسجل التغير في درجة المحلول بمقدار5°C.

- ما هي كمية الحرارة المحررة خلال عملية إنحلال الـ **NaOH** في الماء؟

علما أن الحرارة الكتلية للماء هي: 4.19 J/g .°C

تمرين 15 :

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمرين 16 :

نقوم بضغط (تكبيس) غاز ثاني أزوت N_2 من الحالة الأبتدائية (1) إلى الحالة النهائية (2) بثلاثة تحوّلات مختلفة :

Etat (1) الحالة	Etat (2) الحالة
$P_1 = 1$ bar $V_1 = 3$ Litres	$P_2 = 3$ bar $V_2 = 1$ Litre

التحوّل (a) : ثابت الحجم (Isochore) ثم ثابت الضغط (Isobare)

التحوّل (b) : ثابت الضغط (Isobare) ثم ثابت الحجم (Isochore)

التحوّل © : ثابت درجة الحرارة (Isotherme)

1- مثل على البيان $P = f(V)$ التحوّلات الثلاثة .
2- احسب العمل المتلقى من طرف الغاز في كل تحوّل .
3- ما هو التحوّل الذي نختاره إذا أردنا أن نوفر الطاقة الميكانيكية ؟

تمرين 17 :

اسطوانة بها 10 litres الهواء ، نضغط الهواء بصفة عكوسية و تحت درجة حرارة ثابتة ضغط 1 bar حتى 1 litre ثم 0.1 litre .

1- أحسب العمل الحجمي اللازم لكل عملية ضغط W_{12} و W_{23}.
2- احسب كمية الحرارة Q في كل عملية ضغط .
3- كيف يتغير الضغط P ، الطاقة الداخلية ΔU و الأنطالبي ΔH ؟ برر إجابتك .
4 – كيف ستكون النتائج السابقة إذا ما استبدلنا الهواء بغاز ثاني هيدروجين H_2 ؟

تمرين 18 : (محرك ديزال)

في اسطوانة محرك ذات احتراق يوجد 1 g من الهواء تحت ضغط 45 bars و درجة حرارة 590°C نحقن وقود الذي يحترق محررا كمية من الحرارة تقدر بـ 2 k J و مسببا في تمدد الهواء الموجود في الأسطوانة . كل هذه العمليات تعتبر عكوسية و تحدث تحت ضغط ثابت . الحرارة الكتلية المتوسطة للهواء $Cp = 1.216$ k J / Kg °K

1- عين قيم متغيرات الحالة قبل و بعد عملية الحقن .
2- ما هو العمل الحجمي للمكبس ؟ فسر اشارته .
3- احسب تغيير الطاقة الداخلية ΔU و الأنطالبي ΔH

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

prof:akboudj farid
كيمياء
Chimie
Lycée iben ziyad

الكيمياء الحركية

- **تمهيد:**

توضح المعادلة الكيميائية لتفاعل ما المواد المتفاعلة والمواد الناتجة والعلاقة بينها، ولكنها لا توضح السرعة التي تم بها التفاعل أو الخطوات المتتابعة التي تؤدي لتكوين المواد الناتجة (آلية التفاعل).

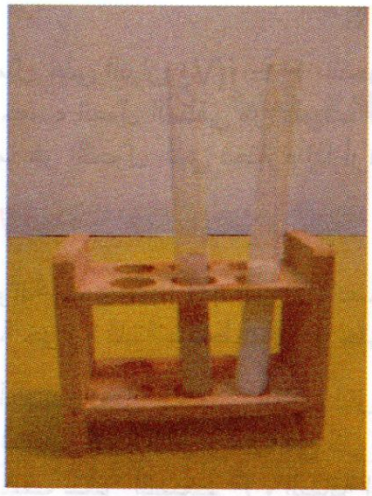
1- أنواع النظم:

كل خليط من مركبات كيميائية يكوّن نظاما كيميائيا، هذا النظام يمكن أن يكون:

- **مستقرا (Stable):** إذا كان حدوث أي تفاعلات كيمائية بين مكوناته **مستحيلا**، في هذه الحالة نجده لا يتطور مهما طال الزمن.
- **متطورا (En évolution):** إذا كان حدوث تفاعلات كيمائية بين مكوناته **ممكنا**، في هذه الحالة نجده يتطور **بسرعة** معينة نحو وضع جديد تظهر فيه مركبات كيميائية جديدة.

لدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية، وحتى نميّز بين تفاعل سريع وتفاعل بطيء، نقوم بالنشاطات التالية:

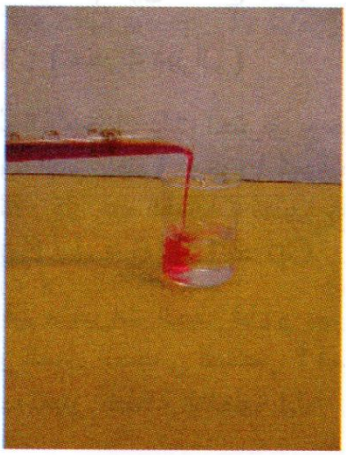
النشاط 1:



* نسكب محلولا من نترات الفضة $AgNO_3$ على محلول من كلور البوتاسيوم KCl.
* نلاحظ تشكّل راسب أبيض لحظة مزج المحلولين مباشرة.

- هل تشكل الراسب كان آنيا أم تدريجيا؟
- ما اسم الراسب المتشكل؟
- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحاصل.
- نعرّض الراسب للضوء، ماذا يحدث؟
- هل هذا التحول آني أم تدريجي؟

النشاط 2:



نسكب محلولا من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ قطرة بقطرة على محلول الماء الأكسيجيني H_2O_2 المحمض بحمض الكبريت H_2SO_4، فنلاحظ زوال اللون البنفسجي لمحلول$KMnO_4$ لحظة مزج المحلولين مباشرة.

- هل التفاعل الكيميائي الحاصل سريع أم بطيء؟
- كيف تفسر زوال اللون البنفسجي لمحلول $KMnO_4$ ؟
- وازن معادلة الأكسدة والإرجاع التالية:

$$H_2O_2 + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + O_2 + H_2O$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

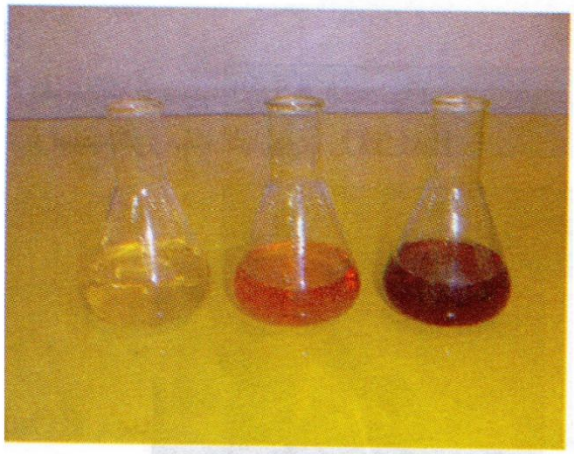
النشاط 3:



نسكب محلولا من هيدروكسيد الصوديوم NaOH على محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ ، فنلاحظ تشكّل راسب أزرق لحظة مزج المحلولين مباشرة.

- هل تشكل الراسب لحظي أم تدريجي ؟
- ما هو الراسب الأزرق المتشكل؟
- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحاصل.

النشاط 4:

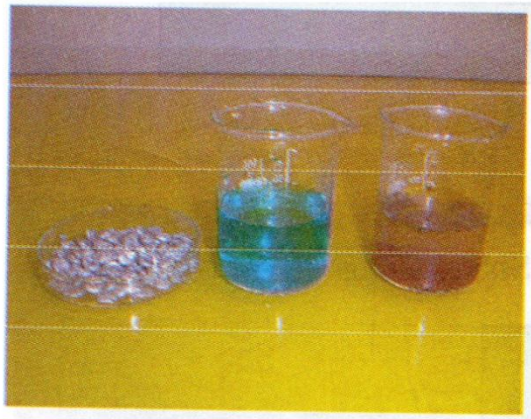


نمزج محلولا من يود البوتاسيوم KI مع الماء الأكسيجيني H_2O_2 المحمض بحمض الكبريت H_2SO_4 فيظهر اللون البني لليود المتحرر تدريجيا.

- هل تحرر اليود I_2 سريع أم بطيء؟
- كيف تفسر تغير اللون في الارلن ؟
- وازن معادلة الأكسدة والإرجاع التالية:

$$I^- + H_2O_2 + H_3O^+ \longrightarrow I_2 + H_2O$$

النشاط 5:



نضـع حبيبات من الزنك Zn في محلـول كبريتات النحاس $CuSO_4$ و بعد مدة زمنية (عدة دقائق) نلاحظ زوال اللون الأزرق للمحول مع ترسب النحاسCu.

- هل التفاعل سريع أم بطيء؟
- أكتب معادلتي التفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع .
- أكتب معادلة التفاعل الإجمالي.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2- تعريف الكيمياء الحركية:

تهتم الكيمياء الحركية بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والآليات التفاعلية التي تحدث عن طريقها، ويمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية حسب سرعتها إلى تفاعلات سريعة وتفاعلات بطيئة.

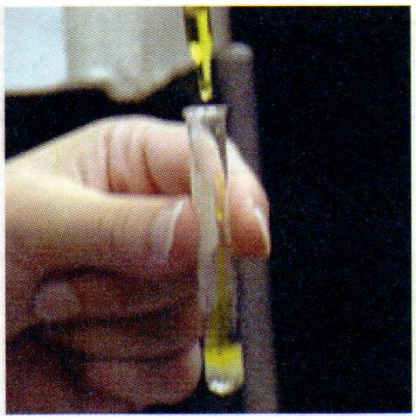
1.2- التفاعلات اللحظية (Réactions instantanées):

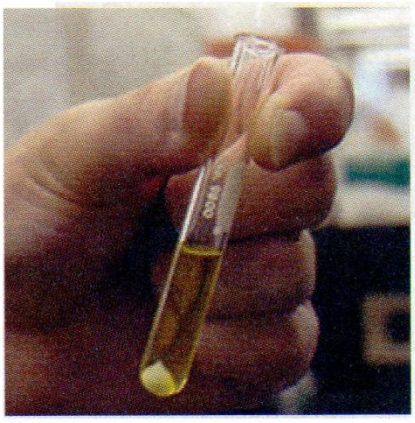
- هي التفاعلات سريعة جدا وتنتهي لحظة التماس بين المتفاعلات و تتم خلال مدة قصيرة جدا ما بين 10^{-8} ، 10^{-6} ثانية.

أمثلة:

* تفاعلات ترسيب الأملاح المعدنية:

مثال: ترسيب كرومات الباريوم $BaCrO_4$



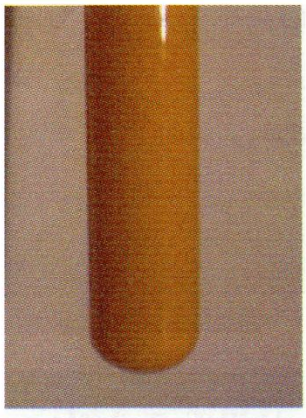


$$K_2CrO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaCrO_4 + 2KCl$$

راسب أصفر

* تفاعلات ترسيب الكبريتيدات المعدنية:

مثال: ترسيب كبريت القصدير الثنائي SnS



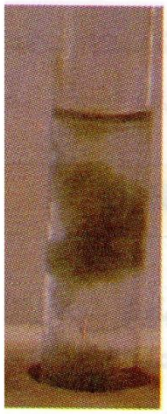
$$SnCl_2 + H_2S \longrightarrow SnS + 2\,HCl$$

راسب بني

المجال 4 : الكيمياء الحركية

* تفاعلات ترسيب الهيدروكسيدات المعدنية:

مثال: ترسيب هيدروكسيد الحديد الثنائي $Fe(OH)_2$





$$FeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{راسب أخضر}}{Fe(OH)_2} + Na_2SO_4$$

* تفاعلات التشرد:

مثال: تشرد حمض كلور الماء وحمض الخل

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

* تفاعلات التعديل(حمض- أساس):

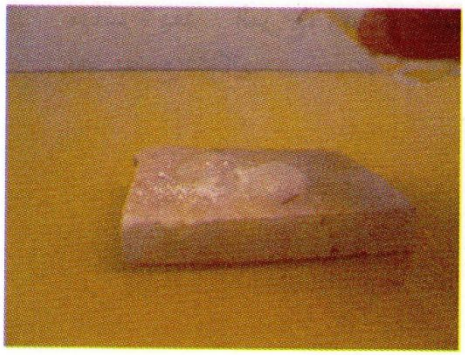
مثال1: تعديل حمض كلور الماء HCl وحمض الخل CH_3COOH بهيدروكسيد الصوديوم NaOH

$$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

$$CH_3COOH + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (CH_3COO^- + Na^+) + H_2O$$

* تفاعلات انطلاق الغازات

مثال: تأثير حمض كلور الماء على كربونات الكالسيوم $CaCO_3$



$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + \uparrow CO_2 + H_2O$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

مثال: أكسدة كبريتات الحديد الثنائي($FeSO_4$) ببرمنغانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في وسط حمضي

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12H_2O$$

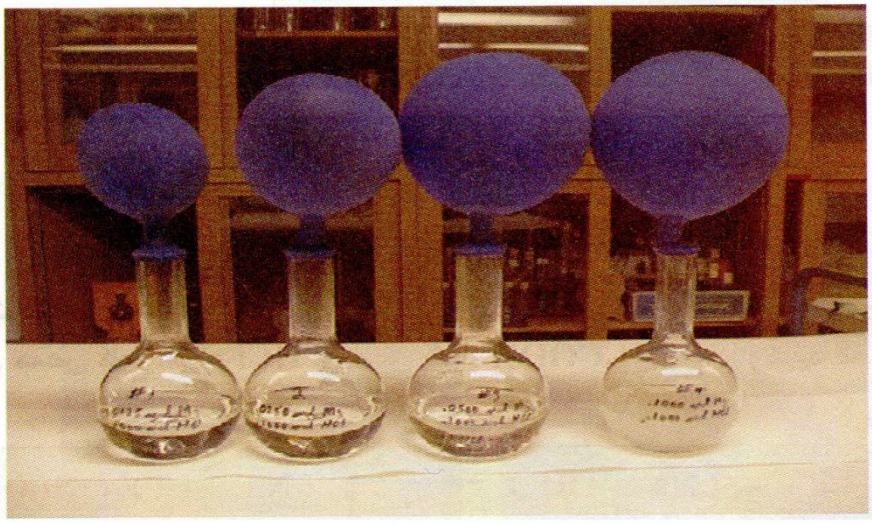
2.2- التفاعلات البطيئة:

☚ هي التفاعلات التي يستمر حدوثها لعدة ثواني أو دقائق ويمكن أن تكون تفاعلات تامة أو غير تامة.

أمثلة:

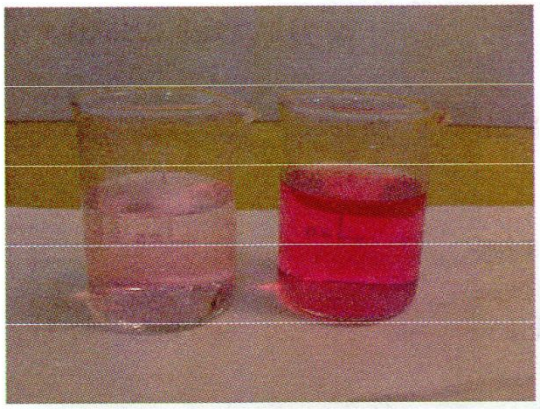
مثال1: تفاعل الزنك Zn مع حمض قوي مثل حمض كلور الماء ($H_3O^+ + Cl^-$)

حيث تختفي ذرات **الزنك Zn** المكونة لسطح المعدن أولا، ثم تليها بعد ذلك ذرات الطبقات الداخلية.



$$Zn + 2(H_3O^+ + Cl^-) \longrightarrow (Zn^{2+} + 2Cl^-) + \uparrow H_2 + 2H_2O$$

مثال2: تفاعل ارجاع MnO_4^- بحمض الأكساليك $H_2C_2O_4$ في وسط حمضي وبالتسخين



لا يزول اللون الوردي المميز للشوارد MnO_4^- مباشرة بعد المزج، ويصبح المحلول عديم اللون بعد بضع دقائق.

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H_3O^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 24H_2O$$

مثال3: تأثير الضوء على الراسب كلور الفضة AgCl

يتحول لون الراسب من الأبيض إلى الأسود بعد تعرضه للضوء لبضع دقائق.

3.2- التفاعلات البطيئة جدا:

- هذه التفاعلات يمكن أن تدوم عدة ساعات، وحتى عدة أيام أو سنوات.

أمثلة:

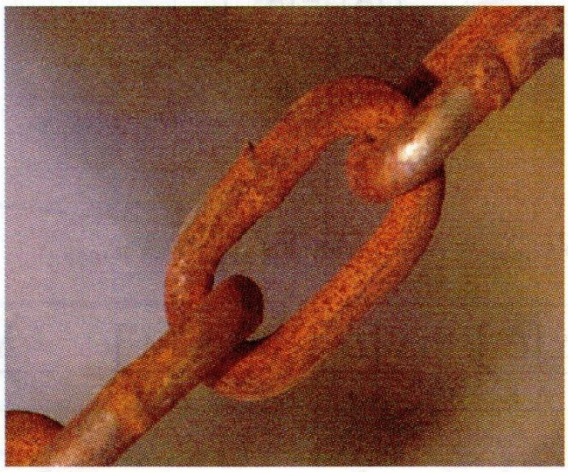
مثال1: تفاعلات الأسترة والإماهة

هي تفاعلات بطيئة، لا حرارية، عكوسة وتأخذ زمنا طويلا حتى تبلغ حالة التوازن.

$$R\text{-}COOH + R\text{-}OH \rightleftharpoons R\text{-}COOR + H_2O$$

$$R\text{-}COOR + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R\text{-}OH$$

مثال2: أكسدة الحديد إلى Fe^{3+} بالهواء وبتأثير الرطوبة أو ما يعرف بظاهرة تآكل الحديد(الصدأ Fe_2O_3)



3- سرعة التفاعل:

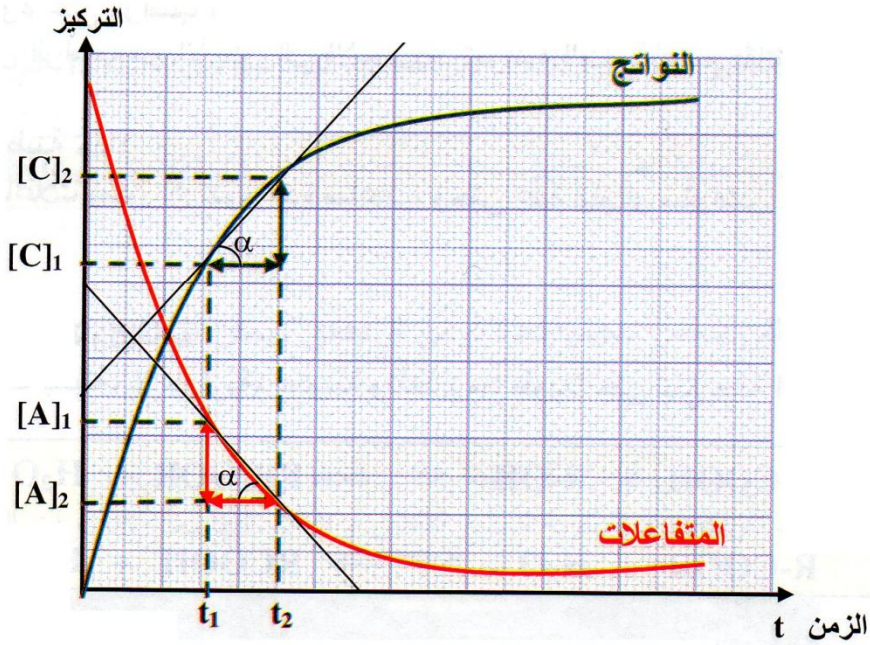
1.3- تعريف سرعة التفاعل:

تمثل سرعة تفاعل كيميائي مقدار التغير في تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة مع الزمن t

بالنسبة لتفاعل من الشكل: $A + B \longrightarrow C + D$

يمكن تقدير سرعة هذا التفاعل بمتابعة تغيّر التراكيز[A] أو[B] أو تغيّر التراكيز [C] أو [D] بدلالة الزمن t، والتي نمثلها بالمنحنى التالي:

قلم الجزائر
WWW.DZEN.COM



أ- السرعة المتوسطة:

* بالنسبة للمتفاعلات:

$$V_{moy} = \left(\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}\right) = -tg\alpha$$ -

* بالنسبة للنواتج:

$$V_{moy} = \frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = tg\alpha$$

* سرعة التفاعل:

$$V_{moy} = Vc_{moy} = V_{D\ moy} = V_{A\ moy} = V_{B\ moy}$$

$$V_{moy} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

* بصفة عامة بالنسبة لتفاعل من الشكل:

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \delta C + \sigma D$$

$$V_{moy} = \frac{1}{\delta}V_{C\ moy} = \frac{1}{\sigma}V_{D\ moy} = \frac{1}{\alpha}V_{A\ moy} = \frac{1}{\beta}V_{B\ moy}$$

$$V_{moy} = \frac{1}{\delta}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{\sigma}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} = -\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta}\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

السرعة المتوسطة هي النسبة ما بين الكمية المتوسطة من المادة المتفاعلة أو الكمية المتوسطة من المادة الناتجة في وحدة الزمن في المجال الزمني$[t_1 , t_2]$، وحدتها mol/L.t

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

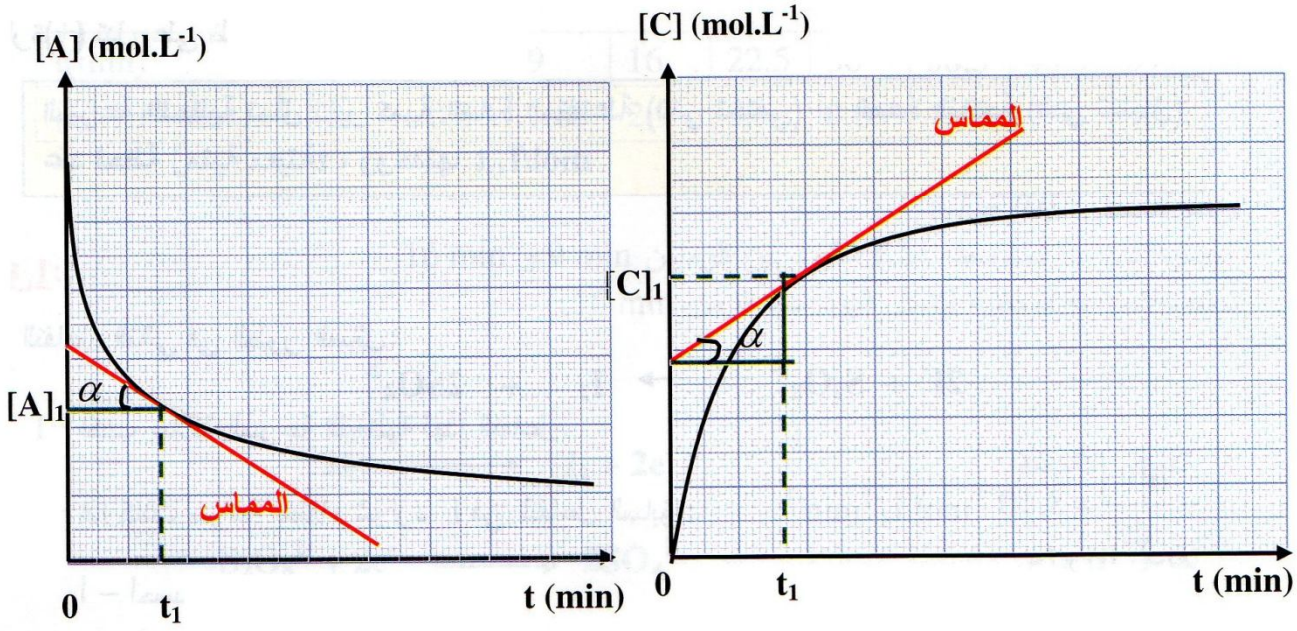
ملاحظة:

$\Delta[A]<0$ و $\Delta[B]<0$ لأن عدد المولات بالنسبة A أو B تتناقص مع تقدم التفاعل ولكن السرعة والمجال الزمني موجبين، ولذلك من الضروري وضع الإشارة (−) أمام $\Delta[A]$ أو $\Delta[B]$.

ب- السرعة اللحظية:

هي سرعة ظهور المواد الناتجة من التفاعل أو سرعة إختفاء المواد المتفاعلة عند كل لحظية زمنية t ويرمز لها برمز (V_t) نعبر عنها بالقانون التالي:

$$V_t = \lim_{\Delta t \to 0} V_{moy} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$



السرعة اللحظية لتشكل المادة C تساوي ميل المماس للمنحنى [C]=f(t) في هذه اللحظة $(t = t_1)$

$$V_{t_1} = \frac{d[C]}{dt} = tg\alpha$$

أما السرعة اللحظية لاختفاء المادة A فتساوي ميل المماس للمنحنى [A] = f(t) عند اللحظة $(t= t_1)$

$$V_{t_1} = -\frac{d[A]}{dt} = -tg\ \alpha$$

* بالنسبة لتفاعل من الشكل التالي: $A + B \longrightarrow C + D$

$$V_t = V_C = V_D = V_A = V_B$$

$$V_t = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

* بصفة عامة إذا كان التفاعل من الشكل :

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \delta C + \sigma D$$

$$V_{moy} = \frac{1}{\delta}V_C = \frac{1}{\sigma}V_D = \frac{1}{\alpha}V_A = \frac{1}{\beta}V_B$$

$$V_t = +\frac{1}{\delta}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\sigma}\frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt}$$

الإشارة(−) تدل على اختفاء المادة المتفاعلة.

الإشارة(+) تدل على ظهور المادة الناتجة.

السرعة اللحظية تمثّل تغيّر كمية المادة المتفاعلة (التي تختفي) أو المادة الناتجة (التي تتشكل) عند لحظة زمنية معينةt ، ووحدتها mol/L.t

تطبيق1:

ليكن التفاعل التالي في الطور السائل:

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

1- اكتب علاقة السرعة اللحظية لهذا التفاعل.

2- إذا كانت سرعة اختفاء شوارد I^- في التفاعل السابق: $-\frac{d[I^-]}{dt} = 3.10^{-3}\ mol.L^{-1}min^{-1}$

أ – أحسب سرعة تشكل I_2

ب – استنتج سرعة هذا التفاعل.

الحل:

1- علاقة سرعة هذا التفاعل:

$$V_t = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

2-

أ – إيجاد سرعة تشكل I_2:

$$V_t = \frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[I^-]}{dt}$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d[I^-]}{dt}\right) = \frac{1}{2} \times 3.10^{-3} = 1{,}5.10^{-3}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ب – سرعة التفاعل:

$$V_t = \frac{d[I_2]}{dt} = 1{,}5.\ 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

تطبيق2:

1- عند إضافة 50 ml من محلول $S_2O_8^{2-}$ $(0{,}05\ \text{mol.L}^{-1})$ إلى 50 ml من محلول I^- $(0{,}1\ \text{mol.L}^{-1})$، يتحرر اليود I_2 وتنتج أيونات الكبريتات SO_4^{2-}.

– أكتب معادلة تفاعل الأكسدة والإرجاع الموافق.

2- معايرة اليود المتحرر بواسطة محلول $Na_2S_2O_3$ $(0{,}1\ \text{mol.L}^{-1})$ عند أزمنة مختلفة أعطت المعايرة النتائج التالية:

t(min)	0	4	9	16	22,5	30	38,5	48,5	59
$[I_2]\ 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$	0	0,8	1,85	2,9	3,5	4,05	4,45	4,7	4,85

أ – ارسم المنحنى: $[I_2] = f(t)$

ب – احسب السرعة المتوسطة لتشكل اليود بين الزمنين 9 min و 16 min.

ج – أحسب السرعة اللحظية لتشكل اليود عند الزمن 16 min.

الحل:

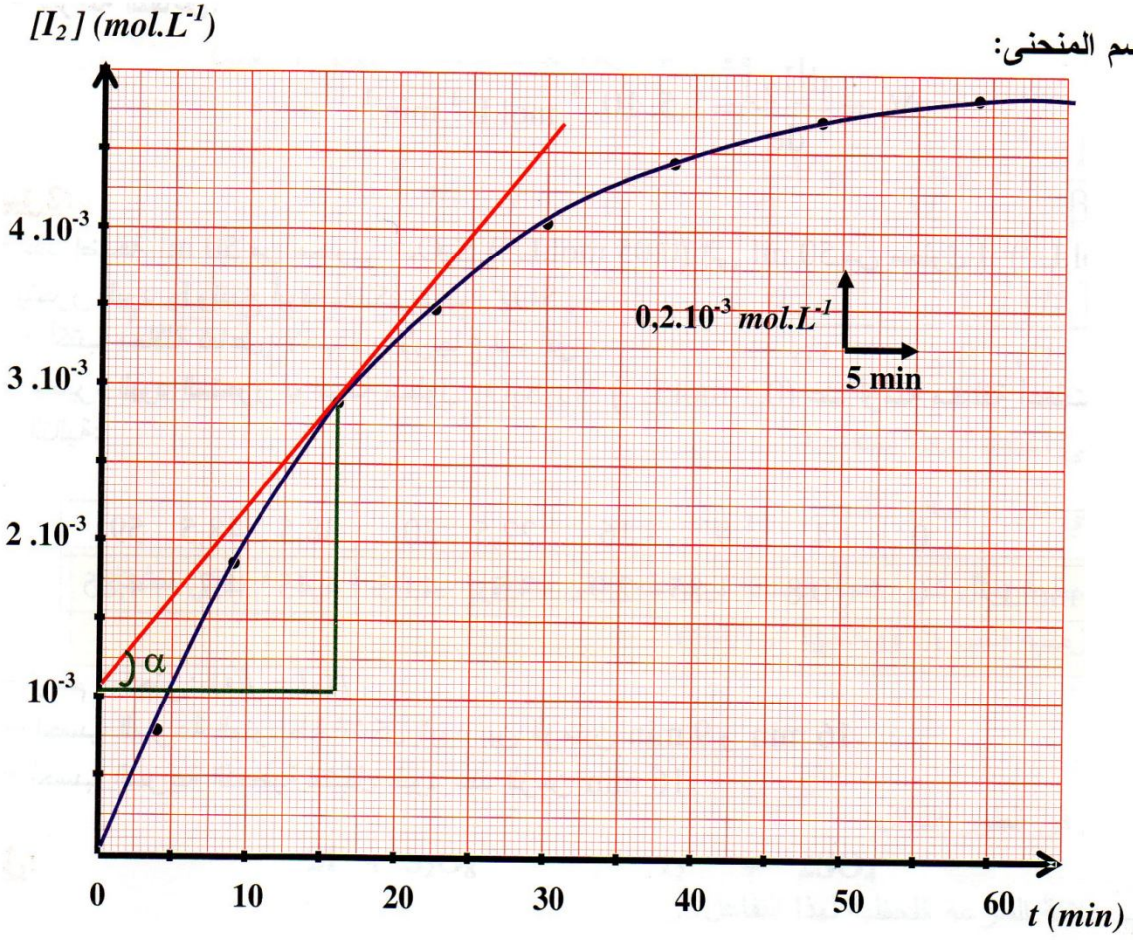
1- تفاعل الأكسدة: $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$

تفاعل الإرجاع: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$

التفاعل الإجمالي: $2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2\ SO_4^{2-}$

قلم الجزائر
WWW.DZEN.COM

2- أ- رسم المنحنى:



ب- حساب السرعة المتوسطة لتشكل اليود I_2 بين الزمنين $t_1 = 9\ min$ و $t_2 = 16\ min$

$$V_{moy} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{2,9.10^{-3} - 1;85.10^{-3}}{16-9}$$

$$V_{moy} = 0,15.10^{-3}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

ج- حساب السرعة اللحظية لتشكل اليود I_2 عند الزمن $t = 16\ mn$

السرعة اللحظية تساوي ميل المماس.

$$V = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = tg\,\alpha$$

$$tg\alpha = \frac{2,9.10^{-3} - 1,05.10^{-3}}{16-0} = 0,1156.10^{-3}$$

$$tg\,\alpha = 1,156.\ 10^{-4}$$

عند $t = 16\ min$ تكون السرعة اللحظية لتشكل اليود:

$$V = 1,156.\ 10^{-4}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

2.3- قياس سرعة التفاعل:

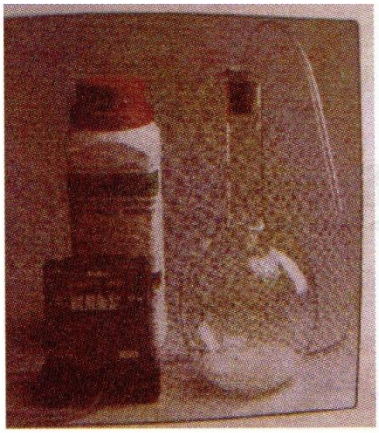
أ- الطرق الكيميائية:

نتابع تغير تركيز مادة متفاعلة أو أكثر وذلك بالمعايرة الكيميائية التقليدية(المعايرة حمض - أساس)، أو (المعايرة أكسدة - إرجاع ...)

ملاحظة: يجب تحديد اللحظة الموافقة للمعايرة بدقة، وهذا من أجل تحديد دقيق لتغيّر تركيز المادة المتفاعلة.

ب- الطرق الفيزيائية:

يمكن في كل مرة ربط تغيّر خاصية فيزيائية من خواص المزيج التفاعلي، بتغير أحد المكونات واستخدام هذه الخاصية من أجل متابعة التفاعل.

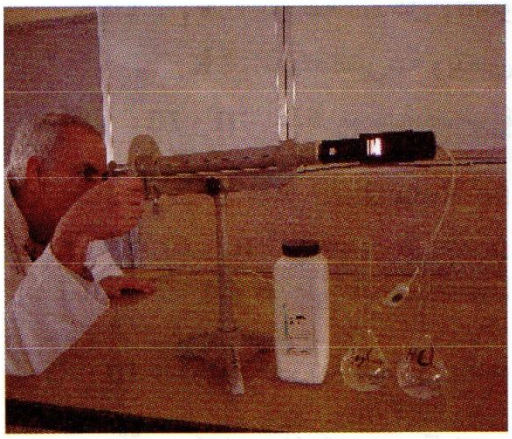


*** تغير الضغط والحجم:**

ليكن التفاعل التالي :

$$Zn + 2(H_3O^+ + Cl^-) \longrightarrow (Zn^{2+} + 2Cl^-) + \uparrow H_2 + 2H_2O$$

بواسطة مقياس الضغط، نقيس عند أزمنة مختلفة ضغط غاز الهيدروجين H_2 المنطلق من جملة كيميائية عند حجم ثابت.

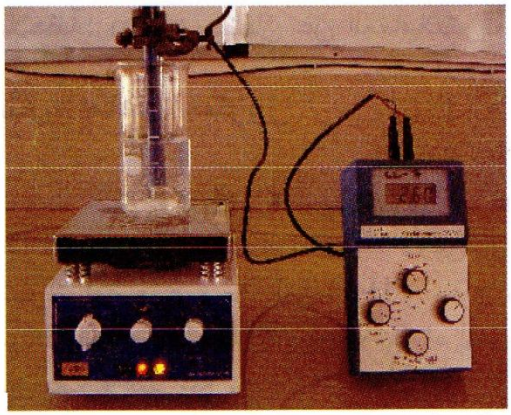


*** تغير الخواص الضوئية:**

ليكن التفاعل التالي :

$$\underset{\text{سكروز}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{HCl} \underset{\text{غلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{فركتوز}}{C_6H_{12}O_6}$$

نتابع التغيرفي القدرة الدورانية ونستنتج مختلف تراكيز المزيج باستعمال مقياس الاستقطاب (Polarimètre).



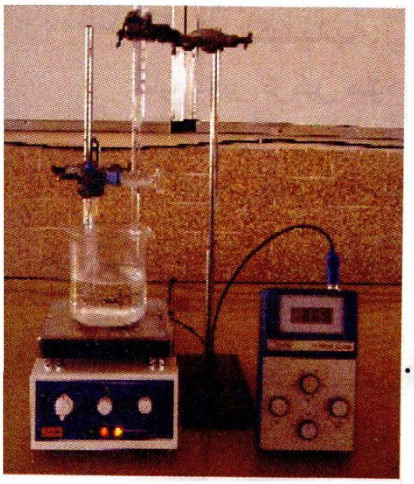
*** تغير الخواص الكهربائية:**

يسبب التغير في طبيعة الشوارد وعددها تغيرا في الناقلية الكهربائية للمحلول.

نتابع تفاعل تصبن ايثانوات الإيثيل من خلال قياس الناقلية بواسطة مقياس الناقلية (Conductimètre)

$$CH_3COOC_2H_5 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (CH_3COO^- + Na^+) + C_2H_5OH$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



*** تغير الـ pH:**

يتغير الـ pH بتغير تركيز H_3O^+ في المحلول.

ليكن التفاعل التالي:

$$Mg + 2\,(H_3O^+ + Cl^-) \longrightarrow (Mg^{2+} + 2\,Cl^-) + H_2 + 2\,H_2O$$

نتابع التفاعل من خلال قياس الـ pH بواسطة جهاز pH متر (pH-mètre).

4- قوانين سرعة التفاعل

1.4- قانون السرعة:

من أجل وضع علاقة أوضح بين سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات أعتمد على قياسات تجريبية دقيقة مأخوذة عند حرارة ثابتة، ومن هذه القياسات استنتج قانون سرعة التفاعل.

بالنسبة للتفاعل من النوع : $\alpha A + \beta B \longrightarrow \delta C + \sigma D$

يكتب قانون سرعة التفاعل كالتالي: $V_t = k\,[A]^m\,[B]^n$

حيث : V_t : سرعة التفاعل وتتعلق بتركيز المواد المتفاعلة.

k : ثابت السرعة ويتعلق فقط بدرجة الحرارة.

m و n: أعداد موجبة صغيرة, قد تكون صحيحة أو عشرية.

2.4- رتبة التفاعل(Ordre de Réaction):

الأعداد m و n التي تظهر في قانون السرعة، لا يمكن تحديدها إلا تجريبيا، وتدعى **برتب التفاعل** بالنسبة للمتفاعلات A و B على الترتيب، حيث نسمي:

المقدار $m + n$ = الرتبة الكلية للتفاعل

- m : الرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمتفاعل A.
- n : الرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمتفاعل B.

ملاحظة: m و n يختلفان عن المعاملات الستوكيومترية α و β

مثال: إماهة السكروز

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

هذا التفاعل هو تفاعل من الرتبة الأولى.

يشترك فيه جزيء من الماء H_2O و جزئ من السكروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ إلا أن جزئ $C_{12}H_{22}O_{11}$ هو الذي يحدد سرعة التفاعل باعتبار أن تركيز الماء ليس له تأثير على السرعة. ولما كان التفاعل من الرتبة الأولى فإن عبارة السرعة :

$$V = \frac{d[C_6H_{12}O_6]}{dt} = -\frac{d[C_{12}H_{22}O_{11}]}{dt}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

قانون السرعة:

$$V = k[C_{12}H_{22}O_{11}]^1$$

أو

$$V = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

أمثلة:

التفاعل1:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$$

قانون السرعة: $V= k_1[N_2O_5]$

الرتبة الجزئية=1 بالنسبة لـ N_2O_5.

الرتبة الكلية للتفاعل=1

التفاعل2:

$$HCOOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow HCOO^- + C_2H_5OH$$

قانون السرعة: $V= k_2[HCOOC_2H_5]\,[OH^-]$

الرتبة الجزئية=1 بالنسبة للإستر $HCOOC_2H_5$

الرتبة الجزئية=1 بالنسبة لـ OH^-

الرتبة الكلية للتفاعل=2

التفاعل3:

$$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

قانون السرعة: $V= k_3[NO]^2\,[H_2]$

الرتبة الجزئية=2 بالنسبة لـ NO

الرتبة الجزئية=1 بالنسبة لـ H_2

الرتبة الكلية للتفاعل=3

5- القوانين المرتبطة برتبة التفاعل:

1.5- تفاعل الرتبة المعدومة(الرتبة صفر):

لنعتبر التفاعل التالى : $A \rightarrow B$ من الرتبة صفر بالنسبة للمتفاعل A

✍ قانون السرعة: $V = k\,[A]^0 \Rightarrow V = k$

سرعة تفاعل كيميائي من الرتبة صفر ثابتة، ولا تتعلق بالتركيز

✍ المعادلة التفاضلية: $V= -\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow d[A] = -k.\,dt$

✍ **المعادلة الزمنية:** بتكامل المعادلة التفاضلية:

$$\int_{[A]0}^{[A]} d[A] = \int_{0}^{t} -k.dt \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]0}^{[A]} d[A] = -k \int_{0}^{t} dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k.t \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 - k.t$$

نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة صفر بالنسبة لـ A إذا كان المنحنى البياني [A]=f(t) مستقيم سالب الميل(-k) لا يمر من المبدأ.

✍ **تعيين ثابت السرعة k:**

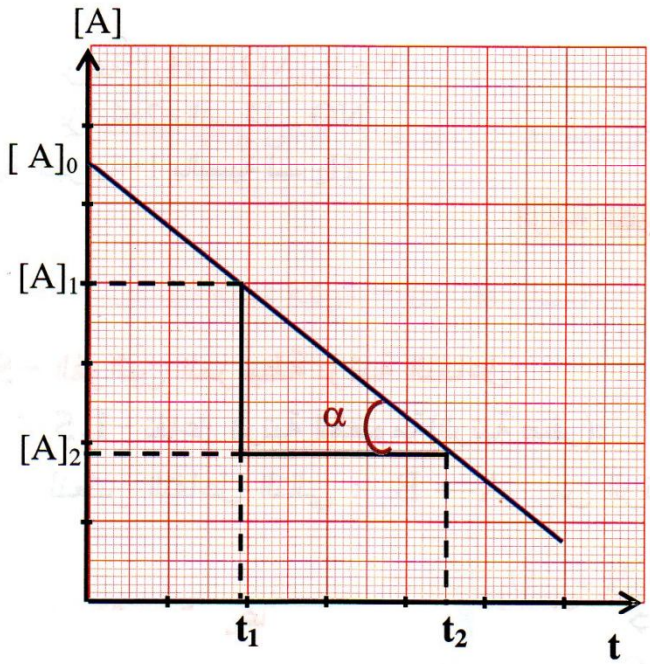
يعيّن ثابت سرعة التفاعل بإحدى الطريقتين: الطريقة التحليلية والطريقة البيانية.

- **الطريقة التحليلية:**

من العلاقة السابقة نجد : $k = ([A]_0 - [A])/t$

نحسب قيمة ثابت السرعة من أجل قيم مختلفة لـ [A] و t(الزمن الموافق) ونأخذ متوسط قيم k المحسوبة.

- **الطريقة البيانية:**



نجد من العلاقة السابقة:

$$[A] = -k\,t + [A]_0$$

ورسم منحنى الدالة: $[A] = f(t)$ يعطي مستقيما ميله يساوي $(-k)$.

$$k = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

✍ **زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:**

عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يكون.تركيز المادة A يساوي نصف تركيزها الابتدائي

و نكتب: $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ لدينا $t = t_{1/2}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

بالتعويض في المعادلة الزمنية :

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k.t_{1/2} \Rightarrow k.t_{1/2} = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يتناسب طردا مع التركيز الابتدائي للمركب A.

الجدول التلخيصي: لتفاعلات الرتبة الصفرية

قانون السرعة	$V = k$	السرعة ثابتة لا تتغير مهما تغير تركيز A
ثابت السرعة k	$k = ([A]_0 - [A]) / t$	وحدته: $mol.L^{-1}.s^{-1}$ أو $mol.L^{-1}.min^{-1}$
المعادلة التفاضلية	$d[A] = - k.dt$	
المعادلة الزمنية	$[A] = [A]_0 - k.t$	$[A] = f(t)$ مستقيم سالب الميل(k -) لا يمر من المبدأ.
زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$	$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$	يتناسب طردا بالتركيز الابتدائي $[A]_0$

تمرين تطبيقي:

نتابع تغيّر تركيز المركب A الذي يتم وفق تفاعل الرتبة المعدومة. التجربة أعطت النتائج التالية:

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
[A]mol/L	1.68	1.44	1.20	0.94	0.7	0.46	0.22

1- أوجد قيمة ثابت السرعة k بالطريقتين التحليلية و البيانية.

2- أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الحل:

1- حساب ثابت السرعة k:

أ- الطريقة التحليلية: نحسب قيمة k من أجل قيم مختلفة للتركيز [A] والزمن t الموافق.

$$k_1 = \frac{1,68 - 1,44}{10} = 2,4.10^{-2}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

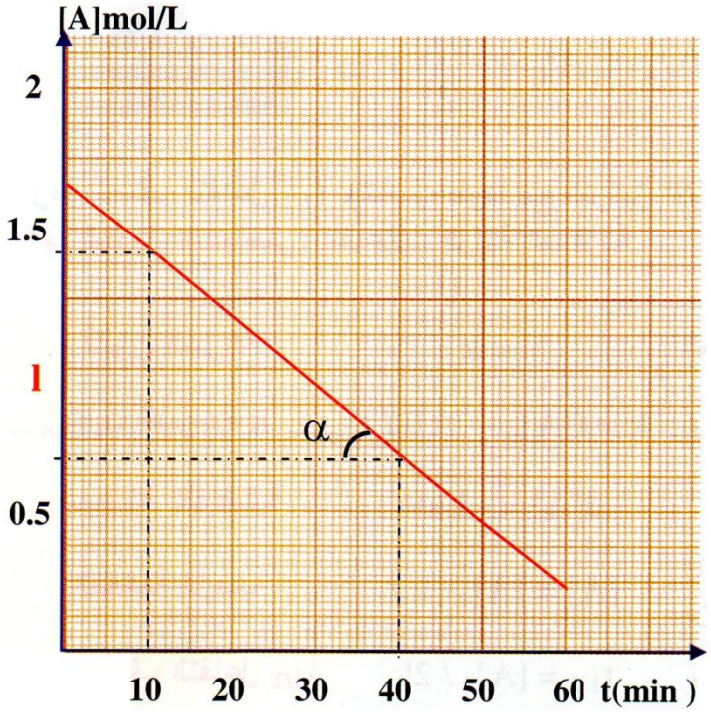
$$k_2 = \frac{1,68 - 1,20}{20} = 2,4.10^{-2}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1,68 - 1,20}{30} = 2,46.10^{-2}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = 2,42.10^{-2}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

قلم الجزائر
WWW.DZEN.COM

ب- الطريقة البيانية:



نرسم المنحنى [A] = f (t)

الميل = $tg\alpha = -k \Rightarrow k = -tg\alpha$

$k = -([A]_2 - [A]_1) / t_2 - t_1$

$k = -\ 0.94 - 1.44 / 40 - 10 = 0.5 / 20$

$k = 2.46 .10^{-2}\ mol .L^{-1}.min^{-1}$

2- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1,68}{2 \times 2,46.10^{-2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = 34,14\ min$$

2-5- تفاعل الرتبة الأولى :

لنعتبر التفاعل التالي : $A \rightarrow B$ من الرتبة الأولى بالنسبة للمتفاعل A

قانون السرعة : $V = k\,[A]$

سرعة تفاعل كيميائي من الرتبة الأولى ليست ثابتة بل تتناسب طردا مع التركيز A

المعادلة التفاضلية :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k.dt$$

المعادلة الزمنية : بتكامل المعادلة التفاضلية :

$$-\int_{[A]0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k\int_0^t dt \Rightarrow \ln [A]_0 - \ln [A] = k.t$$

$$\ln[A] = \ln [A]_0 - k.t \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k.t$$

أو

$$\log[A] = \log [A]_0 - k.t /2.303 \Rightarrow \log \frac{[A]_0}{[A]} = k.t /2.303$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة الأولى بالنسبة لـ A إذا كان المنحنى البياني $\ln[A]=f(t)$ مستقيما ميله سالب (k -) ، أو كان المنحنى البياني $\ln([A]_0/[A])=f(t)$ مستقيم ميله موجب (k).

تعيين ثابت السرعة k :

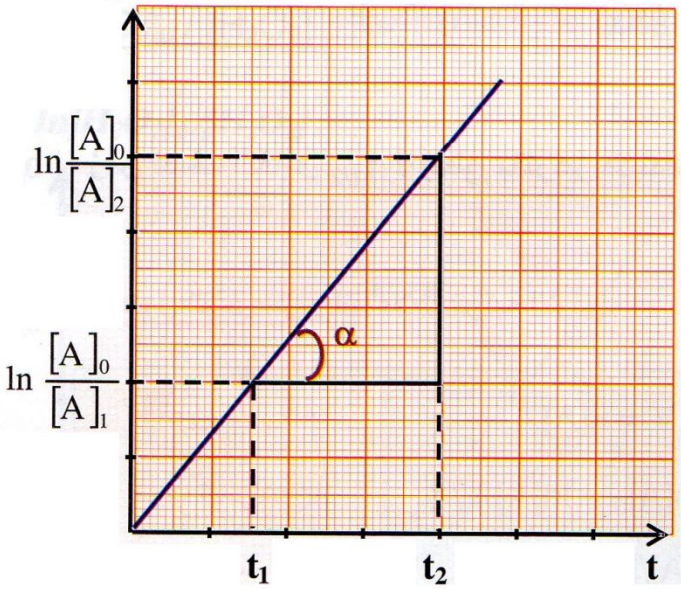
▪ الطريقة التحليلية أو الحسابية :

من العلاقة السابقة نجد: $$K=\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$$

نحسب قيمة ثابت السرعة k من أجل قيم مختلفة لـ [A] و t (الزمن المرافق) ثم نأخذ متوسط قيم k المحسوبة. وحدة k هي: s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} .

الطريقة البيانية :

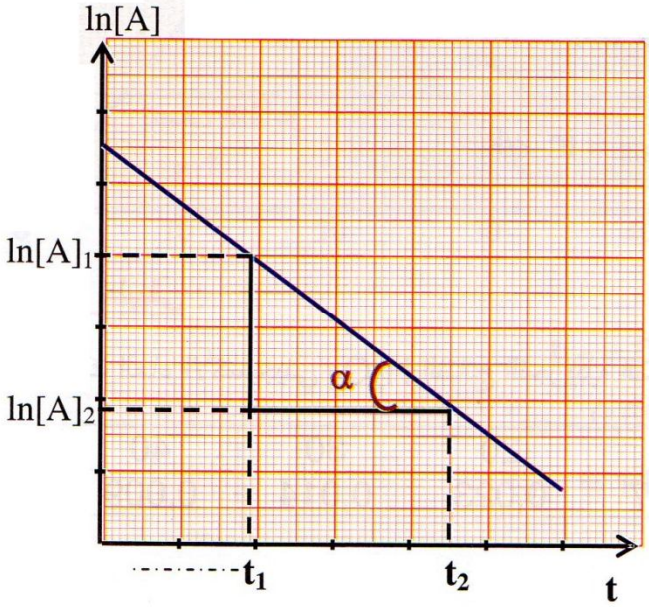
$$\ln\frac{[A]_0}{[A]}=Kt$$



من العلاقة السابقة:
$$\ln\frac{[A]_0}{[A]}=kt$$
نرسم المنحنى للدالة: $\ln\frac{[A]_0}{[A]}=f(t)$
يعطي مستقيم ميله يساوي k
هذا المستقيم يمر بالمبدأ
الميل = $k=tg\alpha$
$$k=\frac{\ln\frac{[A]_0}{[A]_2}-Ln\frac{[A]_0}{[A]_1}}{t_2-t_1}$$

ملاحظة:

يمكن تعيين ثابت السرعة k بيانيا بالاعتماد على العلاقة التالية: $\ln[A]=-kt+\ln[A]_0$



رسم المنحنى للدالة:
$\ln[A]=f(t)$
يعطي مستقيما ميله يساوي –k
وهذا المستقيم لا يمر من المبدأ

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تعيين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

لدينا $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ $\quad t = t_{1/2}$

بالتعويض فى المعادلة الزمنية : $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k\,t$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}}\right) = k\,t_{\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69}{k}}$$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لا يتعلق بالتركيز الإبتدائي للمركب A.

الجدول التلخيصي : لتفاعلات الرتبة الأولى

قانون السرعة	$V = k[A]$	السرعة ليست ثابتة بل تتناسب طردا مع تركيز A
ثابت السرعة k	$k = (\ln[A]_0 - \ln[A]) / t$	وحدته : s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1}
المعادلة التفاضلية	$-d[A]/[A] = k.dt$	ــــــــــــــــ
المعادلة الزمنية	$\ln[A] = \ln[A]_0 - k.t$ أو $\ln[A]_0/[A] = k.t$	$\ln[A]=f(t)$ مستقيم سالب الميل $(-k)$ $\ln([A]_0/[A])=f(t)$ مستقيم موجب الميل (k)
زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$	$t_{1/2} = \ln 2/k$	لا يتعلق بالتركيز الابتدائي $[A]_0$

تمرين تطبيقي :

أعطى تفكك الماء الأكسيجيني H_2O_2 النتائج التجريبية التالية:

t (min)	0	10	20	30	40
$[H_2O_2]$ mol.L^{-1}	0,06	0,037	0,023	0,014	0,009

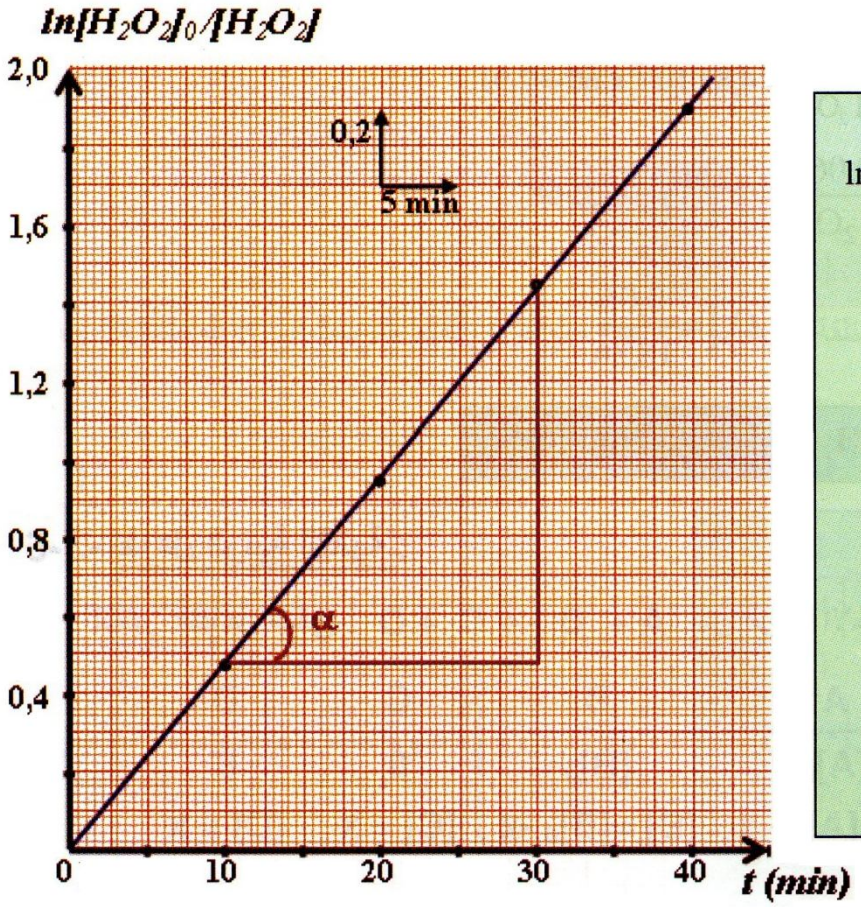
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1 – وضح بيانيا أن التفاعل من الرتبة الأولى,
2 – عين بيانيا قيمة ثابت السرعة.
3 – أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
4 – ما هو الزمن اللازم لتفكك 65% من H_2O_2 ؟
أحسب تركيز H_2O_2 بعد مرور ساعة من الوقت.

الإجابة:

الجدول:

t (min)	0	10	20	30	40
$\ln[H_2O_2]_0 / [H_2O_2]$	0	0,48	0,96	1,45	1,90



1 – رسم المنحنى $\ln\frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = f(t)$

بما أن المنحنى خطا مستقيما إذن تفكك H_2O_2 هو تفاعل من الرتبة الأولى

2 – حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل:

$\text{tg}\,\alpha = k = $ الميل

$$k = \frac{1,45 - 0,48}{30 - 10} = \frac{0,97}{20}$$

$$\mathbf{k = 4,85.10^{-2}\ min^{-1}}$$

3 – حساب زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = 0,69/k$$

$$t_{1/2} = 0,69/4,85.10^{-2}$$

$$t_{1/2} = 14,22\ \text{min}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4 – حساب الزمن اللازم لتفكك 65% من H_2O_2

$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \times 35/100 = 0,06 \times 35/100 = 0,021 mol.L^{-1}$

$$t = \frac{\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]}}{K} = \frac{\ln \frac{0,06}{0,021}}{4,85.10^{-2}}$$

$t = 21,65 \text{ min}$

5 – حساب تركيز H_2O_2 بعد مرور ساعة من الوقت.

$t = 60 \text{ min}$

$$\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = kt$$

$$\ln \frac{0,06}{[H_2O_2]} = 4,85.10^{-2} \times 60 = 2,91$$

$$\frac{0,06}{[H_2O_2]} = e^{2,91} = 18,3568$$

$$[H_2O_2] = \frac{0,06}{18,36}$$

$$\boxed{[H_2O_2] = 0,003 \text{ mol.L}^{-1}}$$

3-6- تفاعل الرتبة الثانية :

لنعتبر التفاعل التالي : $A + B \rightarrow C + D$ من الرتبة الإجمالية الثانية (2)

	A	B	C	D
t = 0	$[A]_0$	$[B]_0$	0	0
t	$[A]=[A]_0 - x$	$[B] =[B]_0 -x$	$[C] = x$	$[D] = x$

إذا كان عند $t = 0 : [A]_0=[B]_0$ فان عند $t : [A] =[B]$

قانون السرعة : $V = k [A] .[B] \Rightarrow V = k [A]^2$

المعادلة التفاضلية : $V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k.dt$

✍ **المعادلة الزمنية :** بتكامل المعادلة التفاضلية :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \left(-\frac{d[A]}{[A]^2}\right) = k \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \left[\frac{1}{[A]}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k\,[t]_0^t$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k.t \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k.t}$$

نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة الثانية بالنسبة لـ A اذا كان المنحنى البياني 1/[A]=f(t) مستقيما موجب الميل (k +) لا يمر من المبدأ.

✍ **تعيين ثابت السرعة k :**

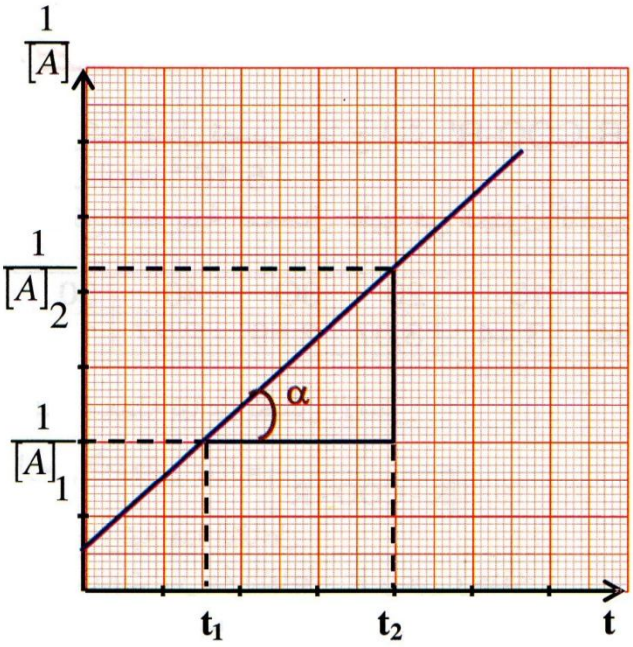
▪ **الطريقة التحليلية أو الحسابية :**

من المعادلة الزمنية نجد :

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)$$

نحسب قيمة ثابت السرعة K من أجل قيم مختلفة لـ [A] و t(الزمن الموافق) ونأخذ متوسط قيم K المحسوبة. وحدة k هي: $L.mol^{-1}min^{-1}$ أو $L.mol^{-1}S^{-1}$

● **الطريقة البيانية :**



لدينا العلاقة $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

رسم المنحنى للدالة: $\frac{1}{[A]} = f(t)$

يعطي مستقيما ميله يساوي K

$$tg\ \alpha = k$$

$$k = \frac{\frac{1}{[A]_2} - \frac{1}{[A]_1}}{t_2 - t_1}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المجال 4 : الكيمياء الحركية

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

لدينا $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ $\quad t = t_{1/2}$

بالتعويض في المعادلة الزمنية :

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + k.t_{1/2} \Rightarrow k.t_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

ملاحظة : زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يتناسب عكسيا مع التركيز الإبتدائي للمركب A.

الجدول التلخيصي : لتفاعلات الرتبة الثانية

قانون السرعة	$V = k[A]^2$	السرعة تتناسب طردا مع تركيز A
ثابت السرعة k	$k = (1/[A] - 1/[A]_0) / t$	وحدته : $mol^{-1} . L. s^{-1}$
المعادة التفاضلية	$-d[A]/[A]^2 = k.dt$	ـــــــــــــ
المعادلة الزمنية	$1/[A] = 1/[A]_0 + k.t$	$1/[A] = f(t)$ مستقيم موجب الميل (+ k) لا يمر من المبدأ
زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$	$t_{1/2} = 1 / k[A]_0$	يتناسب عكسيا مع التركيز الإبتدائي $[A]_0$

تمرين تطبيقي :

لدراسة حركية تفاعل تصبن، نمزج إستر R-COO-R' مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتراكيز مولية ابتدائية تساوي $5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$
دونت النتائج التجريبية المحصل عليها في الجدول التالي:

t(min)	0	5	10	15	20	3O	40	50
$[R–COO-R'].10^{-2}\ mol.L^{-1}$	5	4,34	3,84	3,44	3,07	2,59	2,27	1,98

1 – أكتب معادلة تفاعل تصبن الإستر.

2 – ارسم المنحنى $\frac{1}{[R-COO-R']} = f(t)$

3 – استنتج رتبة هذا التفاعل.

4 - احسب ثابت سرعة التفاعل k وعين وحدته.

أ - بالطريقة التحليلية

ب – بالطريقة البيانية

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

5 – أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

6 – عند أي زمن يكون التركيز المولي للإستر مساويا 10^{-2} mol.L^{-1}

7 – أعط قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 45 دقيقة

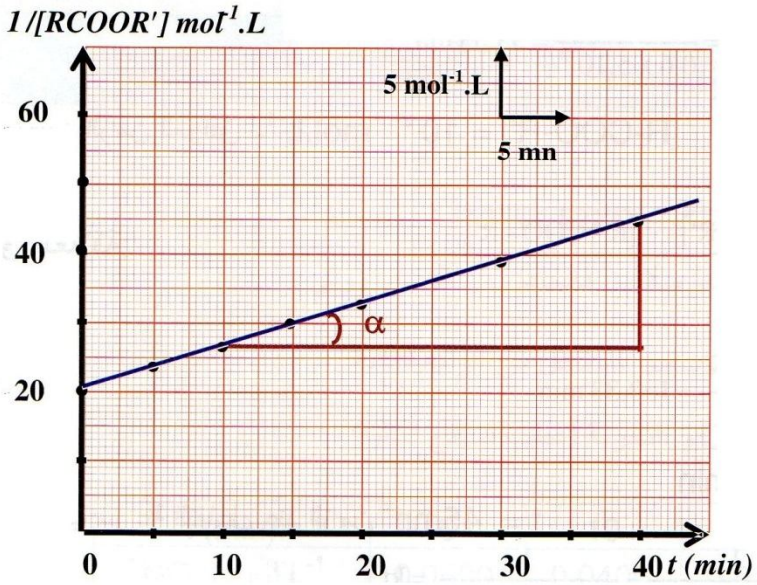
الحل:

1 – معادلة التفاعل: $R - COOR' + NaOH \longrightarrow R\text{-}COONa + R'OH$

2 – الجدول:

t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50
1/[R – COOR'] *mol^{-1}.L*	20	23,04	26,04	29,07	32,57	38,61	44,05	50,50

$$\frac{1}{[R - COOR']} = f(t)$$



3 – بما أن رسم المنحنى $\frac{1}{[R - COOR']} = f(t)$ أعطى خطا مستقيما فالتفاعل من الرتبة الثانية.

4 – حساب ثابت السرعة k.

أ – بالطريقة التحليلية:

نطبق العلاقة التالية: $$k = \frac{\frac{1}{[R - COO - R']} - \frac{1}{[R - COO - R']_0}}{t}$$

$$k_1 = \frac{23,04 - 20}{5} = 0,608$$

$$k_2 = \frac{26,04 - 20}{10} = 0,604$$

$$k_3 = \frac{29,07 - 20}{15} = 0,604$$

$$k = \frac{0,608 + 0,604 + 0,604}{3} = 0,605$$

$$k = 0,605 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ب – بالطريقة البيانية:

المیل $= tg\alpha = k$

$k = tg\alpha$

$$k = \frac{44 - 26}{40 - 10} = 0,6 \quad \Rightarrow \quad k = 0,6\ L.mol^{-1}.mn^{-1}$$

5 – حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

نطبق العلاقة:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[R - COO - R']_0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0,6 \times 5.10^{-2}} = 33,33\ mn$$

6 – تعيين الزمن الموافق لـ $[R\text{-}COO\text{-}R'] = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

نطبق العلاقة:

$$t = \frac{\frac{1}{[R - COO - R']} - \frac{1}{[R - COO - R']_0}}{k}$$

$$t = \frac{\frac{1}{10^{-2}} - \frac{1}{5.10^{-2}}}{0,6} = 133,33\ min$$

$t = 133,33\ min$

7 – حساب سرعة التفاعل عند الزمن $t = 45mn$

$$\frac{1}{[R - COO - R']} - \frac{1}{[R - COO - R']_0} = kt$$

أو

$$\frac{1}{[R - COO - R']} = kt + \frac{1}{[R - COO - R']_0}$$

$$\frac{1}{[R - COO - R']} = 0,6 \times 45 + \frac{1}{5.10^{-2}}$$

$$\frac{1}{[R - COO - R']} = 27 + 20 = 47$$

$[R\text{-}COO\text{-}R'] = 2,127.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

قانون السرعة بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية: $V = k[R - COO - R']^2$

$V = 0,6(2,127.\ 10^{-2})^2$

$V = 2,71.10^{-4}\ mol.L^{-1}\ min^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

6- طرق تعيين رتبة التفاعل:

توجد طريقتان (استعمال الصيغة التكاملية و الصيغة التفاضلية للسرعة)

6-1 استعمال الصيغة التكاملية لسرعة التفاعل:

نبحث عن الدالة التي تتغير خطيا مع الزمن و منه نستطيع استنتاج رتبة التفاعل.

الرتبة	العبارة التكاملية	الدالة	زمن نصف التفاعل
0	$[A] = -kt + [A]_0$	$[A] = f(t)$	$t_{1/2} = [A]_0/2k$
1	$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$	$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$	$t_{1/2} = 0,69/k$
2	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$

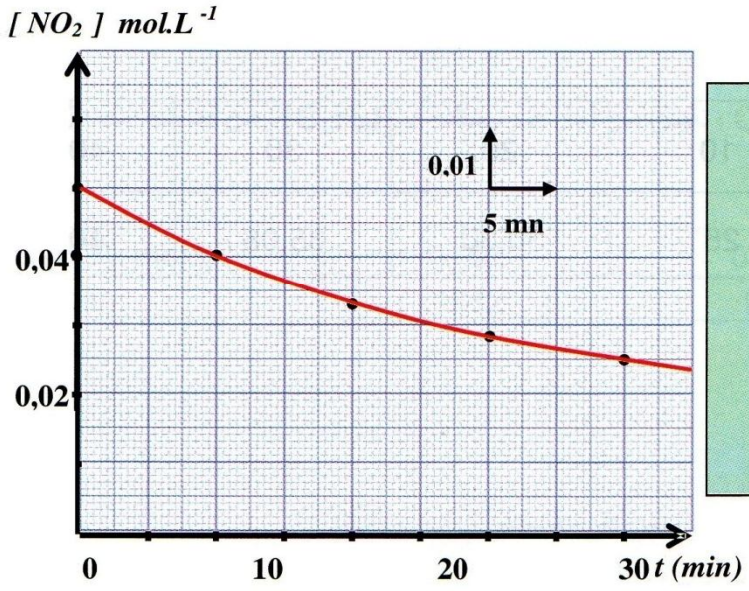
أ-الطريقة البيانية

- إذا كان المنحنى $[A] = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم، فالتفاعل من الرتبة المعدومة
- إذا كان المنحنى $\ln\frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم، فالتفاعل من الرتبة الأولى
- إذا كان المنحنى $\frac{1}{[A]} = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم، فالتفاعل من الرتبة الثانية

مثال: نتابع تفكك NO_2 الذي يعطى NO و O_2 و التجربة أعطت النتائج التالية:

t (min)	0	10	20	30	40
$[NO_2]$ mol.L^{-1}	0,0500	0,0400	0,0330	0,0285	0,0250

ما هي رتبة هذا التفاعل؟



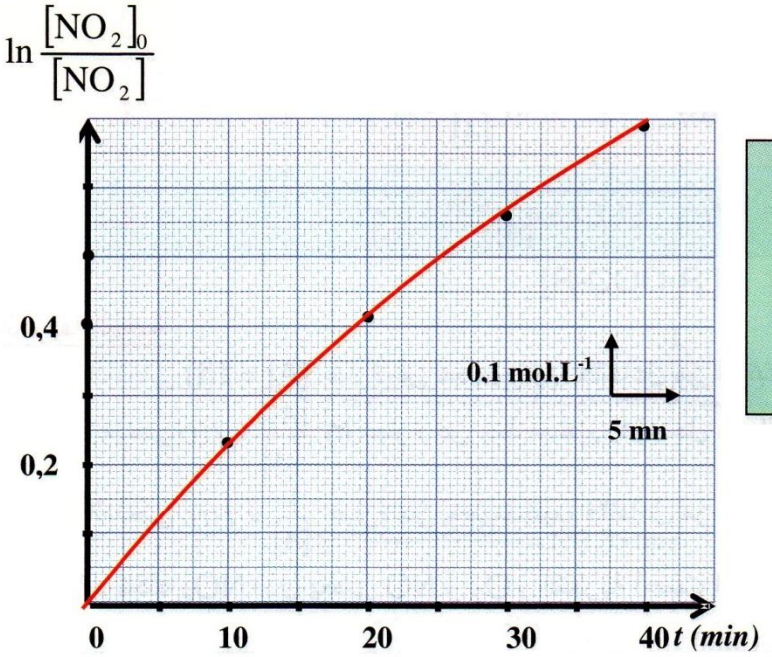
* نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة المعدومة لذلك نرسم المنحنى $[NO_2] = f(t)$

المنحنى $[NO_2] = f(t)$ يختلف عن خط مستقيم و بالتالي نستنتج أن هذا التفاعل ليس من رتبة الصفر (المعدومة).

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

* نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الأولى لذلك نرسم المنحنى $\ln[NO_2]_0/[NO_2] = f(t)$

t (min)	0	10	20	30	40
$\ln \frac{[NO_2]_0}{[NO_2]}$	0	0,223	0,415	0,562	0,693



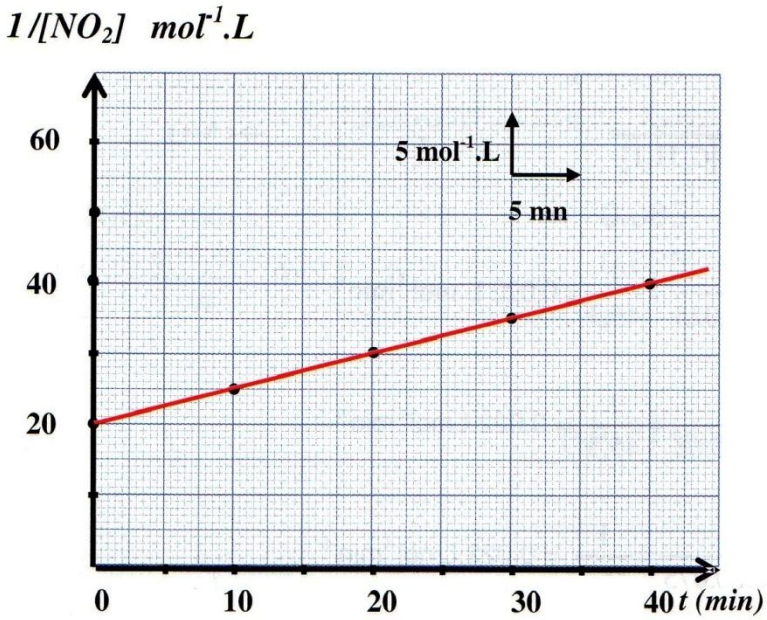
حسب هذه القيم، فان رسم الدالة $\ln[NO_2]_0/[NO_2] = f(t)$ لا يعطي خطا مستقيما و بالتالي نستنتج أن هذا التفاعل ليس من الرتبة الأولى.

3- نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الثانية لذلك نرسم المنحنى $\frac{1}{[NO_2]} = f(t)$

الجدول:

t (min)	0	10	20	30	40
$\frac{1}{[NO_2]}$ L.mol^{-1}	20	25	30,30	35,08	40

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



نلاحظ حسب هذه القيم أن المنحنى: $f(t) = \frac{1}{[NO_2]}$ هو عبارة عن خط مستقيم.
و منه نستنتج أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية بالنسبة لـ NO_2.

ب- طريقة زمن نصف التفاعل

من خلال تغير زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ مع التركيز الابتدائي $[A]_0$ نستطيع مباشرة تعيين رتبة التفاعل.
- إذا كان $t_{1/2}$ يتناسب طردا مع التركيز الابتدائي $[A]_0$ فالتفاعل من الرتبة المعدومة (0).
- إذا كان $t_{1/2}$ لا يتعلق بالتركيز الابتدائي $[A]_0$ فالتفاعل من الرتبة الأولى (1)
- إذا كان $t_{1/2}$ يتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي $[A]_0$ فالتفاعل من الرتبة الثانية (2)

مثال:
ليكن التفاعل التالي:

$$C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$$

نأخذ تراكيز ابتدائية متساوية من C_2H_5I و OH^- ونقيس من أجل قيم مختلفة لـ $[C_2H_5I]$ **زمن نصف التفاعل** $t_{1/2}$.
عند الدرجة 32°C تحصلنا على النتائج التالية:

$[C_2H_5I]_0$ mol.L^{-1}	0,025	0,050	0,075
$t_{1/2}$(min)	1812	906	604

عين رتبة هذا التفاعل.

الإجابة

حسب النتائج المدونة في الجدول السابق نلاحظ أن:
$t_{1/2}$ لا يتناسب طردا مع $[C_2H_5I]_0$ ومنه فالتفاعل ليس من الرتبة صفر.
$t_{1/2}$ يتعلق بالتركيز الابتدائي $[C_2H_5I]_0$ فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى
$t_{1/2}$ يتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي $[C_2H_5I]_0$ فالتفاعل من الرتبة الثانية

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ونتأكد من ذلك بحساب ثابت السرعة k .

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية لدينا العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[C_2H_5I]_0}$$

ومنه نجد $$k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}[C_2H_5I]_0}$$

$$k_1 = \frac{1}{906 \times 0,025} = \frac{1}{45,3} = 0,022\ L.mol^{-1}min^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{906 \times 0,05} = \frac{1}{45,3} = 0,022.Lmol^{-1}min^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{604 \times 0,075} = \frac{1}{45,3} = 0,022.Lmol^{-1}min^{-1}$$

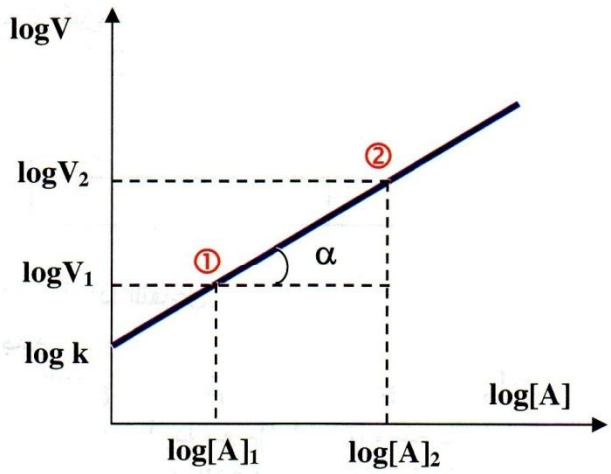
بما أن $\frac{1}{t_{\frac{1}{2}}[C_2H_5I]_0}$ = ثابت، فالتفاعل من الرتبة الثانية.

2-6 استعمال الصيغة التفاضلية للسرعة:

- بصفة عامة يعطى قانون السرعة بالعلاقة التالية: $V = k[A]^n$
- ندخل اللوغاريتم على هذه العلاقة فتصبح : $\log V = \log k [A]^n$

$$\log V = \log k + \log [A]^n \Longrightarrow \log V = \log k + n \log V$$

$$\log V = n \log [A] + \log k$$



- نرسم المنحنى $\log V = f(\log [A])$ الذي هو مستقيما لا يمر من المبدأ و ميله موجب و يساوي لرتبة التفاعل n .

$$n = tg\ \alpha = \frac{\log V_2 - \log V_1}{\log[A]_2 - \log[A]_1}$$

مثال: ليكن التفاعل:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$$

الذي يمثل تفكك N_2O_5 المنحل في CCl_4 عند الدرجة 30°C كانت النتائج التالية

$[N_2O_5]$ mol.L^{-1}	0,085	0,170	0,255
$V = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$ (mol.L^{-1}.h^{-1})	0,025	0,050	0,075

1 – ما هي رتبة هذا التفاعل؟
2 – عين قيمة ثابت السرعة k بالطريقتين (التحليلية والبيانية)
3 – أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

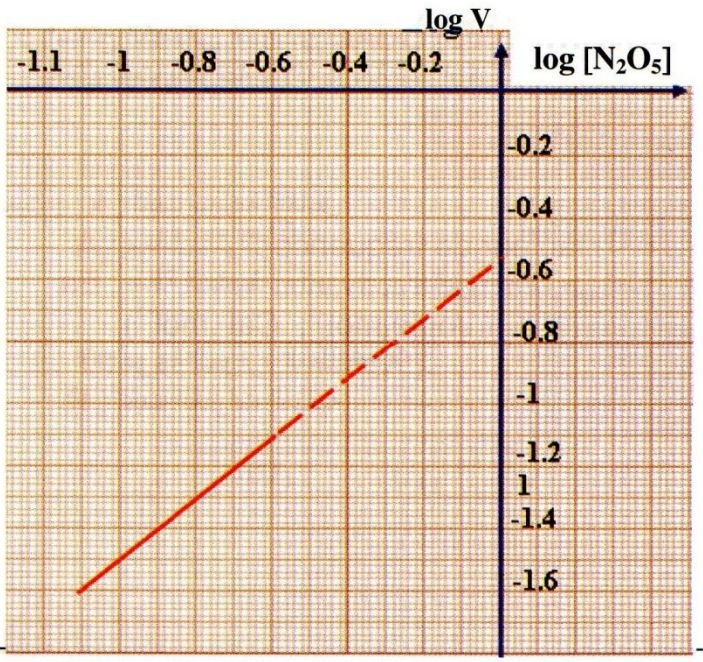
الإجابة:
الجدول:

$\log[N_2O_5]$	-1,07	-0,77	-0,59
logV	-1,60	-1,30	-1,12

1 – رتبة هذا التفاعل
لدينا العلاقة التالية:

$$\log V = n \log[A] + \log k$$

نرسم المنحنى $\log V = f(\log[N_2O_5])$



$$n = tg\,\alpha = \frac{\log V_2 - \log V_1}{\log[A]_2 - \log[A]_1}$$

n= (-1.12)-(-1.60)/(-0.59)-(-1.07)
n = 0.48/0.48
n=1
التفاعل من الرتبة الأولى

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 – ثابت السرعة k

بالطريقة التحليلية

من العلاقة التالية:

$$V = k [N_2O_5]^1$$

$$K = V/ [N_2O_5]$$

$$k_1 = 0,025/0,085 = 0.294\ h^{-1}$$

$$k_2 = 0,050 /0,170 = 0.294\ h^{-1}$$

$$k_3 = 0,075 /0,255 = 0.294\ h^{-1}$$

$$k = 0.294\ h^{-1}$$

بالطريقة البيانية

عند $\log[N_2O_5] = 0$ بامتداد المستقيم نجد $\log k = -0.52$

ومنه $k = 10^{-0.52} = 0.302\ h^{-1}$

3- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

التفاعل من الرتبة الأولى : $t_{1/2} = \ln 2 / k$

$$t_{1/2} = 0.69 / 0.302$$

$$t_{1/2} = 2h\ 17\ min$$

7- تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل :

من العوامل الحركية المؤثرة على سرعة التفاعلات الكيميائية درجة الحرارة .

استنتج الكيميائي السويدي أرينيوس (Arrhenius) بالتجربة علاقة سرعة التفاعل من خلال ثابت السرعة بدلالة درجة الحرارة T :

$$k = A.e^{-Ea/RT}$$

حيث : **k** : ثابت سرعة التفاعل

A : معامل التواتر facteur de fréquence وله نفس وحدة ثابت السرعة k

Ea : طاقة التنشيط énergie d'activation وهي الطاقة اللازمة للجزيئات حتى تتفاعل ($Joule.mol^{-1}$; $Cal.mol^{-1}$)

T : درجة الحرارة المطلقة (K).

R : ثابت الغازات المثالية

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

7-1- تحديد طاقة التنشيط Ea بيانيا :

نأخذ لوغاريتم طرفي علاقة أرينيوس : $\ln k = \ln A\, e^{-Ea/RT}$

$$\ln k = \ln A - Ea/RT \quad \Leftrightarrow \quad \ln k = (-Ea/R).(1/T) + \ln A$$

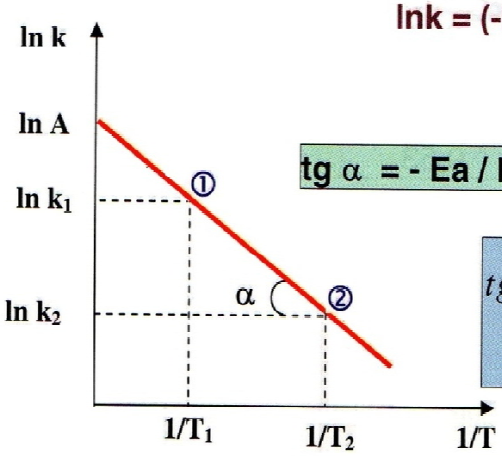
$$2{,}303 \log k = (-Ea/R).(1/T) + 2{,}303 \log A$$

$$\log k = (-Ea/2.303.R).(1/T) + \log A$$

رسم منحنى العلاقة lnk بدلالة 1/T أي منحنى الدالة lnk = f(1/T) يعطي مستقيما ميله يساوي (-Ea/R) .

أ- التمثيل البياني للعلاقة : $\ln k = (-Ea/R).(1/T) + \ln A$

نرسم المنحنى البياني : $\ln k = f(1/T)$

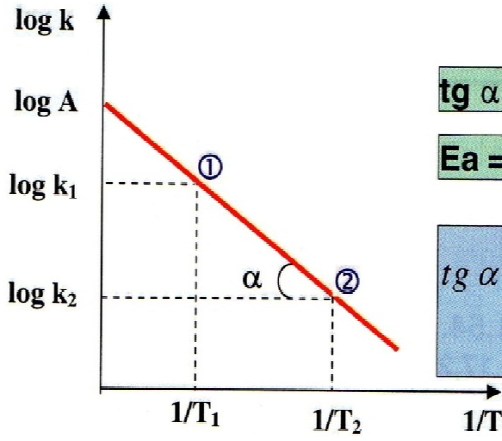


$$tg\,\alpha = -Ea/R \Rightarrow Ea = -R \cdot tg\,\alpha$$

$$tg\,\alpha = \frac{Lnk_2 - Lnk_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

ب- التمثيل البياني للعلاقة : $\log k = (-Ea / 2{,}303R).(1/T) + \log A$

نرسم المنحنى البياني $\log k = f(1/T)$



$$tg\,\alpha = -Ea/2{,}303R$$

$$Ea = -2{,}303 \cdot R \cdot tg\,\alpha$$

$$tg\,\alpha = \frac{\log k_2 - \log k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمرين تطبيقي :

الدراسة الحركية لتفاعل تفكك NO_2 عند درجات حرارة مختلفة أعطت النتائج التالية:

T(°C)	319	330	354	377	383
k($L.mol^{-1}.S^{-1}$)	0,522	0,755	1,700	4,020	5,036

1 – عين رتبة تفاعل تفكك NO_2

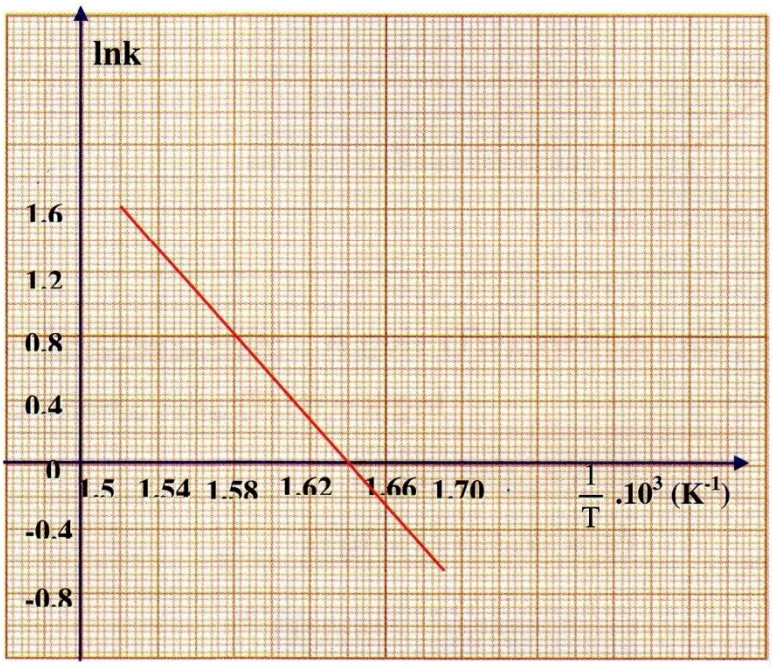
2 – أوجد بيانيا قيمة طاقة التنشيط Ea $R = 8,314.J.mol^{-1}.K^{-1}$

الحل:

1 – بما أن وحدة ثابت السرعة k هي: $L.mol^{-1}.S^{-1}$ فالتفاعل من الرتبة الثانية.

2 – الجدول: التحويل باعتبار $T(K) = T(°C) + 273$

T (K)	592	603	627	650	656
$\frac{1}{T}$ (K^{-1})	1,69.10^{-3}	1,66. 10^{-3}	1,59. 10^{-3}	1,54. 10^{-3}	1,52. 10^{-3}
lnk	-0,65	-0,28	0,53	1,39	1,61



نرسم المنحنى البياني :

ln k = f(1/T)

$$tg\,\alpha = -Ea / R$$

$$Ea = -R \cdot tg\,\alpha$$

$$tg\,\alpha = \frac{Lnk_2 - Lnk\,1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

الميل = $tg\,\alpha$

$$tg\,\alpha = (1.39-0.53)/(1,54.\,10^{-3} - 1,59.\,10^{-3})$$

$$tg\,\alpha = -17,2 \cdot 10^{3}$$

$$Ea = -R \cdot tg\,\alpha$$

$$Ea = -8,314\,(-17,2 \cdot 10^{3})$$

$$Ea = 143\ kJ.mol^{-1}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2-7- تحديد طاقة التنشيط Ea تحليليا:

لحساب قيمة طاقة التنشيط Ea، نقيس ثابتي السرعة k_1 و k_2 عند درجتي جرارة مختلفتين T_1 و T_2 على التر تيب.

عند T_1 : $k_1 = A \cdot e^{-Ea/RT1}$ (1)

عند T_2 : $k_2 = A \cdot e^{-Ea/RT2}$ (2)

عند T_1 : $\ln k_1 = \ln A + -Ea/RT1$ (3)

عند T_2 : $\ln k_2 = \ln A + -Ea/RT2$ (4)

بطرح (3) من (4) نجد:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = - Ea/RT_2 + Ea/RT_1$$

$$\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \ln k_2/k_1$$

ومنه نجد طاقة التنشيط:

$$Ea = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$Ea = R \times \frac{\ln k_2/k_1}{(1/T_1 - 1/T_2)} \Leftrightarrow Ea = 2.303 \times R \times \frac{\log k_2/k_1}{(1/T_1 - 1/T_2)}$$

تطبيق :

إذا كان ثابت سرعة التفاعل التالي: $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

عند $T_1 = 400°C$، ثابت السرعة $k_1 = 2{,}34.10^{-2}\ L.mol^{-1}S^{-1}$.

عند $T2 = 500°C$، ثابت السرعة $k_2 = 0{,}75.L.mol^{-1}S^{-1}$

احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

يعطى: $R = 8{,}314.J.mol^{-1}.°K^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZEN.COM

الحل:

$T_1 = 400 + 273 = 673°K$ $T_2 = 500 + 273 = 773°K$

$$Ea = \frac{RLn\frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}} = 8{,}314\frac{Ln\frac{0{,}75}{2{,}34.10^{-2}}}{\frac{1}{673}-\frac{1}{773}} = 149968{,}43.J.mol^{-1}$$

$Ea=149{,}97\ KJ.mol^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين تطبيقية

تمرين 1 :

من أجل التفاعل: $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

لدينا سرعة اختفاء N_2:

$$-\frac{d[N_2]}{dt} = 2,6.10^{-3}\ mol.L^{-1}s^{-1}$$

أ - أحسب سرعة اختفاء H_2 : $-\frac{d[H_2]}{dt}$

ب – أحسب سرعة تشكل NH_3 $\frac{d[NH3]}{dt}$

تمرين 2 :

نتابع تفكك الماء الأكسيجيني H_2O_2 في وجود الوسيط (Fe^{3+}) والنتائج مدونة في الجدول التالي:

t (min)	0	5	10	20	30	35
$[H_2O_2]\ mol.L^{-1}.10^{+2}$	7,3	5,25	4,2	2,35	1,21	0,9

1 – ارسم المنحنى $[H_2O_2] = f(t)$

2 – أحسب السرعة المتوسطة لتفكك H_2O_2 بين الزمنين: $t_1 = 5min$ و $t_2 = 10\ min$

3 – أحسب السرعة اللحظية عند الزمن $t = 20\ min$

تمرين 3:

يتفكك N_2O_3 في طور غازي إلى NO_2 و NO حسب تفاعل من الرتبة الأولى و ثابت السرعة $k = 3,2.10^{-4}\ s^{-1}$ التركيز الابتدائي لـ N_2O_3 يساوي $1\ mol.L^{-1}$

1 – أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

2 – ما هو الزمن اللازم لكي يتفكك 87 % من N_2O_3؟

3 – أحسب تركيز N_2O_3 بعد مرور 5 دقائق من بداية التفاعل.

تمرين 4 :

ليكن تفاعل تصبن إيتانوات المتيل بهيدروكسيد الصوديوم:

$$CH_3COOCH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + CH_3OH$$

التركيز الابتدائي لكل من الإستر و NaOH يساوي $10^{-2}\ mol.L^{-1}$

علما أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية، و زمن نصف التفاعل $t_{1/2} = 40\ min$

1 – أحسب ثابت السرعة k

2 – ما هو الزمن اللازم لتقدم التفاعل بـ 99 % ؟

3 - ما هي سرعة التفاعل بعد مرور ساعة؟

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المجال 4 : الكيمياء الحركية

4 – ما هو تركيز الإستر بعد مرور 12 ساعة ؟

تمرين 5 :

نتابع تفكك محلول الماء الأكسيجيني بحضور وسيط محفز، وذلك بأخذ عينات مقدارها 25 mL في أوقات محددة، ونعاير H_2O_2 في هذه العينات بواسطة محلول $KMnO_4$ ($0,1\ mol.L^{-1}$) .

t(min)	0	5	10	20	40
V_{KMnO4} (mL)	30,7	24,7	19,9	13,1	5,7

1 – أكتب تفاعل أكسدة H_2O_2 بواسطة $KMnO_4$

2 - وضح بيانيا أن تفكك H_2O_2 هو تفاعل من الرتبة الأولى

3 – عين قيمة ثابت السرعة k بيانيا.

4 – أحسب السرعة الابتدائية لتفكك H_2O_2

تمرين 6 :

نتابع تفاعل تصبن إيتانوات الإيثيل بهيدروكسيد الصوديوم عن طريق معايرة NaOH الذي لم يتفاعل بواسطة محلول HCl ($0,01\ mol.L^{-1}$)، وذلك بعد أخذ عينات من المزيج التفاعلي مقدارها 10 mL و إضافة قطرتين من كاشف الفينول فتاليين.

التراكيز الابتدائية : $[CH_3COOC_2H_5]_0 = [NaOH]_0 = 0,05\ mol.L^{-1}$

النتائج التجريبية مدونة في الجدول التالي:

t(min)	0	4	9	15	24	37	53	83
V(HCl) mL	50	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6

ليكن a التركيز الابتدائي لكل من الإستر وNaOH .

x تركيز الكحول الناتج عند الزمن t.

1 – برهن أن: $\frac{1}{a-x} = \frac{10^3}{V}$ حيث V هو حجم الحمض HCl اللازم لتعديل NaOH .

2 – وضح بيانيا أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية.

3 – أحسب قيمةثابت السرعة k بيانيا

4 – أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

5 – أعط قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 50 دقيقة

تمرين 7:

ليكن التفاعل التالي: $A + B \longrightarrow C + D$

الدراسة التجريبية لهذا التفاعل أعطت النتائج التالية:

[A]($mol.L^{-1}$)	1	2	4	6	8	10
V($mol.L^{-1}.s^{-1}$)	10^{-4}	4.10^{-4}	$16.\ 10^{-4}$	$36.\ 10^{-4}$	$64.\ 10^{-4}$	100.10^{-4}

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1 – أوجد بيانيا رتبة هذا التفاعل.
2 – أعط قيمة ثابت السرعة k
3 – إذا كان التركيز الابتدائي لكل من A و B هو $1\ mol.L^{-1}$
أ – أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$
ب – ما هو تركيز المركب A بعد مرور 45 s ؟

تمرين 8 :

نتابع تفكك خامس أكسيد ثنائي الأزوت N_2O_5 بدلالة الزمن عند درجات حرارة مختلفة.

T(°C)	0	25	35	45	55	65
$K(s^{-1})$	$7,87.10^{-7}$	$3,46.10^{-5}$	$1,35.10^{-4}$	$4,98.10^{-4}$	$1,50.\ 10^{-3}$	$4,87.\ 10^{-2}$

- حدد بيانيا طاقة التنشيط Ea للتفاعل.
- أوجد بيانيا ثابت السرعة k عند 50 °C .
- استنتج رتبة هذا التفاعل. يعطى $R = 8,314\ J.mol^{-1}.\ K^{-1}$

تمرين 9 :

ليكن التفاعل التالي:

$$(CH_3)_2CH - CH_2 - CH_2Cl \longrightarrow (CH3)_2CH - CH = CH_2 + HCl$$

الذي يعطي النتائج التالية:

T(°C)	420,1	430,1	440	444,5	450,2	460,1	470
$K(s^{-1}).10^{-4}$	2,45	4,27	7,34	10,08	12,94	22,15	38,04

- حدد بيانيا طاقة التنشيط Ea يعطى: $R = 8,314\ J.mol^{-1}.\ K^{-1}$
- احسب معامل التواتر A .
-أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ عند الدرجة 440°C .

تمرين 10 :

1) أحسب طاقة التنشيط لتحول حلقي البروبان إلى بروبن انطلاقا من المعطيات التالية:

T(K)	750	800	850	900
$K(s^{-1})$	$1,8.10^{-4}$	$2,7.10^{-3}$	3.10^{-2}	$2,6.10^{-1}$

2) ما هي قيمة ثابت السرعة عند 500°C.

$R = 8,314\ J.mol^{-1}.\ K^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المجال 4 : الكيمياء الحركية

تمرين11 :

في وسط حمضي، السكاروز S يمكن تحويله إلى مزيج متساوي المولات من سكرين بسيطين G و F .
عند الدرجة 25°C و pH = 5 تحصلنا على النتائج التالية :

t (min)	0	100	200	300	1000
[S] mol/l	0.500	0.435	0.380	0.330	0.125

1. اكتب تفاعل تفكك السكاروز .ما اسم هذا التفاعل ؟ لماذا يطلق عليه هذا الاسم؟
2. بين أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ S .
3. احسب ثابت السرعة k بيانيا .
4. احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
5 . اقترح طريقة تسمح لنا بدراسة سرعة اماهة السكاروز.ما هو الجهاز المستعمل؟

تمرين12 :

دراسة تفاعل تصبن ميتانوات الأيتيل بالصود عند 25°C انطلاقا من تركيزين ابتدائيين للصود و الأستر مساويين لـ 10^{-2} mol / l ، أعطت النتائج التالية :

t (s)	0	180	240	300	360
[NaOH] (mol/L)	10^{-2}	$7,4\ 10^{-3}$	$6.83\ 10^{-3}$	$6,34\ 10^{-3}$	$5.89\ 10^{-3}$

1- برهن أن التفاعل من الرتبة الثانية .
2- احسب ثابت السرعة و زمن نصف التفاعل .
3- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة t = 5 min .
4- ما هو الزمن الكافي لكي لا يبقى سوى 1 % من الأستر ؟

تمرين 13:

نعتبر أن التفاعل:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

من الرتبة الإجمالية الأولى .
نمزج عند 0 °C في البداية 0.5 mol من A و 0.5 mol من B , بعد 4 ساعات يتشكل 0.25 mol من C .
1- أكتب قانون السرعة لهذا التفاعل .
2- احسب ثابت السرعة k عند 0 °C .
3- احسب التركيز المولي لـ A و B بعد 12 ساعة .
4- احسب ثابت السرعة k عند 10 °C إذا علمت أن طاقة التنشيط Ea = 25 Kcal / mol
يعطى R = 2 cal / mol .°K.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المجال 4 : الكيمياء الحركية

تمرين 14:

ثابت سرعة تفاعل كيمائي عند 25 °C : $k = 3,46.10^{-5}\ S^{-1}$ و طاقة التنشيط $Ea = 103\ KJ/mol$, ما هي درجة الحرارة التي يكون عندها ثابت السرعة $k = 4,98.\ 10^{-4}\ S^{-1}$.

يعطى $R= 8,314\ J.mol^{-1}.°K^{-1}$

تمرين 15:

ان تعيين ثابت السرعة للتفاعل التالي $H_2 + I_2 \longrightarrow 2\ HI$ عند د رجات حرارة مختلفة اعطى النتائج التالية :

درجة الحرارة T(K)	556	629	666	716	781
ثابت السرعة($conc^{-1}t^{-1}$) k	$5.3\ 10^{-6}$	310^{-4}	1.710^{-3}	1.610^{-2}	1.610^{-1}

1- احسب طاقة التنشيط Ea لهذا التفاعل .

2- احسب ثابت السرعة k عند 700 °K .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM