

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التربية الوطنية

هندسة الطرائق

للسنة الثالثة من التعليم الثانوي
العام و التكنولوجي
شعبة تقني رياضي

3

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية

akboudjfarid@yahoo.fr

هندسة الطرائق

السنة الثالثة من التعليم الثانوي العام والتكنولوجي

شعبة تقني رياضي

الإشراف التربوي

زيوش مداني مفتش التربية والتكوين

المؤلفون

زيوش مداني	مفتش التربية والتكوين	زياش عبد الرزاق	مفتش التربية والتكوين
قدور بدر الزمان	مفتش التربية والتكوين	ايت مزيان نورة	أستاذة التعليم الثانوي
شلالي ناصر	أستاذ التعليم الثانوي	صديقي نضيرة	أستاذة التعليم الثانوي
بن عليا مصطفى	أستاذ التعليم الثانوي		

بسم الله الرحمن الرحيم

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

- ✍ مراقبة ومعالجة النفايات لحماية البيئة.
- ✍ تكرير البترول وصناعة المنتجات البتروكيميائية.
- ✍ الصناعة الصيدلانية (صناعة الأدوية).
- ✍ استخلاص أجسام انطلاقا من نباتات من أجل صناعة مواد التجميل.
- ✍ الصناعة التحويلية الفلاحية الغذائية.
- ✍ معالجة المياه.
- ✍ مخابر الاختبارات والتحليل والمراقبة.
- ✍ صناعة المنظفات وصناعة 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 ويأتي كسند يعين الأساتذة على تدريس هذه المادة وتمكين المتعلمين من توظيف ودعم المعارف المكتسبة وتعميقها وتعزيزها بمعارف جديدة تثري رصيدهم المعرفي وربطها بالجانب التطبيقي يحتوي هذا الكتاب على أربعة مجالات تعليمية مطابقة للمنهاج الرسمي لمادة التكنولوجيا هندسة الطرائق

المجال الأول :

الكيمياء العضوية ويتناول هذا المجال :

- * الفحوم الهيدروجينية
- * الوظائف الأكسجينية
- * الأمينات
- * البوليميرات
- * المجال الثاني :
- * الكيمياء الحيوية يتناول هذا المجال :
- * الأحماض الأمينية
- * الببتيدات والبروتينات
- * الإنزيمات

المجال الثالث : الديناميكا الحرارية

المجال الرابع : الكيمياء الحركية

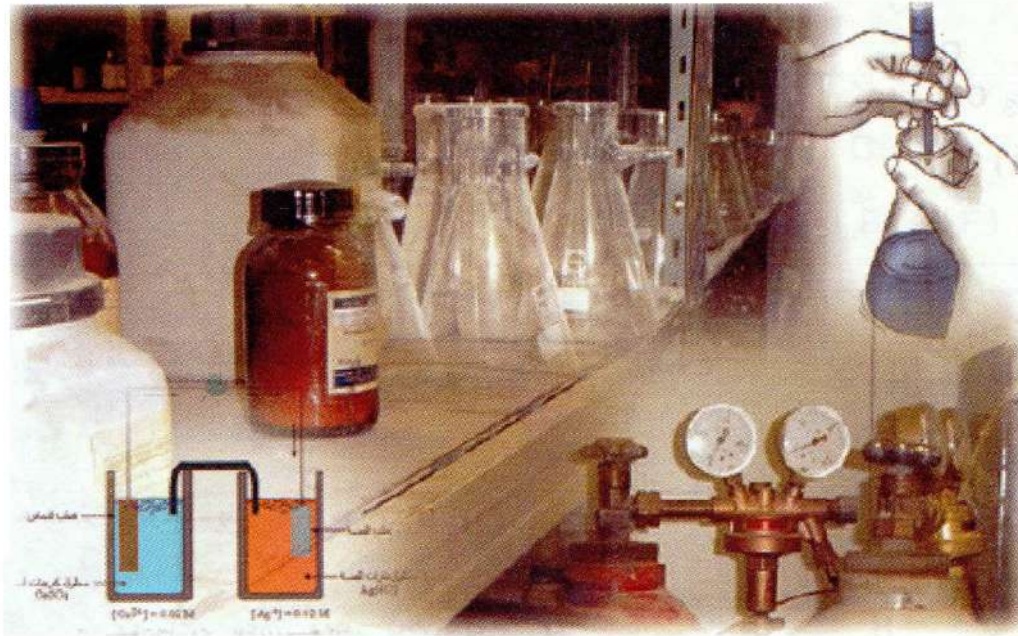
نرجو أن يكون هذا الكتاب مفيدا للأساتذة والمتعلمين وأن يكون أداة عمل إضافية تساعدهم على تحقيق الأهداف المرجوة من تدريس مادة التكنولوجيا هندسة الطرائق

والله ولي التوفيق

المؤلفون



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.

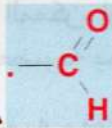
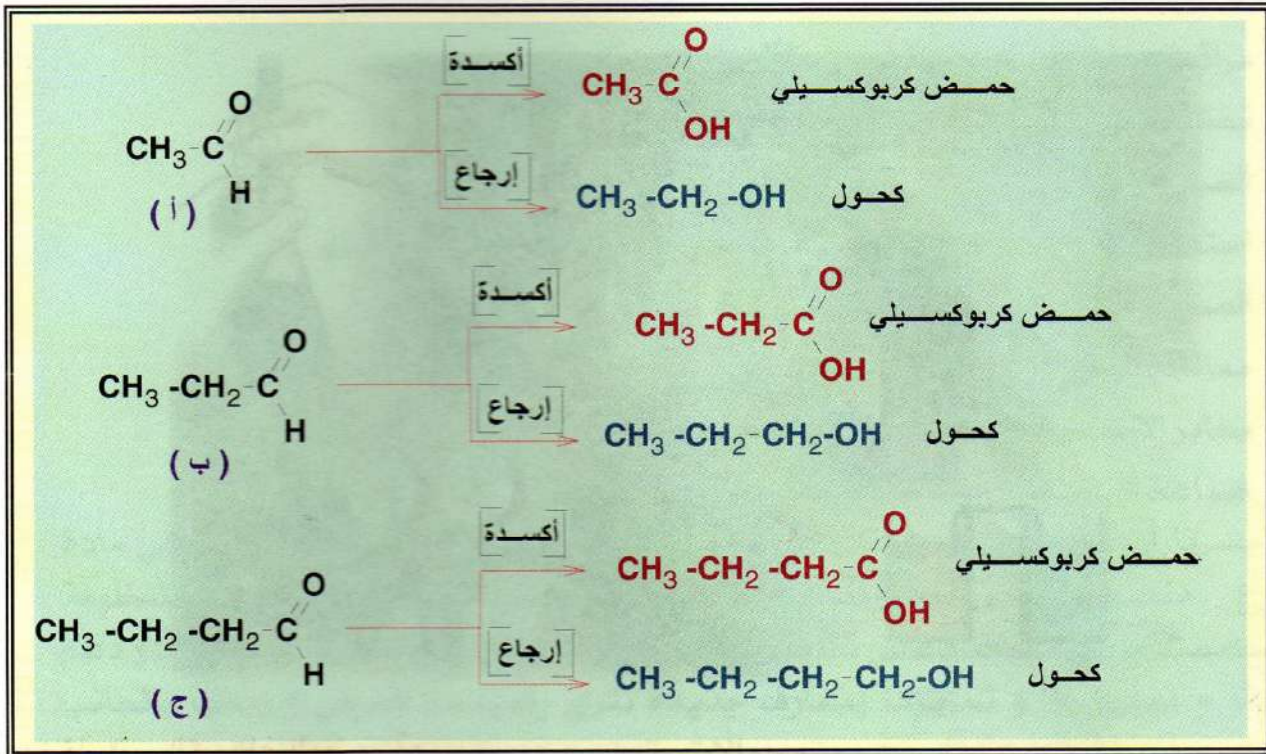
إن دراسة الكيمياء العضوية مهمة جداً في الكثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان و سعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات و الحيوانات، كالبروتينات و الكربوهيدرات و الفيتامينات و المواد الدهنية والأنزيمات والهرمونات وغيرها، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس 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 التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية.

1- المجموعة الفعالة:

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

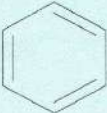
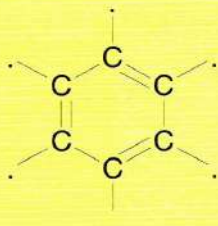


من خلال المثال فإن كل من المركبات أ ، ب ، ج تحتوي المجموعة $\text{C}=\text{O}$ المميزة الألدهيدات. لهذه المركبات الثلاث صفات و خواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته إلى حمض كربوكسيلي أو إرجاعه إلى كحول.

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:

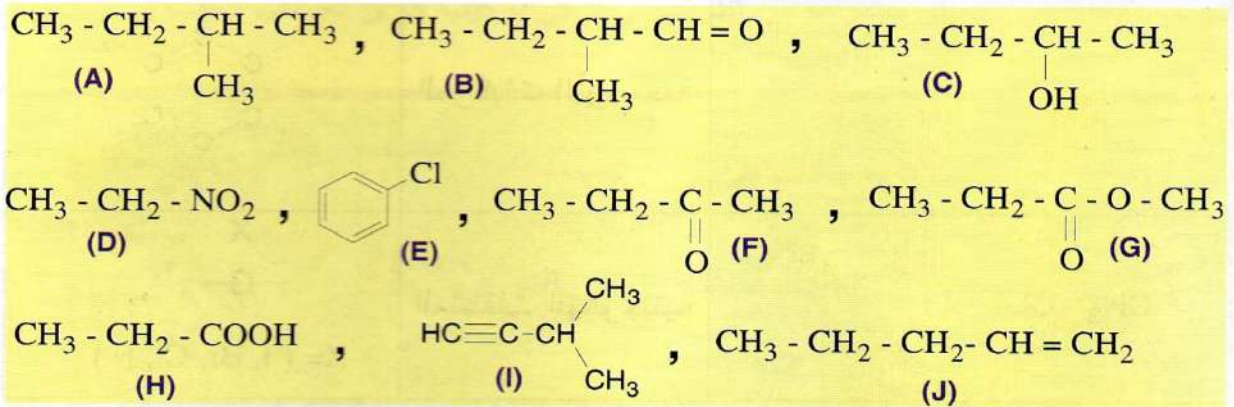
أمثلة	الوظيفة العضوية	بنية المجموعة الفعالة
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	الألكانات	$\begin{array}{c} \cdot \\ \\ \text{C} \\ \\ \cdot \end{array}$
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	الألسانات	$\begin{array}{c} \cdot \quad \cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot \quad \cdot \end{array}$
$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	الألسينات	$\text{-C} \equiv \text{C-}$

أمثلة	الوظيفة العضوية	بنية المجموعة الفعالة
	المركبات الأروماتية	
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$, 	المشتقات الهالوجينية	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{---C---} \end{array}$ $\text{X} = (\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F})$

أمثلة	الوظيفة العضوية	بنية المجموعة الفعالة
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	الكحولات	$\begin{array}{c} \text{---C---OH} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	الإثيرات	$\begin{array}{c} \text{---C---O---C---} \\ \quad \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \end{array}$	الألدهيدات	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	السيطونات	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---} \end{array}$

أمثلة	الوظيفة العضوية	بنية المجموعة الفعالة
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	الأحماض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---OH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---Y} \end{array}$ $\text{Y} = (\text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2, \dots)$
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$	الأمينات	$\begin{array}{c} \text{---C---N---} \\ \end{array}$
$\text{CH}_3 - \text{CN}$	النتريلات	$\text{---C} \equiv \text{N}$
$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$ 	مركبات النترو	$\begin{array}{c} \text{---C---NO}_2 \\ \end{array}$

تطبيق: صنف المركبات الآتية حسب الوظيفة العضوية



3- تصنيف التفاعلات في الكيمياء العضوية:

تصنف التفاعلات العضوية إلى أربعة أقسام رئيسية:

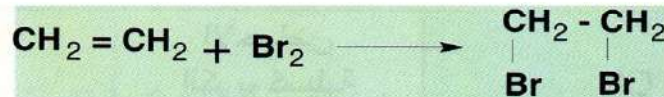
1.3- تفاعلات الإستبدال substitution :

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



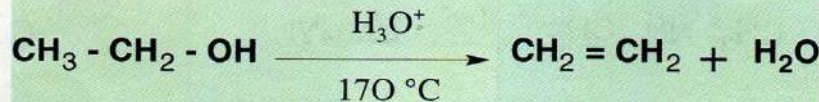
2.3- تفاعلات الإضافة (الضم) addition :

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



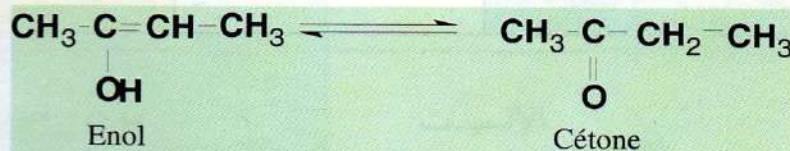
3.3- تفاعلات الحذف élimination :

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



4.3- تفاعلات إعادة الترتيب réarrangement :

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



الوحدة 1: الفحوم الهيدروجينية

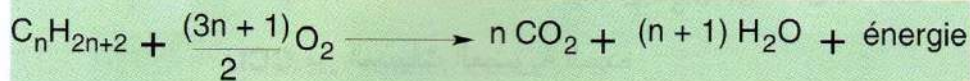
1- الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية:

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

1.1- تفاعل الألكانات البسيطة:

1.1.1- مع الأكسجين O_2 :

الألكانات تحترق بشدة احتراقاً تاماً بوجود كمية كافية من الأكسجين O_2 حيث يحدث تخريب الهيكل الفحمي لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و ماء H_2O و طاقة كبيرة.

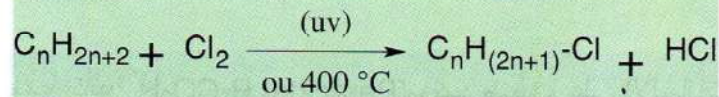


تطبيق:

- 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)، علماً أن نسبة الأكسجين في الهواء 20%.

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

مثال:



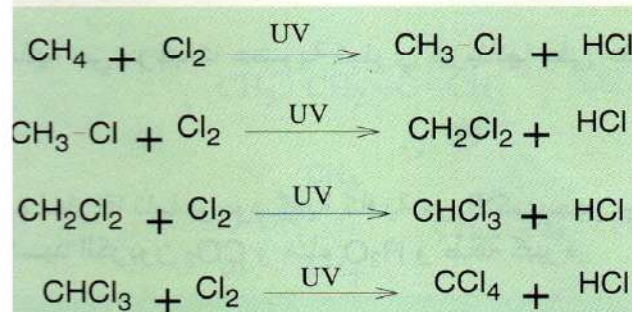
الفلور F_2 مؤكسد عنيف يهدم الألكانات تماماً و معظم المركبات العضوية.



مثال:



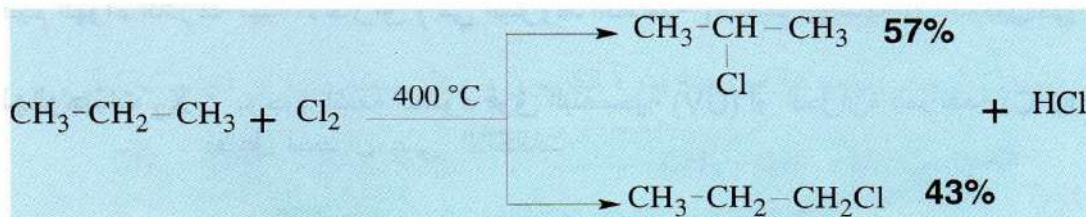
يمكن ان تحدث عدة استبدالات على نفس ذرة الكربون بوجود كمية زائدة من الكلور Cl_2 و تتم على مراحل كما هو موضح في المثال الآتي:



CCl_4 من المذيبات العضوية الجيدة

تفاعل الاستبدال يحدث على الكربون الأقل هدرجة (الأكثر استبدالا)

مثال:



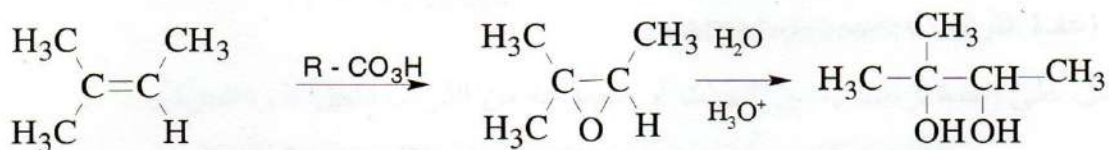
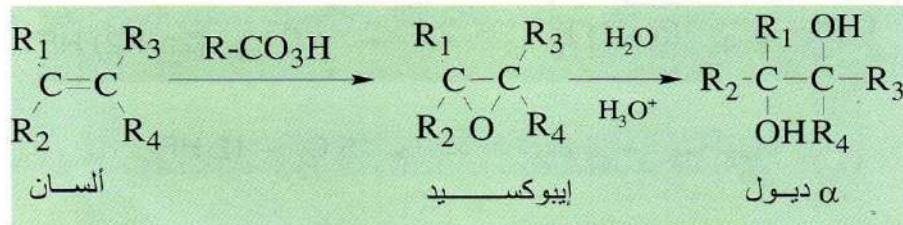
ج- مع البروم Br_2 : يعطي البروم مع الألكانات تفاعل استبدال لكن بصعوبة و التفاعل ماص للحرارة.

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

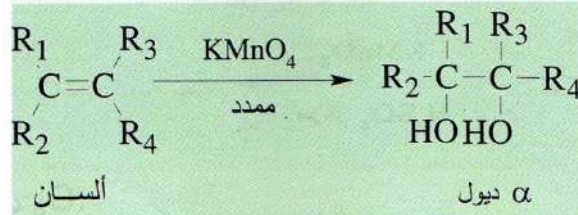
2.1- أكسدة الألسانات:

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

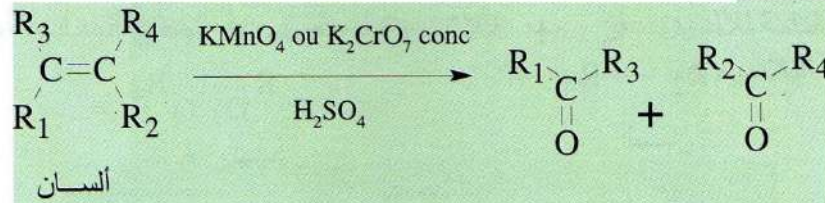
كما يمكن أكسدة الألسانات بأكسيجين الهواء في وجود الفضة Ag عند الدرجة $200^\circ C$ إلى إيبوكسيد



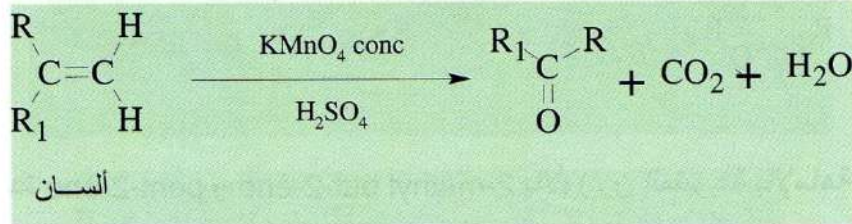
بينما تاتير محلول $KMnO_4$ الممدد و على البارد في وسط معتدل او باستعمال الماء الاكسيجيني H_2O_2 يؤدي مباشرة إلى تشكّل مركب α -ديول دون المرور بالإيبوكسيد.



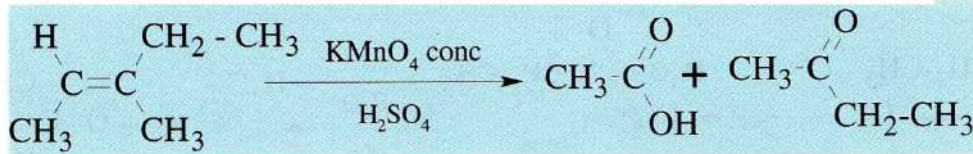
2.2.1- الأكسدة العنيفة: تؤدي الأكسدة بواسطة $KMnO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ المركز و الساخن في وسط حمضي قوي (H_2SO_4) إلى تشكّل سيتونين، ألدهيدين، ألدهيد و سيتون. لكن الألدهيد المتشكّل يتأكسد ثانية بسرعة ليتحول في النهاية إلى حمض كربوكسيلي.



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



مثال:

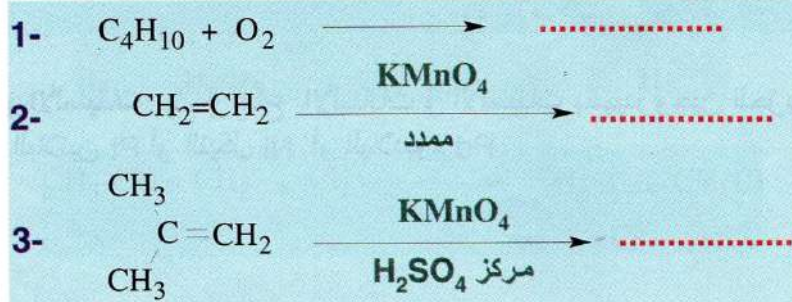


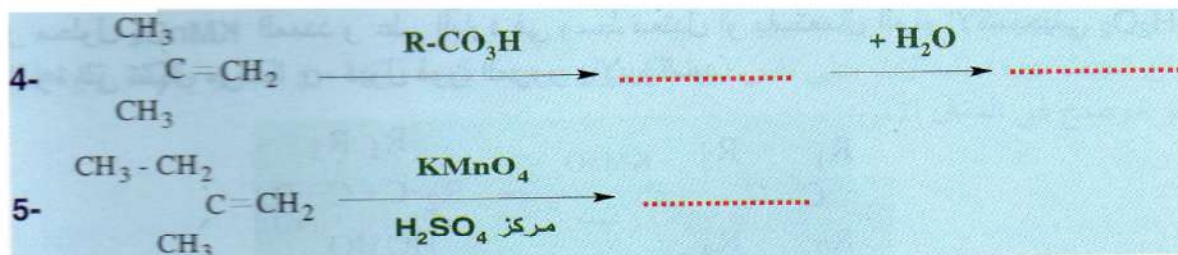
تطبيق 1:

أكسدة ألّسان عن طريق برمنغنات البوتاسيوم على الساخن و في وسط حمضي يعطي إلا مركب الأسيتون $CH_3-CO-CH_3$. أوجد صيغة هذا الألّسان؟

تطبيق 2:

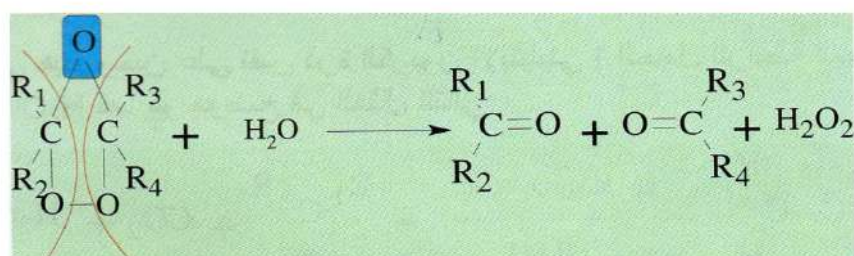
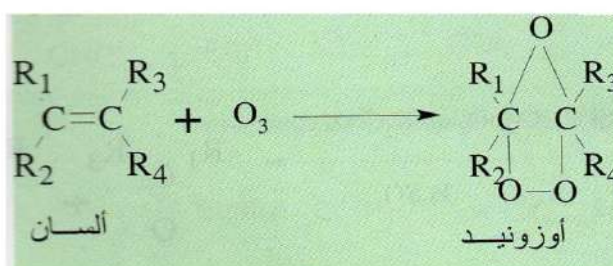
أعط نواتج التفاعلات الآتية:





3.2.1- أكسدة الألسانات بالأوزون O_3 :

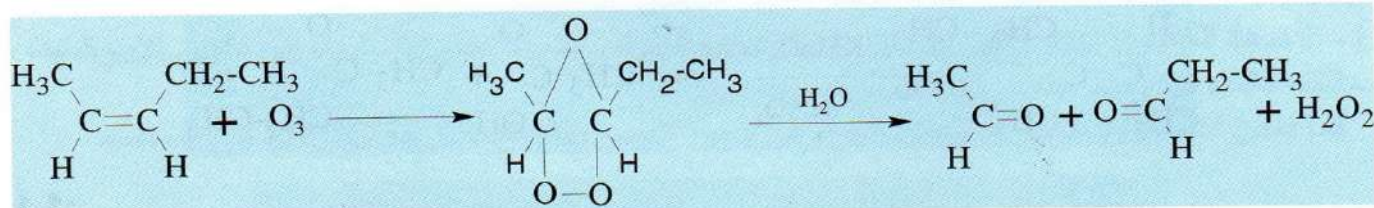
تعطي أكسدة الألسانات بالأوزون O_3 المتبوعة بالإمهاء ألدهيدات أو سيتونات و ماء أكسجيني



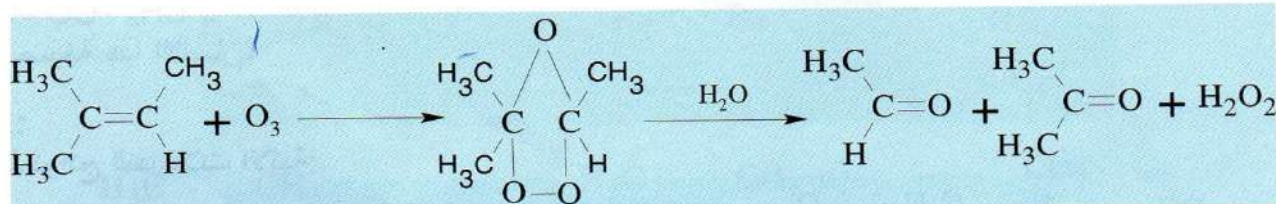
تطبيق: أعط نواتج أكسدة 2-méthyl but-2-ène و pent-2-ène المتبوعة بالإمهاء

الحل:

أكسدة pent-2-ène المتبوعة بالإمهاء

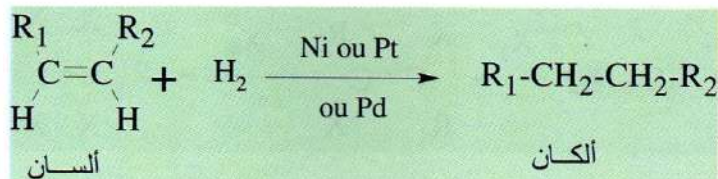


أكسدة 2-méthyl but-2-ène المتبوعة بالإمهاء



3.1- **درجة الألسانات و الألسينات:** يتم إرجاع الألسينات و الألسينات بالهيدروجين الجزيئي H_2 على سطح محفز معدني صلب من البلاتين Pt أو النيكل Ni أو البلاتيوم Pd

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



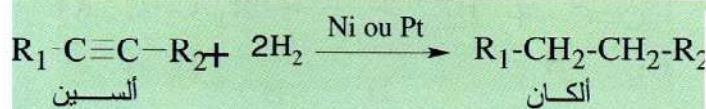
مثال:



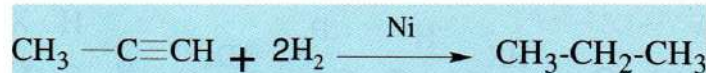
2.3.1- هدرجة الألسينات:

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

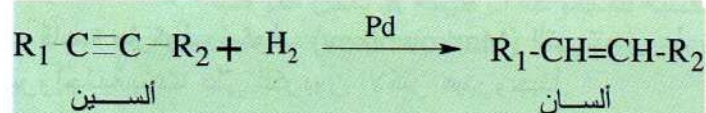
أ- هدرجة تامة:



مثال:



ب- هدرجة جزئية:



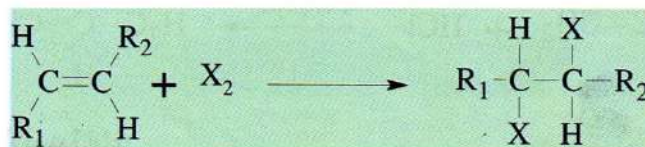
مثال:



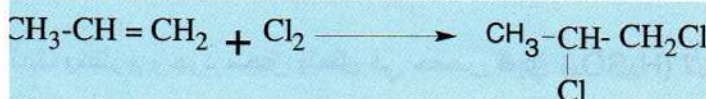
4.1- هلجنة الألسانات و الألسينات:

1.4.1- ضم X_2 على الألسانات:

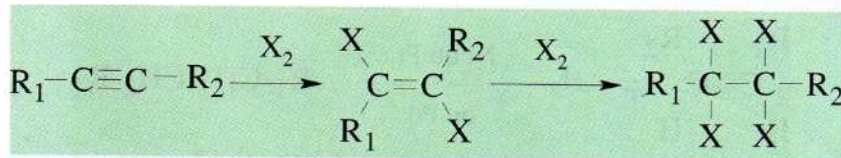
تتم عملية الهلجنة بواسطة X_2 (I_2 , Br_2 , Cl_2)، ضم Cl_2 و Br_2 أسهل من ضم I_2 الذي يستلزم وجود محفز، و هذا الضم يكون أسهل على الألسانات و أصعب على الألسينات.



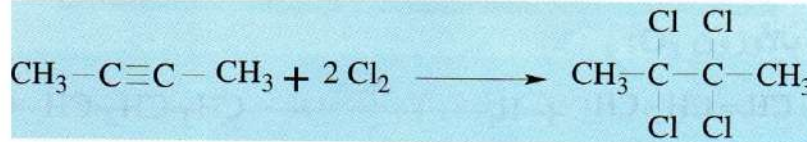
مثال:



2.4.1- ضم Halogène X₂ على الألسينات:

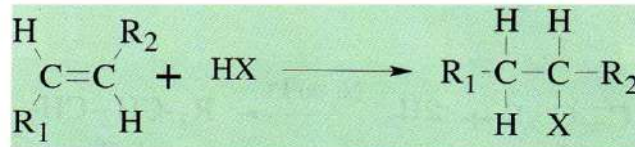


مثال:

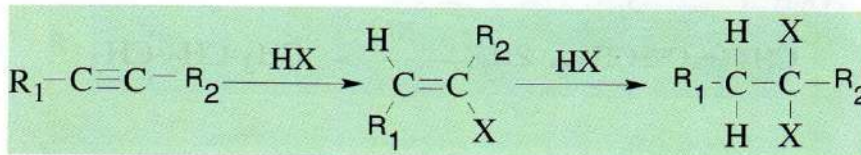


3.4.1- تأثير HX على الألسانات و الألسينات:

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

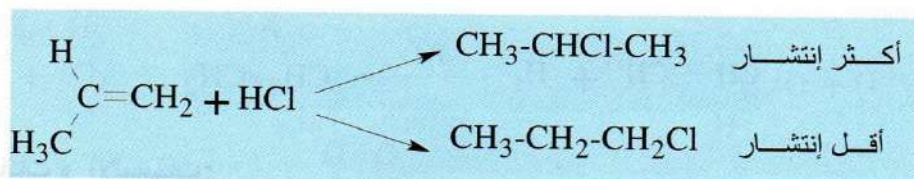


نتحصل في حالة الألسينات على مشتق ثنائي الهالوجين

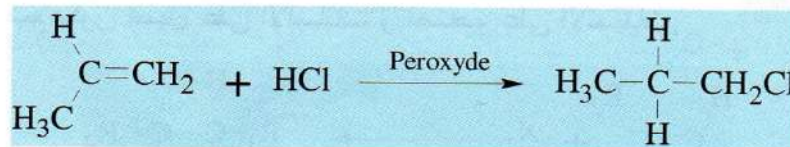


تتم عملية الضم حسب قاعدة ماركوف نيكوف (Markownikov) التي تنص على أن الهيدروجين أو العنصر الأكثر كهروإيجابية يثبت على الكربون الأكثر هيدروجينا.

مثال:



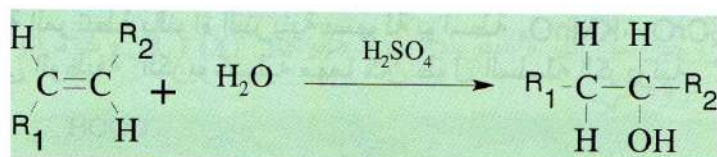
تتم عملية الضم عكس قاعدة ماركوف نيكوف في وجود البيروكسيد (ROOR)، h، uv، يسمى هذا بفعل كراش (effet Karasch).



5.1- إمالة الألسانات و الألسينات:

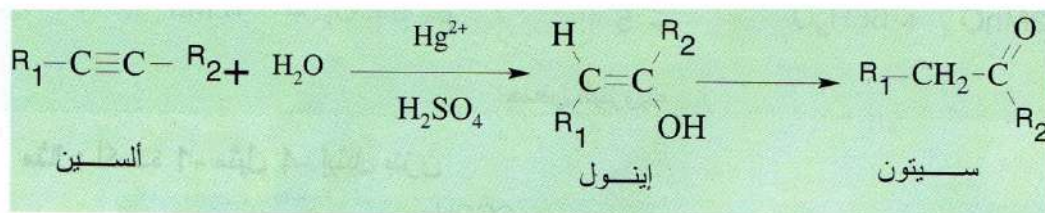
1.5.1- إمالة الألسانات:

ضم الماء على الألسانات يستلزم وجود محفز يتمثل في حمض قوي (H₂SO₄) لأن الماء يتشرد تشردا ضعيفا إلى (H⁺, OH⁻).
تفاعل الضم يحترم قاعدة ماركوف نيكوف و ينتج عنه كحول.

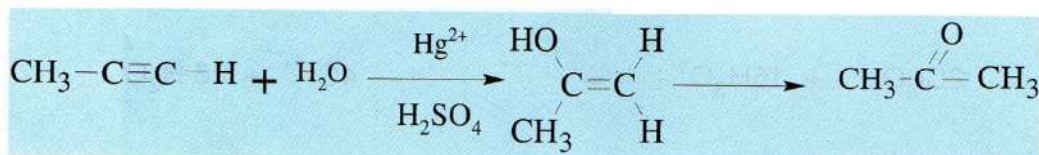


2.5.1- إمالة الألسينات:

إمالة 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 الألسينات

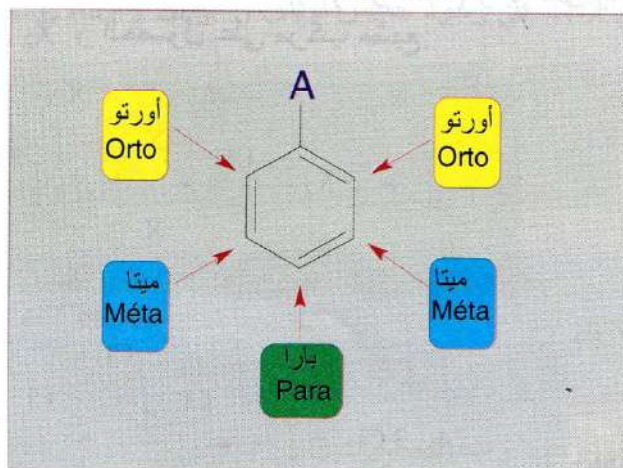


مثال:

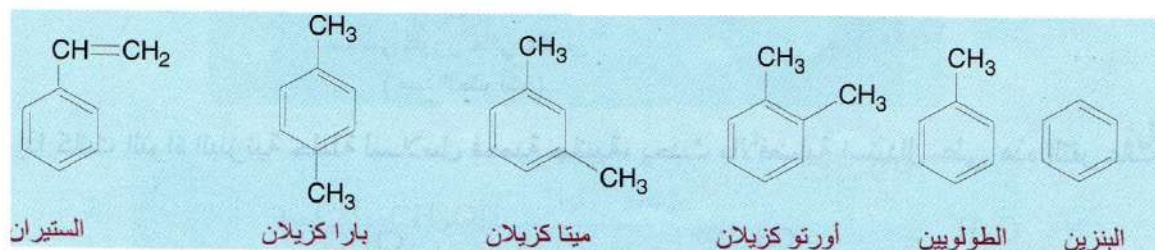


2- الفحوم الهيدروجينية الأروماتية:

الفحوم الهيدروجينية الأروماتية 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

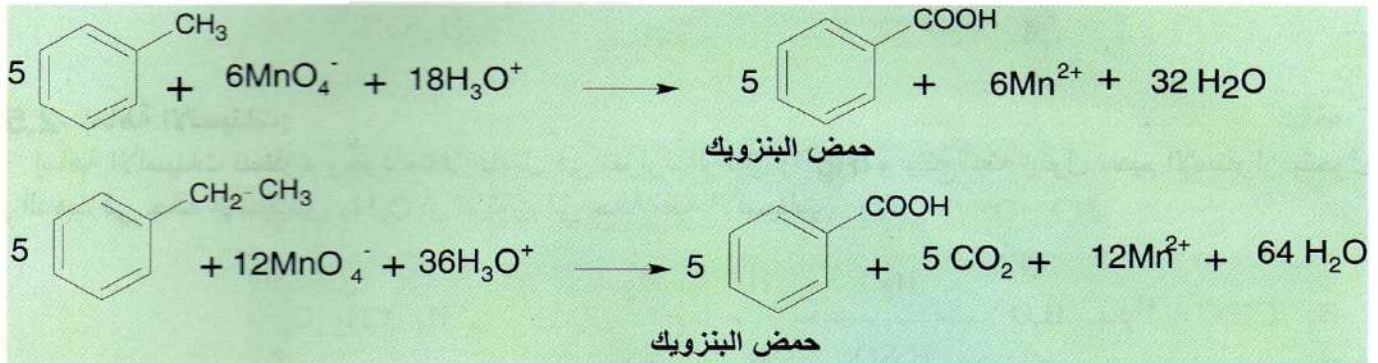


أمثلة:

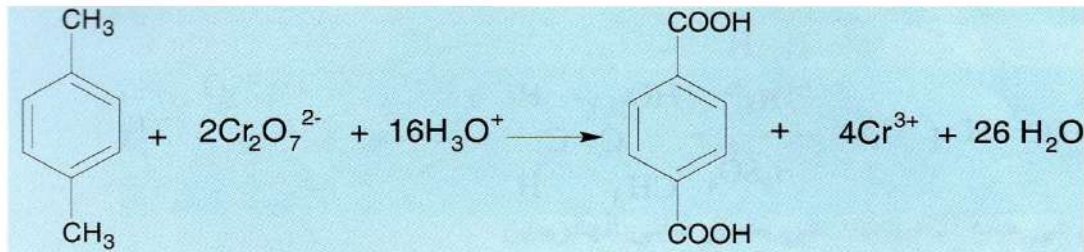


1.2- أكسدة المركبات الأروماتية التي تحتوي نواة بنزينية ذات سلسلة جانبية:

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



مثال: أكسدة 1- ميثيل 4- إيثيل بنزن

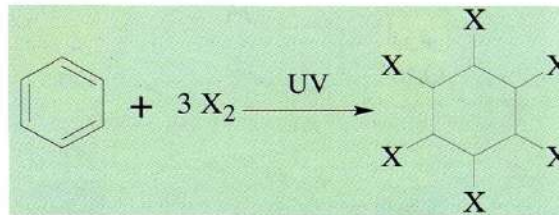


2.2- تفاعلات الاستبدال على المركبات الأروماتية:

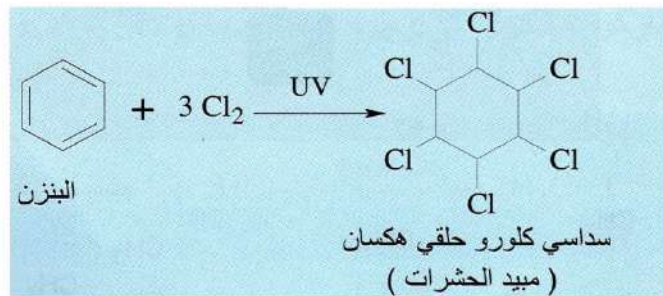
1.2.2- الهلجنة بـ X_2 :

أ- بوجود أشعة الضوء (uv):

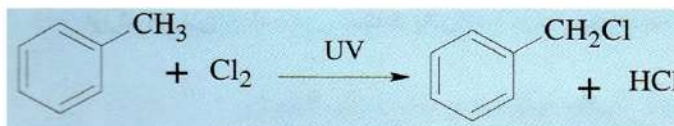
- إذا كانت النواة البنزينية لا تحمل سلاسل فحمية جانبية (تفرعات) و إذا كان X_2 (Cl_2 , Br_2) بالفائض، يحدث ضم ثلاث جزيئات من X_2 و الحصول على مركب مشبع.



مثال:

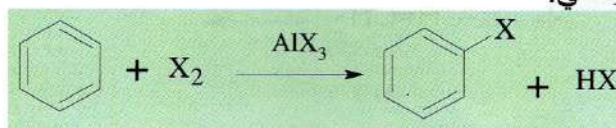


- إذا كانت النواة البنزينية حاملة لسلاسل فحمية جانبية، يحدث بالأفضلية استبدال على هذه التفرعات

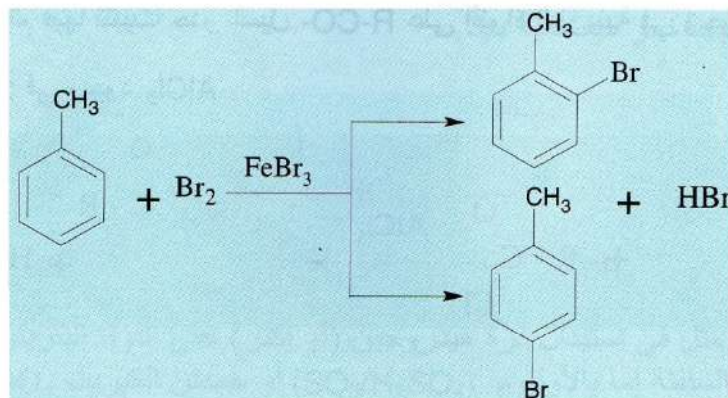
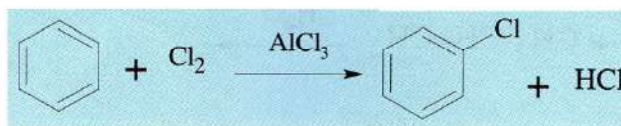


ب- وجود أحماض لويس:

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



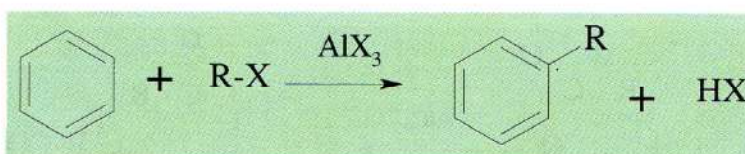
أمثلة:



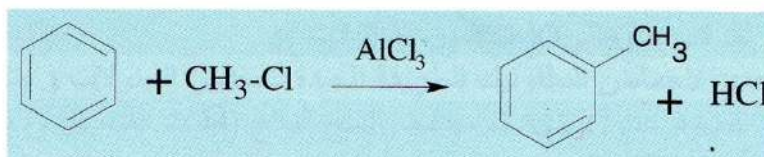
2.2.2- تفاعلات الألكلة و الأسيلة: و تعرف باسم تفاعلات فريدل و كرافت

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

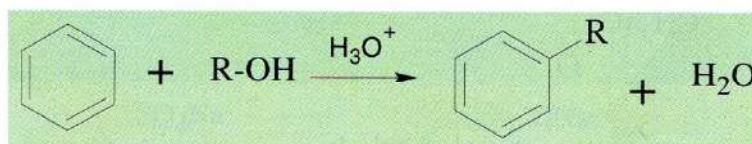
* **الألكلة بمشتق هالوجيني R-X:** في وجود حمض لويس ($\text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{BF}_3, \dots$)



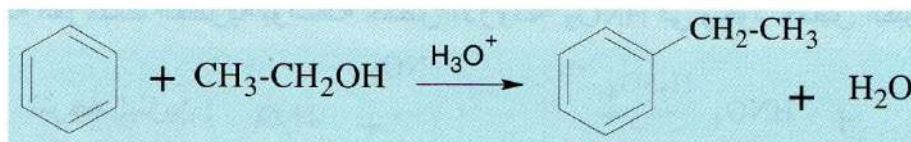
مثال:



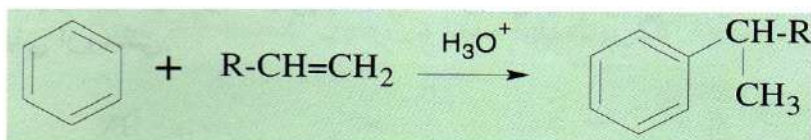
* **الألكلة بكحول R-OH:** في وجود وسط حمضي H_2SO_4



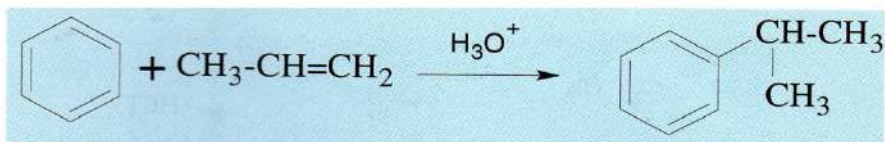
مثال:



* الألكلة بالأسان: في وسط حمضي

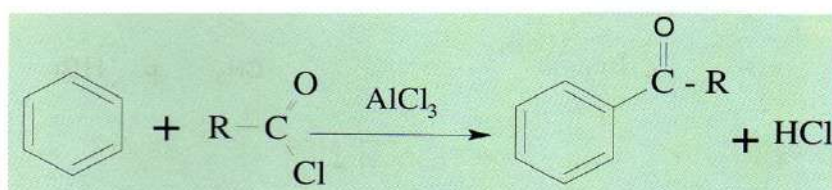


مثال:

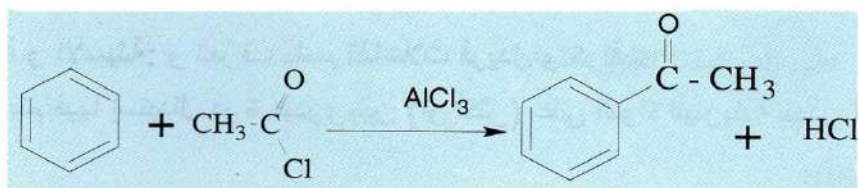


ب- الأسيلة: هي تفاعلات يتم فيها تثبيت جذر أسيل R-CO- على النواة البنزينية في وجود حمض لويس AlCl_3

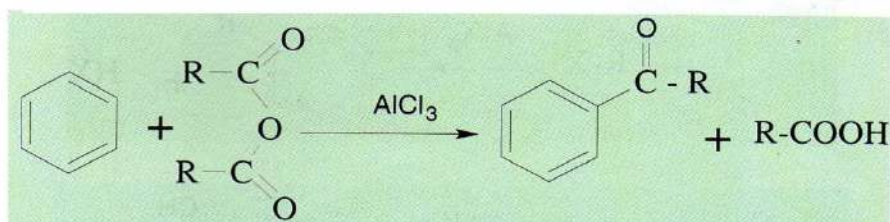
* الأسيلة بـكلوريد الحمض: في وجود AlCl_3



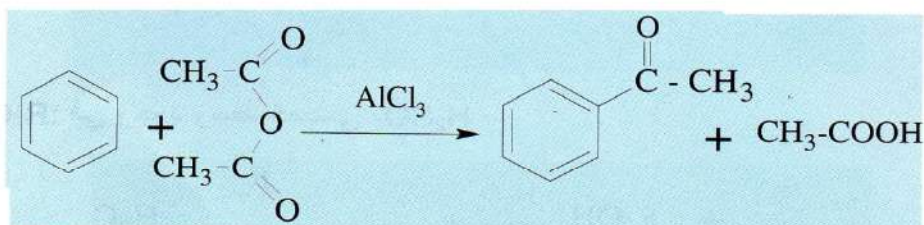
مثال:



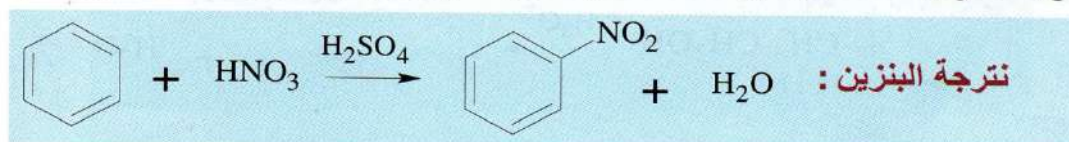
* الأسيلة بـإلماء الحمض: في وجود AlX_3

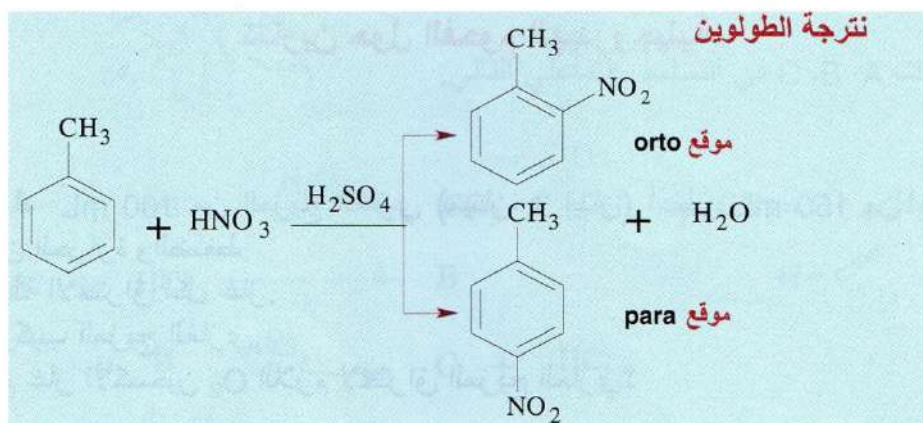


مثال:



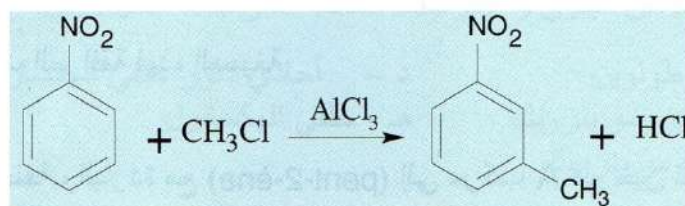
3.2.2- النترجة: تتمثل في استبدال ذرة هيدروجين (أو أكثر) على النواة البنزينية بمجموعة النيترو NO_2 . تتم عملية نترجة المركبات العطرية بواسطة حمض الأزوت HNO_3 في وجود حمض الكبريت H_2SO_4 المركز





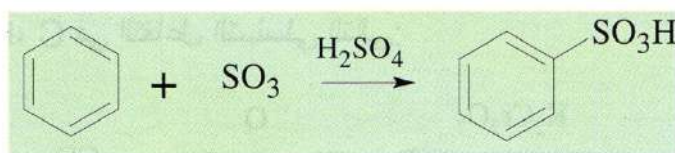
مجموعة النترو NO_2 - موجهة نحو الوضعية ميتا.

مثال:

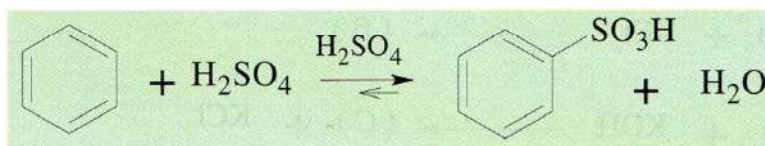


4.2.2- تفاعلات السلفنة: تتمثل في استبدال ذرة هيدروجين (أو أكثر) على النواة البنزينية بمجموعة السلفونيك SO_3H و تتحقق عملية السلفنة إما بالأوليوم $(\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4)$ أو حمض الكبريت H_2SO_4 المركز

- السلفنة بالأوليوم $(\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4)$: (حمض الكبريت المدخن)

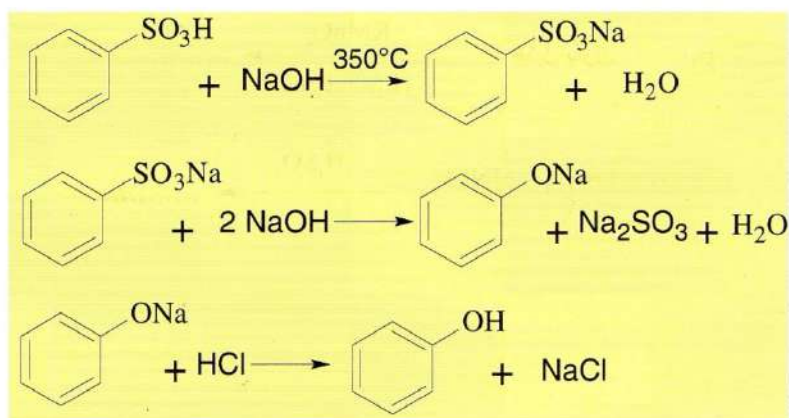


- السلفنة بحمض الكبريت (H_2SO_4) :



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

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



تمارين حول الفحم الهيدروجينية

التمرين الأول:

الاحتراق التام لـ 100 mL من المزيج الغازي (ميثان + إيثان) أعطى 150 mL من غاز الفحم CO_2 عند الشروط النظامية من الحرارة والضغط.
 أ- أكتب معادلة الاحتراق لكل غاز.
 ب- أحسب تركيب المزيج الغازي.
 ج- ما هو حجم غاز الأكسجين O_2 اللازم لاحتراق المزيج الغازي؟

التمرين الثاني:

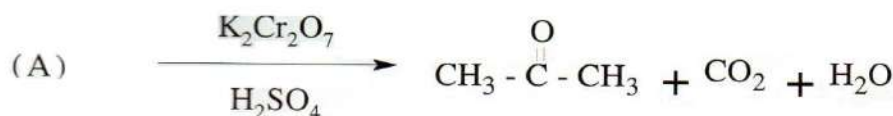
الاحتراق التام لـ 1 mol من فحم هيدروجيني غازي أعطى 5 mol من CO_2 و 5 mol من H_2O .
 أ- استنتج صيغته المجرىة.
 ب- أوجد مختلف المماكبات المرافقة لهذه الصيغة.

التمرين الثالث:

يؤدي تفاعل KMnO_4 المخففة والباردة مع (pent-2-ène) إلى مركب A في حين تؤدي أكسدة Pent-2-ène بفوق حمض الميثانويك H-COOOH إلى إيبوكسيد B.
 إمالة المركب B في وسط حمضي تعطي مركب C.
 أكتب التفاعلات الموافقة وقارن بين المركبين A و C.

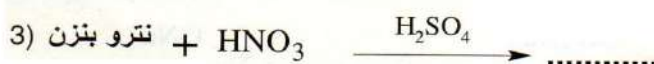
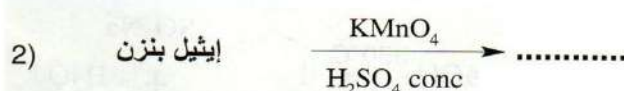
التمرين الرابع:

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



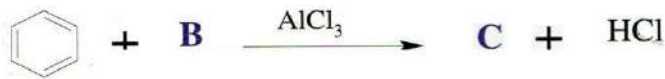
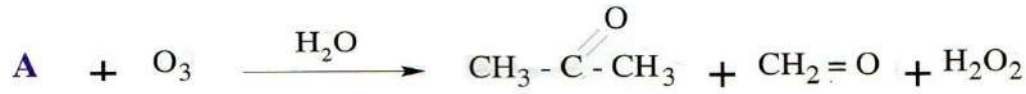
التمرين الخامس:

أكمل التفاعلات التالية:



التمرين السادس:

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



التمرين السابع:

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

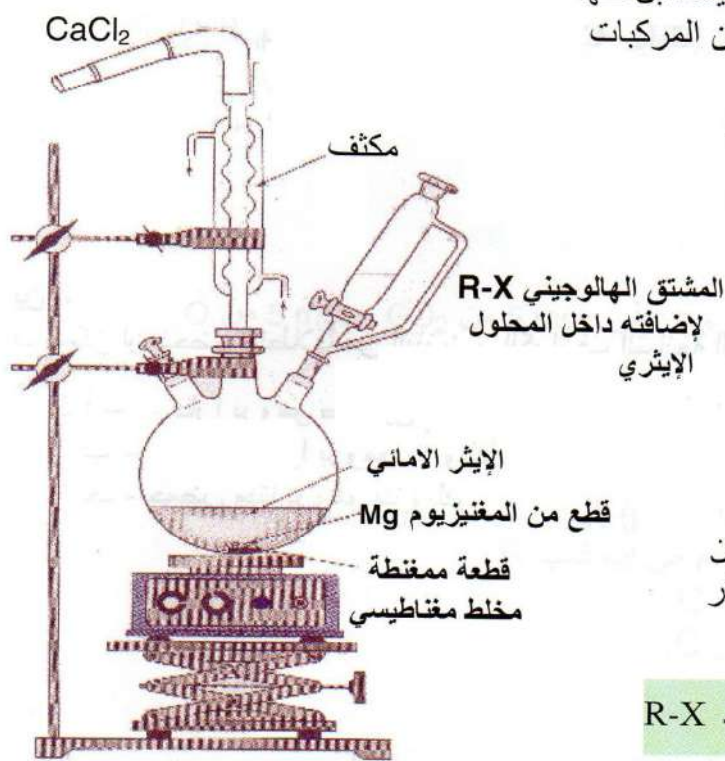
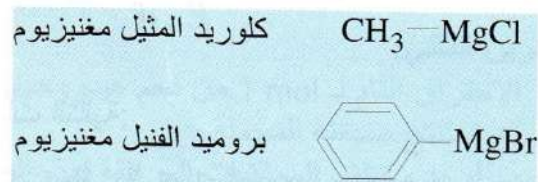
- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| أ - بارا برومو طولوين | د - أحادي كلور حلقي الهكسان |
| ب - حمض بارا برومو بنزويك | هـ - حلقي الهكسانول |
| ج - حمض ميتا برومو بنزويك | |

3- المركبات العضوية المغنيزومية:

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

المركبات العضوية المغنيزومية 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.

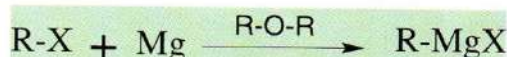
صيغتها $R-MgX$ أو $Ar-MgX$



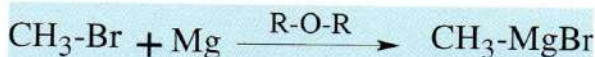
تحضير المركبات العضوية المغنيزومية

2.3- تحضير مركب عضوي مغنيزومي:

يحضر المركب العضوي المغنيزومي انطلاقا من تفاعل مشتق هالوجيني مع المغنيزيوم بوجود الإيثر الجاف $R-O-R$. ويمكن كتابة التفاعل كما يلي:



مثال:

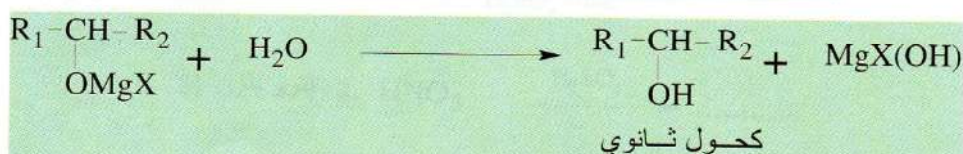
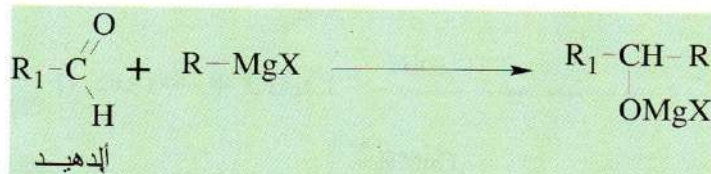


3.3- تفاعلات المركبات المغنيزومية:

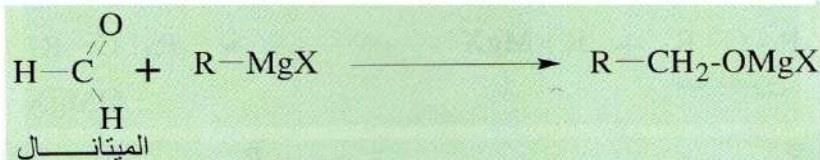
1.3.3- مع مجموعة الكربونيل:

أ- الألهيد

ينتج عن تفاعل المركبات العضوية المغنيزومية مع الألهيدات المتنوع بالإماهة الكحولات الثانوية باستثناء الميتانال الذي يعطي كحولا أوليا.

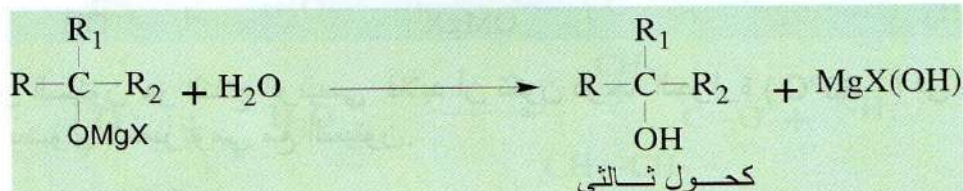
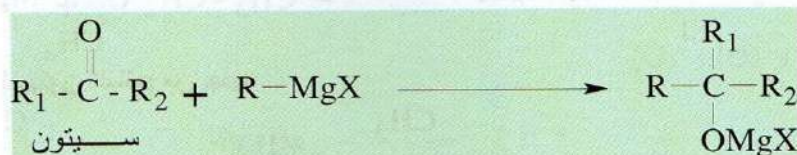


حالة الميثانال:



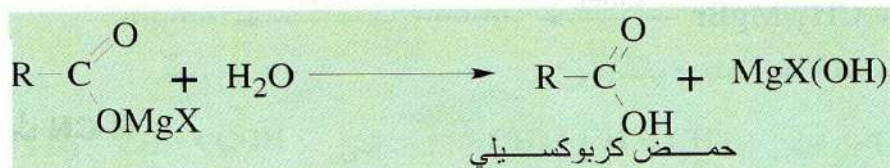
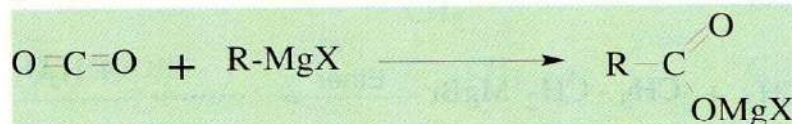
بي- السيتون

ينتج عن تفاعل المركبات العضوية المغنيزومية مع السيتونات المتبوع بالإماهة الكحولات الثالثة



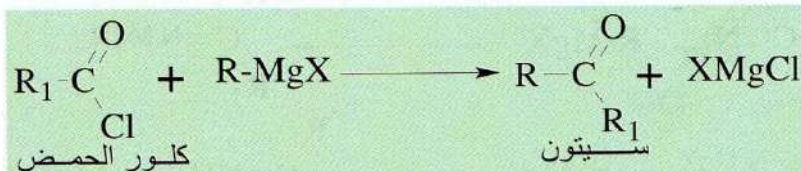
ج- ثاني أكسيد الكربون CO₂

تتفاعل إحدى الرابطين المضاعفتين فقط و بالإماهة نحصل على حمض كربوكسيلي

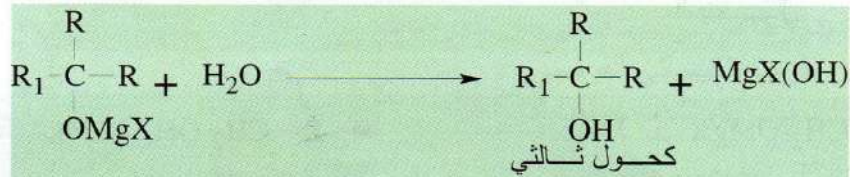
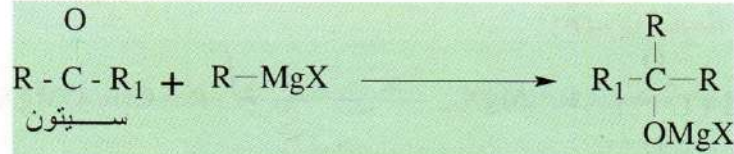


د- كلور الحمض R-COCl

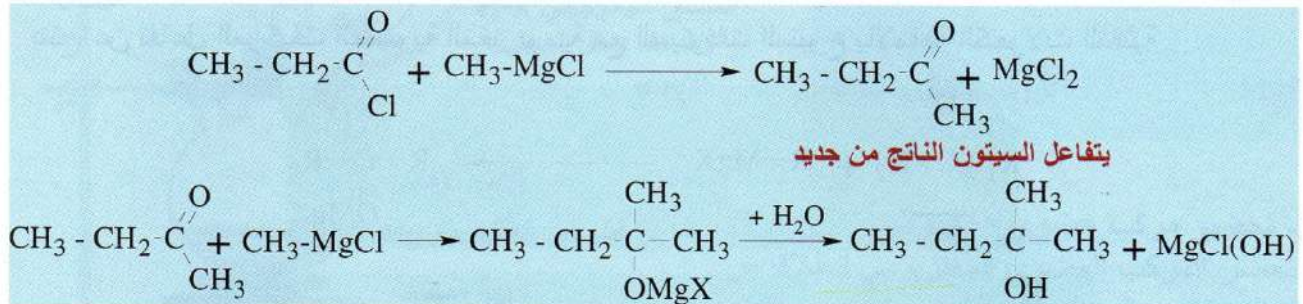
تتفاعل مركبات كلور الحمض R-COCl كمشتق هالوجيني وكربونيلي في نفس الوقت. ينتج في البداية سيتون



يتفاعل السيتون الناتج مع جزئ ثاني من R-MgX ثم الإمامة ينتج كحول ثنائي له جذران متطابقان

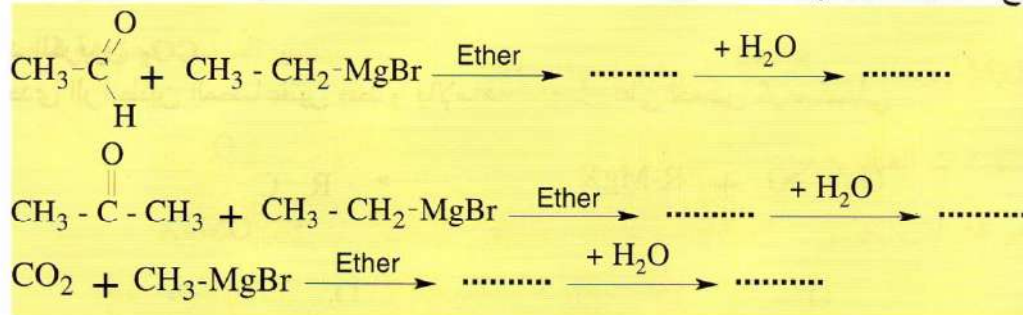


مثال:



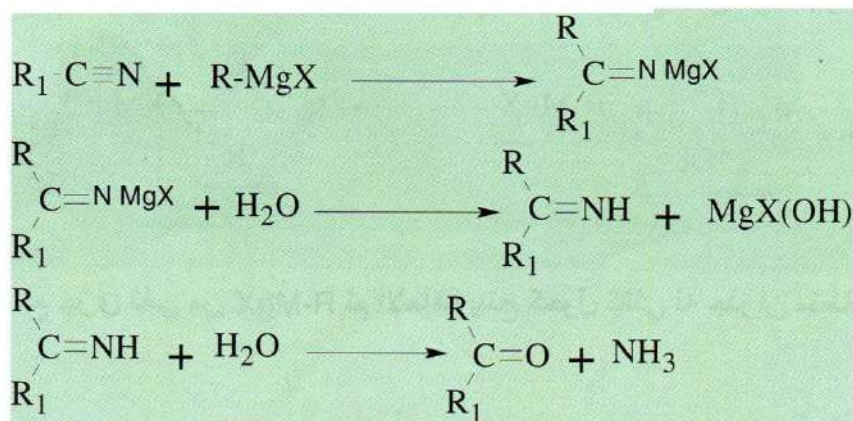
وإذا أردنا أن يكون السيتون هو الناتج الرئيسي فلا بد أن تكون درجة الحرارة (- 60°C) في هذه الشروط لا يتفاعل المركب العضوي المغنزيومي مع السيتون.

تطبيق: أعط ناتج التفاعلات التالية:



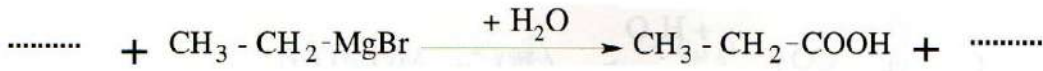
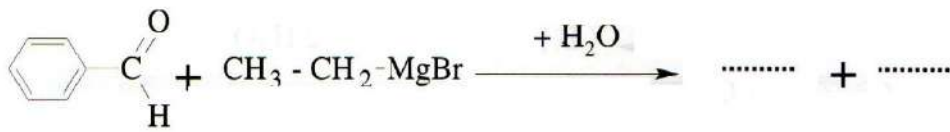
2.3.3- مجموعه النتريل R-CN

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

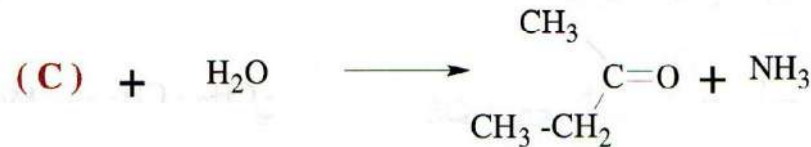


تمارين حول المركبات العضوية المغنيزومية

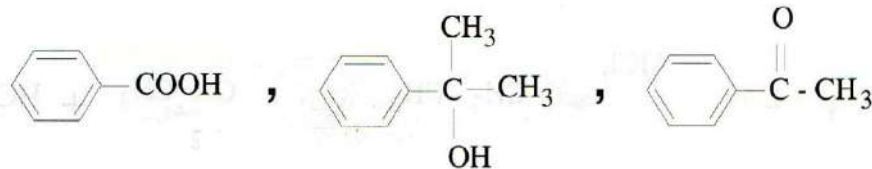
التمرين الأول:
أكمل التفاعلات التالية:



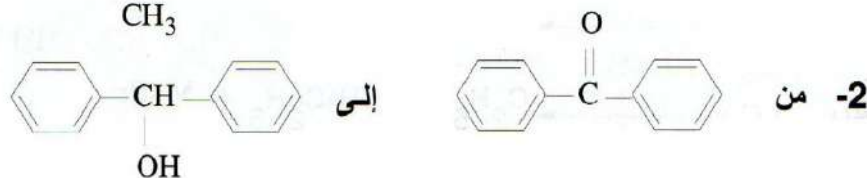
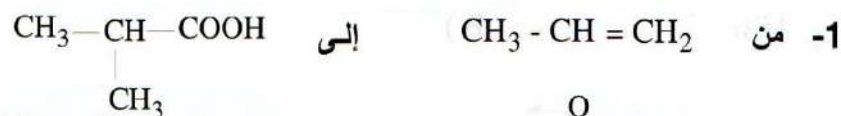
التمرين الثاني:
حدد صيغ المركبات (A) و (B) و (C)



التمرين الثالث:
 انطلاقا من المركب $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ كيف يمكن في مرحلة أو في عدة مراحل تحضير ما يلي:

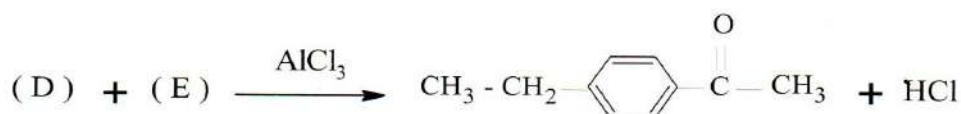
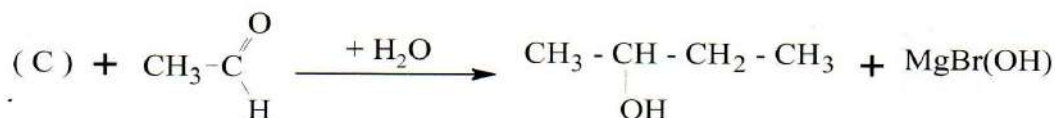


التمرين الرابع:
اقترح التفاعلات المتسلسلة التي تسمح بالمرور:



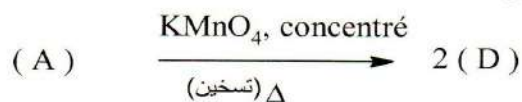
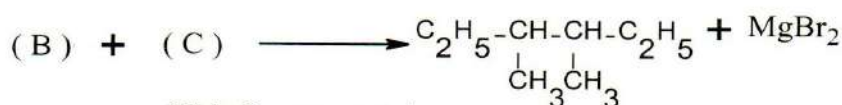
التمرين الخامس:

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



تمرين السادس:

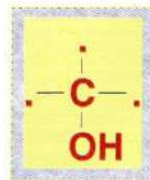
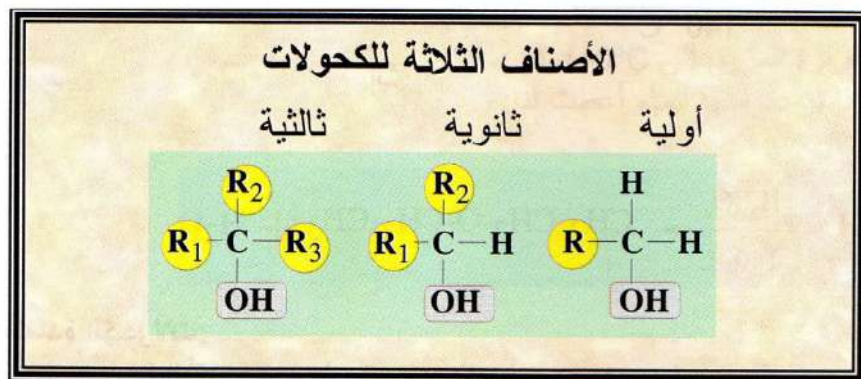
عين صيغ المركبات A، B، C، D، في التفاعل التسلسلي التالي:



الوحدة 2: الوظائف الأكسيجينية

1- الكحوليات

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

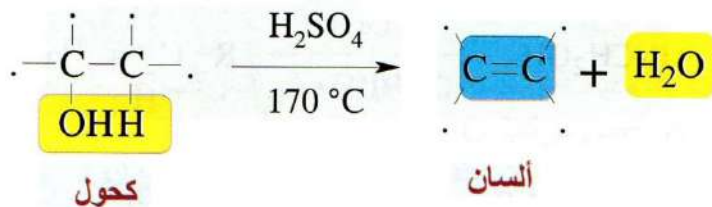


1.1- نزع الماء من الكحول:

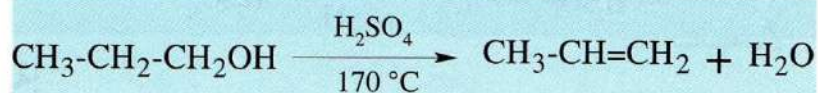
إن سهولة نزع الماء من الكحول تزداد من الكحول الأولي إلى الكحول الثانوي ثم الثالثي، فنحصل على الإنسان أو إيثير حسب الشروط التجريبية لكل حالة.

1.1.1- في حالة تشكّل اللسان:

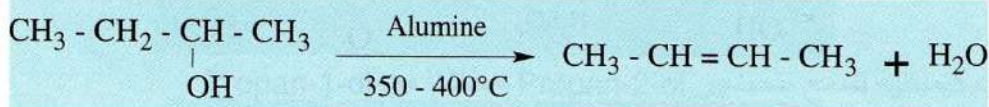
إمرار أبخرة الكحول عند الدرجة $350-400^{\circ}\text{C}$ على الألومين أو تسخين الكحول السائل عند الدرجة 170°C بوجود H_2SO_4 تؤدي إلى تشكل ألسان



مثال ۱:



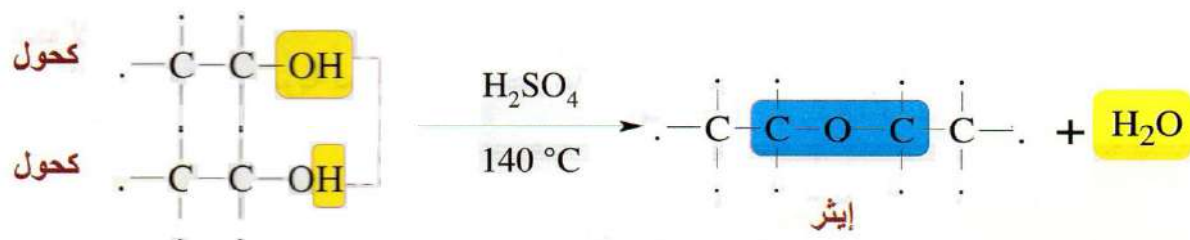
مثال 2:



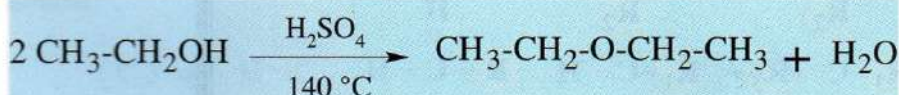
في تفاعلات الحذف يتم نزع الهيدروجين من الكربون الأقل هيدروجينا (الأكثر إستبدال) وفق قاعدة تدعى بقاعدة زاييف (Zaitsev).

2.1.1- في حالة تشكل الإيثر:

تسخين الكحول عند الدرجة 140°C تؤدي إلى تشكل الإيثر



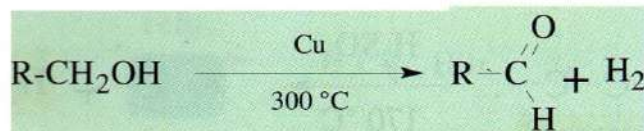
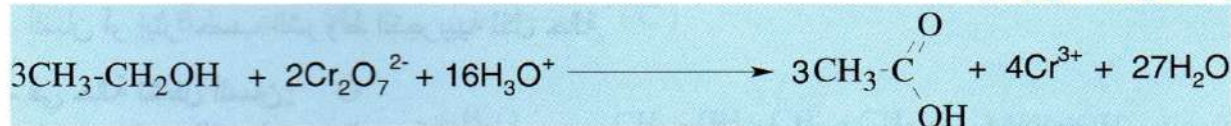
مثال:



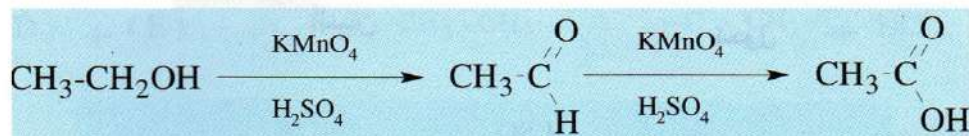
2.1- أكسدة الكحولات:

تتم عملية الأكسدة عن طريق KMnO_4 أو $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في وسط حمضي أو عن طريق النحاس المسخن عند 300°C، فتتأكسد الوظيفة الكحولية وفق الحالات الآتية:

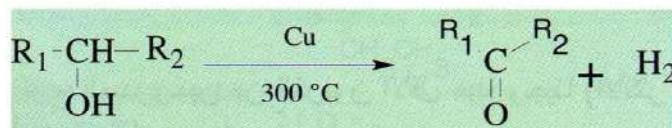
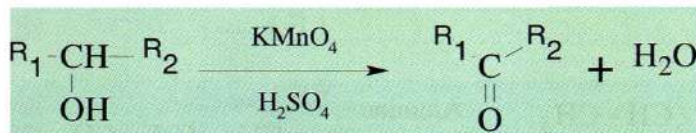
1.2.1- الكحولات الأولية:



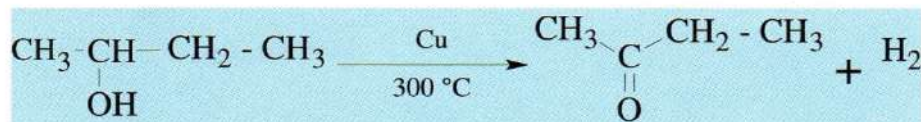
مثال:



2.2.1- الكحولات الثانوية:



مثال:



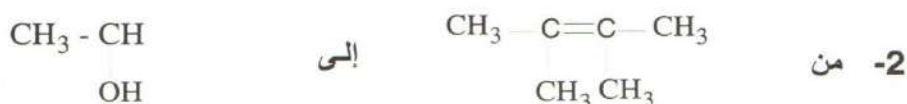
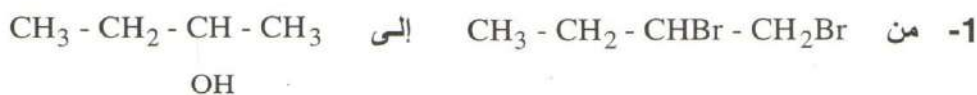
تمارين حول الكحولات

التمرين الأول:

- أ - على ماذا نحصل بتسخين مزيج الإيثانول وحمض الكبريت عند الدرجة 170°C ؟
و ما هو دور حمض الكبريت؟
ب - ماذا يحدث إذا خفضنا درجة حرارة المزيج إلى 140°C ؟
ج - 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:



تمرين الخامس

- فعل HBr على المركب A صيغته المجملية $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 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 الألهيدات و السيتونات.
محلول فهلينغ يكشف عن الألهيدات.

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

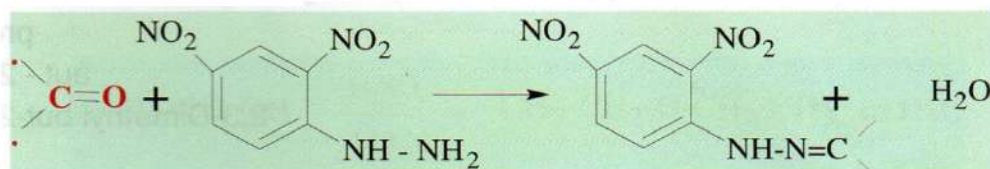
التمرين السادس:

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

1.2- تذکیر:

1.1.2- الكشف عن مجموعة الكربونيل:

استعمال DNPH ككاشف يؤدي إلى تشكل راسب أصفر بلوري.
DNPH : 2,4-ثنائي نيترو فينيل هيدرازين



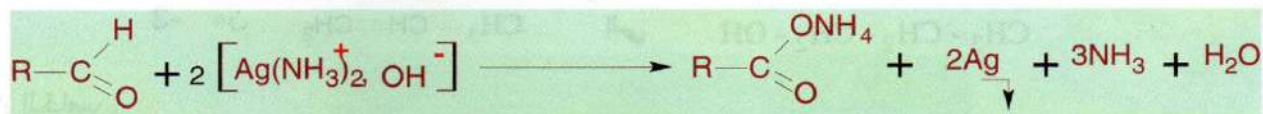
يكون الناتج ضعيف الانحلال بالماء لذلك يترسب بشكل بلوري.

2.1.2- الكشف عن الوظيفة الأدهيدية:

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

يؤدي إلى تشكل مرآة من الفضة.

ترجع الألهيدات المحلول النشاردي لأكسيد الفضة مرسبة معدن الفضة الحر وفق التفاعل التالي

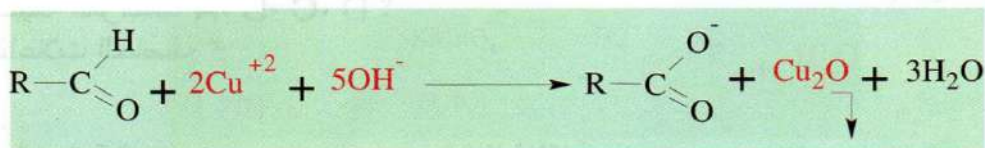


حيث تترسب الفضة و تتوضع على جدران الانبوب بشكل مرآة

ب۔ استعمال محلول فہلنغ:

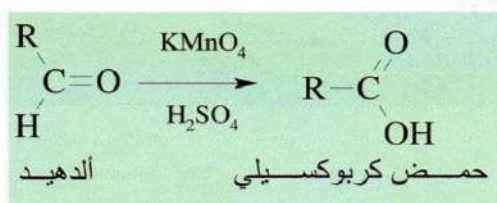
يؤدي إلى تشكل راسب أحمر اجوري.

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

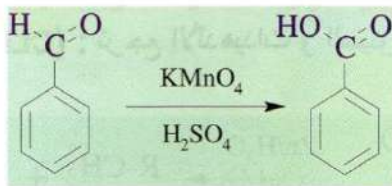


2.2- أكسدة الأدهيدات و السيتونات:

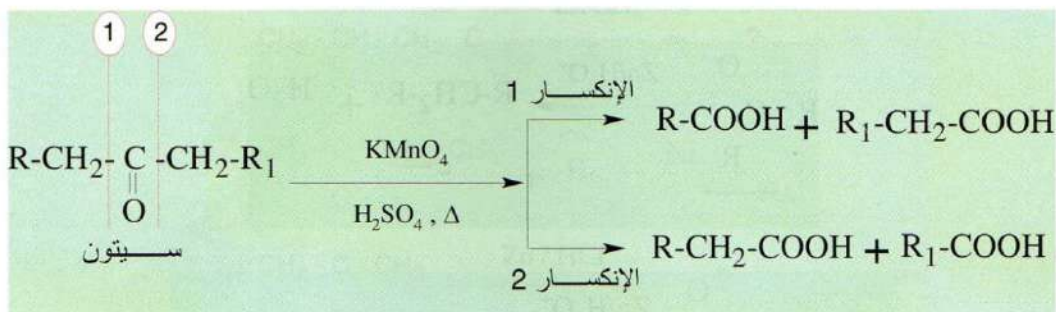
تتأكسد الألهيدات بسهولة بوجود KMnO_4 أو $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في وسط حمضي و يتشكل حمض كربوكسيلي



مثال:

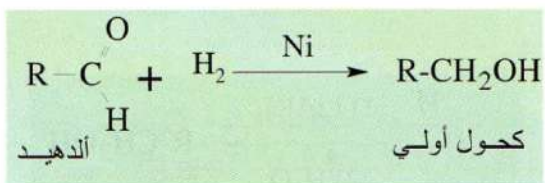


تتأكسد السيتونات بصعوبة كبيرة و تؤدي عادة إلى تشكل أربعة أحماض كربوكسيلية كما هو مبين في التفاعل:

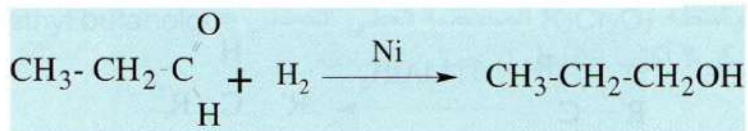


3.2- درجة الأدهيدات و السيتونات:

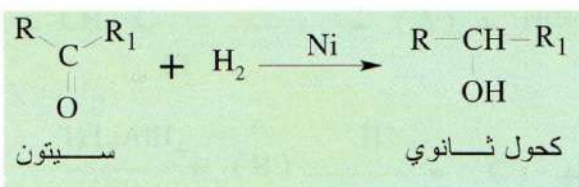
1.3.2- الهيدروجين الجزيئي: النيكل يستعمل كوسيط لتثبيت جزئ الهيدروجين على الألدهيدات لإعطاء كحولات



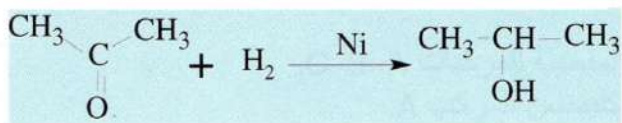
مثال:



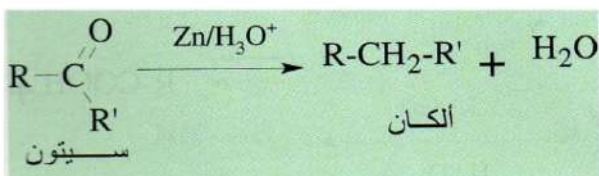
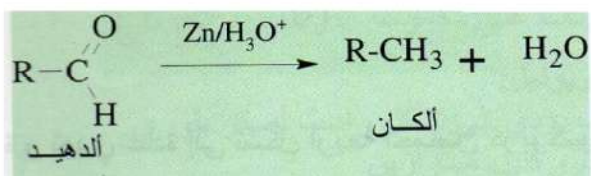
أما السيتونات تثبت جزئ H_2 لتعطي كحولات ثانوية



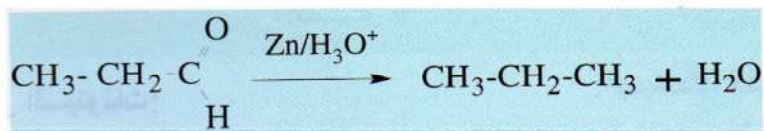
مثال:



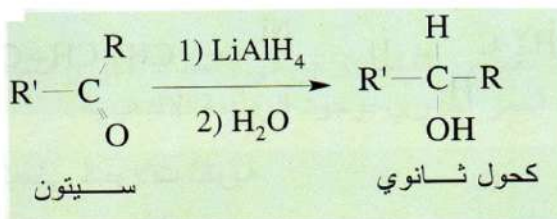
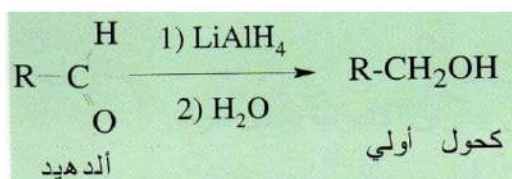
2.3.2- طريقة كليمنس (CLEMMENSEN): ترجع الألدهيدات و السيتونات في وجود عامل مرجع مثل الزنك Zn في وسط حمضي إلى ألكانات.



مثال:



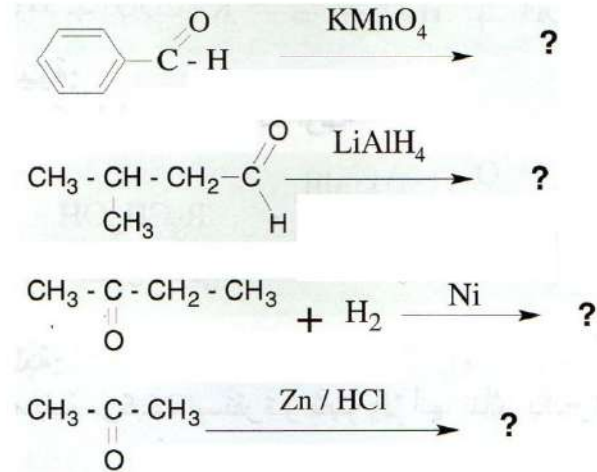
3.3.2- هيدريد الليتيوم و الألمنيوم LiAlH₄: مرجع قوي يرجع الألدهيدات إلى كحولات أولية و السيتونات إلى كحولات ثانوية



تمارين حول الألهيدات و السيتونات

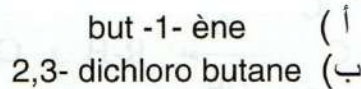
تمرين الاول:

حدد نواتج التفاعلات التالية:



تمرين الثاني:

كيف يمكن تحضير البوتانون انطلاقا من:



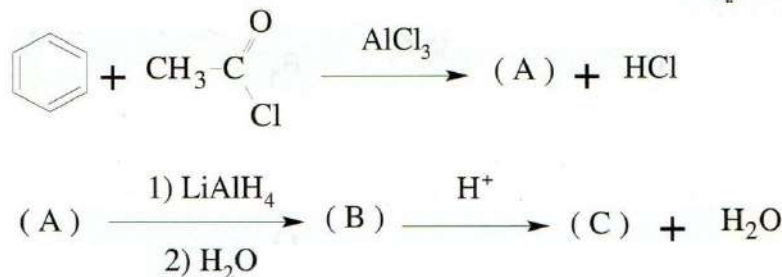
تمرين الثالث:

سمح التحليل العضوي لمركب A بإيجاد الصيغة المجملية التالية $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

- أ- هل يمكن أن يكون المركب A كحولا مشبعا؟ ألهيدا؟ 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؟
- ج- أكسدة المركب A بواسطة $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ المحمضة تعطي الحمض 2-methyl butanoique؟ ما هو هذا المركب؟ أكتب التفاعل الاجمالي لأكسدته.

تمرين الرابع:

ليكن التسلسل التفاعلي التالي:



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

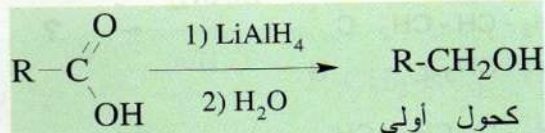
3- الأحماض الكربوكسيلية و مشتقاتها:

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود المجموعة الوظيفية —C(=O)OH ، و هي أحماض ضعيفة تتأين جزئيا في الماء.



1.3- إرجاع الأحماض الكربوكسيلية:

يرجع LiAlH_4 الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية

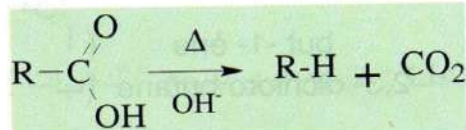


2.3- نزع المجموعة الكربوكسيلية:

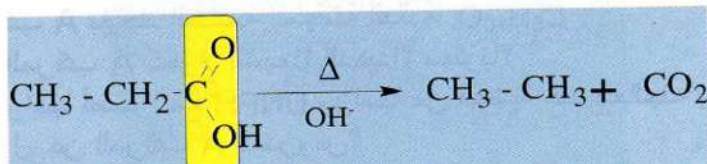
رغم أن الأحماض الكربوكسيلية مركبات مستقرة و ثابتة إلا أنها تتأثر بالحرارة مما يجعلها تفقد جزئ CO_2

1.2.3- حالة تشكل ألكان:

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

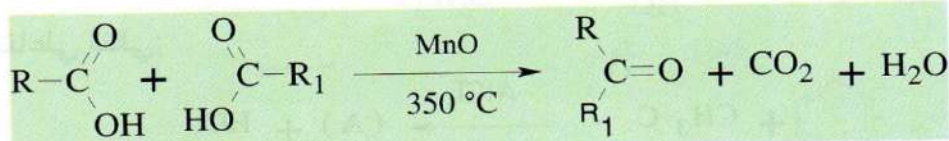


مثال:

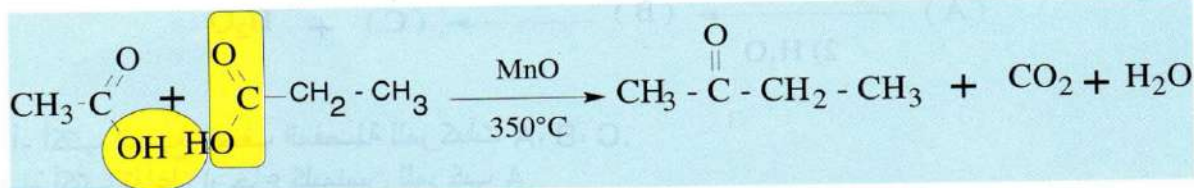


2.2.3- حالة تشكل سيتون:

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

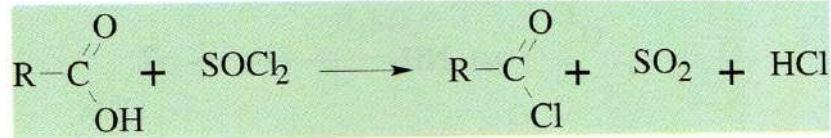
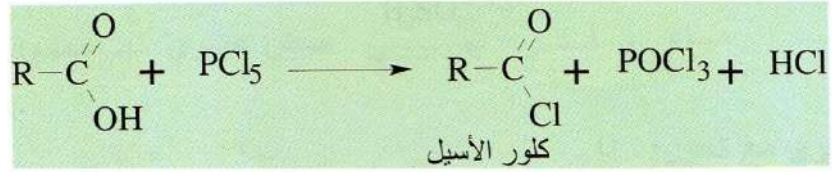


مثال:

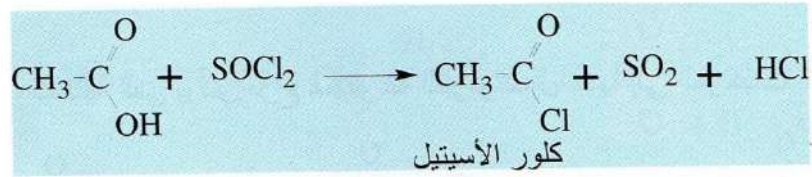


3.3- تفاعلات تأثير SOCl_2 ، PCl_5 على الأحماض الكربوكسيلية:

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

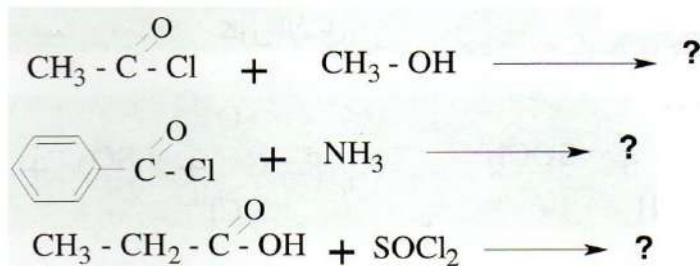


مثال:



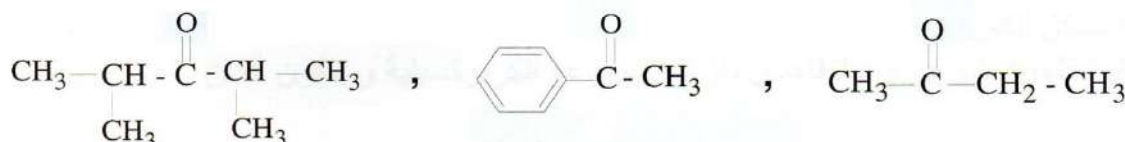
تمارين حول الأحماض الكربوكسيلية و مشتقاتها

التمرين الأول:
أكمل التفاعلات التالية:



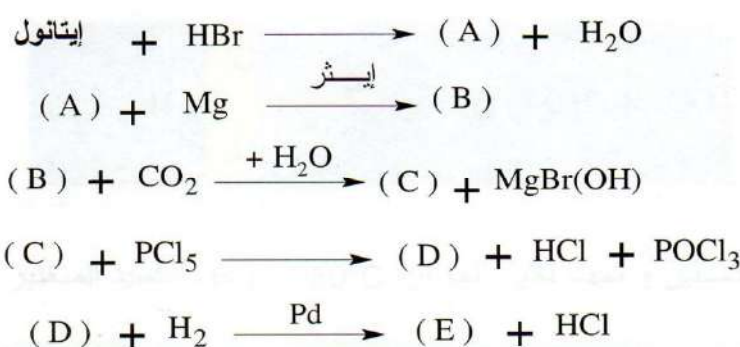
التمرين الثاني:

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:

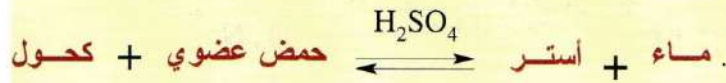


التمرين الرابع:

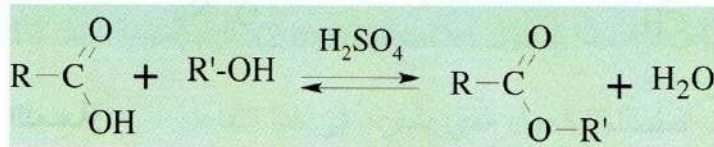
- تأثير كلوريد الثيونيل SOCl_2 على حمض البروبانويك يعطي المركب A .
- تأثير كلوريد الإيثيل مغنيزيوم على المركب A يعطي المركب B .
- هدرجة المركب B بواسطة H_2 في وجود نيكل راني (NICKEL DE RANEY) تعطي المركب C .
- نزع الماء من المركب C في وسط حمضي يعطي المركب D .
- ضم البروم Br_2 على المركب D يعطي المركب E .
- أ - أعد كتابة التفاعل التسلسلي.
- ب - عين صيغ المركبات A ، B ، C ، D ، E .
- ج - ما هي نواتج أكسدة المركب D بواسطة KMnO_4 المركزة والساخنة؟

4- الأسترة

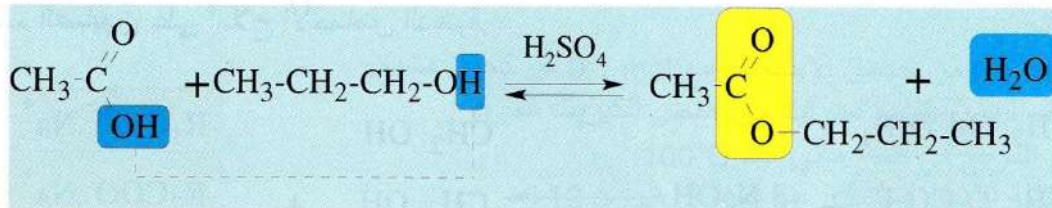
هي تفاعل كيميائي بين كحول و حمض عضوي وسط حمضي مثل (H_2SO_4) لينتج أستر و ماء.



1.4- تفاعل حمض عضوي مع كحول:



مثال:



2.4- خصائص تفاعلات الأسترة:

- تفاعلات بطيئة
 - تفاعلات غير تامة (محدودة ، عكوسة)
 - تفاعلات لاهترارية
 - 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:

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

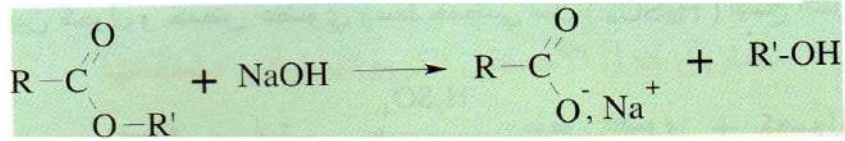
إذا كان الكحول أولي	67 %	= مر
إذا كان الكحول ثانوي	60 %	
إذا كان الكحول ثالثي	(5 - 10) %	

3.4- التصبن:

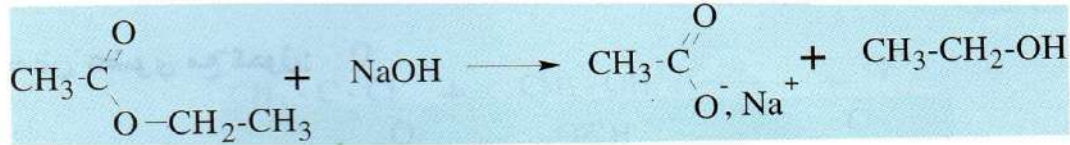


عملية التصبن هي تفاعل كيميائي بين أستر و قاعدة قوية ($NaOH$ أو KOH) لينتج ملح الحمض مرفوق بكحول و هو تفاعل تام و بطيئ يمكن تسريعه برفع درجة الحرارة.

1.3.4- معادلة التفاعل:

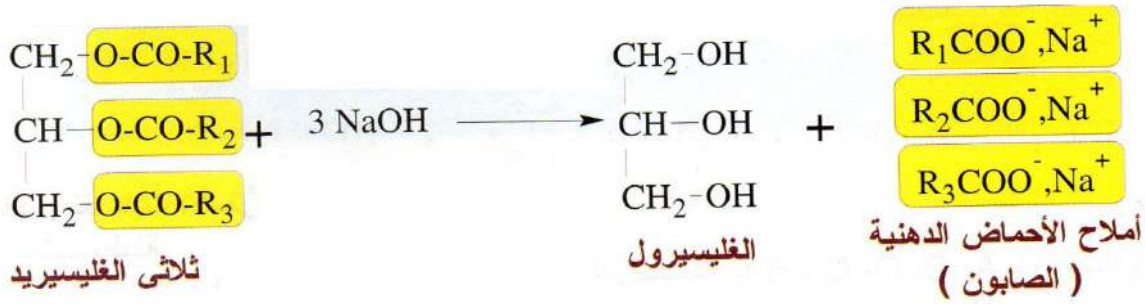


مثال:



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.



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 $100^\circ C$.

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.

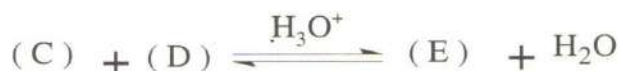
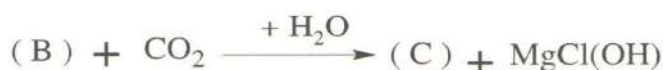
2 - ما هي الصيغ نصف المفصلة الممكنة للكحول المشارك في التفاعل؟

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

4 - أعط اسم الإستر الناتج من تفاعل هذا الكحول مع حمض الإيتانويك.

التمرين الرابع:

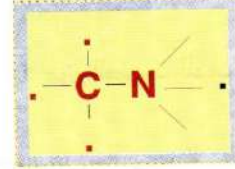
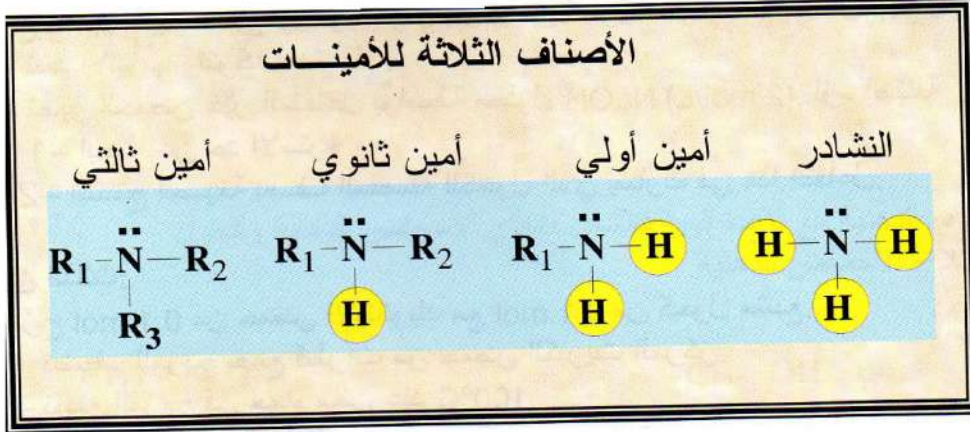
عين صيغ المركبات A ، B ، C ، D ، E في التسلسل التفاعلي التالي:



الوحدة 3: الأمينات

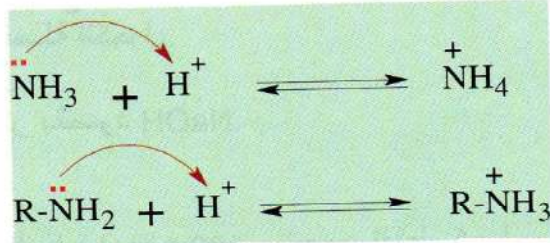
1- تعريف الأمينات:

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



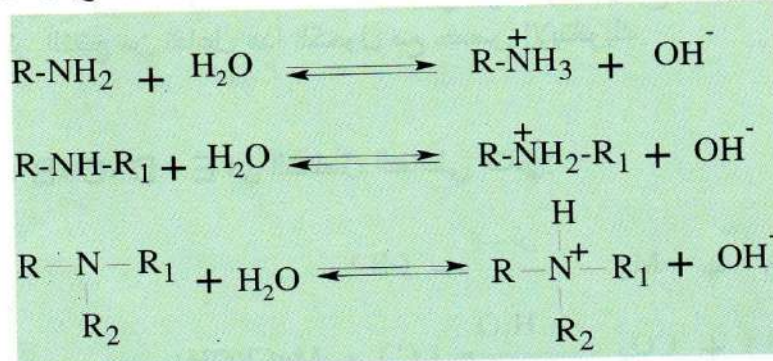
2- الخواص الأساسية للأمينات:

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



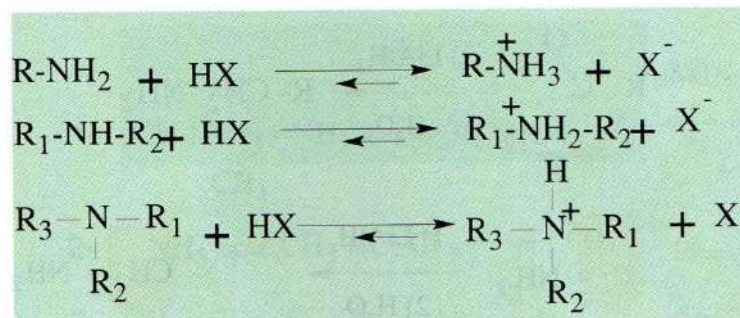
1.2- التفاعل مع الماء:

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



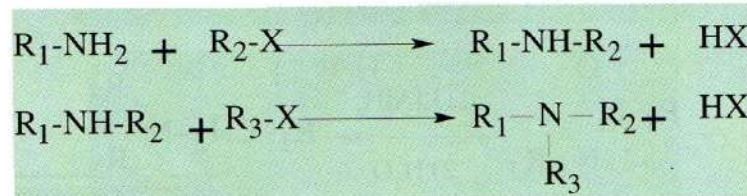
2.2. التفاعل مع الحمض HX:

تفاعل الأمينات مع الأحماض كأساس ضعيف

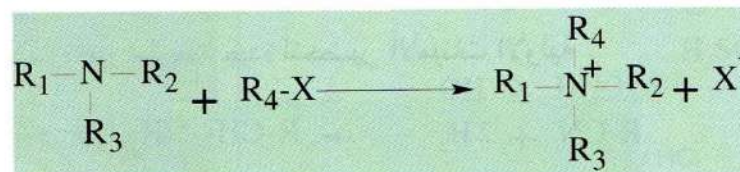


3- ألكلة الأمونياك بمشتق هالوجيني: (طريقة هوفمان)

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



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



ملاحظة:

أمين الكيلي مشبع سائل كثافته بالنسبة للماء 0.728

- أوجد الكتلة المولية لهذا الأمين اذا علمت ان 2 ml منه يحتوي على $1.44 \times 10^{-2} \text{ mol}$
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 النيترو: R-NO₂

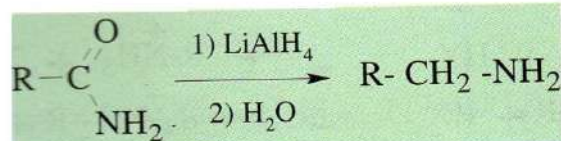
هذا التفاعل ذو أهمية بالغة خاصة مع المشتقات النترية البنزينية السهلة التحضير. و كعامل الإرجاع يمكن أن نستخدم:

- الهيدروجين الجزيئي H₂ بوجود Pt أو Ni كوسيط (CATALYSEUR)
- هيدرواليتيوم و الألومنيوم LiAlH₄ بوجود H₂O
- الحديد Fe أو القصدير Sn بوجود HCl

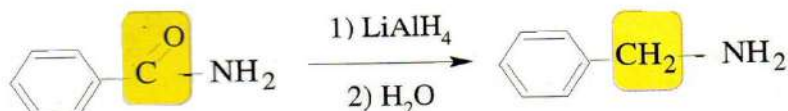


2.4- الأמיד : R-CONH₂

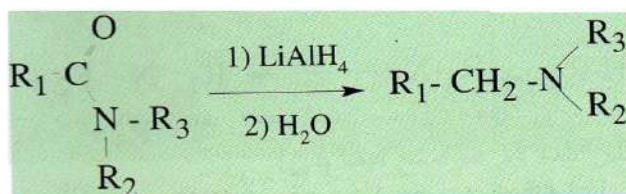
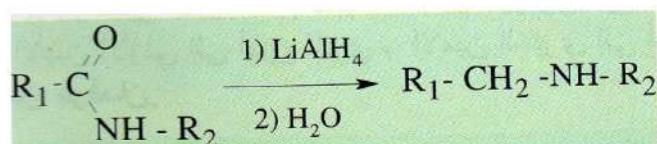
ترجع الأميدات عن طريق LiAlH₄ ثم الماء إلى أمينات وفق التفاعل التالي



مثال:



في حالة الأמיד 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

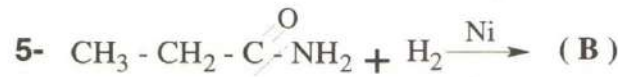
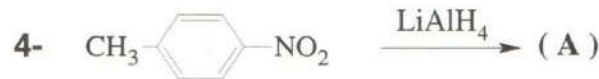
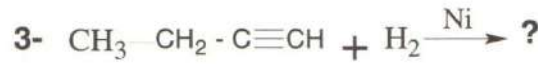
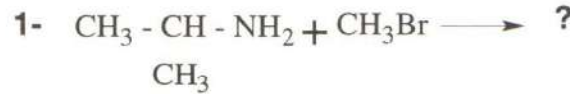


تعتبر طريقة إرجاع النيتريلات مثلى لتحضير الأمينات الأولية.

تمارين حول الأمينات

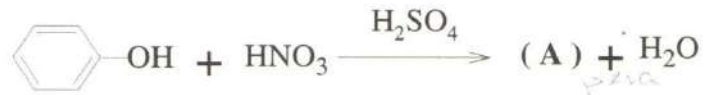
التمرين الأول:

حدد طبيعة نواتج التفاعلات التالية:



التمرين الثاني:

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



- 1- أوجد صيغ المركبات **A** و **B** و صيغة الباراسيتامول **Y**.
- 2- أعط الاسم العلمي للباراسيتامول.



كبسولات الباراسيتامول

الوحدة 4: البوليميرات

1- تمهید:

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 ؟



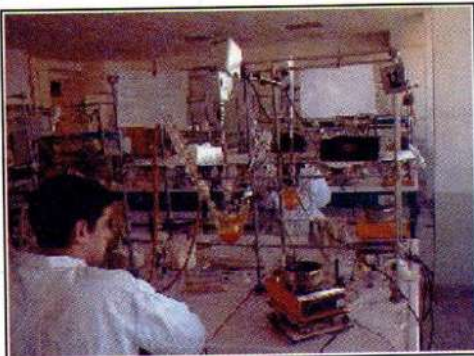
أَوْ رُبَّمَا رَأَيْتَ بِطَاقَاتٍ مَلْبَسٍ مُّكْتَوِبٍ فِيهَا: 'أَكْرِيْلِيْكَ'، بُولِي اسْتَرْ
أَوْ قَطَنٌ
.....

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

2- مفهوم المركبات البوليميرية

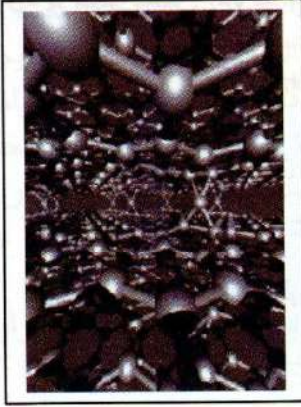
البوليميرات هي مواد عضوية تتألف جزيئاتها من آلاف أو عشرات الآلاف من الذرات و هي تتكون من وحدات بنائية متكررة. هناك بوليميرات طبيعية مثل: البروتينات، السليلوز، المطاط الطبيعي، الصوف، الحرير،.... و بوليميرات اصطناعية مثل: المطاط الاصطناعي، النيلون،.... لقد تم اكتشاف إستحصال البوليميرات الاصطناعية و إنتاجها 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 .



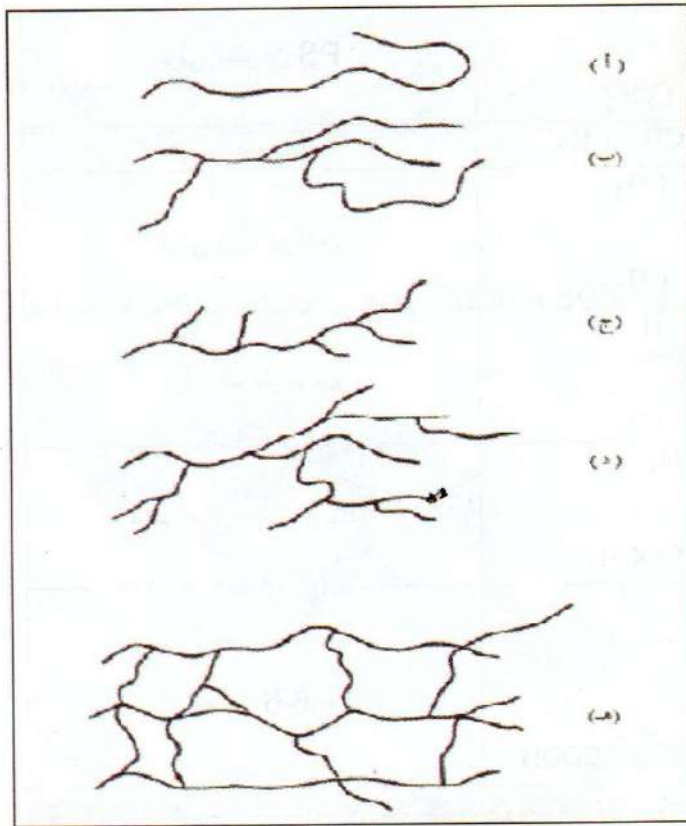
1.2- تعريف المركب البوليميري:

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 المونومرات إلى بوليمر تدعى بالبلمر.



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)

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

البوليمير	المونومير	بعض الإستخدامات
بولي اتيلين PE	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	قارورات المياه و المشروبات الغازية. وتغليف الأسلاك الكهربائية.
بولي بروبيلين PP	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	أدوات منزلية، أنابيب مياه ولعب الأطفال.
بولي كلوريد الفينيل PVC	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$	قارورات المياه، الأنابيب، الأدوات الصحية
بولي ستيرين PS	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	الأدوات المنزلية، العزل الحراري والصوتي.
بولي بوتاديين	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	مطاط صناعي، عجلات
بولي إيزو بوتيلين	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	مطاط صناعي،
بولي أكريلونتريل	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CN} \end{array}$	نسيج اصطناعي..
بولي ميثيل ميتا أكريلات	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	بديل للزجاج plexiglas ..
نيلون 6-6	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ + $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	صناعة الأقمشة...
بولي إستر Tergal	+ $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ + $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$	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.

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، اللينة، 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

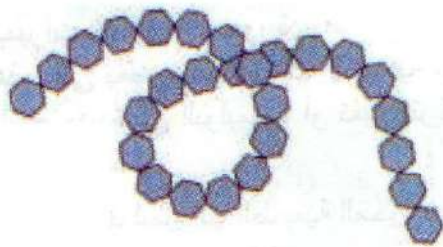
تصنف البوليميرات من حيث مصادرها إلى ثلاثة أصناف رئيسية

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 غالبية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبياً.

أمثلة:

النشاء: بوليمر من الجلوكوز 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

السيليلوز:

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



2.4- البوليميرات الصناعية:

وهذه تشمل البوليميرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليميرات المهمة صناعياً. وهذه تشمل على البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي والألياف 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: خلاص السيليلوز نترات السيليلوز؛ القطن المطعم بالألياف الأكريليك وغيرها.

ويمكن توضيح أهمية هذه البوليميرات بأخذ خلاص 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 الخلايا فإن خلاص السيليلوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية و بالنتيجة يمكن تحويل البوليمير إلى ألياف صناعية أو أفلام بلاستيكية وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

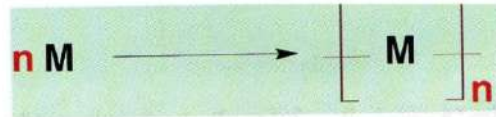
5- البلمرة:

يوجد نوعان من تفاعلات البلمرة هما :

- البلمرة بالضم (polyaddition)

- البلمرة بالتكاثف (polycondensation)

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

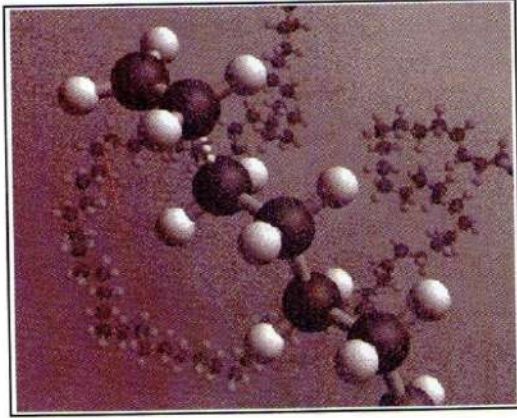
تحدد قيمة درجة البلمرة من خلال العلاقة:

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

حيث n : درجة البلمرة

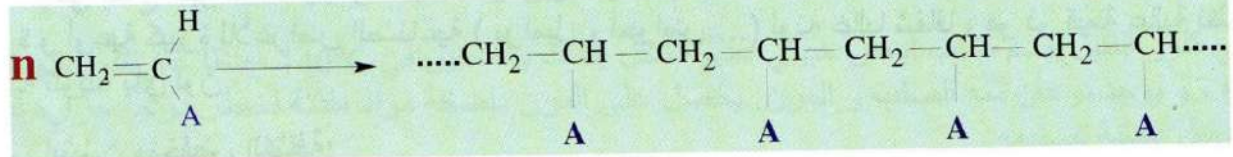
$M_{\text{polymère}}$: الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير

$M_{\text{monomère}}$: الكتلة المولية للمونومير

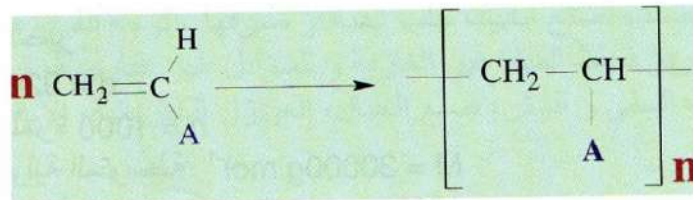


مجسم متباعد للبوليمير

2.1.5- بلمرة الألسانات والمركبات الفينيلية:

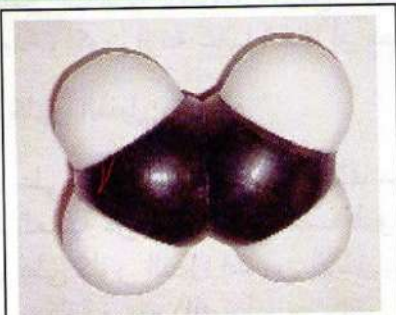
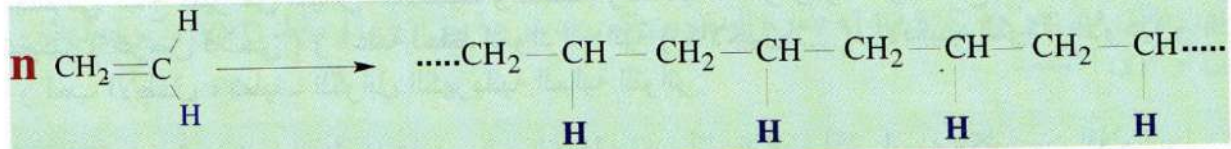


كما يمكن تمثيل معادلة تفاعل البلمرة كما يلي

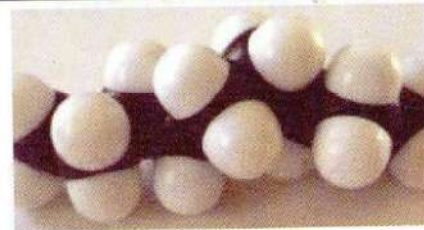


أ- بلمرة الإثيلين:

بلمرة الإثيلين تؤدي إلى تشكل البولي إثيلين

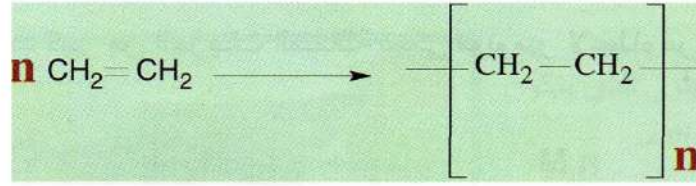


مجسم متراس للإيثيلين



مقطع للمجسم المتراس لبولي إثيلين

تمثل معادلة تفاعل البلمرة كما يلي



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

نميز نوعين رئيسيين من البولي إيثيلين:

* البولي إيثيلين 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 $M = 500000 \text{ g.mol}^{-1}$

- درجة انصهاره 130°C

- يتكون من سلاسل خطية أو قليلة التفرع .

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 و 2500 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 $M = 30000 \text{ g.mol}^{-1}$

- 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.

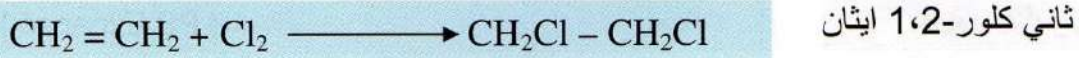
تركيبته الكيميائية مشابهة للبولي إيثيلين عالي الكثافة ولكنه أقل كثافة وأكثر ليونة وكثير من أفلام البولي إيثيلين تصنع منه ويكون لونه غالبا شفافا أو مصبوغا.

ب- بلمرة كلور الفينيل:

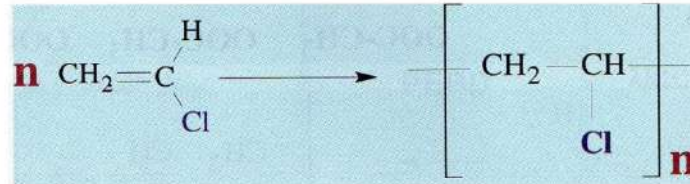
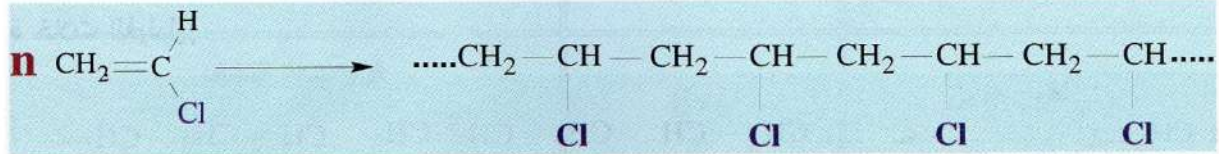
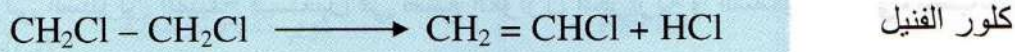
نحصل علي بولي كلور الفينيل انطلاقا من المركب كلور الفينيل ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) الذي يوجد في الحالة الغازية في الشروط العادية من الحرارة و الضغط و يمتاز برائحة إثيرية.

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

*** 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 .



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



البولي كلور الفينيل 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 ملدنة لخفض درجة حرارة لدونته و تسهيل عملية تصنيعه.

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

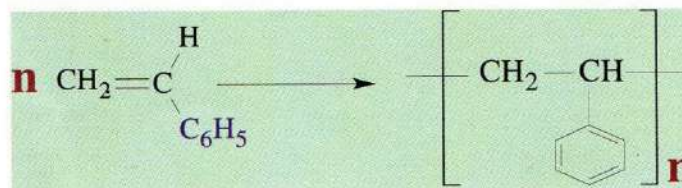
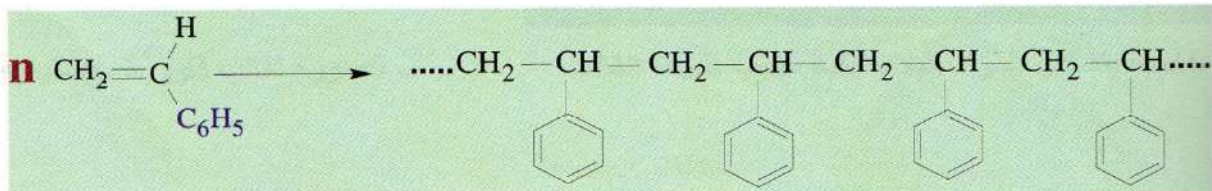
يستعمل بولي كلور الفينيل الصلب لصنع أنابيب جلب المياه و صرفها ، لوحة القيادة في السيارة

(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 لأغراض الطبية.

جـ بلمرة الستيرين:

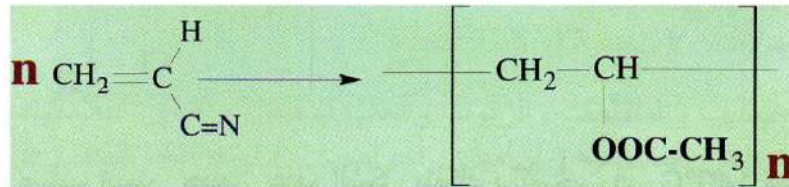
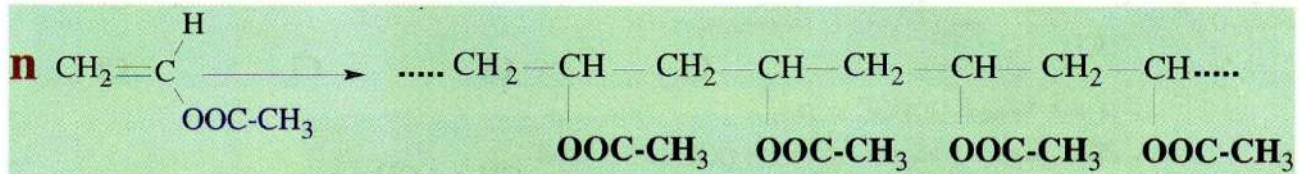
تحصل على متعدد الستيرين من بلمرة مشتق بنزيني صيغته $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ يدعى الستيرين و هو سائل عديم اللون يغلي في الدرجة 142,5°C، بلمرة الستيرين تتم عند درجة حرارة مقاربة لـ 80°C و بوجود آثار من الأكسجين أو فوق الأكسيد.



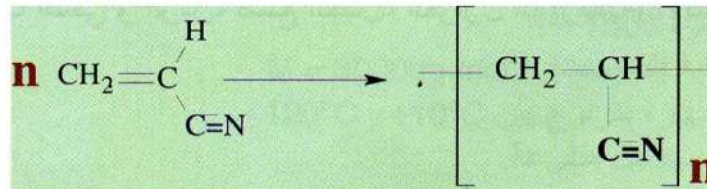
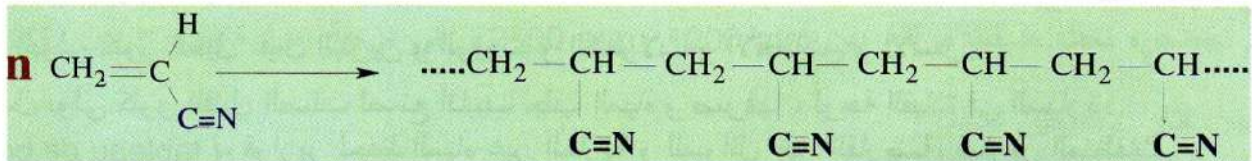
البولي الستيرين مادة لدنة متماسكة وقاسية، و في أغلب الأحيان يكون شفاف، يسمّى عندئذ بالبولىستيرين البلوري. عندما يحقن البنتان C_5H_{12} تحت الضغط في البولي ستيرين السائل تتشكل كريات كبيرة تحوي البنتان السائل، يتبخّر بمجرد تعرضه للحرارة فيتمدد مما يؤدي إلى انتفاخ الكريات المتشكلة . فنحصل هكذا على البولي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

يستعمل البولي الستيرين البلوري في صنع صناديق التلفزيون، الراديو، الكاميرا، الأضواء الخلفية للسيارات، أواني المائدة، لعب الأطفال، تعلقات للملابس، أدوات المطبخ والأكواب، ولعب الأطفال، الأقلام،..... أما البولي الستيرين المنتفخ فيستعمل في صنع العوازل الحرارية و السمية للمباني، علب الأغراض الهشة (سهلة العطب).

د- بلمرة خلات الفينيل:



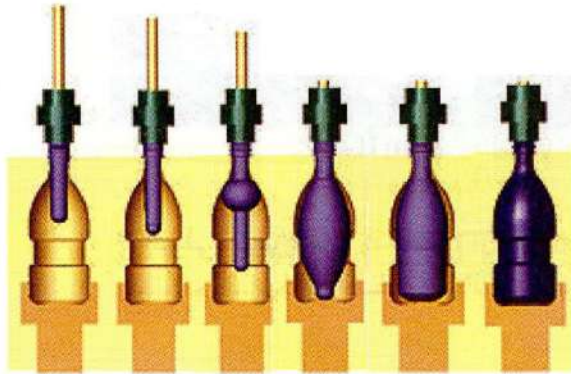
هـ- بلمرة أكريلونتريل:



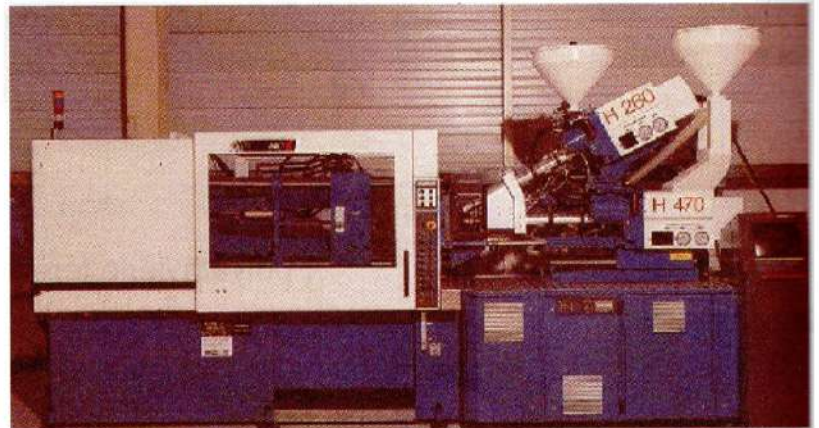
3.1.5- رموز البوليميرات المختلفة:

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 الفينيل	PVC	قوي سهل التشغيل
بولي إيثيلين منخفض الكثافة	PEBD	سهل التشغيل وطري وعازل للماء
بولي بروبيلين	PP	للحرارة والكيميائيات والزيوت قوي ومقاوم
بوليستيرين	PS	التشكيل سهل



- الصورة لقالب قارورة بلاستيكية -



آلة خاصة بتشكيل المواد البلاستيكية حسب طبيعة القالب

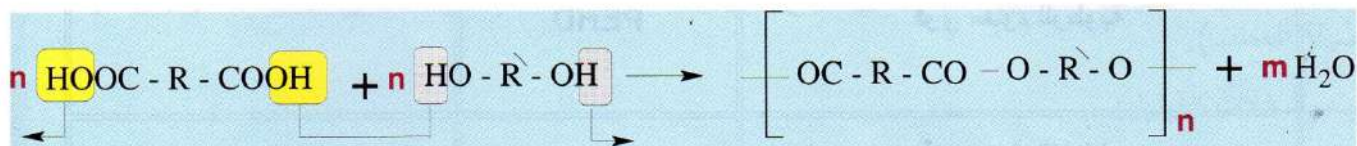
2.5- البلمرة بالتكاثف:

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:



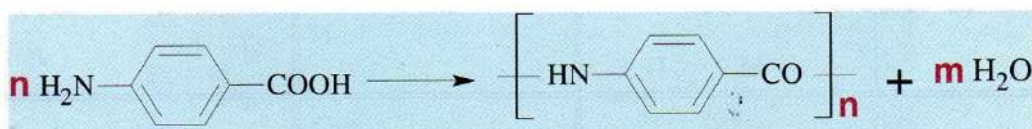
مثال:



الصنف الثاني من الشكل:



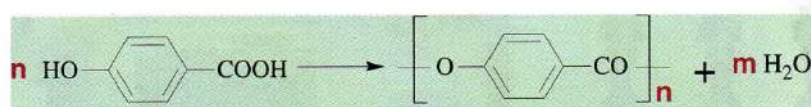
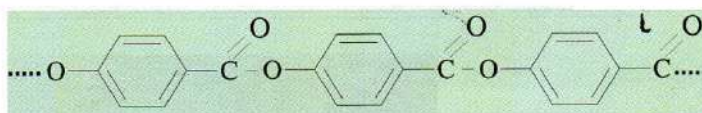
مثال:



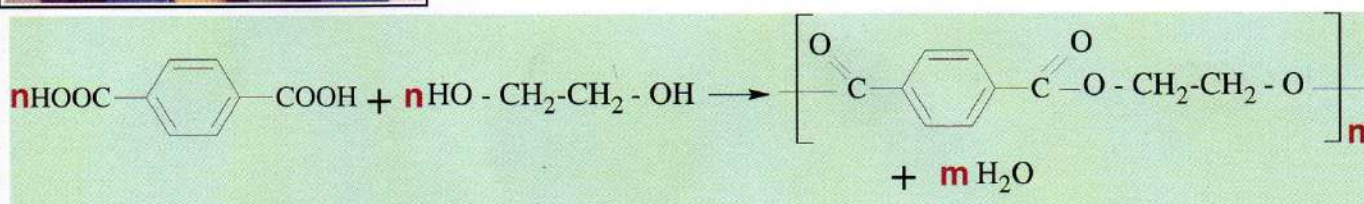
2.2.5- تكاثف المركبات:

أ- البولي أستتر: (Les polyesters)

* الترغال (le Tergal®)



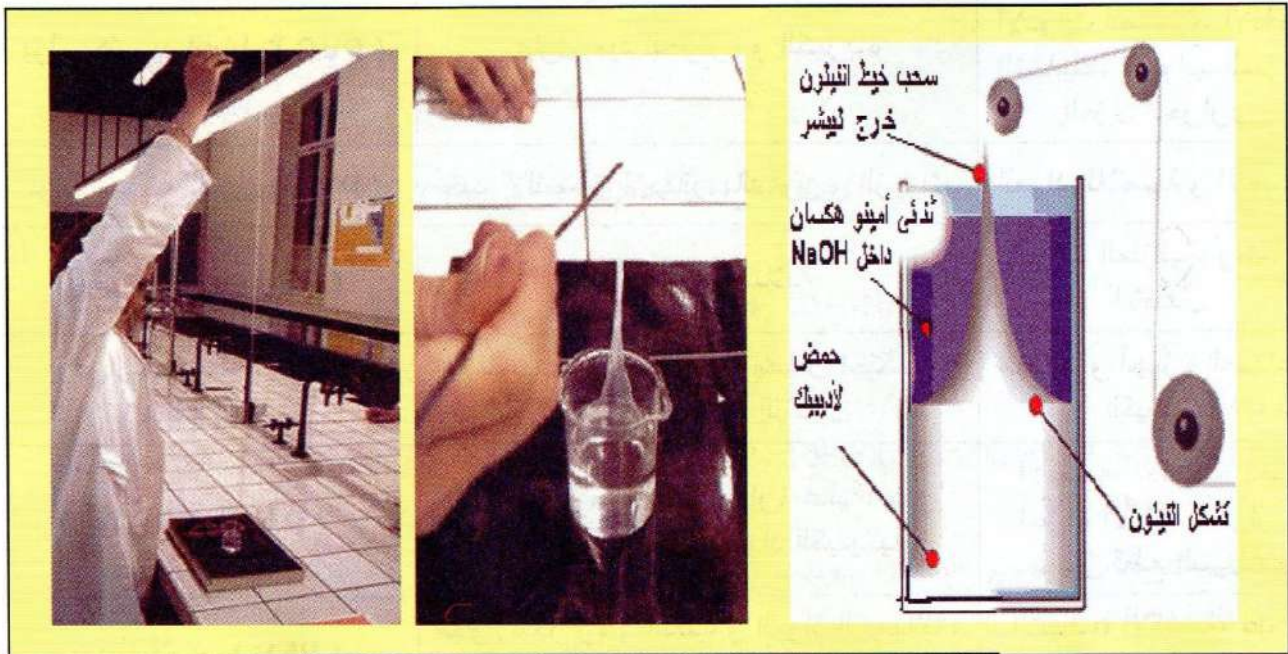
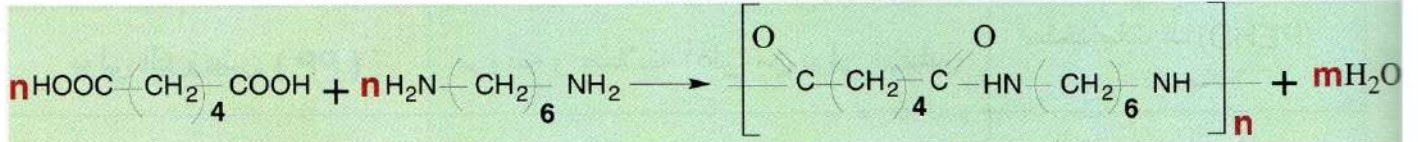
* البولي إيثيلين تترافثالات (polyéthylène téréphtalate PET)
يستخدم أساسا في صناعة الألياف النسيجية الاصطناعية





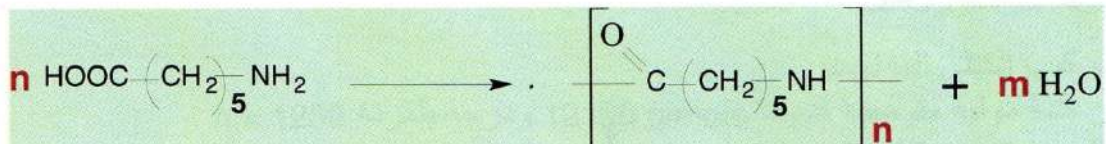
ب- البولي أميد: (Les polyamides)

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

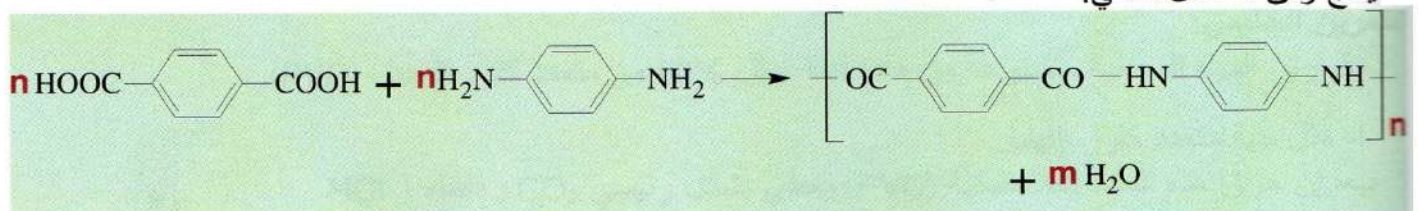


تحضير البولي أميد (نيلون 6-6)

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 البولي ميري نستعمل H_2SO_4

6- جدول أنواع بعض البوليميرات، خواصها و أهم استخداماتها

النوع	أهم الخواص	الإستخدامات
بولي الإيثيلين منخفض الكثافة (PEBD)	عالي المرونة، يتأثر بالمذيبات. درجة إنصهاره 110°C.	الصفائح البلاستيكية الرقيقة و الشفافة للتغليف، الأكياس البلاستيكية، تغليف الأسلاك الكهربائية
بولي الإيثيلين 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 الإيثيلين	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 الالتصاق لا يتأثر بالدهون و الزيوت	المواد اللاصقة و الأصباغ.
بولي الستيرين (PS)	الشفافية و الصلابة	الأدوات المنزلية، رضاعات الأطفال.
بولي رباعي فلور الإيثيلين (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 ميثيل ميتا أكريلات (PMMA)	شفاف، سهل الخدش بسبب ليونته العالية	بديل للزجاج، الأسنان، الأنابيب، الألواح.

تمارين حول البوليميرات

التمرين الأول:

لتحضير مركب بلمري X إنطلاقاً من الأستيلين A نجري التفاعلين الآتيين



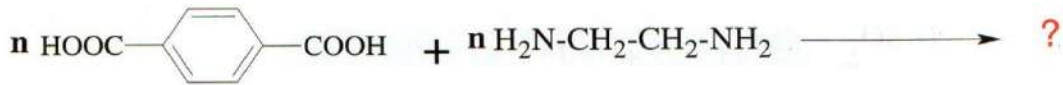
أ- أعد كتابة السلسلة مع تحديد صيغ المركبات A ، B و X .

ب- ما نوع البلمرة الحادثة على المركب B .

ج- أذكر اسم المركب X و مجالات استخدامه.

التمرين الثاني:

أعط ناتج بلمرة المركبات الآتية وما طبيعتها



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) وذلك بتعيين بنيته واسم البوليمير.

التمرين الرابع:

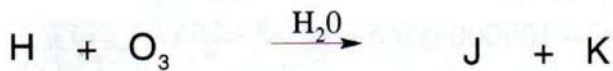
بعد التحليل الكمي لبوليمير ناتج من البلمرة بالضم وجد انه يحتوي على 73.2% من كلور و 24.8% من كربون و 2% من الهيدروجين

- 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.



حيث : A : السان كتلته المولية $M=42 \text{ g/mole}$

K إيجابي مع D N P H فهلنغ ومحلول فهلنغ

F إيجابي 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



المجال الثاني دراسة البروتينات و الإنزيمات

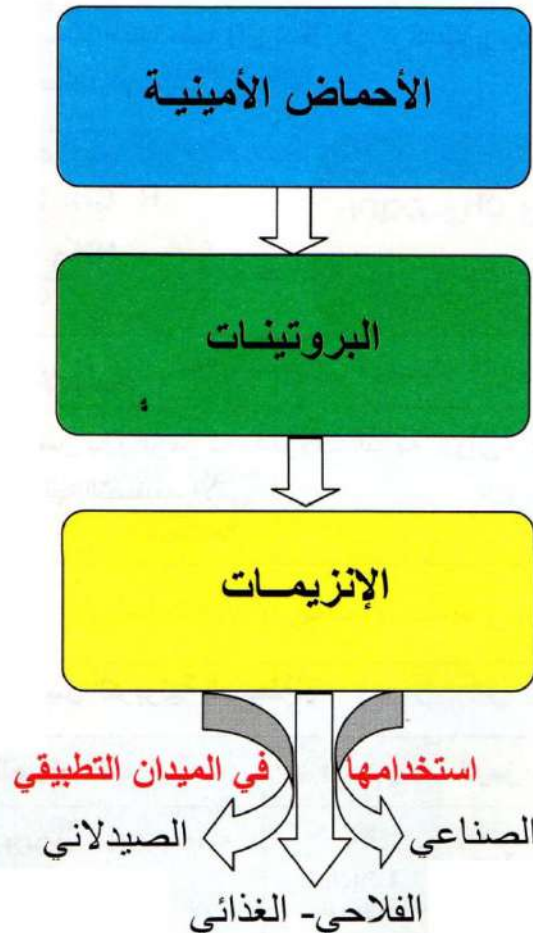
يشمل المجال الثاني ثلاث وحدات تسمح باكتساب معارف ومعلومات ومهارات خاصة حول الأحماض الأمينية و البروتينات و الإنزيمات واستخداماتها في الميدان التطبيقي

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:

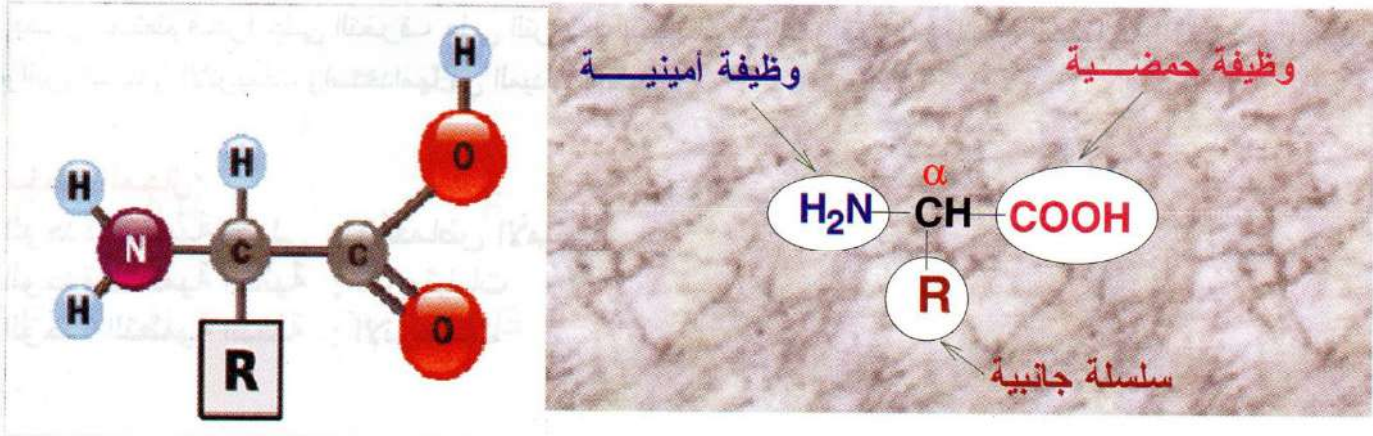
الوحدة التعليمية الأولى : الأحماض الأمينية
الوحدة التعليمية الثانية : البروتينات
الوحدة التعليمية الثالثة : الإنزيمات



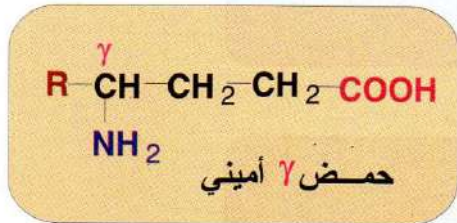
الأحماض الأمينية

1- تعريف الأحماض الأمينية:

هي مركبات عضوية تشمل وظيفة حمضية (-COOH) ووظيفة أمينية (-NH_2) في الموقع α (ألفا) بالنسبة للمجموعة الكربوكسيلية و سلسلة جانبية (-R) متغيرة قد تكون أليفاتية 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	$\text{H}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Leucine لوسين	Leu	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Alanine الالانين	Ala	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2	Isoleucine ايزولوسين	Ile	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{CH}_3 \quad \text{NH}_2$
Valine فالين	Val	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{CH}_3 \quad \text{NH}_2$			

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

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Sérine السيرين	Ser	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2	Thréonine الثريونين	Thr	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{OH} \quad \text{NH}_2$

3.1.2- الأحماض الأمينية الكبريتية : تحتوي على الكبريت

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Cystéine سيسنتين	Cys	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2	Méthionine مثنونين	Met	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2

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	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2	acide Glutamique حمض الغلوتاميك	Glu	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2

(ب) الأحماض الأمينية الأميدية: هي أميدات الأحماض الأمينية الحامضية

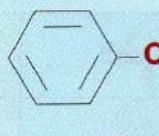
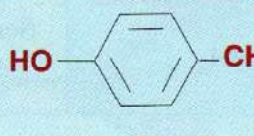
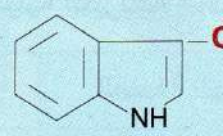
الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Asparagine الاسبارجين	Asn	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{O} \quad \text{NH}_2$	Glutamine الغلوتامين	Gln	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{O} \quad \text{NH}_2$

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

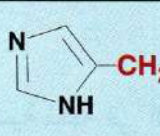
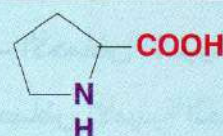
الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية	الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Lysine ليزين	Lys	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2	Arginine أرغنين	Arg	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_2

2.2 - الأحماض الأمينية الحلقية:

1.2.2- الأحماض الأمينية العطرية:

الاسم	الرمز	الصيغة الكيميائية
Phénylalanine فيل ألانين	Phe	
Tyrosine تيروزين	Tyr	
Tryptophane تريبثوفان	Trp	

2.2.2- الأحماض غير العطرية:

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

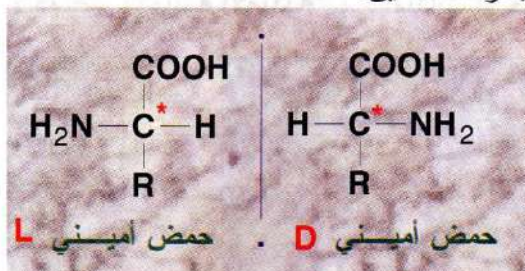
يصنف كذلك الهستيدين ضمن الأحماض الأمينية القاعدية

3- خواص الأحماض الأمينية:

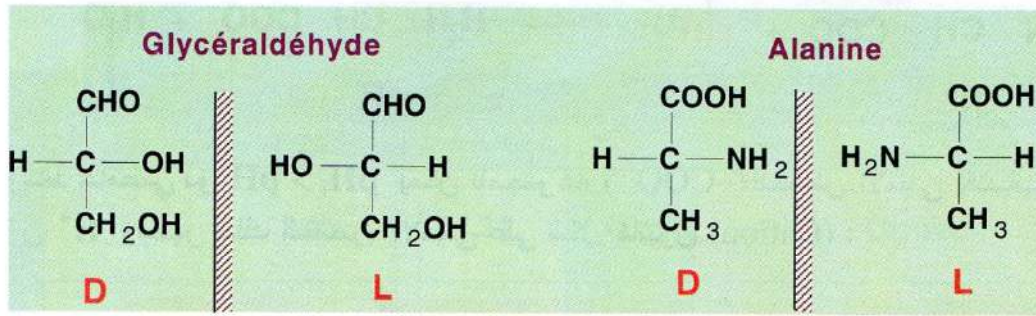
1.3 الخواص الفيزيائية:

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.

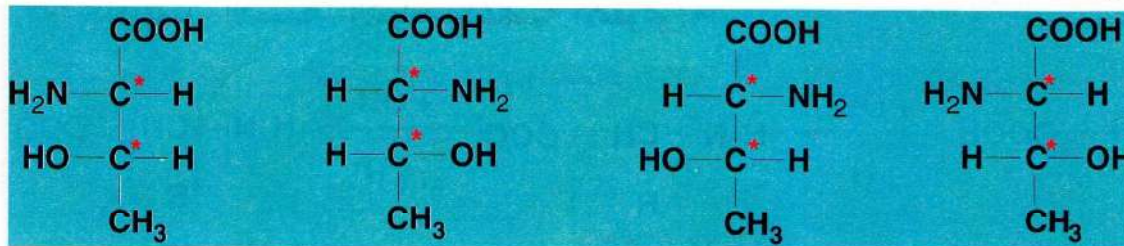


الصورة D: تقع الوظيفة الأمينية (NH_2) في الحمض الأميني على يمين الجزيء.
الصورة L: تقع الوظيفة الأمينية (NH_2) في الحمض الأميني على يسار الجزيء



تطبيق: مثل المماكبات الضوئية للحمض الأميني الثريونين (Thr)

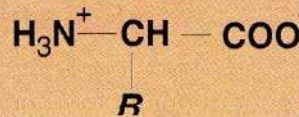
الحل: الحمض الأميني الثريونين (Thr) لديه ذرتي كربون لا متناظرتين ونتيجة لذلك لديه 4 مماكبات ضوئية هي:



2.1.3- الخاصية الأمفوتيرية:

تتأين الأحماض الأمينية حسب قيمة pH الوسط.

في وسط ذو $\text{pH}_i = \text{pH}$ الذي يمثل pH نقطة التعادل الكهربائي ($\text{pH}_{\text{isoelectrique}}$) تكون الأحماض الأمينية على شكل أيون ثنائي القطب أي أيون متعادل كهربائياً (Zwitterion)



إذا كان pKa_1 خاص بالمجموعة $-\text{COOH}$

pKa_2 خاص بالمجموعة $-\text{NH}_2$

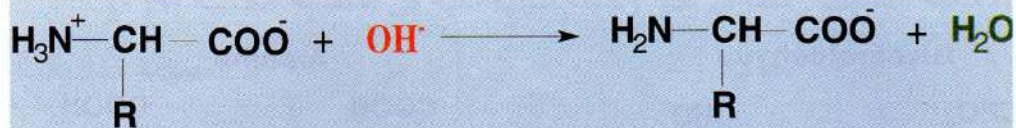
pKa_R خاص بالمجموعة $-\text{R}$ في حالة احتوائه على مجموعة $-\text{COOH}$ أو

مجموعة $-\text{NH}_2$

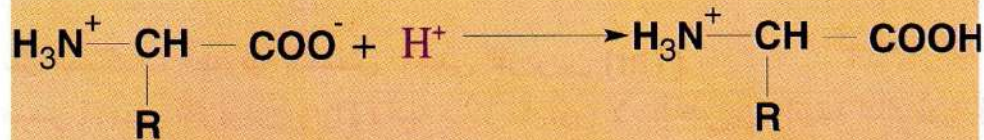
تُحسب قيمة pH_i بالعلاقة التالية :

إذا كان R يحتوي على مجموعة أمينية $-\text{NH}_2$	إذا كان R يحتوي على مجموعة كربوكسيلية $-\text{COOH}$	إذا كان R لا يحتوي على مجموعة $-\text{COOH}$ و لا على مجموعة $-\text{NH}_2$
$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2}$	$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_R}{2}$	$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$

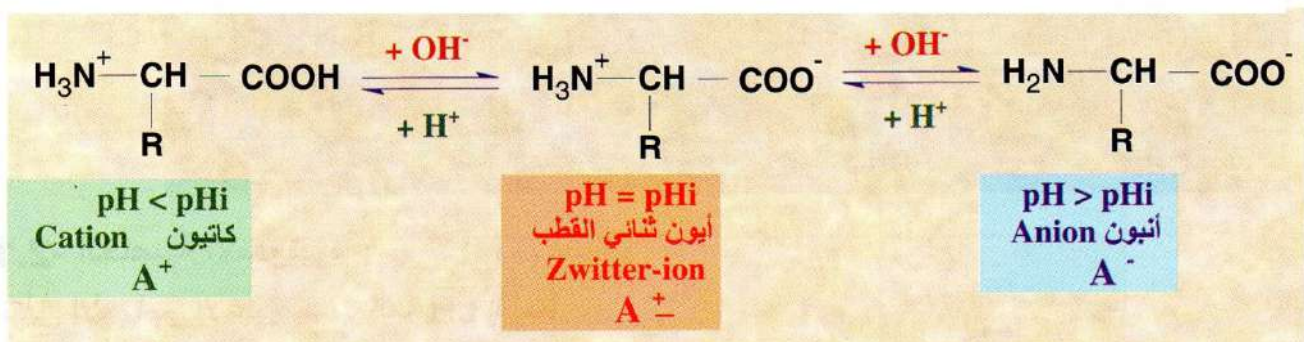
في وسط قاعدي ذو $\text{pH} < \text{pH}_i$ يمكن للمجموعة الأمينية $-\text{NH}_3^+$ للحمض الأميني أن تحرر بروتون H^+ ويظهر بذلك الحمض على شكل أنيون (anion) :



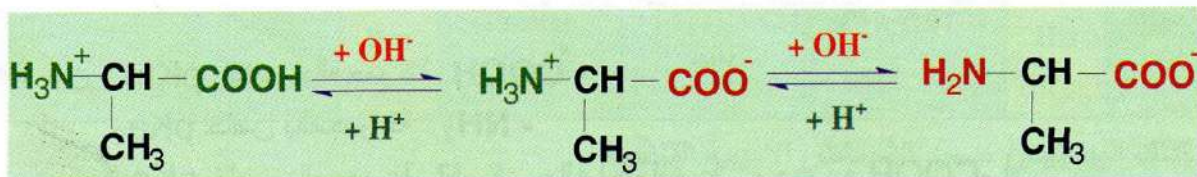
في وسط **حامضي** ذو $\text{pH} < \text{pH}_i$ يمكن للمجموعة $(-\text{COO}^-)$ للحمض الأميني اكتساب بروتون H^+ ويظهر بذلك الحمض الأميني على شكل **كاتيون** (Cation):



لذلك تمتاز الأحماض الأمينية **بالخاصية الأمفوتيرية**:



تطبيق 1: أكتب الصيغ الأيونية للألانين (Ala) عند تغير الـ pH ثم احسب قيمة الـ pH_i .
 يعطى $\text{pK}_{a1} = 2,34$ و $\text{pK}_{a2} = 9,69$
الحل: صيغ الألانين هي:



قيمة الـ pH_i :

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = \frac{2,34 + 9,69}{2} = 6,01$$

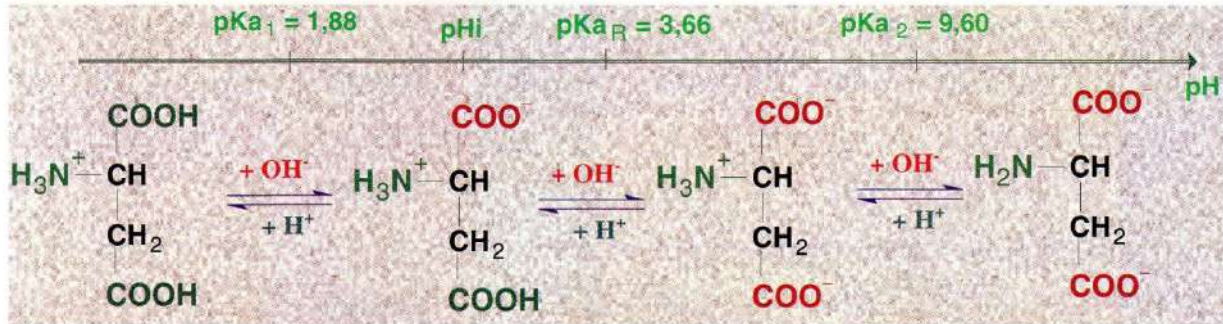
$$\text{pH}_i = 6,01$$

قيم الـ pH_i لبعض الأحماض الأمينية

pH_i	Pka_R -R	pka_2 $\alpha-NH_2$	pka_1 $\alpha-COOH$	الرمز	الاسم	
5,97		9,60	2,34	Gly	Glycine	غليسين
6,00		9,69	2,34	Ala	Alanine	الآلانين
5,96		9,62	2,32	Val	Valine	فالفين
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	سيسنتين
5,74		9,21	2,28	Met	Méthionine	مثنونين
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	فيل آلانين
5,66		9,11	2,20	Tyr	Tyrosine	تيروزين
5,89		9,39	2,83	Trp	Tryptophane	تريبتوفان

تطبيق 2: 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:



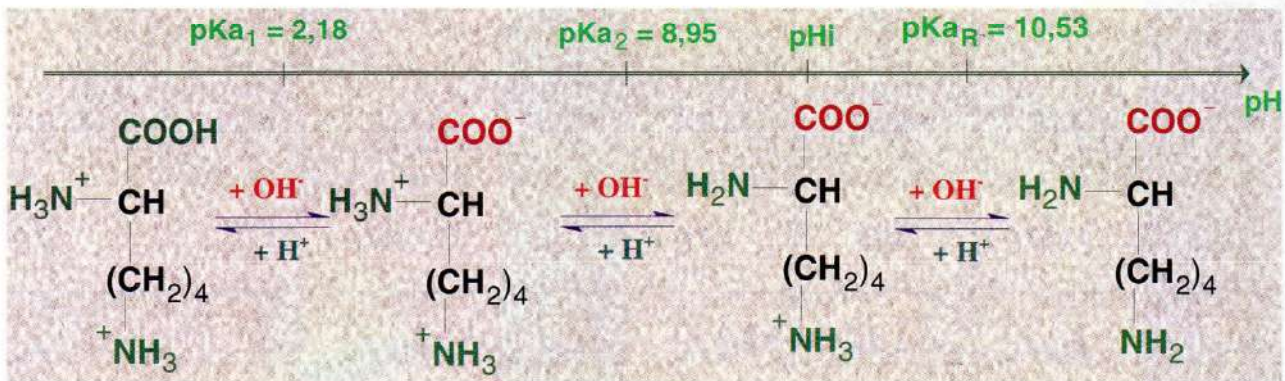
نلاحظ أن الأيون المتعادل كهربائياً موجود بين pKa_1 و pKa_R وبذلك تكون قيمة الـ pH_i كما يلي:

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

$$pH_i = 2,77$$

تطبيق 3: أكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني الليزين عند تغير الـ pH من 1 إلى 12 ثم استنتج قيمة الـ pH_i .

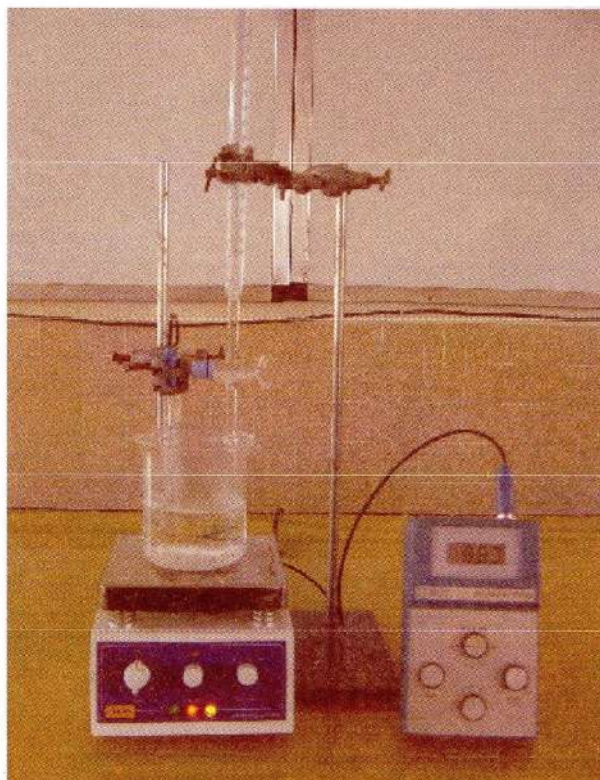
الحل : الليزين من الأحماض الأمينية القاعدية لديه وظيفة أمينية ($-NH_2$) ثانية في السلسلة الجانبية (R) و صيغه الأيونية هي:



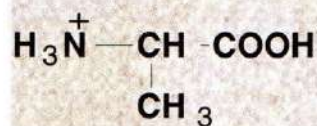
نلاحظ أن الأيون المتعادل كهربائياً موجود بين pKa_2 و pKa_R وبذلك تكون قيمة الـ pH_i كما يلي:

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

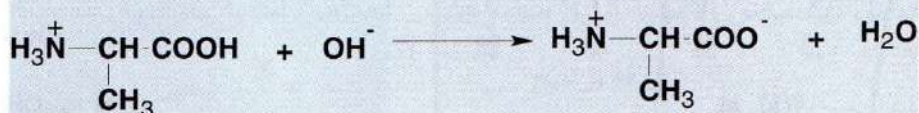
$$pH_i = 9,74$$

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

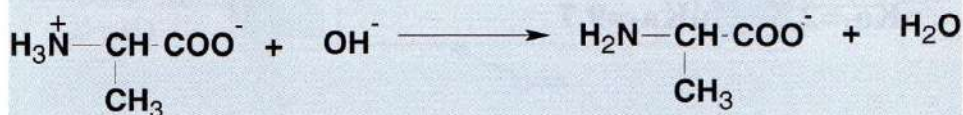
أ- المبدأ: نعاير 20 mL من محلول حمضي الألانيين $NaOH(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ بواسطة محلول $(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ باستخدام جهاز الـ pH متر.
يكون الألانيين في المحلول الحمضي كالتالي :



* معادلة تعديل الحموضة الأولى



* معادلة تعديل الحموضة الثانية

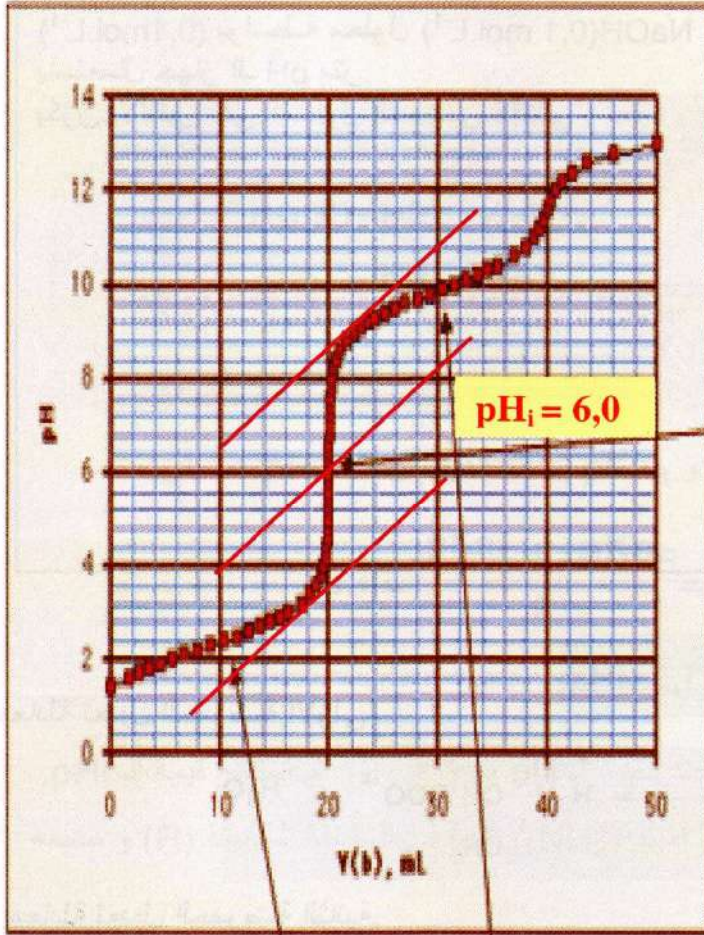


V_{NaOH} (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH	1.5	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.6	8.0	8.8	9.2	9.5

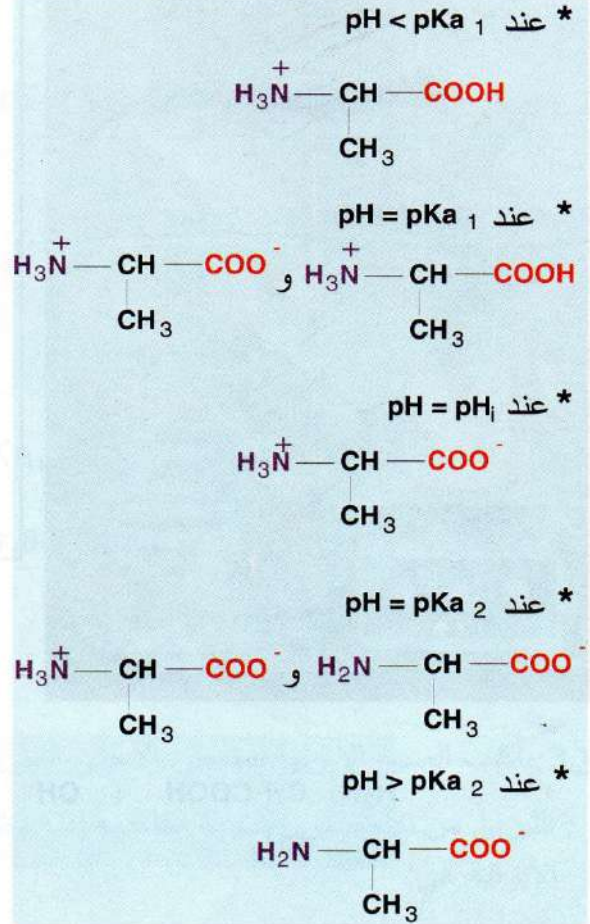
V_{NaOH} (mL)	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
pH	9.7	9.9	10.1	10.3	10.5	10.8	11.7	12.4	12.6	12.8	13.0	13.8

ب - المنحنى $pH = f(V_{NaOH})$

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



$pKa_1 = 2,3$ $pKa_2 = 9,7$

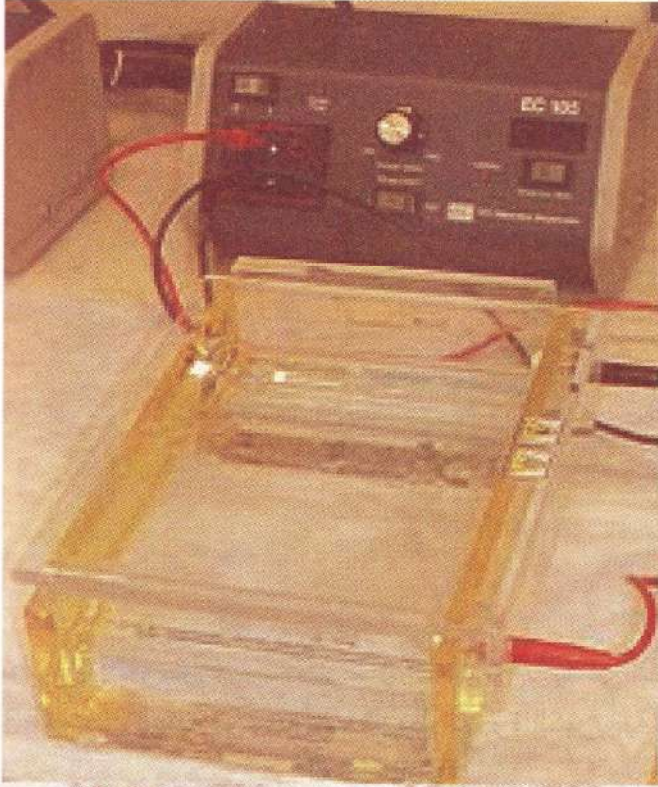


* عند نقطة التكافؤ الأولى نجد $pHi = 6,0$

* عند نقطة نصف التكافؤ الأولى نجد $pKa_1 = 2.3$

* عند نقطة نصف التكافؤ الثانية نجد $pKa_2 = 9.7$

4.1.3- الهجرة الكهربائية (électrophorèse)

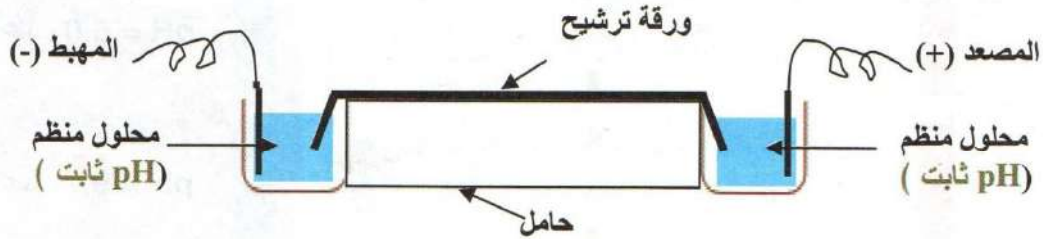


جهاز الهجرة الكهربائية (électrophorèse)

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 كهربائياً تبقى قرب خط الوسط.

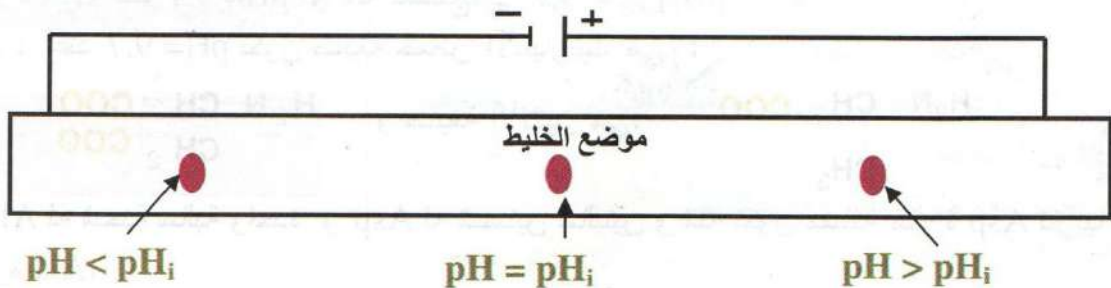
ب - فصل الأحماض الأمينية بطريقة الهجرة الكهربائية (électrophorèse):

هذه التقنية تسمح بفصل الأحماض الأمينية إلى 3 مجموعات : أحماض أمينية حمضية، متعادلة و قاعدية .



عند وضع مزيج من الأحماض الأمينية 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 $pH > pI$ الحمض الأميني يكون على شكل A^- : يهجر نحو المسرى الموجب (المصدر).
- عندما يكون $pH < pI$ الحمض الأميني يكون على شكل A^+ : يهجر نحو المسرى السالب (المهبط).
- عندما يكون $pH = pI$ الحمض الأميني يكون على شكل أيون ثنائي القطب أي أيون متعادل كهربائياً فإنه لا يهاجر و يبقى في نقطة الانطلاق .



المجال الثاني: البروتينات و الإنزيمات

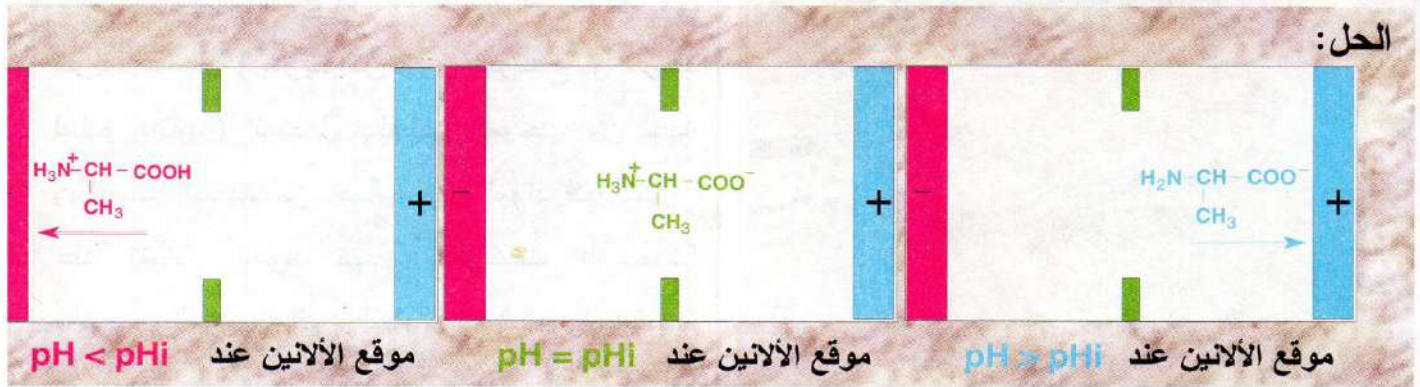
تطبيق 1: نضع الألانين في جهاز الهجرة الكهربائية ثم نغير قيمة الـ pH كما يلي:

$$pH = pHi \quad *$$

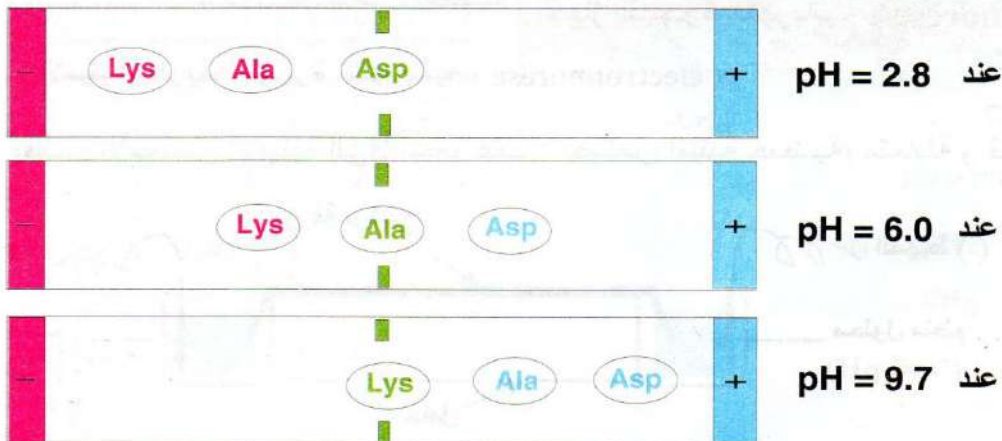
$$pH < pHi \quad *$$

$$pH > pHi \quad *$$

وضح أين يتجه الألانين في كل حالة مع كتابة صيغته.



تطبيق 2: 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 - استنتج قيمة الـ pHi لكل حمض أميني

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

الحل:

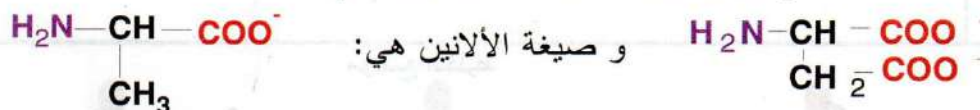
أ- نلاحظ من مخططات الهجرة الكهربائية الثلاثة :

* عدم هجرة Asp عند $pH = 2,8$ و منه نستنتج أن $pHi(Asp) = 2,8$

* عدم هجرة Ala عند $pH = 6$ و منه نستنتج أن $pHi(Ala) = 6,0$

* عدم هجرة Lys عند $pH = 9,7$ و منه نستنتج أن $pHi(Lys) = 9,7$

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



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

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

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 :

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



وعاء الفصل الكروماتوغرافي

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.

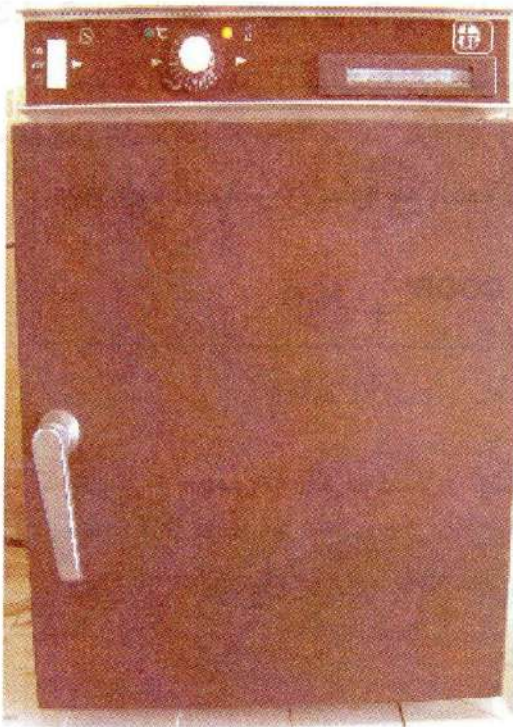
وضع قطرات المحاليل الشاهدة في أماكنها المخصصة تفصلها مسافات محددة على خط البداية المرسوم بقلم الرصاص.

تجفف القطرة بعد وضعها مباشرة حتى لا تتسع، مع تكرار العملية عدة مرات.

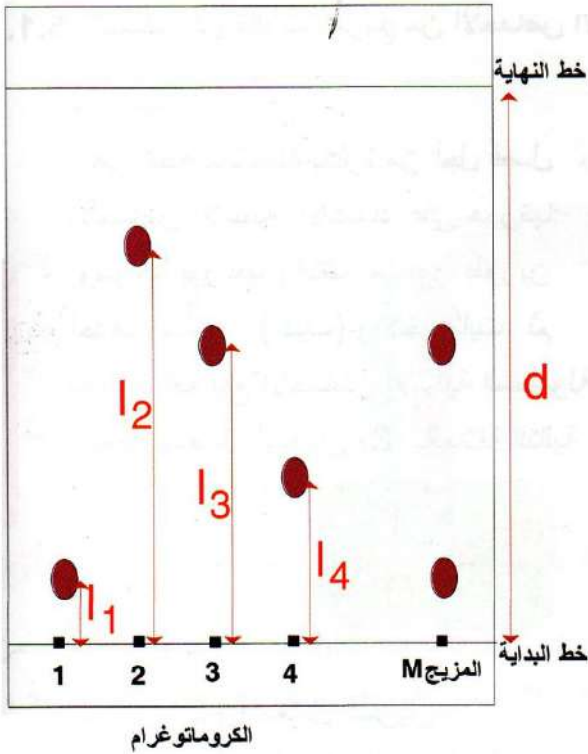
توضع ورقة الكروماتوغرافيا داخل وعاء الفصل وتترك لمدة كافية لحدوث الهجرة.

ترش ورقة الكروماتوغرافيا بكاشف النينهيدرين ثم تجفف داخل المجفف

تظهر بقع ملونة بالأزرق البنفسجي.



مجفف كهربائي



في المثال الموجود في الكروماتوغرام بعد رش ورقة الكروماتوغرافيا بكاشف النينهيدرين وتجفيفها داخل المجفف تظهر بقع ملونة بالأزرق البنفسجي .
1 ، 2 ، 3 ، 4 الأحماض الأمينية الشاهدة المعلومة.
M مزيج الأحماض الأمينية لمحلل العينة يتضح من الكروماتوغرام أن المزيج M يحتوي على الحمضين 1 و 3.

2.3 - الخواص الكيميائية:

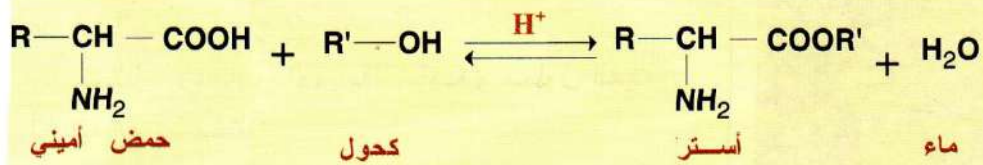
بالإضافة إلى تفاعلات مجموعتي الكربوكسيل و الأمين ، هناك تفاعلات خاصة بالسلسلة الجانبية لبعض الأحماض الأمينية.

1.2.3- الخواص الناتجة عن المجموعة الكربوكسيلية:

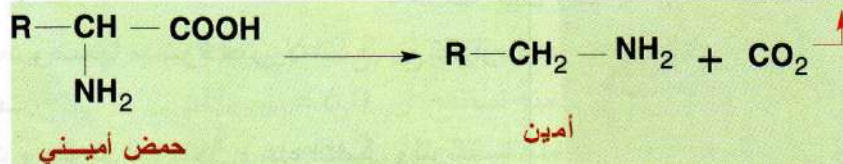
تمتلك الأحماض الأمينية نفس الخواص الأساسية للأحماض العضوية .

أ- تفاعل الأسترة:

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الكحولات لتتشكل الأسترات وفقا للتفاعل الآتي:



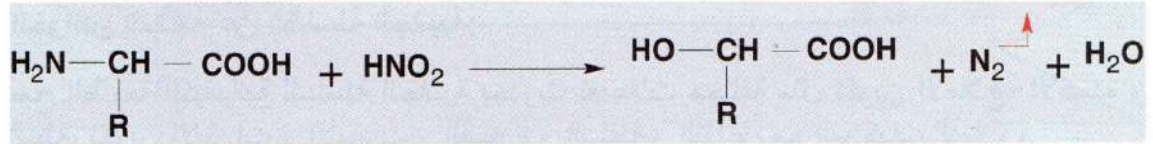
ب- تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل: يتحقق كيميائيا أو أنزيميا بتدخل أنزيمات الديكاربوكسيلاز



2.2.3 - الخواص الناتجة عن مجموعة الأمين:

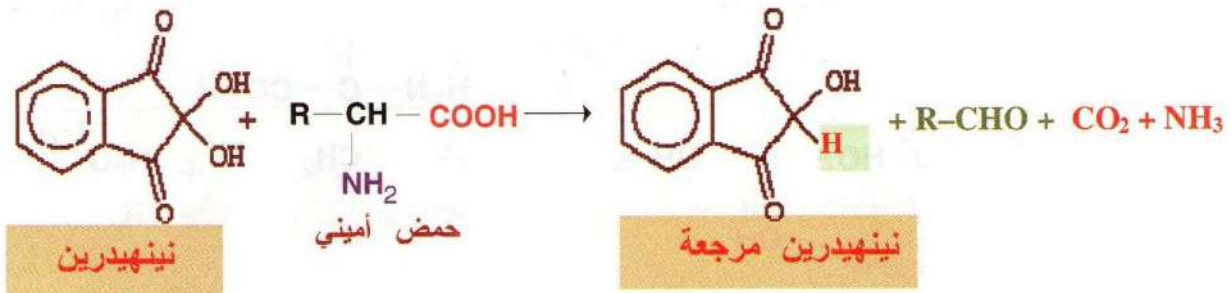
أ - نزع مجموعة الأمين:

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

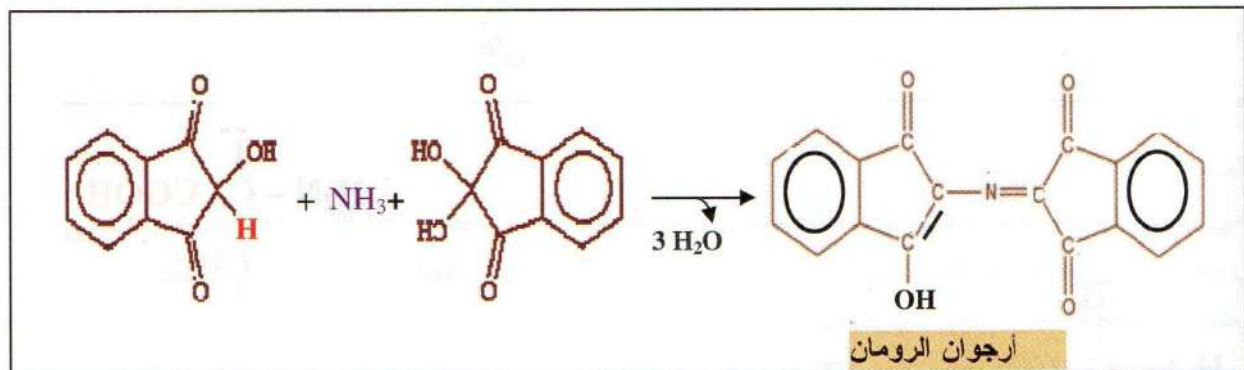


ب - التفاعل مع النينهيدرين:

المرحلة (1): النينهيدرين مؤكسد قوي يؤدي عن طريق تفاعل نزع مجموعة الأمين التأكسدية (désamination oxydative) للأحماض الأمينية إلى تشكيل نينهيدرين مرجعة وأدهيد و تحرير النشادر NH_3 وغاز CO_2 ؛ وفقا للتفاعل الآتي:



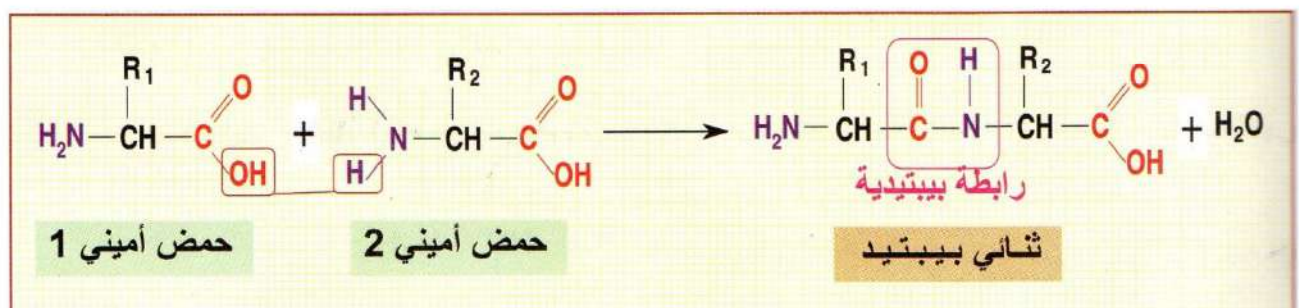
المرحلة (2): يتفاعل غاز NH_3 مع النينهيدرين المرجعة و جزيئ آخر من النينهيدرين ليعطي مركب أزرق بنفسجي يدعى أرجوان الرومان Pourpre de Ruhemann يستغل هذا التفاعل في الفصل الكروماتوغرافي والمعايير التلوينية للأحماض الأمينية.



سدة 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 أمينين فيما بينهما وتحرير جزيئه ماء وتشكيل ثنائي الببتيد وتدعى هذه الرابطة المتشكلة بالرابطة الببتيدية:

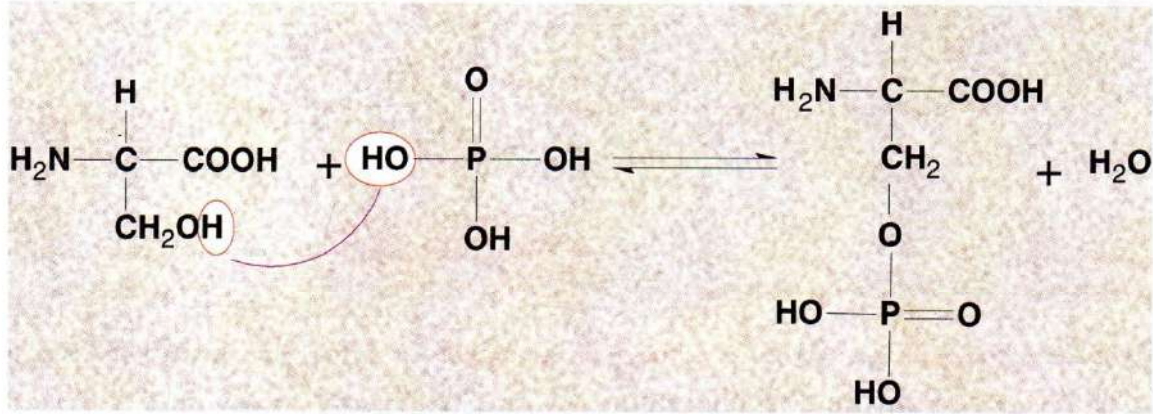


4.2.3- الخواص الناتجة عن السلسلة الجانبية:

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:

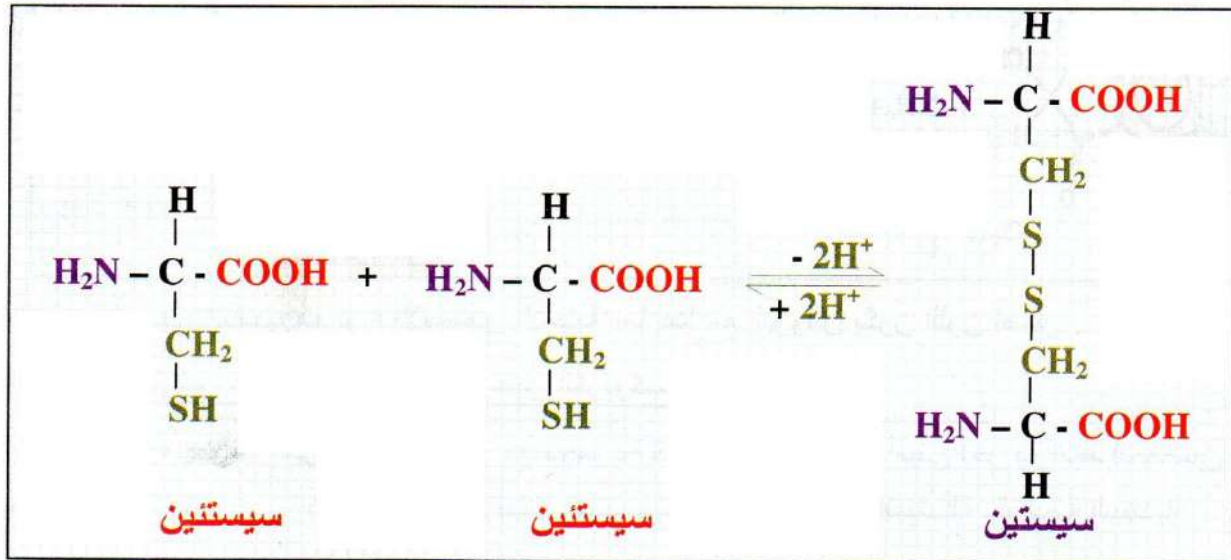
أ- تفاعل مجموعة -OH لحمض Ser مع حمض الفوسفوريك وتكوين فوسفوسرين

يكتسي هذا التفاعل أهمية في تنظيم عمل الكثير من الإنزيمات التي تحتوي في موقعها النشط على Ser إذ يتحوا 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.

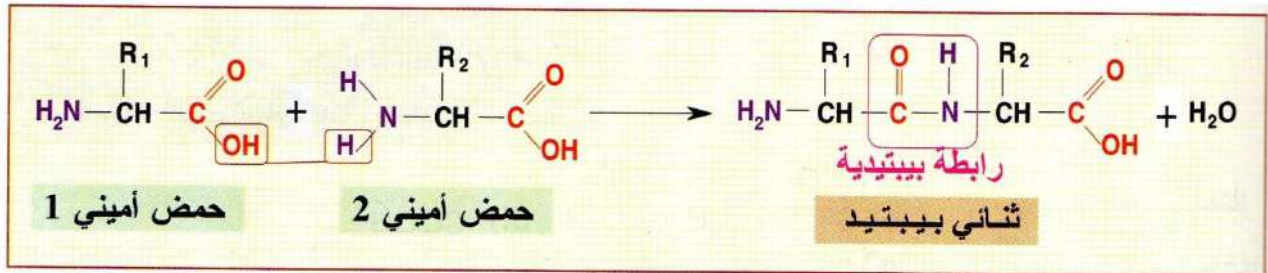


البروتينات

الببتيدات (peptides)

1- تعريف الببتيدات

ينتج الببتيد من اتحاد حمضين أميين 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.

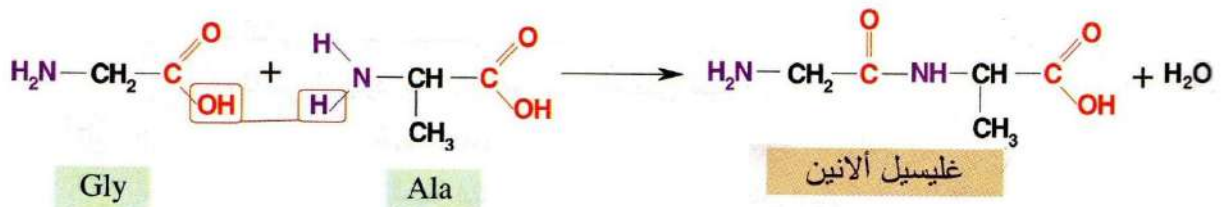


يطلق أحيانا اسم الببتيدات قليلة التعدد (Oligopeptides) على الببتيدات التي تحتوي على أقل من عشرة أحماض أمينية (ثلاثي الببتيد ، رباعي الببتيد...) ، ويطلق اسم الببتيدات المتعددة (Polypeptides) على الببتيدات المكوّنة من أكثر من عشر وحدات من الأحماض الأمينية، و الببتيدات الطبيعية تشتمل على هذين الصنفين.

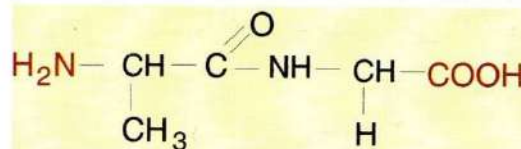
2- التسمية والتصنيف:

1.2- 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 (yl, يل) 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:



* تطبيق:

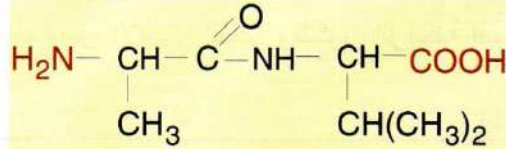
لديك الببتيدات الآتية:

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

أكتب صيغة كل ببتييد واذكر اسمه

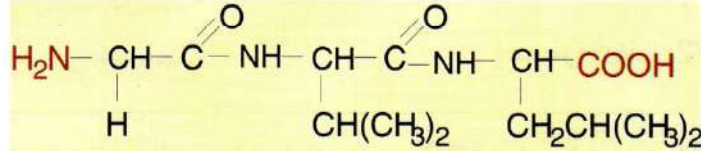
* الحل:

- صيغة ثنائي الببتيد Ala- Val



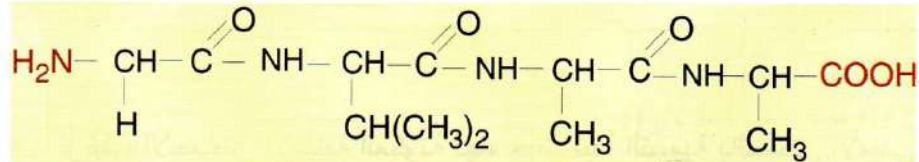
اسمه: ألانيل فالين (AlanylValine)

- صيغة ثلاثي الببتيد Gly-val-Leu



اسمه: غليسيل فاليل لوسين (GlycylValylLeucine)

- صيغة رباعي الببتيد Gly-val- Ala-Ala



اسمه: غليسيل فاليل ألانيل ألانين (GlycylValylAlanylAlanine)

2.2- التصنيف: نميز عادة :

الببتيدات قليلة التعدد (oligopeptides):

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

- ثنائي الببتيد المتشكل من حمضين امينيين .

- ثلاثي الببتيد المتشكل من 3 أحماض امينية....

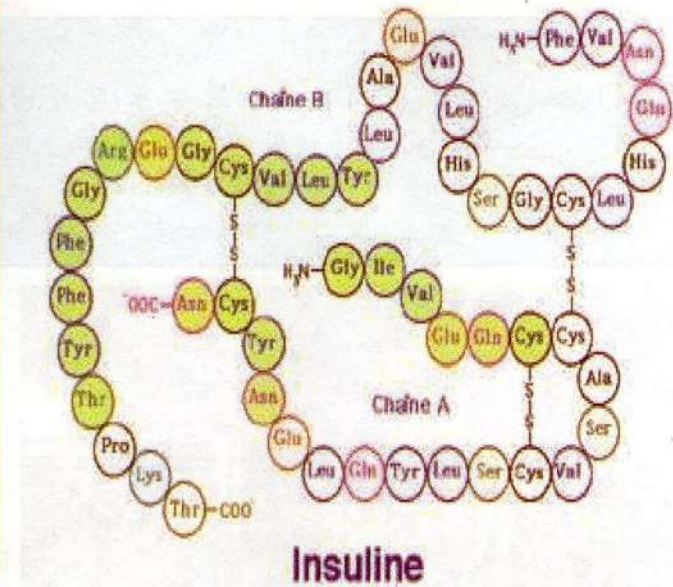
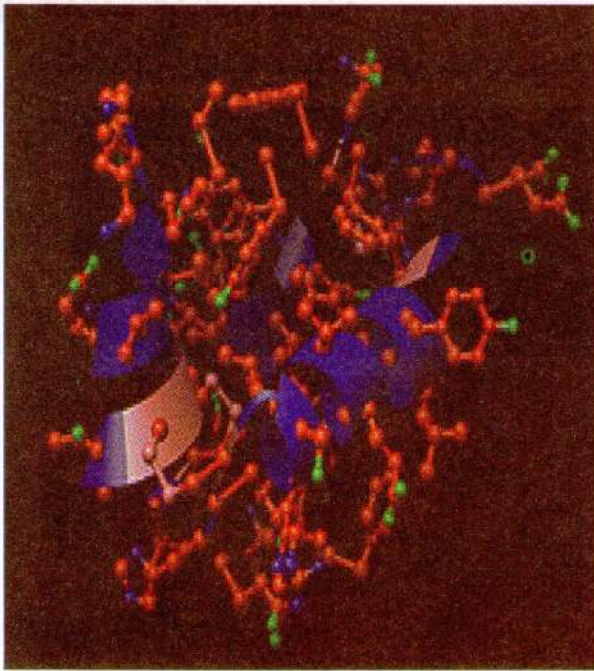
الببتيدات المتعددة (polypeptides):

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



3.2- التحليل المائي للبيتيدات:

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

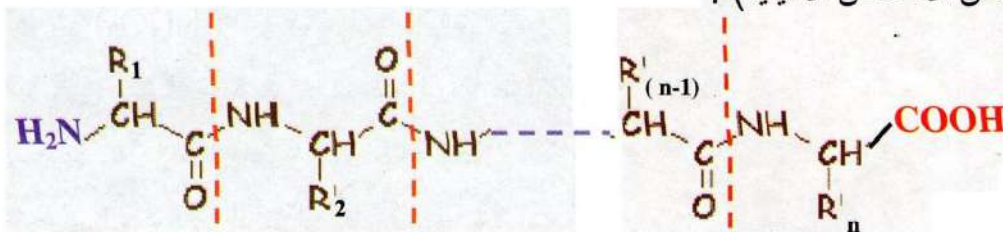
3 - البروتينات:

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 :

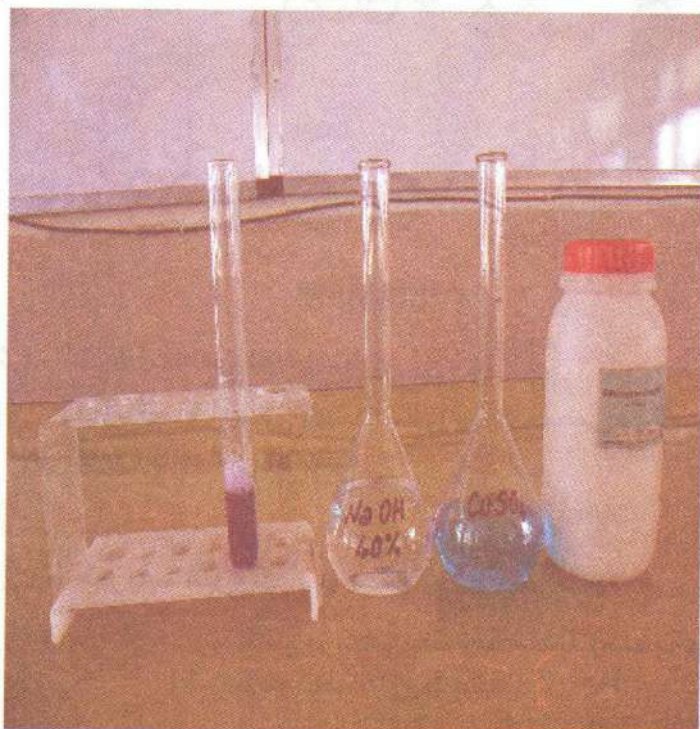
تؤدي الاماهة الحامضية للبروتينات إلى كسر الروابط الببتيدية و تكوين بيتيدات التي بدورها تتفكك لإعطاء أحماض امينية حرة لذلك فان البروتينات والبيتيدات تتميز بنفس الخواص الفيزيائية (الخاصية الامفوتيرية، الهجرة الكهربائية والفصل الكروماتوغرافي) التي تميز الأحماض الامينية.

1- الكشف عن البروتينات:

تعطي البروتينات تفاعلات لونية مما يسمح بالكشف عنها ومعايرتها

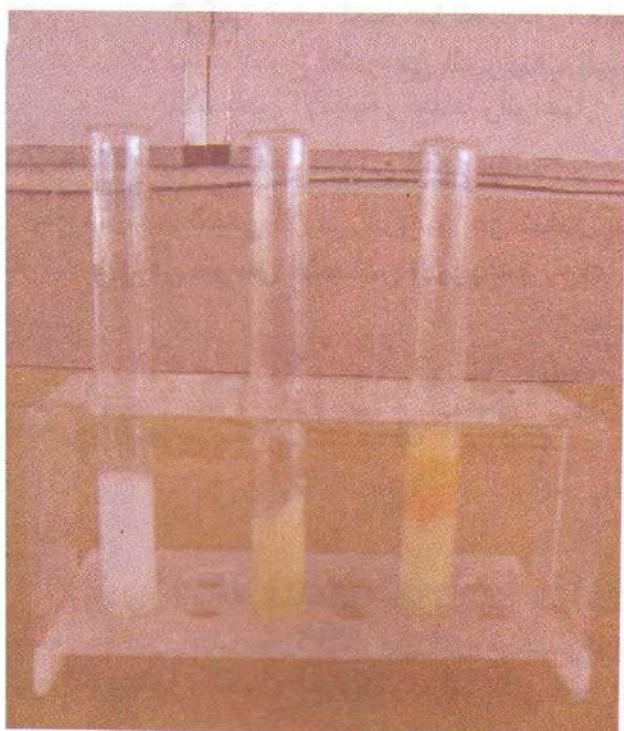
أ - تفاعل بيوري:

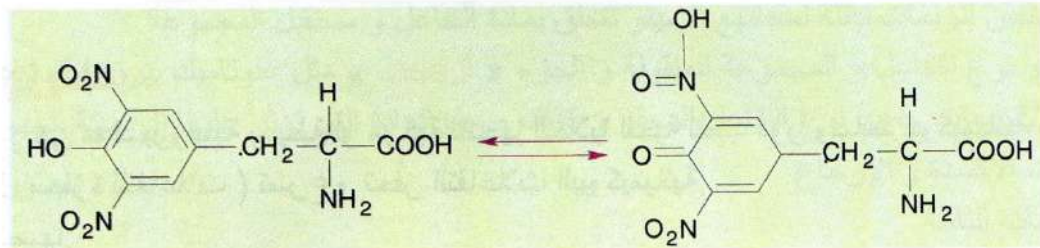
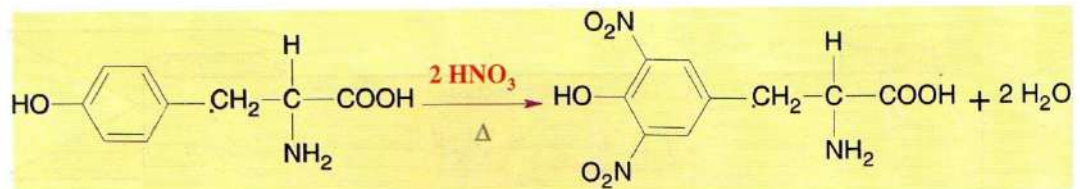
عند إضافة محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) في وسط قاعدي (OH^-) قوي إلى محلول بروتيني يتشكل معقد بين أيون النحاس و الروابط الببتيدية للبروتين وظهر لون **بنفسجي** أرغواني وفقا للصورة التالية:
تناسب شدة اللون طردا مع عدد الروابط الببتيدية



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:





تمارين

التمرين الأول:

أكتب صيغة كل حمض أميني

أ) الفالين عند $\text{pH} = 2$ ، $\text{pH} = 11$

ب) الليزين عند $\text{pH} = 2$ ، $\text{pH} = 9.74$

ج) حمض الأسبارتيك عند $\text{pH} = 2$ ، $\text{pH} = 7$

التمرين الثاني:

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

1- فالين ، حمض الغلوتاميك ، الهستيدين عند $\text{pH} = 7.6$.

2- الغليسين ، الفينيل ألانين ، السيرين عند $\text{pH} = 7$.

3- الليزين ، الغليسين ، حمض الأسبارتيك عند $\text{pH} = 5.7$.

التمرين الثالث:

ماذا ينتج عن فعل كل من التريسين و الكيموتريسين 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

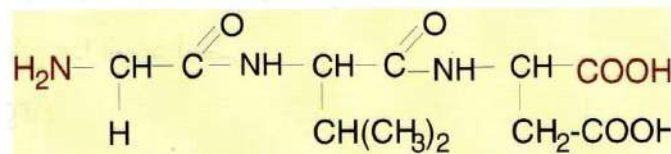
التمرين الرابع:

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 $\text{pH} = 1$

ب) عند $\text{pHi} = \text{pH}$

ج) عند $\text{pH} = 13$

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 $pH = 7.6$
 ج) وضح بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية على الورق بعد تشغيل الجهاز .

التمرين:

بالاعتماد على قيم pH_i بين كيف تفصل الأحماض الأمينية في كل مزيج
 1- الليزين و الغليسين
 2- هستيدين فالين و حمض أسباريك

$$pH_{iVal} = 5.96$$

$$pH_{iLys} = 9.74$$

$$pH_{iGly} = 5.97 \text{ يعطى}$$

$$pH_{iAsp} = 2.77$$

$$pH_{iHis} = 7.59$$

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 :

Ala₂ (2 من الألانين) , Gly , Phe , Arg , Lys , Val , Tyr , Leu

- فعل الكيموتريبسين على هذا الببتيد أعطى :

* Arg – Ala – Leu

* Ala – Tyr

* Val – Lys – Phe

- أما فعل التربسين على هذا الببتيد أعطت :

* Ala – Tyr – Val – Lys

Phe – Arg *

Ala – Leu *

- أما الأمينوببتيداز فإنه ينتج في البداية الحمض الأميني Ala

1- هل يعطي هذا الببتيد نتيجة إيجابية مع كاشف زانتوبروتيك

2- حدد تتابع الأحماض الأمينية في هذا الببتيد

3- أكتب صيغة ثلاثي الببتيد Val – Lys – Phe

الديناميكا الحرارية Thermodynamique

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.

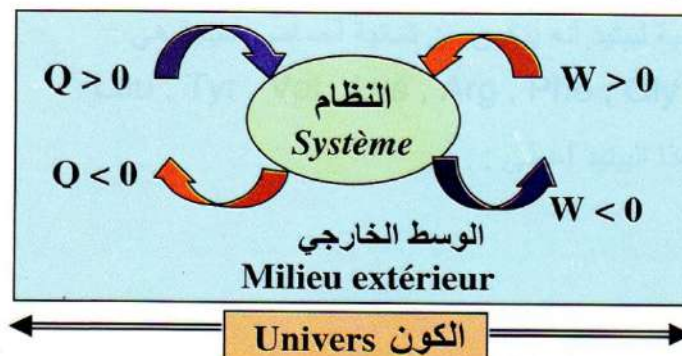
2 - النظم في الديناميكا الحرارية:

1-2 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.

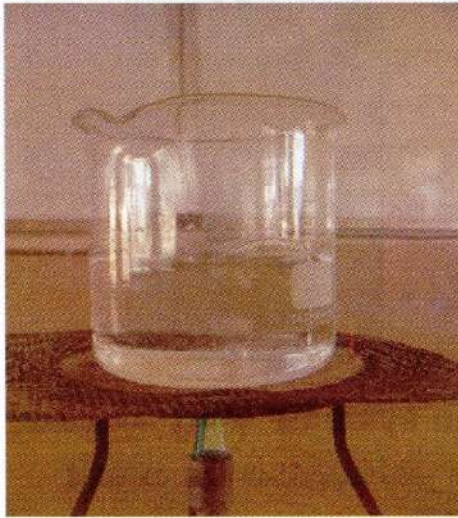
* صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي هي W : العمل و Q : كمية الحرارة



- * 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.

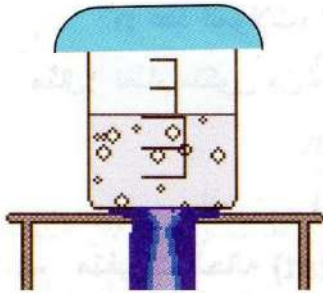
2-2- أنواع النظم:

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):

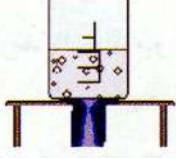
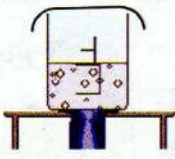
هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة دون المادة مع الوسط الخارجي مثل كأس يغلي في كأس مغطى بإحكام.



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.

* 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 ($n, T, V, P, \dots$) تسمى بمتغيرات الحالة
(Variables d'états) و تأخذ قيما معروفة .

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

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

$$P = 1 \text{ atm} , \quad V = 22.4 \text{ L} , \quad T = 273 \text{ K}$$

إذن : $(P, V, T, n) = (1 \text{ atm} , 22.4 \text{ L} , 273 \text{ K} , 1 \text{ mol})$

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

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

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

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

توجد 4 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 = θ (°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 ؟

$$P = 1 \text{ atm} , T = 273 \text{ K} (T = 0^\circ\text{C} + 273)$$

الحل :

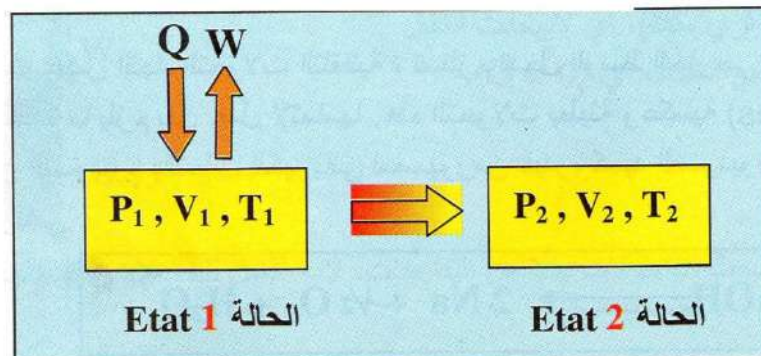
$$PV = nRT$$

حيث: P ضغط ، V الحجم

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

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

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



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

الحل:

Etat 1

$$\begin{aligned} P_1 &= 1 \text{ atm} \\ V_1 &= 22.4 \text{ L} \\ T_1 &= 0 + 273 = 273 \text{ K} \end{aligned}$$

Etat 2

$$\begin{aligned} P_2 &= 1 \text{ atm} \\ V_2 &= ? \\ T_2 &= 25 + 273 = 298 \text{ K} \end{aligned}$$

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

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

$$P_1 = P_2 \implies \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \implies V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1}$$

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

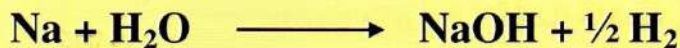
$$V_2 = 24.45 \text{ L}$$

2- 6 - التحويلات المختلفة للنظام :

أ- التحويلات التلقائية (Transformations Spontanées) :

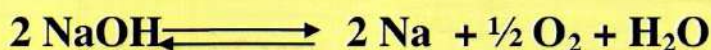
هي تحولات طبيعية تحدث تلقائيا دون تدخل الوسط الخارجي لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف (الضغط أو درجة الحرارة). و يرجع السبب في حدوثها تلقائيا إلى أن النظام يكون أقل طاقة بعد تمام العملية ، وقد تكون العملية التلقائية مصحوبة بعمل يمكن الاستفادة منه. هذه التحويلات سريعة وغير عكسية (Irréversibles).

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



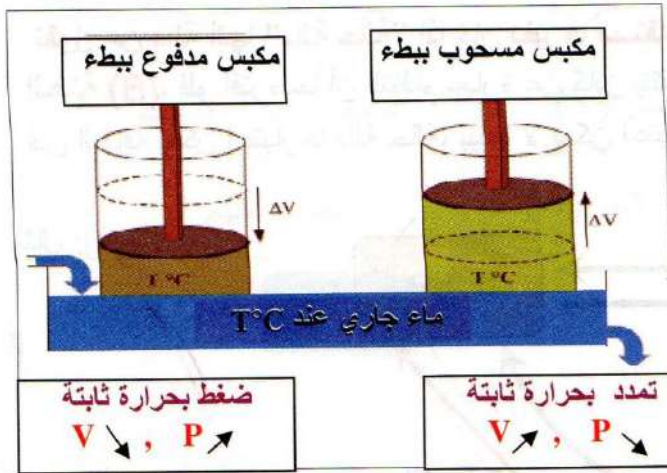
ب- التحويلات غير التلقائية:

تحدث هذه التحويلات عكس اتجاه التحويلات التلقائية ، تستلزم تدخل الوسط الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام ، وعادة ما يلزم بذل عمل لإتمامها. هذه التحويلات بطيئة وعكسية (Réversibles).
مثال : تحضير معدن الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمصهور من هيدروكسيد الصوديوم ، إذ يتطلب هذا التفاعل مد النظام بعمل كهربائي.



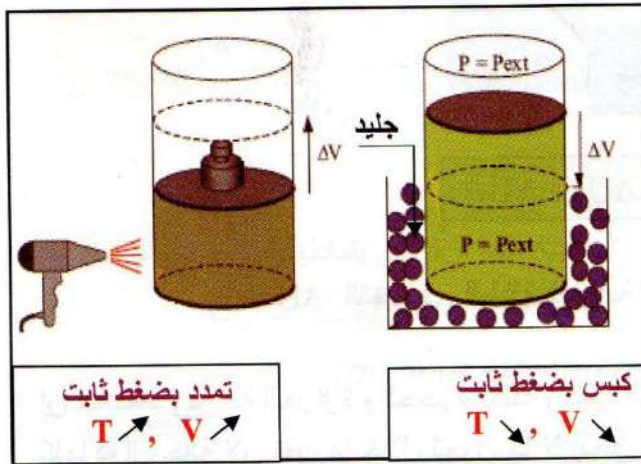
من بين التحويلات غير التلقائية نذكر :

تحويلات الحرارة الثابتة (Transformations isothermes) : $T = Cste$



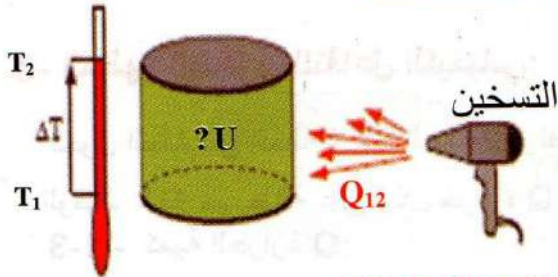
هي العمليات التي تحدث عند درجة الحرارة ثابتة ($T = Cste$)، ونتيجة لذلك لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للنظام ($\Delta U = 0$).

تحويلات الضغط الثابت (Transformations isobares) : $P = Cste$



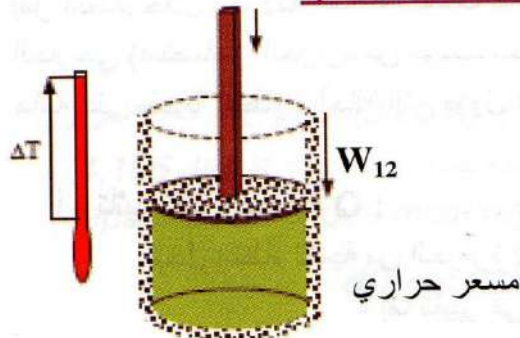
هي العمليات التي تحدث عند ضغط ثابت ($P = Cste$)، وغالبا ما يكون الضغط الجوي العادي، ونتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام وبالتالي تغير حجمه (V).

تحويلات 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 ($W = 0$).

التحويلات الأديباتيكية (Transtormations adiabatiques) :



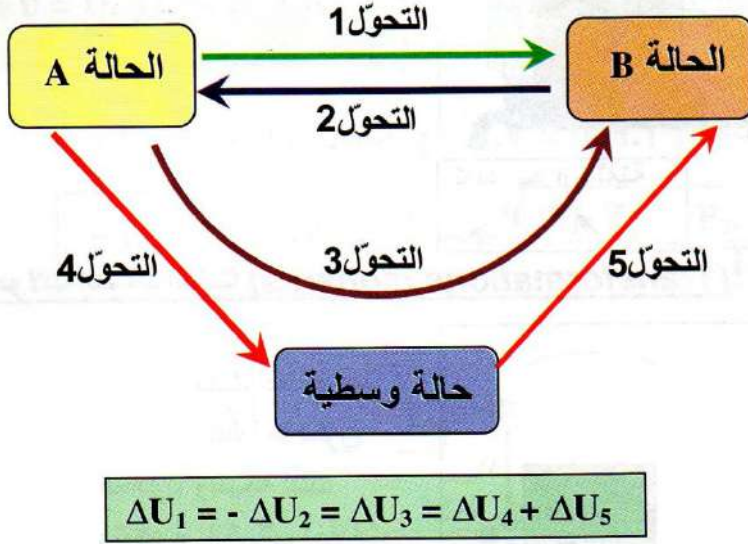
هي العمليات التي تحدث في نظام معزول (كالمسعر الحراري مثلا)، أي لا يحدث انتقال للحرارة من وإلى النظام، أي ($Q = 0$).

ملاحظة: استعمل مصطلح التحويلات بدلا من التفاعلات، لأنه أشمل للتفاعلات الكيميائية والتحويلات الفيزيائية.

7-2 - دوال الحالة (Fonctions d'état):

نقول عن دالة أنها "دالة حالة" إذا كان تغيرها مستقلاً 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 :



حيث ΔU التغير في الطاقة الداخلية للنظام و هي دالة حالة

إن الضغط ودرجة الحرارة والحجم والكتلة وكمية المادة والشحنة الكهربائية و الطاقة الداخلية... 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 $\Delta U = Q + W$ كمية الحرارة Q :

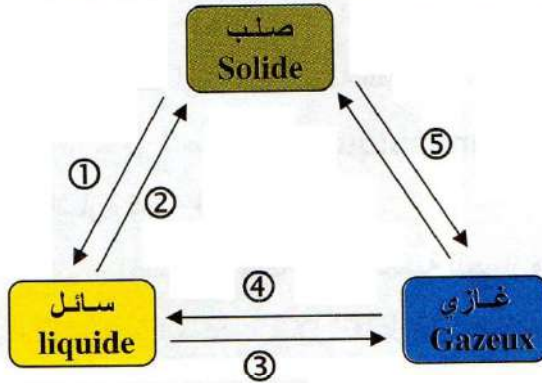
يمر النظام خلال تحولاته المختلفة بمجموعة من الظواهر الحرارية، ويمكنه تبادل الحرارة مع الوسط الخارجي (امتصاص الحرارة من الوسط الخارجي أو طرحها إليه) . هذا التبادل الحراري له تأثيرات هامة على طبيعة النظام والحالة التي يؤول إليها، والتي نلخصها في التأثيرات التالية:

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.

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:

$$dQ = C \cdot dT$$

dQ : تسمى بالحرارة العنصرية (*chaleur élémentaire*)

dT : تمثل تغيرا صغيرا جدا في درجة الحرارة

C : تسمى بالسعة الحرارية *capacité calorifique* ($J \cdot K^{-1}$) و تمثل كمية الحرارة التي

يبادلها النظام عندما تتغير درجة الحرارة بدرجة واحدة

* تقاس كمية الحرارة عمليا انطلاقا من العلاقة:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C \cdot \Delta T \\ C = m \cdot c \end{array} \right\} Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Q : كمية الحرارة (J)

m : الكتلة (g أو kg)

ΔT : التغير في درجة الحرارة (K)

c : الحرارة الكتلية *chaleur massique* ($J/g \cdot K$) أو ($J/kg \cdot K$) ، ولكون المسعر الحراري

يحتوي على الماء، فإن c تمثل في هذه الحالة الحرارة الكتلية للماء و تساوي : $4,185 J/g \cdot K$

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

$$dQ = n \cdot C \cdot dT \Rightarrow Q = n \cdot C \cdot \Delta T$$

C : $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

n : عدد المولات المتحولة (mol)

$$Q = n \cdot L$$

في حالة تغيير الحالة الفيزيائية :

$$Q = m \cdot L$$

أو

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 أو الممتصة خلال تفاعل كيميائي حيث :

Q النواتج $\longleftrightarrow$ المتفاعلات

تفاعلات ناشرة للحرارة: Réactions exothermiques

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



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

تفاعلات الماصة للحرارة: Réactions endothermiques

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



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.



د - قياس كمية الحرارة:



تقاس كمية الحرارة Q بالمسعر الحراري ($calorimètre$)، حيث السعة الحرارية للمسعر أو كتلته المكافئة من الماء تنسب عادة للماء ($c_{H_2O} = 4,185 \text{ J/g. } ^\circ K$) 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:

$$m = m_1 + m_2 , \quad \Delta T = T_2 - T_1 , \quad c_{H_2O} = 4,185 \text{ J/g. } K$$

($m.c$) يدعى بالسعة الحرارية C .

2-3 - العمل الميكانيكي W :

العمل هو أحد صور الطاقة التي يتبادلها النظام مع الوسط الخارجي، يقدر بالجول (J) أو بالكيلوجول (kJ).

أ - عبارة العمل الذي يباده النظام:

من أجل تحول صغير جدا فإنه لا يوجد تبادل للعمل بين النظام والوسط الخارجي إلا إذا تغير حجم

$$dW = -P \cdot dV$$

النظام بالمقدار $dV \neq 0$ بحيث

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 والسائلة.

لنحسب العمل الذي يباده 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 تم تحول النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية تحت ضغط خارجي ثابت، فيعبر عن

$$W = -P_{ext} \cdot \Delta V$$

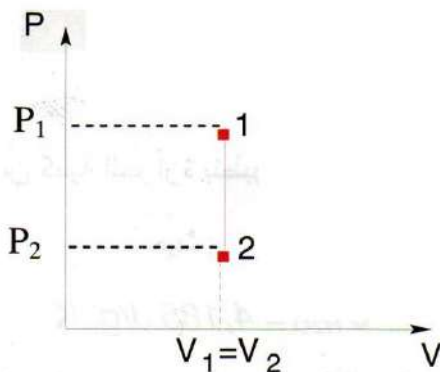
$$W = -P_{ext} \cdot (V_f - V_i)$$

العمل بالعبارة:

حيث: P_{ext} هو الضغط الخارجي، V_i هو الحجم الابتدائي و V_f هو الحجم النهائي، و ΔV التغير في الحجم.

ب - العمل في الجمل الغازية (عمل التمدد):

يؤخذ في الغالب تمدد الغازات فقط كشكل من أشكال العمل الميكانيكي، ويهمل 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:

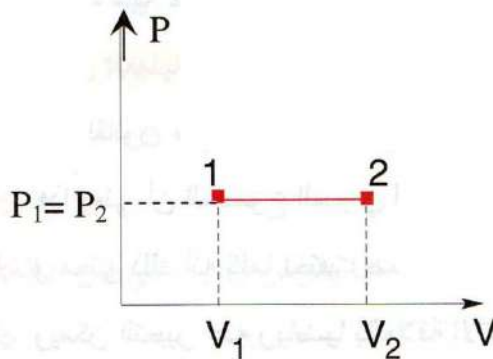
✓ تحول الحجم الثابت ($V = Cste$)

$$dW = -P dV$$

$$W = - \int P dV$$

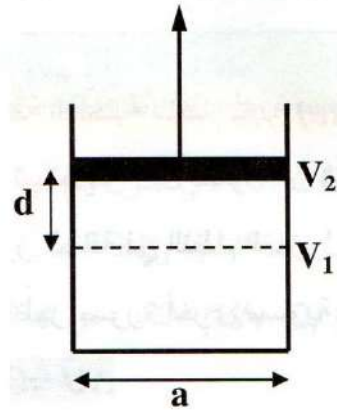
$$V = Cste \Rightarrow dV = 0$$

$$W = 0$$

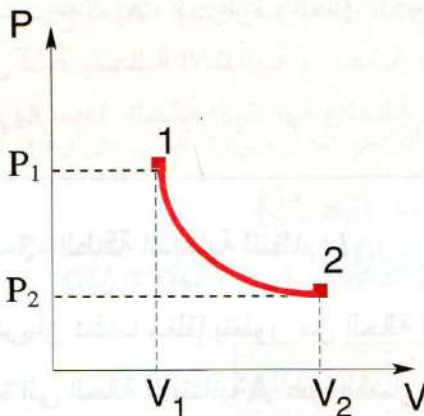
✓ تحول الضغط الثابت ($P = \text{Cste}$)

$$dW = -PdV$$

$$P = \text{Cste}$$



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

✓ تحول الحرارة الثابتة ($T = \text{Cste}$)

$$dW = -PdV$$

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

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

$$P_1 V_1 = nRT \text{ et } P_2 V_2 = nRT \implies P_1 V_1 = P_2 V_2 \implies V_1 / V_2 = P_2 / P_1$$

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

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

الحل:

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

$$W = -21 \text{ kJ}$$

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 آخر.

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 والحالة النهائية . وعلى هذا الأساس يدعى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

4-3- الطاقة الداخلية للنظام ΔU :

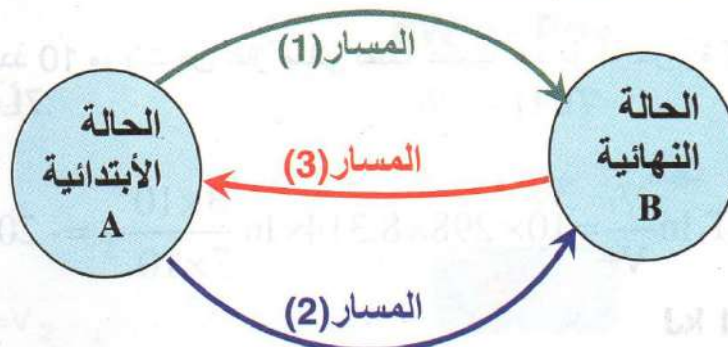
نفرض أن نظاما مغلقا يتطور من الحالة الابتدائية **A** إلى الحالة النهائية **B** عبر المسارين (1) و (2) ثم العودة إلى الحالة الابتدائية **A** عبر المسار (3).

يمكن أن نعبر عن العمل والحرارة اللذين يبادلهم 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 التحول من A إلى B يتم من خلال المسار (1) أو المسار (2) ثم العودة من B إلى A من خلال المسار (3) يسمح بكتابة:

$$\left. \begin{aligned} W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 &= 0 \\ W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow (W+Q)_B^A = Cste$$

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:

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

$$dU = dW + dQ$$

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

حالات خاصة:

الحالة 1: عندما يخضع النظام إلى دورة من التحولات المغلقة (النظام المغلق)، فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون معدوماً $(\Delta U=0)$.

الحالة 2: إذا كان النظام معزولاً، حيث لا تبادل يذكر مع الوسط الخارجي (لا تبادل حرارة ولا عمل)، فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يكون معدوماً $(\Delta U=0)$.

الحالة 3: إذا تم التحول عند حجم ثابت $dV=0$ حيث $dW=0$ فإن: $dU = dQ_V$ ومنه:

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

الحالة 4: في حالة التحول العكسي (وهي الحالة الوحيدة حيث يكون: $P_{sys} = P_{ext}$) لدينا:

$$dW = -P \cdot dV \Rightarrow dU = dQ_p - P \cdot dV \Rightarrow \Delta U = Q_p - P \Delta V$$

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:

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

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

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

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

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

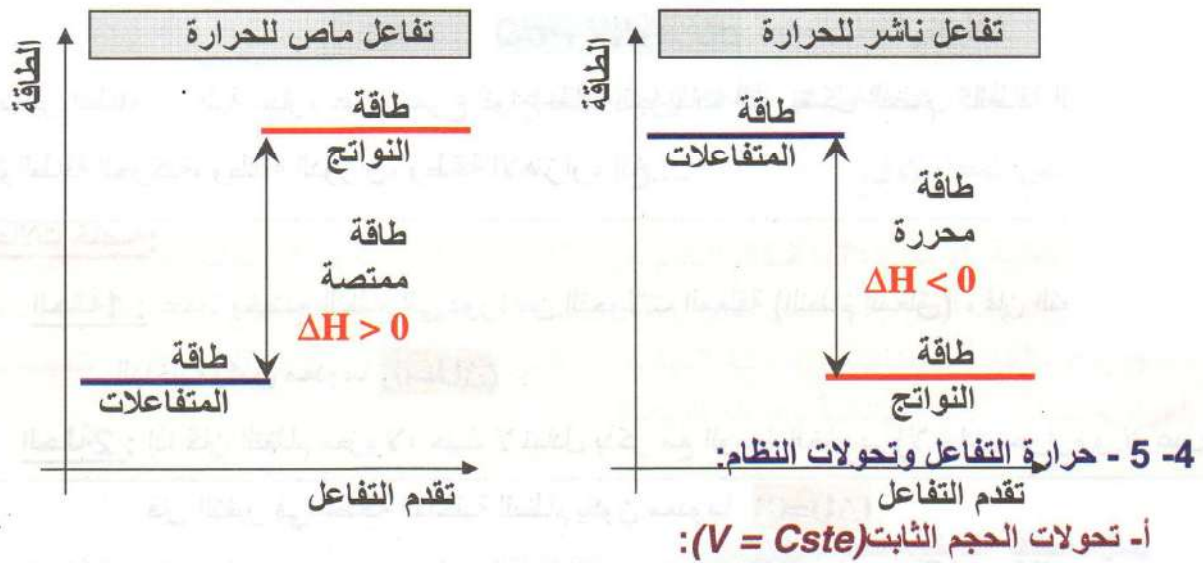
و

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

ومنه نستخرج

c_p السعة الحرارية عند ضغط ثابت، ΔH التغير في الإنطالبي

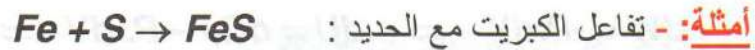
ملاحظة: تعطى عادة حرارة أو انطالبي التفاعل في جداول الديناميكا الحرارية بالوحدة (J/mol) دالة الأنطالبي تلعب دورا مهما في الديناميكا الحرارية، ولها استخدامات كثيرة في الكيمياء الحرارية، خاصة وأن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري تحت الضغط الجوي.



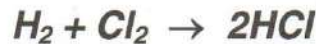
$$\Delta U = Q_v = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

لدينا: $\begin{cases} \Delta U = W + Q \\ W = 0 \end{cases}$ عند حجم ثابت يكون:

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



- تفاعل الطور الغازي بنفس عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية:

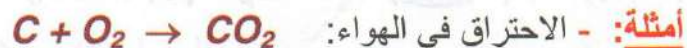


ب- تحولات الضغط الثابت ($P = Cste$):

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

فإن:

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



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:

$$H = U + P.V \quad \text{لدينا:}$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n_g . R.T \quad \text{أو} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g . R.T$$

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 $(\Delta H = -282,84 \text{ kJ/mol})$ ، ثم أحسب ΔU ؟



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

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

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

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 ($1g$ أو $1kg$) 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: $Q_v = \Delta U$

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

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 .

■ السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت C_p :

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

$$Q_p = C_p \cdot \Delta T \Rightarrow Q_p / \Delta T = \Delta H / \Delta T = C_p$$

■ العلاقة بين C_p و C_v :

نعتبر غازا مثاليا يتحول تحت ضغط ثابت من الحالة A إلى الحالة B :

$$dU = dQ_p + dW$$

$$Q_p = C_p \cdot dT \quad \text{و} \quad dW = -P \cdot dV \quad \text{الضغط ثابت ومنه:}$$

$$dU = C_p \cdot dT - P \cdot dV \quad \text{و بالتالي:}$$

$$P V = n R T \quad \text{نكتب معادلة الغاز المثالي حيث:}$$

$$P \cdot dV + V \cdot dP = n \cdot R \cdot dT$$

$$P \cdot dV = n \cdot R \cdot dT \quad \text{إذا:} \quad dP = 0$$

$$dU = C_p \cdot dT - n \cdot R \cdot dT \quad \text{بالتعويض تصبح } dU :$$

$$dU = C_v \cdot dT \quad \text{من جهة أخرى يمكن كتابة } dU \text{ على الشكل:}$$

$$dU = C_p \cdot dT - n \cdot R \cdot dT = C_v \cdot dT \quad \text{لدينا:}$$

$$C_p \cdot dT - C_v \cdot dT = n \cdot R \cdot dT$$

و منه نستنتج علاقة "ماير Mayer" التي تحدد العلاقة بين C_p و C_v حيث:

$$C_p - C_v = n R$$

تطبيق: نسخن 3مول من H_2 غاز نعتبره مثاليا في وعاء من 298K إلى 330K.

أحسب : أ- التغير في الطاقة الداخلية ΔU للغاز أثناء هذا التسخين .

ب- كمية الحرارة الممتصة من طرف الغاز إذا كان هذا الأخير قد قام بعمل مقداره 300J.

$$\text{يعطى: } C_p / C_v = 1,4 \quad \text{و} \quad R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

الإجابة :

أ- حساب ΔU للغاز H_2 :

$$C_p / C_v = 1,4 \Rightarrow C_p = 1,4 C_v$$

$$C_p - C_v = nR \quad \text{علاقة ماير}$$

$$1,4 C_v - C_v = nR$$

$$C_v = nR / (1,4 - 1) = 2,5 nR$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = 2,5 nR (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 2,5 \times 3 \times 8,314 (330 - 298)$$

$$\Delta U = 1995,36 \text{ J}$$

ب - حساب Q:

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = 1995,36 - 300$$

$$Q = 1695,36 \text{ J}$$

5- تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية:

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

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 ΔH°_{298} ، وتعطى قيمته من خلال جداول الديناميكا الحرارية.

2-5 - علاقة كرشوف (Kirchhoff):

لا يتأثر الأنطالبي المعياري كثيرا بتغير درجة الحرارة، ويمكن حساب مقدار هذا التغير الطفيف بواسطة قانون "كرشوف" $d(\Delta H) = C_p dT$ حيث يكون تأثير الضغط مهملا. يمكن إجراء تصحيح لدرجة الحرارة من خلال قانون كرشوف الذي يعطي بالتكامل العلاقة:

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

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

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

a, b, c: ثوابت مميزة للجسم النقي

$$C_{p(NH_3)} = 8.04 + 7 \times 10^{-4} T + 5 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{مثال}$$

$$? C_p = \sum C_p (\text{Propuits}) - \sum C_p (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_T - \Delta H_{T_0} = \Delta a(T_2 - T_1) + \Delta b/2(T_2^2 - T_1^2) + \Delta c/3(T_2^3 - T_1^3)$$

3-5- الأنطالبي التشكل (enthalpie de formation) ΔH_f° :

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

لأن اصطلاحاً فإن أنطالبي الأجسام النقية (العناصر) البسيطة في الحالة المعيارية يساوي الصفر
(مثل: C_{graphite} , H_2 , O_2 , H^+_{aq} ...)، فمثلاً: $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K}) (\text{graphite}) = 0$ ولكن $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K}) (\text{diamant}) \neq 0$
بالرغم من أننا نتكلم عن نفس العنصر، لذلك فمهم جداً 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 الإيثانول: $2C_{g(s)} + 3/2 H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)}$

$$\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) = -277 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

$$\Delta H_f^\circ (Fe_2O_3) = -823.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4-5- 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 $\Delta H_{\text{fus}}^\circ$ أو L_{fus} ، والعملية العكسية لهذا التحول هي التجمد.

يرمز لأنطالبي المرافق له $\Delta H_{\text{cong}}^\circ$ أو L_{cong}

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

ويرمز لأنطالبي هذا التحول $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ أو L_{vap} ، والعملية العكسية لهذا التحول هي التميع.

يرمز لأنطالبي المرافق له $\Delta H_{\text{liq}}^\circ$ أو L_{liq}

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

مثل: $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$ ويرمز لأنطالبي هذا التحول $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$ أو L_{sub} ، العملية العكسية

لهذا التحول هي التكثيف، ويرمز لأنطالبي المرافق له $\Delta H_{\text{cond}}^\circ$ أو L_{cond} .

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

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

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

5-5- حساب أنطالبي التفاعل ΔH_r° (قانون Hess):

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

أ- باستعمال أنطالبيات التشكل المعيارية ΔH_f° :

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



الشكل:

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

$$\Delta H_r^\circ = [c \Delta H_{f(c)}^\circ + d \Delta H_{f(d)}^\circ] - [a \Delta H_{f(A)}^\circ + b \Delta H_{f(B)}^\circ]$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f, (Produits)}^\circ - \sum \Delta H_{f, (Réactifs)}^\circ$$

بصفة عامة

حيث لدينا: ΔH_r° enthalpie standard de réaction يرمز (للأنطالبي المعياري للتفاعل)

و ΔH_f° enthalpie standard de formation يرمز لأنطالبي التشكل.

تطبيق: أحسب أنطالبي التفاعل التالي:



المعطيات:

المركب	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ, \text{KJ/mol}$	-74.87	-393.6	-285.92	0

الحل:

$$\Delta H_r^\circ = (\Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ + 2 \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ) - (\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^\circ + 2 \Delta H_{f(\text{O}_2)}^\circ)$$

$$\Delta H_r^\circ = (-393.6) + 2(-285.92) - (-74.87) = -890.57 \text{ KJ/mol}$$

ب- باستعمال أنطالبيات التفاعلات الوسطية:



$$\Delta H_1$$

إذا كان التفاعل المباشر التالي:

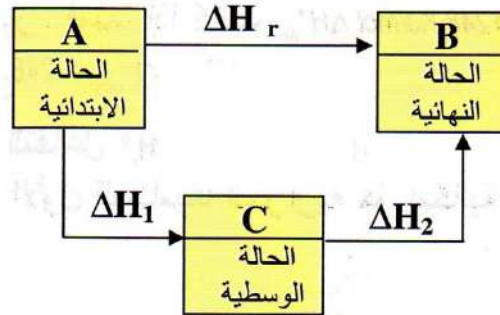


$$\Delta H_1$$

يمر بالتفاعل الوسطية التالية:



$$\Delta H_2$$



$$\Delta H_r = \sum \Delta H_i$$

بصفة عامة :

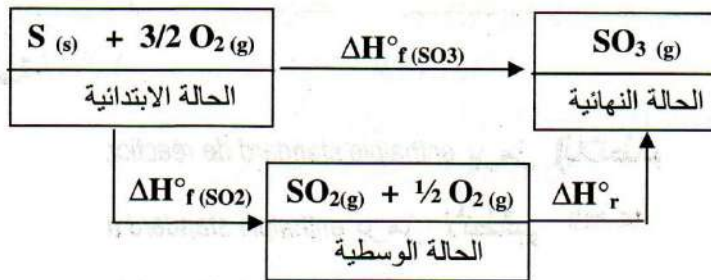
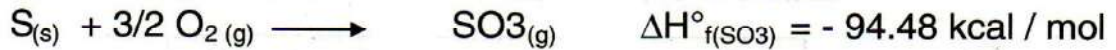
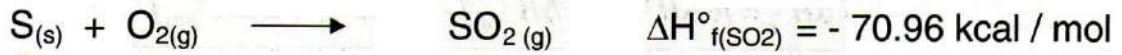
$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

يكتب قانون Hess كالآتي :

تطبيق : احسب الأنطالبي المعياري للتفاعل التالي :



علما أن :



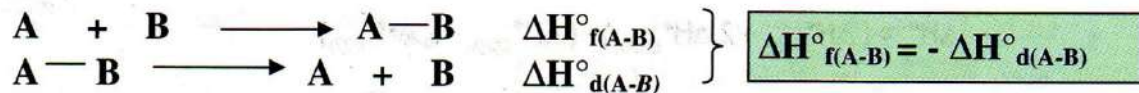
الحل :

$$\Delta H^\circ_{f(SO_3)} = \Delta H^\circ_{f(SO_2)} + \Delta H^\circ_r$$

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{f(SO_3)} - \Delta H^\circ_{f(SO_2)}$$

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

6-5- حساب أنطالبي التفاعل باستعمال طاقات الروابط:



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

$\Delta H^\circ_{d(A-B)}$: أنطالبي تفكك الرابطة (A-B) إلى ذرات حرة في الحالة الغازية ، وهي دائما موجبة .

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

enthalpie standard de dissociation : $\Delta H^\circ_{d(A-B)}$

$$\Delta H^{\circ}r = \sum \Delta H^{\circ}_{f(A-B)Produits} - \sum \Delta H^{\circ}_{f(A-B)Réactifs}$$

أو

$$\Delta H^{\circ}r = \sum \Delta H^{\circ}_{d(A-B)Réactifs} - \sum \Delta H^{\circ}_{d(A-B)Produits}$$



نلاحظ أن هناك كسرا لرابطين (H-H) ورابطة (O=O) لإعطاء ذرات معزولة (4H و 2O)، سرعان ما تشكل أربعة روابط جديدة من الشكل (O-H) متمثلة في جزيئين من الماء.

المعطيات:

المركب	O-H	H-H	O=O
ΔH°_d (kJ /mol)	428	436	495



الحل:

$$\Delta H^{\circ}_1 = 2 \Delta H^{\circ}_{d(H_2)} + \Delta H^{\circ}_{d(O_2)} = (2 \times 436) + 495 = 1367 \text{ kJ/mol}$$

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

$$\Delta H^{\circ}r = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = 1367 - 1712 = -345 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}r = -345 \text{ kJ/mol}$$

a) ENTHALPIE STANDARD de FORMATION (en kJ.mol ⁻¹ à 298 K)			
H ₂ O (g)	-242	CO ₂ (g)	-393
H ₂ O (l)	-286	SiO ₂ (s)	-910
H ₂ S (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 ₂ O ₃ (s)	-1676
NH ₄ Cl (s)	-314	HgCl ₂ (s)	-224
CH ₄ (g)	-75	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-277
C ₂ H ₂ (g)	+227	CH ₃ CHO (g)	-166
C ₂ H ₄ (g)	+52	CH ₃ COOH (l)	-484
C ₆ H ₆ (l)	+49	C ₆ H ₅ OH (s)	-165
HCH ₂ OH (l)	-239	C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	-31

b) ENTHALPIE STANDARD de COMBUSTION (en kJ.mol ⁻¹ à 298 K)			
La réaction de combustion est A + nO ₂ (g) → n' CO ₂ (g) + n'' H ₂ O (l)			
CH ₄ (g)	-890	C ₈ H ₁₈ (l)	-5471
C ₂ H ₂ (g)	-1300	HCH ₂ OH (g)	-721
C ₂ H ₄ (g)	-1411	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-1368
C ₆ H ₆ (l)	-3268	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808

a) ENTHALPIE STANDARD DE LIAISON (en kJ.mol ⁻¹ à 298 K)					
correspondent au processus symbolisé par A – B → 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.					

c) ENTHALPIE STANDARD DE CHANGEMENT DE PHASE (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)						
	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
$\text{C}_{\text{graphite}}$					298	717
C_6H_6	279	10,5	353	31		
HCH_2OH	175	3	337	38		

تمارين تطبيقية

تمرين 1:

أحسب أنطالبي التشكل $\Delta H_f^\circ (\text{éth})$ للإيثانول الغازي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ علما أن :

طاقات الروابط : $E_{\text{C-C}} = -347.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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

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

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

وكذلك أنطالبي التفكك بالنسبة لـ :

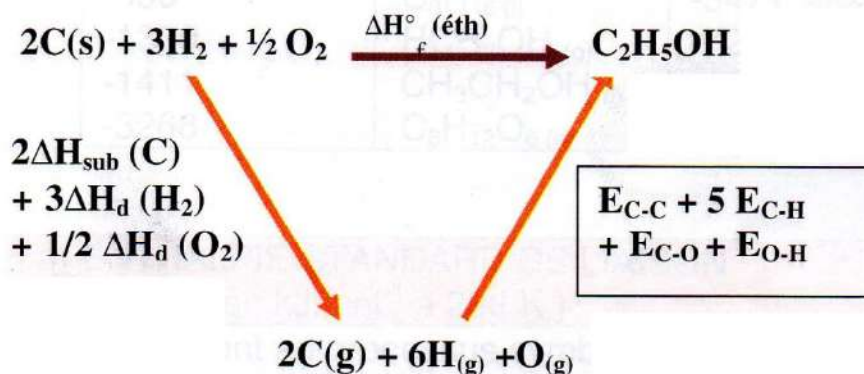
$\Delta H_{\text{d}(\text{H}_2)} = 432.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$\Delta H_{\text{d}(\text{O}_2)} = 494.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

و أنطالبي التصعيد Sublimation للكربون :

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

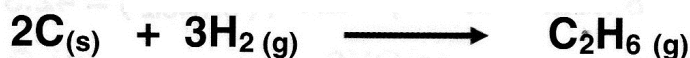
الإجابة:



$\Delta H_f^\circ (\text{éthanol}) = -264.35 \text{ kJ.mol}^{-1}$

تمرين 2:

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



علما أن:

$$\Delta H^\circ_{298} = -84.6 \text{ KJ/mol.}$$

$$\text{Cp}(\text{H}_2) = 28.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Cp}(\text{C}_{\text{solide}}) = 11.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_6) = 64.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

تمرين 3:

مسعر حراري عازل للحرارة ¹ « adiabatique » سعته الحرارية $\text{C}=732 \text{ J.K}^{-1}$ يحتوي على

2 Kg ماء عند الدرجة 20°C. نضيف له 3 Kg ماء عند الدرجة 10°C

أ- ماذا تعني كلمة أدبيتيك Adiabatique ؟

ب- أحسب درجة حرارة المزيج عند التوازن، نعتبر أن السعة الحرارية للماء عند ضغط

ثابت وفي هذا المجال من الحرارة $\text{C}_p = 4.184 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ ؟

تمرين 4 :

من خلال قيم جدول الثوابت و المعطيات التالية:

أنطالبي التشكل ΔH°_f	أنطالبي الإحتراق ΔH_{comb}
$\Delta H^\circ_f \text{ CO}_2 = -94 \text{ Kcal/mol.}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(g)} : - 331.6 \text{ kcal/mol}$
$\Delta H^\circ_f \text{ H}_2\text{O} = -68.4 \text{ Kcal/mol.}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_{2(g)} : - 367.1 \text{ kcal/mol}$

1- أكتب معادلة الإحتراق لـ C_2H_4 و $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

2- استنتج أنطالبي التشكل لهدين المركبين.

3- أحسب الحرارة المحررة خلال التفاعل التالي: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$

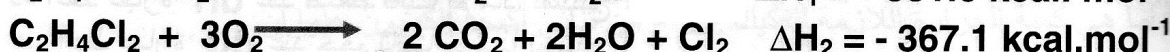
4- احسب أنطالبي تفكك الرابطة H-H

تعطي أنطالبي تفكك الروابط لتالية:

	C (s)	C=C	C-H
$\Delta H^\circ_d \text{ (Kcal/mol)}$	171.7	141	98.2

الإجابة:

1- معادلات الإحتراق لـ C_2H_4 و $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$:

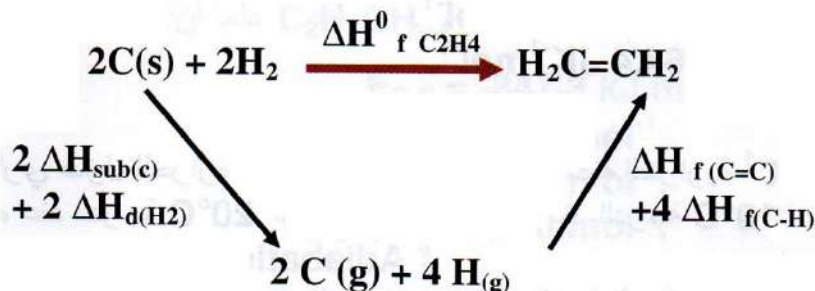


2- حساب أنطالبي التشكيل للمركبين :

$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 6.8 \text{ kcal.mol}^{-1} , \quad \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) = 42.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

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

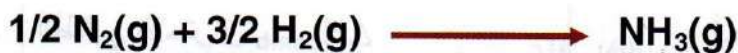
4- حساب أنطالبي تفكك الرابطة H-H :



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

تمرين 5:

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



$$\text{Cp}(\text{H}_2) = 27.25 + 3.2 \times 10^{-3} \times T \quad \text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Cp}(\text{N}_2) = 27.84 + 4.2 \times 10^{-3} \times T \quad \text{J.kmol}^{-1}.$$

$$\text{Cp}(\text{NH}_3) = 29.72 + 2.5 \times 10^{-2} \times T \quad \text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

تمرين 6:

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 $4.0755 \text{ J.g}^{-1}.\text{k}^{-1}$ 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 .

تمرين 7:

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.

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

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

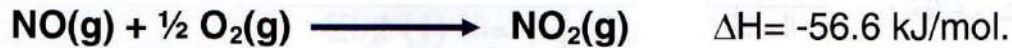
هـ- أعط عبارة dU عند حجم ثابت ثم ماذا تستنتج ؟

تمرين 8 :

أحسب أنطالبي التفاعل التالي :

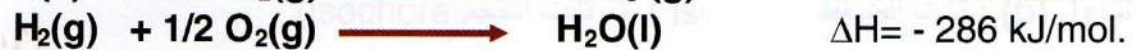
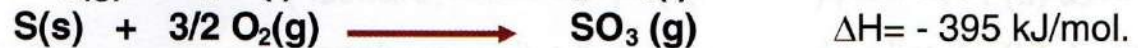
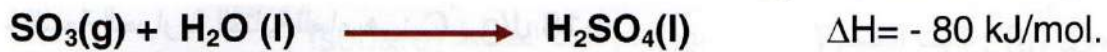


تعطي التفاعلات التالية:

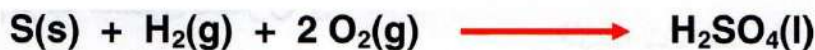


تمرين 09:

من خلال المعادلات التفاعل التالية:

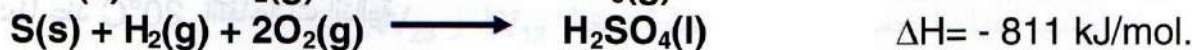
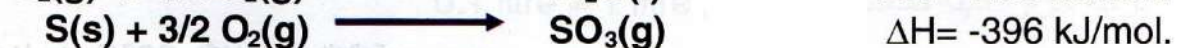
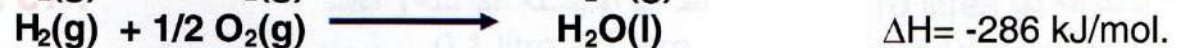
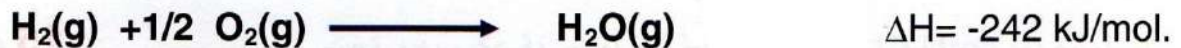


أحسب أنطالبي التشكل لحمض الكبريت انطلاقاً من العناصر التي تشكله:



تمرين 10:

انطلاقاً من المعادلات الآتية:



- أحسب أنطالبي تفاعل ثلاثي أكسيد الكبريت الغازي مع الماء:



تمرين 11:

بين يدك النتائج التجريبية المتحصل عليها من تفاعل إحترق 6 غ الكربون داخل مسعر:

- كتلة الماء الموجودة داخل المسعر هي 500 غ.

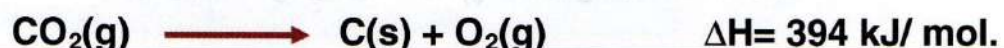
- التغير في درجة الحرارة خلال التجربة يساوي 15°C.

- السعة الحرارية للمسعر 4.2 J/g .°C

أحسب كمية الحرارة المحررة من هذا التفاعل.

تمرين 12:

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



تمرين 13:

أوجد كمية الحرارة الناتجة عن احتراق 4 غ من الميثان CH_4 انطلاقاً من المعطيات التالية:
- معادلة التفاعل التالي:



- حجم الماء هو 1L
- درجة الحرارة الابتدائية للماء 20°C
- درجة الحرارة النهائية للماء 32°C
- السعة الحرارية الكتلية للماء هي: $4.18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$

تمرين 14:

نقوم بإذابة كتلة 2 غ من NaOH في 100 g من الماء داخل مسعر حراري، نسجل التغير في درجة المحلول بمقدار 5°C .

- ما هي كمية الحرارة المحررة خلال عملية انحلال NaOH في الماء؟
- علماً أن الحرارة الكتلية للماء هي: $4.19 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$

تمرين 15:

لدينا عند 20°C التفاعلات التالية :



و لدينا أنطالبيات التشكيل عند 20°C :

المركب	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{l})$
$\Delta H_f (\text{ kcal / mol })$	-68	+ 55	- 116

- 1- أحسب انطالبي تشكيل $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{l})$ عند 20°C .
- 2- أحسب ΔH_1
- 3- أحسب تغيير الطاقة الداخلية ΔU الذي يرافق تشكيل $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{l})$ عند 20°C

تمرين 16 :

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

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

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

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

التحول © : ثابت درجة الحرارة (Isotherme)

- 1- مثل على البيان $P = f(V)$ التحويلات الثلاثة .
- 2- احسب العمل المتلقى من طرف الغاز في كل تحول .
- 3- ما هو التحول 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- احسب 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 نحقق وقود الذي يحترق محررا كمية من الحرارة تقدر بـ 2 k J و مسببا في تمدد الهواء الموجود في الأسطوانة . بكل هذه العمليات تعتبر عكوسية و تحدث تحت ضغط ثابت . الحرارة الكتلية المتوسطة للهواء

$$C_p = 1.216 \text{ k J / Kg } ^\circ\text{K}$$

- 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

الكيمياء الحركية

- تمهيد:

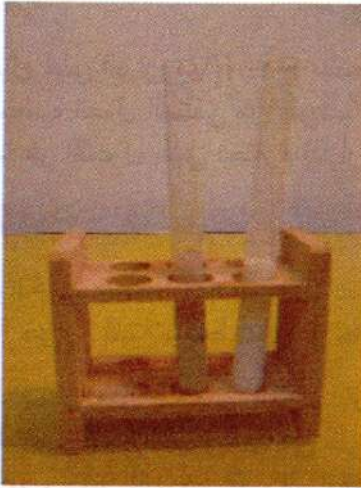
توضح المعادلة الكيميائية لتفاعل ما المواد المتفاعلة والمواد الناتجة والعلاقة بينها، ولكنها لا توضح السرعة التي تم بها التفاعل أو الخطوات المتتابعة التي تؤدي لتكوين المواد الناتجة (آلية التفاعل).

1- أنواع النظم:

- كل خليط من مركبات كيميائية يكون نظاما كيميائيا، هذا النظام يمكن أن يكون:
- **مستقرا (Stable):** إذا كان حدوث أي تفاعلات كيميائية بين مكوناته **مستحيلا**، في هذه الحالة نجده لا يتطور مهما طال الزمن.
- **متطورا (En évolution):** إذا كان حدوث تفاعلات كيميائية بين مكوناته **ممكنا**، في هذه الحالة نجده يتطور **بسرعة** معينة نحو وضع جديد تظهر فيه مركبات كيميائية جديدة.

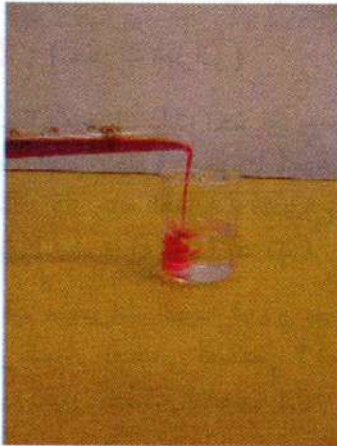
لدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية، وحتى نميز بين تفاعل سريع وتفاعل بطيء، نقوم بالنشاطات التالية:

النشاط 1:

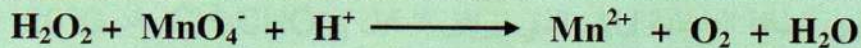


* نسكرب محلولاً من نترات الفضة AgNO_3 على محلول من كلور البوتاسيوم KCl .
* نلاحظ تشكل راسب أبيض لحظة مزج المحلولين مباشرة.
- هل تشكل الراسب كان أنيا أم تدريجيا؟
- ما اسم الراسب المتشكل؟
- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحاصل.
- نعرض الراسب للضوء، ماذا يحدث؟
- هل هذا التحول آني أم تدريجي؟

النشاط 2:



نسكرب محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 قطرة بقطرة على محلول الماء الأكسجيني 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:



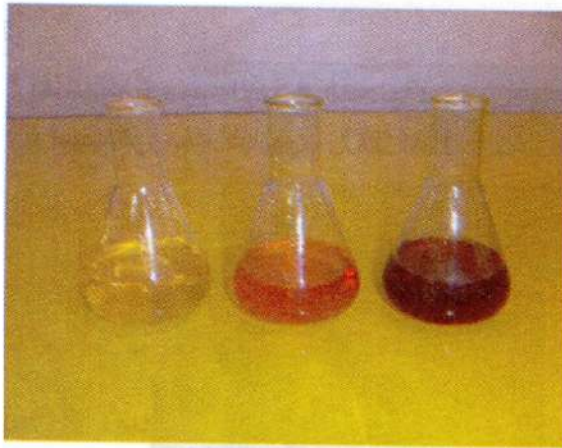
النشاط 3:



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

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

النشاط 4:



- نمزج محلولاً من يود البوتاسيوم KI مع الماء الأكسجيني H_2O_2 المحمض بحمض الكبريت H_2SO_4 فيظهر اللون البني لليود المتحرر تدريجياً.
- هل تحرر اليود I_2 سريع أم بطيء ؟
 - كيف تفسر تغير اللون في الآرلن ؟
 - وازن معادلة الأكسدة والإرجاع التالية:



النشاط 5:



- نضع حبيبات من الزنك Zn في محلول كبريتات النحاس CuSO_4 و بعد مدة زمنية (عدة دقائق) نلاحظ زوال اللون الأزرق للمحلول مع ترسب النحاس Cu.
- هل التفاعل سريع أم بطيء ؟
 - أكتب معادلتَي التفاعلين النصفيين للأكسدة والإرجاع .
 - أكتب معادلة التفاعل الإجمالي.

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.

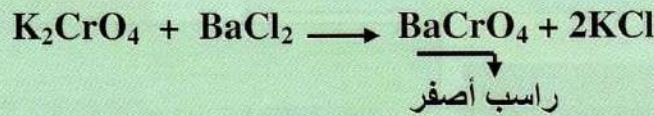
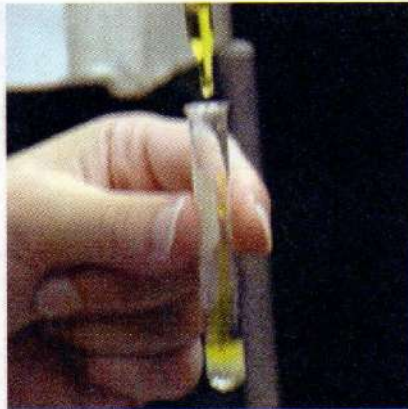
1.2- التفاعلات اللحظية (Réactions instantanées):

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

أمثلة:

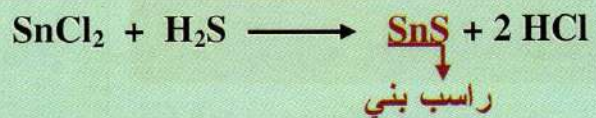
* تفاعلات ترسيب الأملاح المعدنية:

مثال: ترسيب كرومات الباريوم $BaCrO_4$



* تفاعلات ترسيب الكبريتيدات المعدنية:

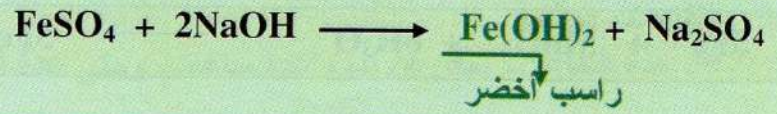
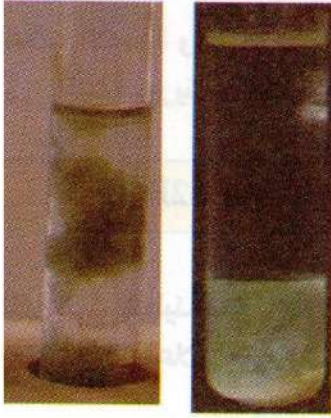
مثال: ترسيب كبريت القصدير الثنائي SnS



المجال 4 : الكيمياء الحركية

* تفاعلات ترسيب الهيدروكسيدات المعدنية:

مثال: ترسيب هيدروكسيد الحديد الثنائي Fe(OH)_2



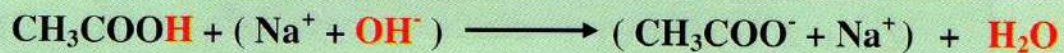
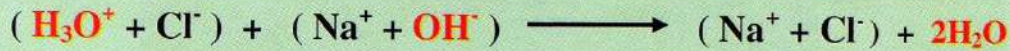
* تفاعلات التشرد:

مثال: تشرد حمض كلور الماء وحمض الخل



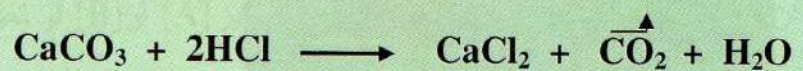
* تفاعلات التعديل (حمض - أساس):

مثال 1: تعديل حمض كلور الماء HCl وحمض الخل CH_3COOH بهيدروكسيد الصوديوم NaOH



* تفاعلات انطلاق الغازات

مثال: تأثير حمض كلور الماء على كربونات الكالسيوم CaCO_3



المجال 4 : الكيمياء الحركية

* تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

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



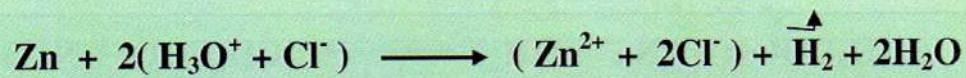
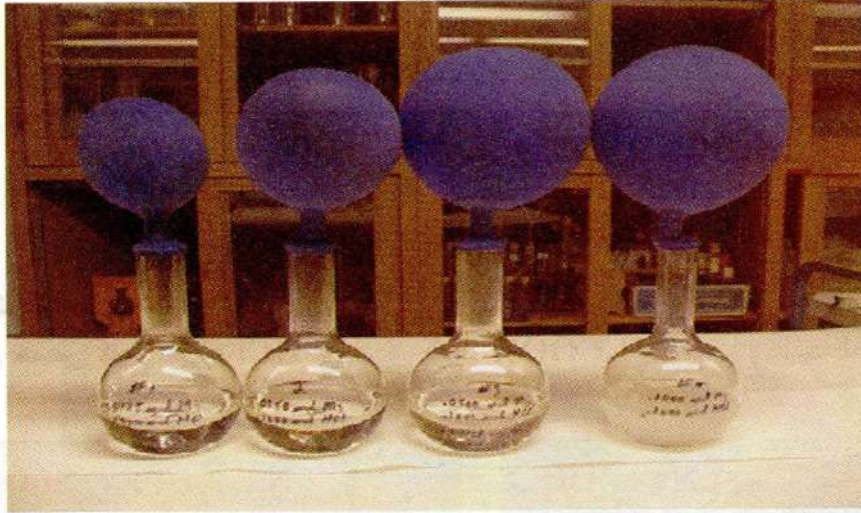
2.2- التفاعلات البطيئة:

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

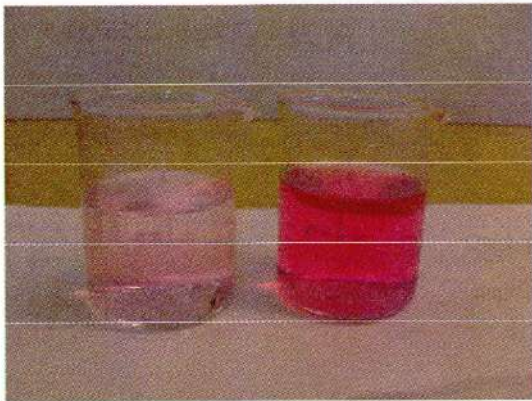
أمثلة:

مثال 1: تفاعل الزنك Zn مع حمض قوي مثل حمض كلور الماء ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)

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



مثال 2: تفاعل ارجاع MnO_4^- بحمض الأكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ في وسط حمضي وبالتسخين



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



المجال 4 : الكيمياء الحركية

مثال 3: تأثير الضوء على الراسب كلور الفضة $AgCl$
يتحول لون الراسب من الأبيض إلى الأسود بعد تعرضه للضوء لبضع دقائق.

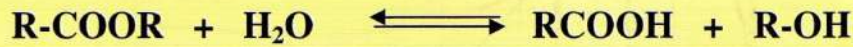
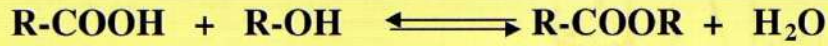
3.2- التفاعلات البطيئة جدا:

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

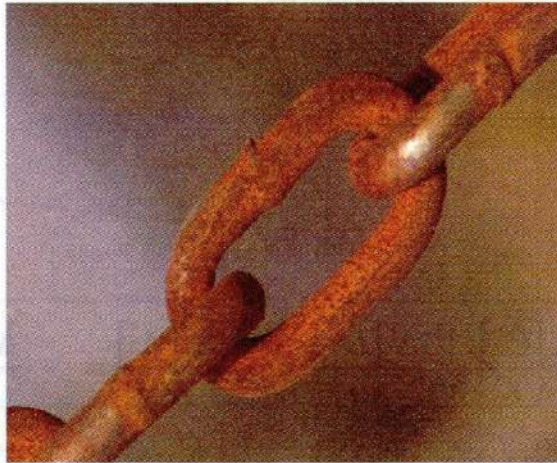
أمثلة:

مثال 1: تفاعلات الأسترة والإماهة

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



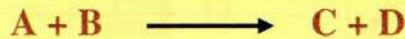
مثال 2: أكسدة الحديد إلى Fe^{3+} بالهواء وبتأثير الرطوبة أو ما يعرف بظاهرة تآكل الحديد (الصدأ Fe_2O_3)



3- سرعة التفاعل:

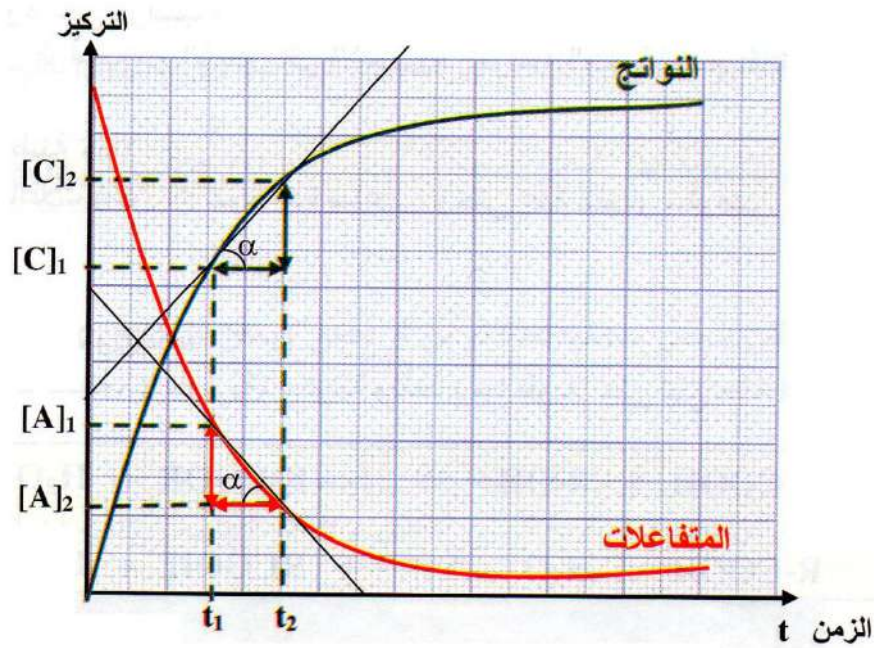
1.3- تعريف سرعة التفاعل:

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



بالنسبة لتفاعل من الشكل:

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



أ- السرعة المتوسطة:

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

* بالنسبة للمتفاعلات:

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

* بالنسبة للنواتج:

$$V_{\text{moy}} = V_{\text{C moy}} = V_{\text{D moy}} = V_{\text{A moy}} = V_{\text{B moy}}$$

* سرعة التفاعل:

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

* بصفة عامة بالنسبة لتفاعل من الشكل:



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

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

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

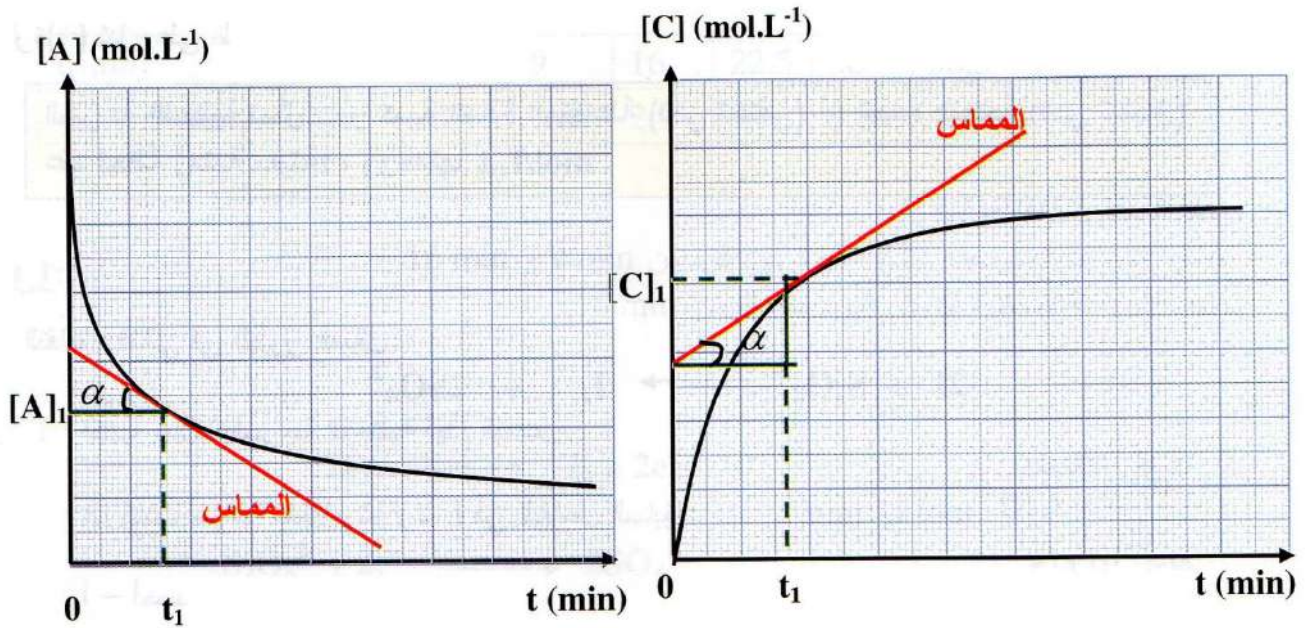
ملاحظة:

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 اختفاء المواد المتفاعلة عند كل لحظة زمنية t ويرمز لها برمز (V_t) نعبر عنها بالقانون التالي:

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



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

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

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

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



* بالنسبة لتفاعل من الشكل التالي:

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

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

* بصفة عامة إذا كان التفاعل من الشكل :



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

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

الإشارة (-) تدل على اختفاء المادة المتفاعلة.

الإشارة (+) تدل على ظهور المادة الناتجة.

السرعة اللحظية تمثل تغير كمية المادة المتفاعلة (التي تختفي) أو المادة الناتجة (التي تتشكل) عند لحظة زمنية معينة t ، ووحدتها mol/L.t

تطبيق 1:

ليكن التفاعل التالي في الطور السائل:



1- اكتب علاقة السرعة اللحظية لهذا التفاعل.

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

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

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

أ - إيجاد سرعة تشكل I_2 :

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

ب - سرعة التفاعل:

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

تطبيق 2:

- 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 وتتنتج 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 - احسب السرعة اللحظية لتشكل اليود عند الزمن 16 min.

الحل:



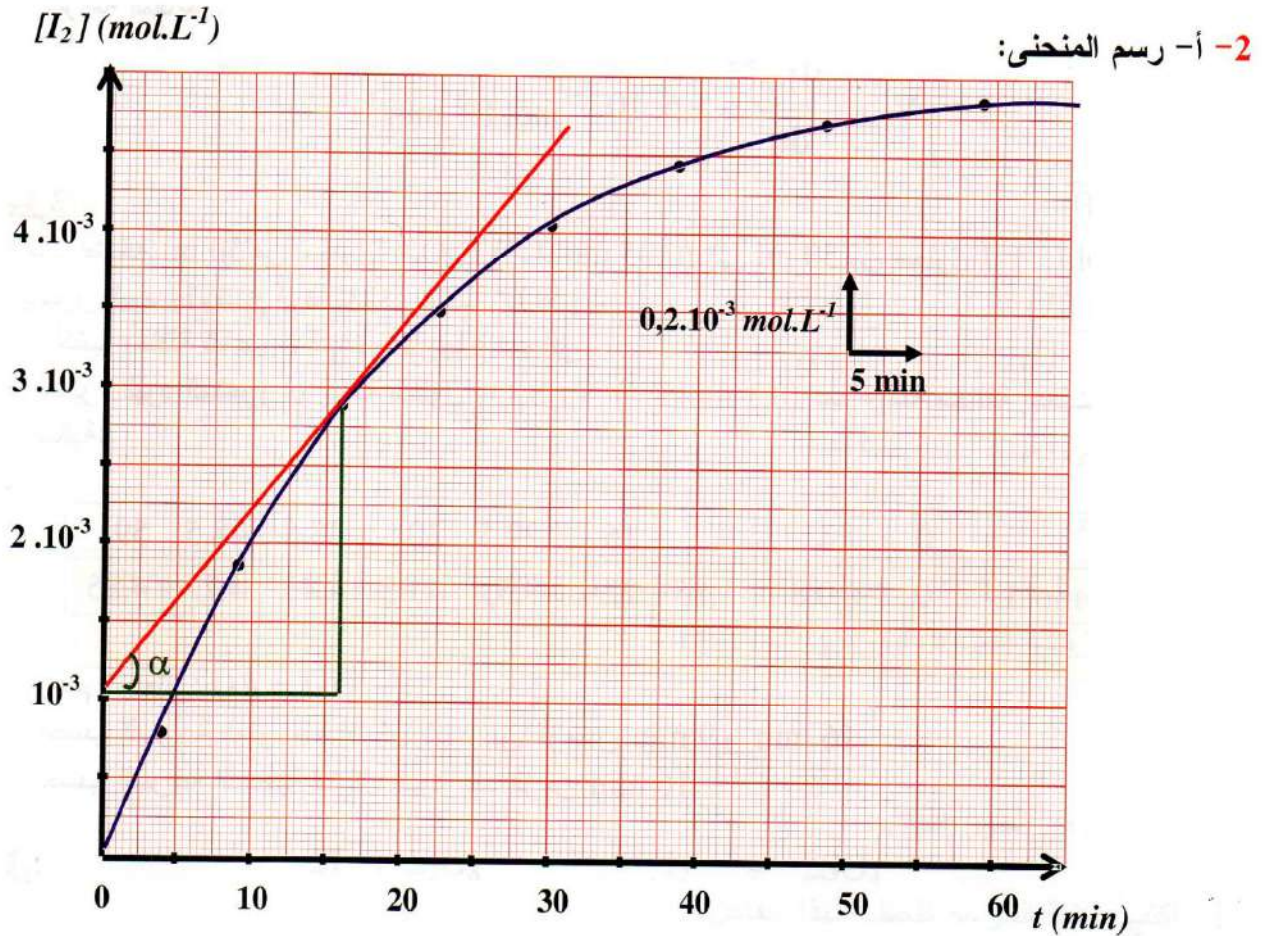
1- تفاعل الأكسدة:



تفاعل الإرجاع:



التفاعل الإجمالي:



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

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

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

ج- حساب السرعة اللحظية لتشكل اليود I_2 عند الزمن $t = 16$ min
السرعة اللحظية تساوي ميل المماس.

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

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

$$\text{tg } \alpha = 1,156.10^{-4}$$

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

$$V = 1,156.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

2.3- قياس سرعة التفاعل:

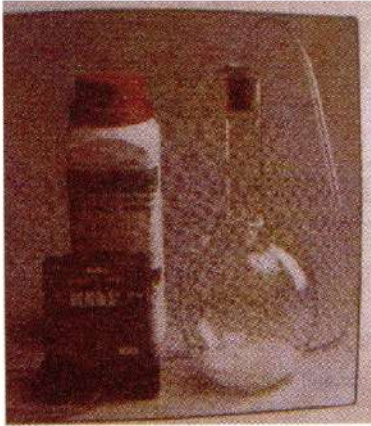
أ- الطرق الكيميائية:

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 لتغير تركيز المادة المتفاعلة.

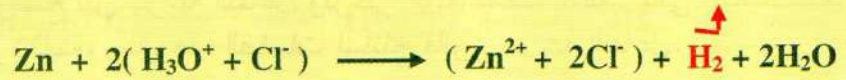
ب- الطرق الفيزيائية:

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

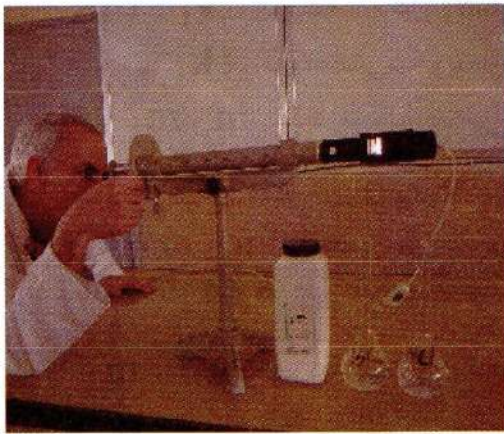


*** تغير الضغط والحجم:**

ليكن التفاعل التالي :

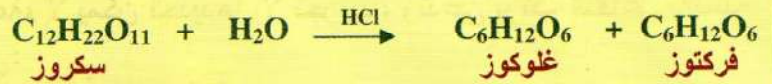


بواسطة مقياس الضغط، نقيس عند أزمنة مختلفة ضغط غاز الهيدروجين H_2 المنطلق من جملة كيميائية عند حجم ثابت.

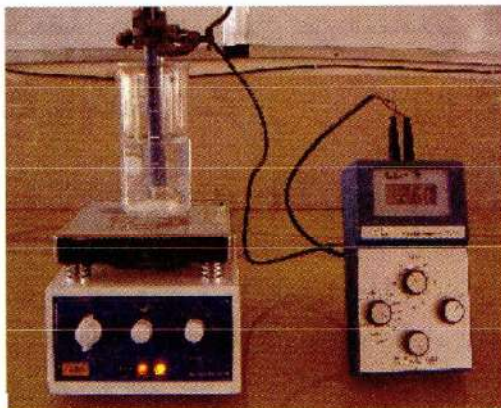


*** تغير الخواص الضوئية:**

ليكن التفاعل التالي :



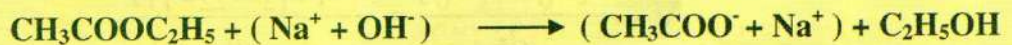
نتابع التغير في القدرة الدورانية ونستنتج مختلف تراكيز المزيج باستعمال مقياس الاستقطاب (Polarimètre).

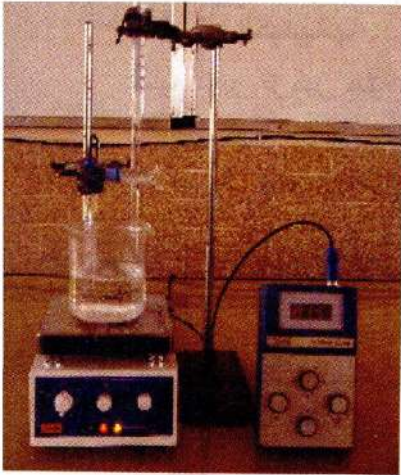


*** تغير الخواص الكهربائية:**

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

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

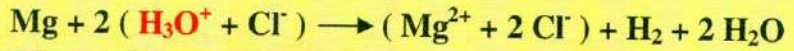




* تغير الـ pH :

يتغير الـ pH بتغير تركيز H_3O^+ في المحلول.

ليكن التفاعل التالي:

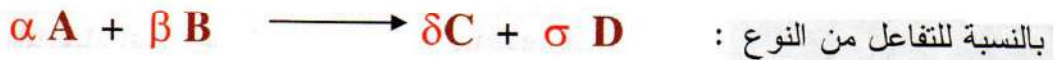


نتابع التفاعل من خلال قياس الـ pH بواسطة جهاز pH متر (pH-mètre).

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.



$$V_t = k [A]^m [B]^n \quad \text{يكتب قانون سرعة التفاعل كالتالي:}$$

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:

$$\left\{ \begin{array}{l} m : \text{الرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمتفاعل } A \\ n : \text{الرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمتفاعل } B \end{array} \right. \quad \text{المقدار } m + n = \text{الرتبة الكلية للتفاعل}$$

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

مثال: إماهة السكر



هذا التفاعل هو تفاعل من الرتبة الأولى.

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

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

قانون السرعة:

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

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

أو

أمثلة:

التفاعل 1:



قانون السرعة: $V = k_1[N_2O_5]$

الرتبة الجزئية = 1 بالنسبة لـ N_2O_5 .

الرتبة الكلية للتفاعل = 1

التفاعل 2:



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

التفاعل 3:



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 التالي : $A \rightarrow B$ من الرتبة صفر بالنسبة للمتفاعل A

$$V = k[A]^0$$

$\Rightarrow$

$$V = k$$

كم قانون السرعة:

سرعة تفاعل كيميائي من الرتبة صفر ثابتة، ولا تتعلق بالتركيز

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k$$

$\Rightarrow$

$$d[A] = -k \cdot dt$$

كم المعادلة التفاضلية:

المعادلة الزمنية: بتكامل المعادلة التفاضلية:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k.t$$

$\Rightarrow$

$$[A] = [A]_0 - k.t$$

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:

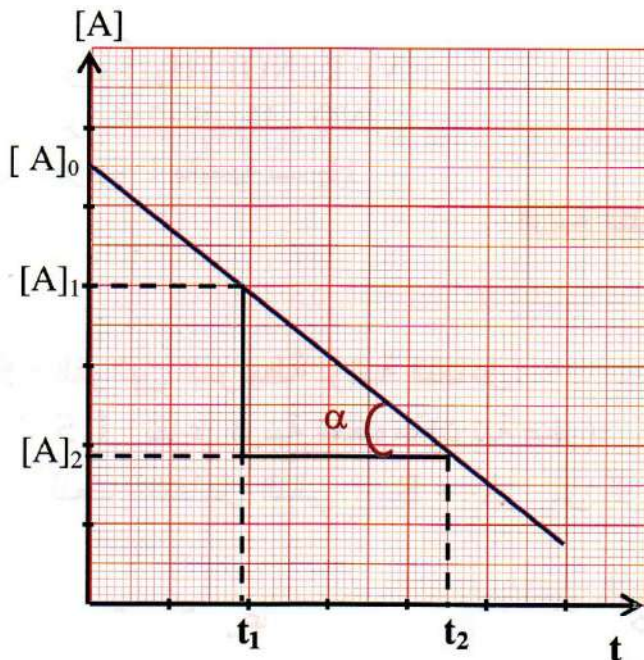
يُعَيَّن ثابت سرعة التفاعل بإحدى الطريقتين: الطريقة التحليلية والطريقة البيانية.

• 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 مستقيماً 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

لدينا $t = t_{1/2}$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

و نكتب:

المجال 4 : الكيمياء الحركية

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 طرداً مع التركيز الابتدائي للمركب A.
 الجدول التلخيصي: لتفاعلات الرتبة الصفرية

السرعة ثابتة لا تتغير مهما تغير تركيز A وحدته: $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ أو $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$V = k$ $k = ([A]_0 - [A]) / t$	قانون السرعة ثابت السرعة k
$[A] = f(t)$ مستقيم سالب الميل (-k) لا يمر من المبدأ.	$d[A] = -k.dt$ $[A] = [A]_0 - k.t$	المعادلة التفاضلية المعادلة الزمنية
يتناسب طرداً بالتركيز الابتدائي $[A]_0$	$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$	زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

تمرين تطبيقي:

نتابع تغير 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 والبيانية.

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.

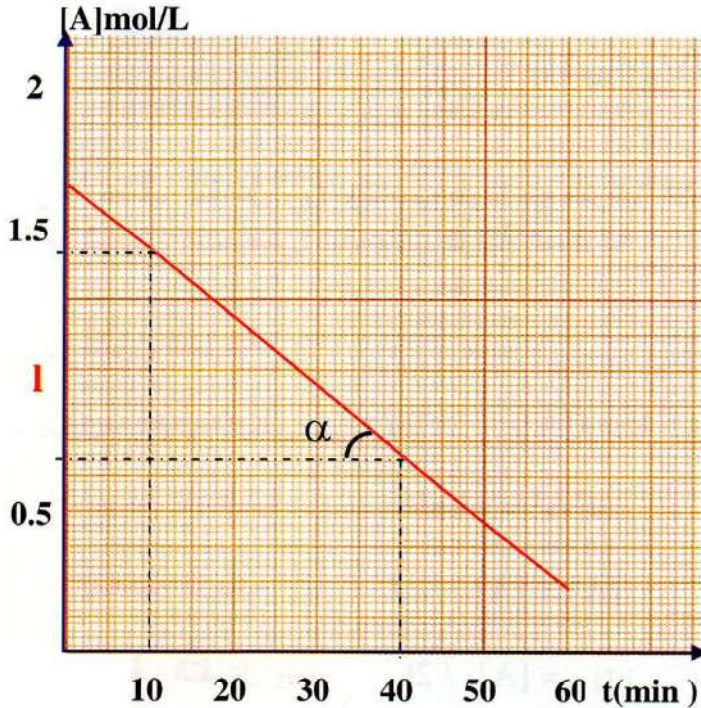
$$k_1 = \frac{1,68 - 1,44}{10} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1,68 - 1,20}{20} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1,68 - 0,94}{30} = 2,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

ب- الطريقة البيانية:



نرسم المنحنى $[A] = f(t)$

$$\text{الميل} = \tan \alpha = -k \Rightarrow k = -\tan \alpha$$

$$k = -([A]_2 - [A]_1) / t_2 - t_1$$

$$k = -0.94 - 1.44 / 40 - 10 = 0.5 / 20$$

$$k = 2.46 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

2- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1.68}{2 \times 2.46 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = 34.14 \text{ min}$$

5-2- تفاعل الرتبة الأولى :

لنعتبر التفاعل التالي : $A \rightarrow B$ من الرتبة الأولى بالنسبة للمتفاعل A

$$V = k[A] \quad \text{قانون السرعة :}$$

سرعة تفاعل كيميائي من الرتبة الأولى ليست ثابتة بل تتناسب طرذا مع التركيز A

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \quad \text{المعادلة التفاضلية :}$$

المعادلة الزمنية : بتكامل المعادلة التفاضلية :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \Rightarrow \ln [A]_0 - \ln [A] = k \cdot t$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k \cdot t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$$

$$\log [A] = \log [A]_0 - k \cdot t / 2.303$$

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t / 2.303$$

أو

نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة الأولى بالنسبة لـ A إذا كان المنحنى البياني $\ln[A]=f(t)$ مستقيماً ميله سالب (- k) ، أو كان المنحنى البياني $\ln([A]_0 / [A]) = f(t)$ مستقيماً ميله موجب (k) .

تعيين ثابت السرعة k :

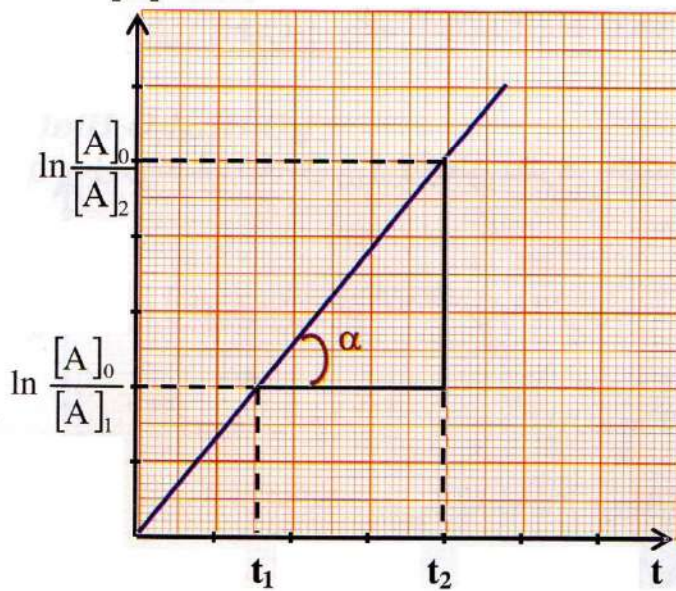
■ **الطريقة التحليلية أو الحسابية :**

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} .

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = Kt$$



من العلاقة السابقة:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

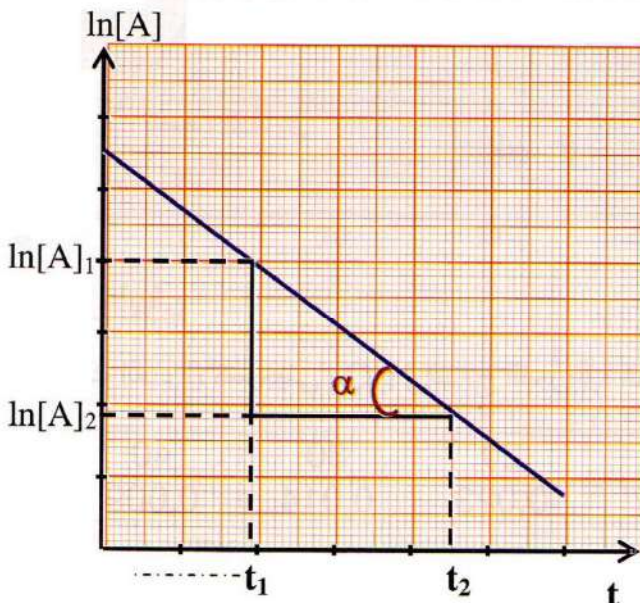
نرسم المنحنى للدالة: $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$

يعطي مستقيم ميله يساوي k
هذا المستقيم يمر بالمبدأ
 $k = \tan \alpha = \frac{\text{الميل}}{\text{الميل}}$

$$k = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_2} - \ln \frac{[A]_0}{[A]_1}}{t_2 - t_1}$$

ملاحظة:

يمكن تعيين ثابت السرعة k بيانياً بالاعتماد على العلاقة التالية: $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$



رسم المنحنى للدالة:

$$\ln[A] = f(t)$$

يعطي مستقيماً ميله يساوي -k
وهذا المستقيم لا يمر من المبدأ

تعيين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$t = t_{1/2}$$

لدينا

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t \quad \text{بالتعويض في المعادلة الزمنية :}$$

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} \right) = k t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69}{k}$$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لا يتعلق بالتركيز الابتدائي للمركب A.

الجدول التلخيصي : لتفاعلات الرتبة الأولى

قانون السرعة	$V = k[A]$	السرعة ليست ثابتة بل تتناسب طرذا مع تركيز A
ثابت السرعة k	$k = (\ln[A]_0 - \ln[A]) / t$	وحدته : s^{-1} أو $\min^{-1}$ أو h^{-1}
المعادلة التفاضلية	$-d[A]/[A] = k \cdot dt$	
المعادلة الزمنية	$\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$ أو $\ln[A]_0 / [A] = k \cdot t$	$\ln[A] = f(t)$ 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 الأكسجيني H_2O_2 النتائج التجريبية التالية:

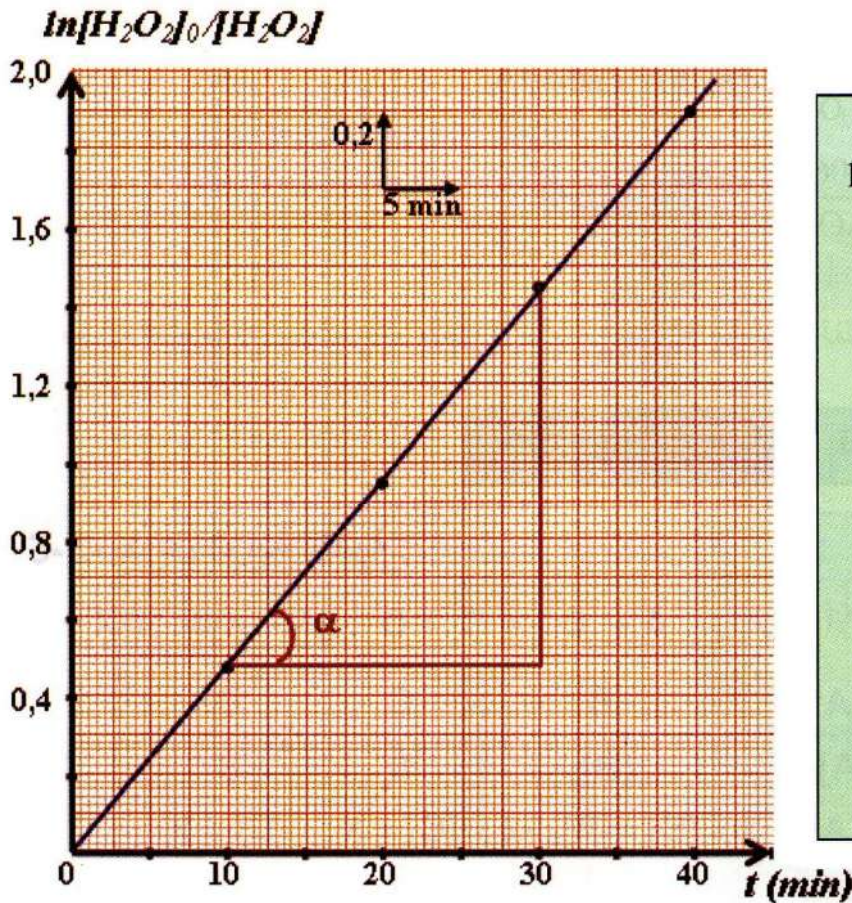
t (min)	0	10	20	30	40
$[H_2O_2] \text{ mol.L}^{-1}$	0,06	0,037	0,023	0,014	0,009

- 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:

$$\text{الميل } \tan \alpha = k$$

$$k = \frac{1,45 - 0,48}{30 - 10} = \frac{0,97}{20}$$

$$k = 4,85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

3 - حساب زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = 0,69/k$$

$$t_{1/2} = 0,69/4,85 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{1/2} = 14,22 \text{ min}$$

4 - حساب الزمن اللازم لتفكك 65% من H_2O_2

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \times 35/100 = 0,06 \times 35/100 = 0,021 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$t = \frac{\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]}}{K} = \frac{\ln \frac{0,06}{0,021}}{4,85 \cdot 10^{-2}}$$

$$t = 21,65 \text{ min}$$

5 - حساب تركيز H_2O_2 بعد مرور ساعة من الوقت.

$$t = 60 \text{ min}$$

$$\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = kt$$

$$\ln \frac{0,06}{[H_2O_2]} = 4,85 \cdot 10^{-2} \times 60 = 2,91$$

$$\frac{0,06}{[H_2O_2]} = e^{2,91} = 18,3568$$

$$[H_2O_2] = \frac{0,06}{18,36}$$

$$[H_2O_2] = 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$$

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 $t = 0$: $[A]_0 = [B]_0$ فإن عند t : $[A] = [B]$

$$V = k [A] \cdot [B] \Rightarrow V = k [A]^2 \quad \text{قانون السرعة :}$$

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow - \frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \quad \text{المعادلة التفاضلية :}$$

المعادلة الزمنية : بتكامل المعادلة التفاضلية :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \left(-\frac{d[A]}{[A]^2}\right) = k \int_0^t dt \Rightarrow \left[\frac{1}{[A]}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k [t]_0^t$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k.t \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k.t$$

نقول عن تفاعل كيميائي أنه من الرتبة الثانية بالنسبة لـ A إذا كان المنحنى البياني $1/[A]=f(t)$ مستقيماً موجب الميل ($+k$) لا يمر من المبدأ.

تعيين ثابت السرعة k :

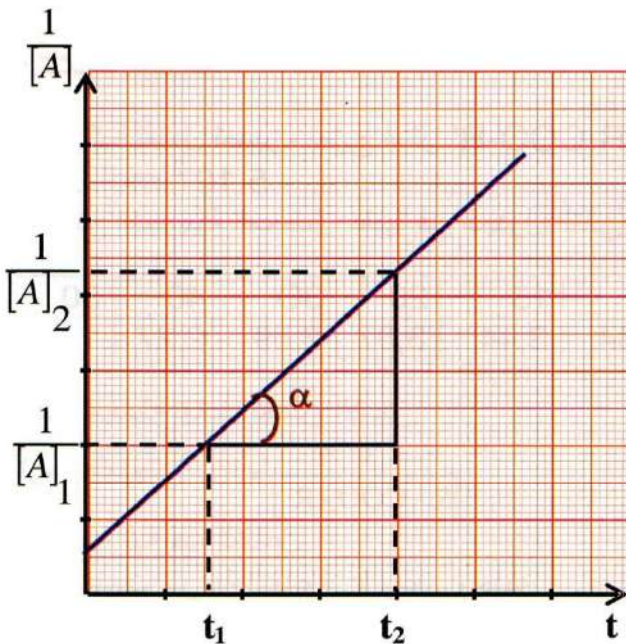
الطريقة التحليلية أو الحسابية :

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: $L.mol^{-1}S^{-1}$ أو $L.mol^{-1}min^{-1}$

الطريقة البيانية :



$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{لدينا العلاقة}$$

$$\frac{1}{[A]} = f(t) \quad \text{رسم المنحنى للدالة:}$$

يعطي مستقيماً ميله يساوي k

$$\text{tg } \alpha = k$$

$$k = \frac{\frac{1}{[A]_2} - \frac{1}{[A]_1}}{t_2 - t_1}$$

المجال 4 : الكيمياء الحركية

☞ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{لدينا} \quad t = t_{1/2}$$

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 الابتدائي للمركب A.

☞ الجدول التلخيصي : لتفاعلات الرتبة الثانية

السرعة تتناسب طرذا مع تركيز A	$V = k[A]^2$	قانون السرعة
وحدته : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$k = (1/[A] - 1/[A]_0) / t$	ثابت السرعة k
	$-d[A]/[A]^2 = k \cdot dt$	المعادلة التفاضلية
$1/[A] = f(t)$ مستقيم موجب الميل (+k) لا يمر من المبدأ	$1/[A] = 1/[A]_0 + k \cdot t$	المعادلة الزمنية
يتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي $[A]_0$	$t_{1/2} = 1 / k[A]_0$	زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

☞ تمرين تطبيقي :

لدراسة حركية تفاعل تصين، نمزج إستر $R\text{-COO-R'}$ مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز مولية ابتدائية تساوي $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
دونت النتائج التجريبية المحصل عليها في الجدول التالي:

t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50
$[R\text{-COO-R'}] \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5	4,34	3,84	3,44	3,07	2,59	2,27	1,98

1 - أكتب معادلة تفاعل تصين الإستر.

2 - ارسم المنحنى $\frac{1}{[R\text{-COO-R'}]} = f(t)$

3 - استنتج رتبة هذا التفاعل.

4 - احسب ثابت سرعة التفاعل k وعين وحدته.

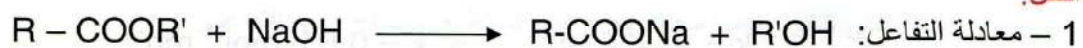
أ - بالطريقة التحليلية

ب - بالطريقة البيانية

المجال 4 : الكيمياء الحركية

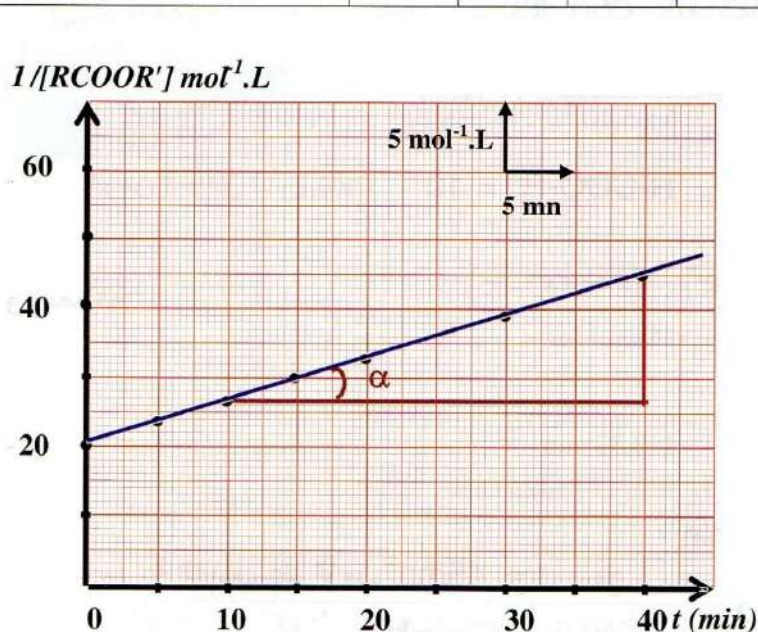
- 5 - أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$
 6 - عند أي زمن يكون التركيز المولي للإستر مساويا $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 7 - أعط قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 45 دقيقة

الحل:



2 - الجدول:

t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50
$1/[\text{R} - \text{COOR}'] \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$	20	23,04	26,04	29,07	32,57	38,61	44,05	50,50



$$\frac{1}{[\text{R} - \text{COOR}']} = f(t)$$

3 - بما أن رسم المنحنى

$$\frac{1}{[\text{R} - \text{COOR}']} = f(t)$$

أعطى خطا مستقيما فالتفاعل من الرتبة الثانية.

4 - حساب ثابت السرعة k.

أ - بالطريقة التحليلية:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[\text{R} - \text{COO} - \text{R}']} - \frac{1}{[\text{R} - \text{COO} - \text{R}']_0} \right)$$

نطبق العلاقة التالية:

$$k_1 = \frac{23,04 - 20}{5} = 0,608$$

$$k_2 = \frac{26,04 - 20}{10} = 0,604$$

$$k_3 = \frac{29,07 - 20}{15} = 0,604$$

$$k = \frac{0,608 + 0,604 + 0,604}{3} = 0,605$$

$$k = 0,605 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

المجال 4 : الكيمياء الحركية

ب - بالطريقة البيانية:

$$\text{الميل} = \tan \alpha = k$$

$$k = \tan \alpha$$

$$k = \frac{44 - 26}{40 - 10} = 0,6 \Rightarrow k = 0,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

5 - حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[R - \text{COO} - R']_0}$$

نطبق العلاقة:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{0,6 \times 5.10^{-2}} = 33,33 \text{ mn}$$

6 - تعيين الزمن الموافق لـ $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[R - \text{COO} - R']$

$$t = \frac{\frac{1}{[R - \text{COO} - R']} - \frac{1}{[R - \text{COO} - R']_0}}{k}$$

نطبق العلاقة:

$$t = \frac{\frac{1}{10^{-2}} - \frac{1}{5.10^{-2}}}{0,6} = 133,33 \text{ min}$$

$$t = 133,33 \text{ min}$$

7 - حساب سرعة التفاعل عند الزمن $t = 45 \text{ mn}$

$$\frac{1}{[R - \text{COO} - R']} - \frac{1}{[R - \text{COO} - R']_0} = kt$$

أو

$$\frac{1}{[R - \text{COO} - R']} = kt + \frac{1}{[R - \text{COO} - R']_0}$$

$$\frac{1}{[R - \text{COO} - R']} = 0,6 \times 45 + \frac{1}{5.10^{-2}}$$

$$\frac{1}{[R - \text{COO} - R']} = 27 + 20 = 47$$

$$[R - \text{COO} - R'] = 2,127.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

قانون السرعة بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية:

$$V = k[R - \text{COO} - R']^2$$

$$V = 0,6(2,127.10^{-2})^2$$

$$V = 2,71.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

المجال 4 : الكيمياء الحركية

6- طرق تعيين رتبة التفاعل:

توجد طريقتان (استعمال الصيغة التكاملية و الصيغة التفاضلية للسرعة)

1-6 استعمال الصيغة التكاملية لسرعة التفاعل:

نبحث عن الدالة التي تتغير خطيا مع الزمن و منه نستطيع استنتاج رتبة التفاعل.

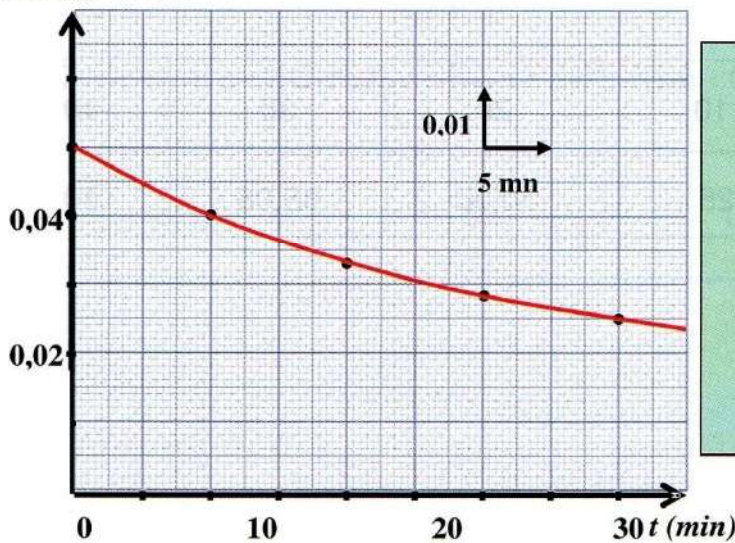
الرتبة	العلاقة التكاملية	الدالة	زمن نصف التفاعل
0	$[A] = -kt + [A]_0$	$[A] = f(t)$	$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$
1	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$	$t_{1/2} = 0,69/k$
2	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

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
$[NO_2] \text{ mol.L}^{-1}$	0,0500	0,0400	0,0330	0,0285	0,0250

$[NO_2] \text{ mol.L}^{-1}$



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

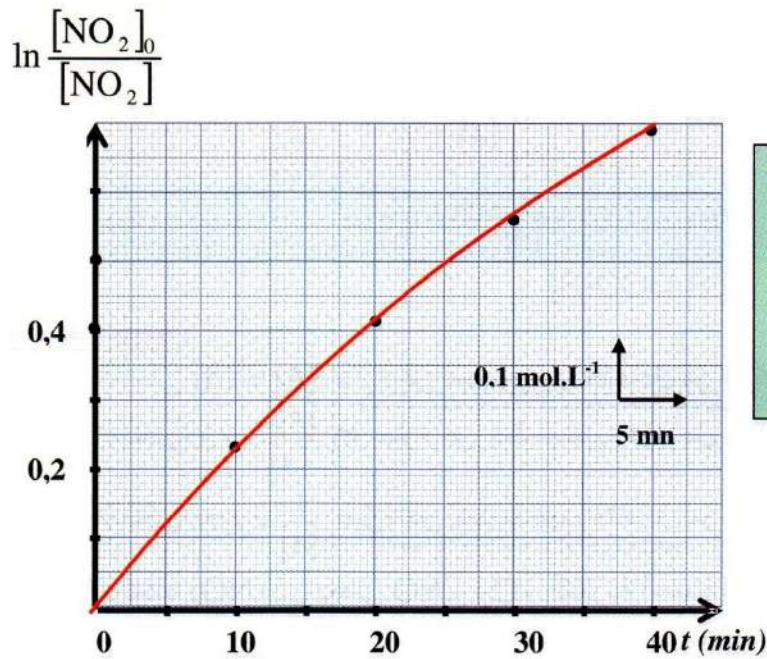
مستقيم و بالتالي نستنتج أن هذا التفاعل

ليس من رتبة الصفر (المعدومة).

المجال 4 : الكيمياء الحركية

* نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الأولى لذلك نرسم المنحنى $\ln[\text{NO}_2]_0/[\text{NO}_2] = f(t)$

t (min)	0	10	20	30	40
$\ln \frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]}$	0	0,223	0,415	0,562	0,693



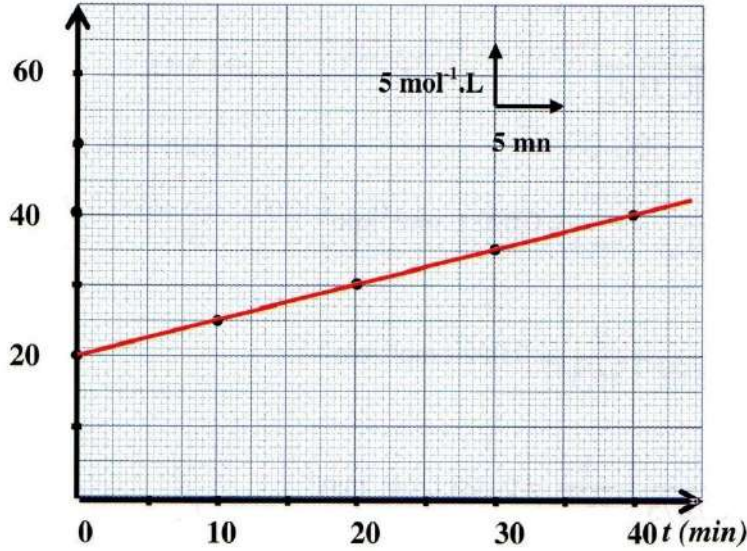
حسب هذه القيم، فإن رسم الدالة $\ln[\text{NO}_2]_0/[\text{NO}_2] = f(t)$ لا يعطي خطا مستقيما و بالتالي نستنتج أن هذا التفاعل ليس من الرتبة الأولى.

3- نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الثانية لذلك نرسم المنحنى $\frac{1}{[\text{NO}_2]} = f(t)$

الجدول:

t (min)	0	10	20	30	40
$\frac{1}{[\text{NO}_2]} \text{ L.mol}^{-1}$	20	25	30,30	35,08	40

$1/[NO_2] \text{ mol}^{-1}.L$



نلاحظ حسب هذه القيم أن
المنحنى: $\frac{1}{[NO_2]} = f(t)$
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 طرداً 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 عكسياً مع التركيز الابتدائي $[A]_0$ فالتفاعل من الرتبة الثانية (2)

مثال:

ليكن التفاعل التالي:



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 $32^\circ C$ حصلنا على النتائج التالية:

$[C_2H_5I]_0 \text{ mol}.L^{-1}$	0,025	0,050	0,075
$t_{1/2}(\text{min})$	1812	906	604

عين رتبة هذا التفاعل.

الإجابة

حسب النتائج المدونة في الجدول السابق نلاحظ أن:

- $t_{1/2}$ لا يتناسب طرداً 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 عكسياً مع التركيز الابتدائي $[C_2H_5I]_0$ فالتفاعل من الرتبة الثانية

المجال 4 : الكيمياء الحركية

ونتأكد من ذلك بحساب ثابت السرعة k .

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية لدينا العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[C_2H_5I]_0}$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}[C_2H_5I]_0}$$

ومنه نجد

$$k_1 = \frac{1}{906 \times 0,025} = \frac{1}{45,3} = 0,022 \text{ L.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{906 \times 0,05} = \frac{1}{45,3} = 0,022 \text{ L.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{604 \times 0,075} = \frac{1}{45,3} = 0,022 \text{ L.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

بما أن $\frac{1}{t_{1/2}[C_2H_5I]_0} = \text{ثابت}$ ، فالتفاعل من الرتبة الثانية.

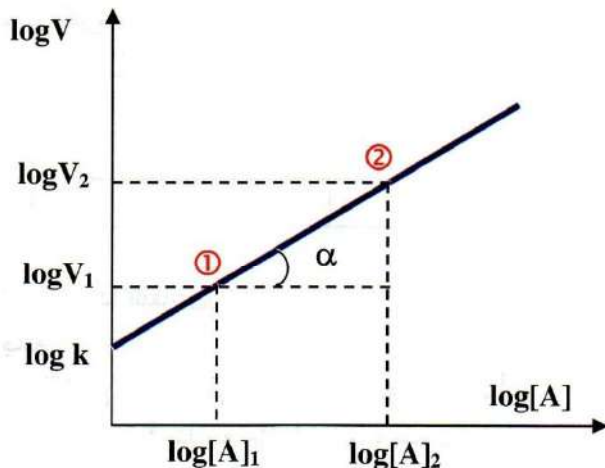
2-6 استعمال الصيغة التفاضلية للسرعة:

بصفة عامة يعطى قانون السرعة بالعلاقة التالية: $V = k [A]^n$

ندخل اللوغاريتم على هذه العلاقة فتصبح: $\log V = \log k [A]^n$

$$\log V = \log k + \log [A]^n \implies \log V = \log k + n \log [A]$$

$$\log V = n \log [A] + \log k$$



نرسم المنحنى $\log V = f(\log [A])$ الذي هو مستقيماً لا يمر من المبدأ و ميله موجب و يساوي لرتبة التفاعل n .

$$n = \text{tg } \alpha = \frac{\log V_2 - \log V_1}{\log [A]_2 - \log [A]_1}$$

المجال 4 : الكيمياء الحركية

مثال: ليكن التفاعل:



الذي يمثل تفكك N_2O_5 المنحل في CCl_4 عند الدرجة 30°C كانت النتائج التالية

$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ mol.L}^{-1}$	0,085	0,170	0,255
$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} (\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$	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:

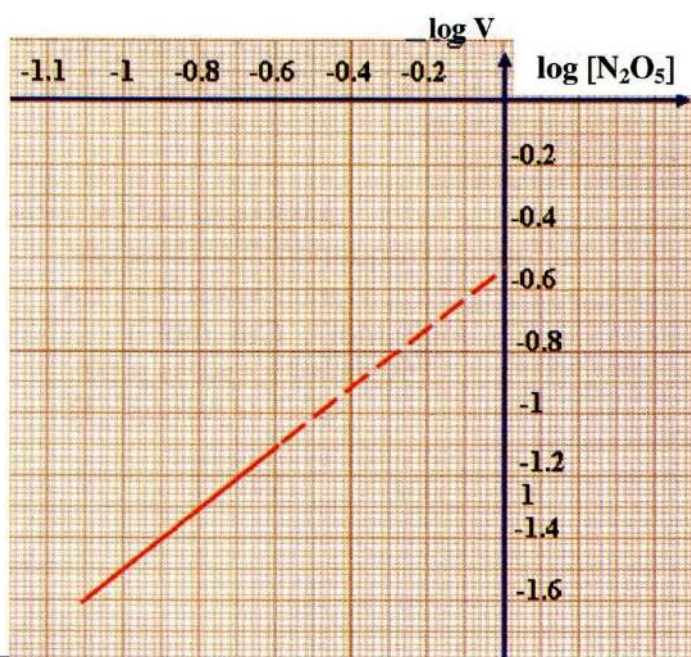
$\log[\text{N}_2\text{O}_5]$	-1,07	-0,77	-0,59
$\log V$	-1,60	-1,30	-1,12

1 – رتبة هذا التفاعل

لدينا العلاقة التالية:

$$\log V = n \log[A] + \log k$$

نرسم المنحنى $\log V = f(\log[\text{N}_2\text{O}_5])$



$$n = \text{tg } \alpha = \frac{\log V_2 - \log V_1}{\log[A]_2 - \log[A]_1}$$

$$n = (-1.12) - (-1.60) / (-0.59) - (-1.07)$$

$$n = 0.48 / 0.48$$

$$n = 1$$

التفاعل من الرتبة الأولى

المجال 4 : الكيمياء الحركية

2 - ثابت السرعة k

بالطريقة التحليلية

من العلاقة التالية:

$$V = k [N_2O_5]^1$$

$$K = V / [N_2O_5]$$

$$k_1 = 0,025 / 0,085 = 0.294 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = 0,050 / 0,170 = 0.294 \text{ h}^{-1}$$

$$k_3 = 0,075 / 0,255 = 0.294 \text{ h}^{-1}$$

$$k = 0.294 \text{ h}^{-1}$$

بالطريقة البيانية

عند $\log [N_2O_5] = 0$ بامتداد المستقيم نجد $\log k = -0.52$

$$k = 10^{-0.52} = 0.302 \text{ h}^{-1} \text{ ومنه}$$

3- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

التفاعل من الرتبة الأولى : $t_{1/2} = \ln 2 / k$

$$t_{1/2} = 0.69 / 0.302$$

$$t_{1/2} = 2 \text{ h } 17 \text{ min}$$

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 :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

حيث : k : ثابت سرعة التفاعل

A : معامل التواتر $\text{facteur de fréquence}$ وله نفس وحدة ثابت السرعة k

E_a : طاقة التنشيط $\text{énergie d'activation}$ وهي الطاقة اللازمة للجزيئات حتى تتفاعل
(Joule.mol^{-1} ; Cal .mol^{-1})

T : درجة الحرارة المطلقة (K).

R : ثابت الغازات المثالية

المجال 4 : الكيمياء الحركية

1-7- تحديد طاقة التنشيط E_a بيانيا :

نأخذ لوغاريتم طرفي علاقة أرينيوس :

$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$\Leftrightarrow$

$$\ln k = (-E_a/R).(1/T) + \ln A$$

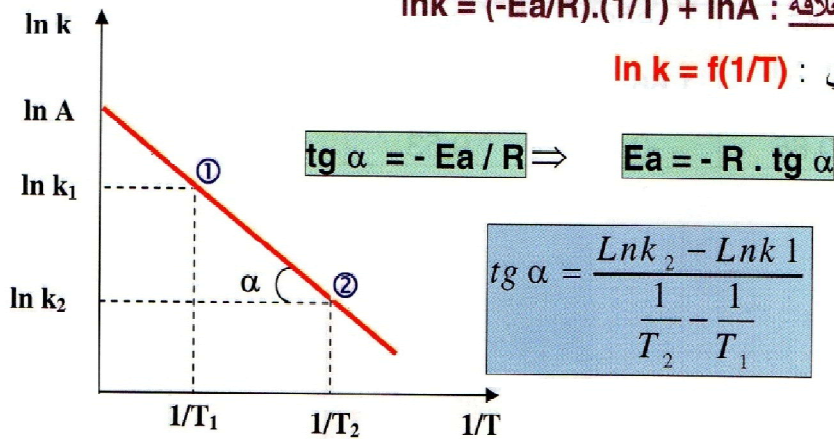
$$2,303 \log k = (-E_a/R).(1/T) + 2,303 \log A$$

$$\log k = (-E_a/2,303.R).(1/T) + \log A$$

رسم منحنى العلاقة $\ln k$ بدلالة $1/T$ أي منحنى الدالة $\ln k = f(1/T)$ يعطي مستقيما ميله يساوي $(-E_a/R)$.

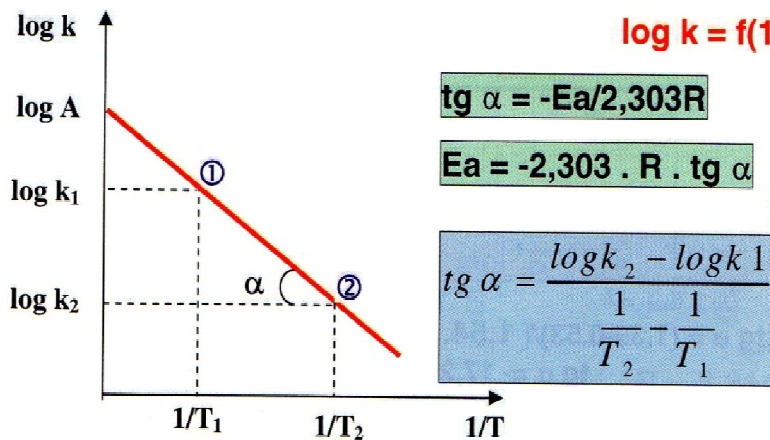
أ- التمثيل البياني للعلاقة : $\ln k = (-E_a/R).(1/T) + \ln A$

نرسم المنحنى البياني : $\ln k = f(1/T)$



ب- التمثيل البياني للعلاقة : $\log k = (-E_a / 2,303R).(1/T) + \log A$

نرسم المنحنى البياني : $\log k = f(1/T)$



المجال 4 : الكيمياء الحركية

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

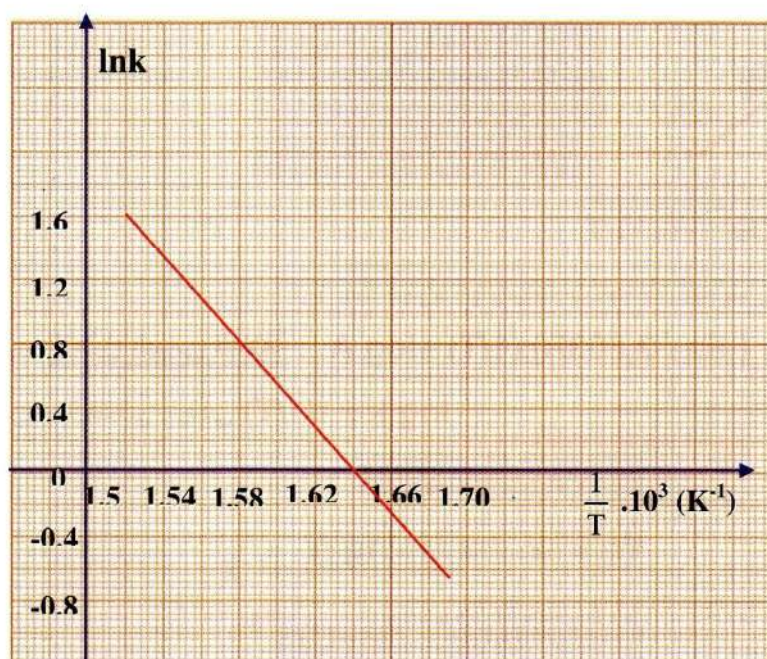
- 1 - عين رتبة تفاعل تفكك NO_2
 2 - أوجد بيانيا قيمة طاقة التنشيط E_a

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

الحل:

- 1 - بما أن وحدة ثابت السرعة k هي: L.mol⁻¹.S⁻¹ فالتفاعل من الرتبة الثانية.
 2 - الجدول: التحويل باعتبار $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

T (K)	592	603	627	650	656
$\frac{1}{T} (\text{K}^{-1})$	$1,69.10^{-3}$	$1,66.10^{-3}$	$1,59.10^{-3}$	$1,54.10^{-3}$	$1,52.10^{-3}$
lnk	-0,65	-0,28	0,53	1,39	1,61



نرسم المنحنى البياني :

$$\ln k = f(1/T)$$

$$\text{tg } \alpha = -E_a / R$$

$$E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha$$

$$\text{tg } \alpha = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

الميل $\text{tg } \alpha$

$$\text{tg } \alpha = (1,39 - 0,53) / (1,54.10^{-3} - 1,59.10^{-3})$$

$$\text{tg } \alpha = -17,2.10^3$$

$$E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha$$

$$E_a = -8,314 (-17,2.10^3)$$

$$E_a = 143 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

المجال 4 : الكيمياء الحركية

2-7- تحديد طاقة التنشيط E_a تحليليا:

لحساب قيمة طاقة التنشيط E_a ، نقيس ثابتي السرعة k_1 و k_2 عند درجتين حرارتي مختلفتين T_1 و T_2 على الترتيب.

$$(1) \quad k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1} \quad \text{عند } T_1$$

$$(2) \quad k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2} \quad \text{عند } T_2$$

$$(3) \quad \ln k_1 = \ln A + -E_a/RT_1 \quad \text{عند } T_1$$

$$(4) \quad \ln k_2 = \ln A + -E_a/RT_2 \quad \text{عند } T_2$$

ب طرح (3) من (4) نجد:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -E_a/RT_2 + E_a/RT_1$$

$$\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln k_2/k_1$$

ومنه نجد طاقة التنشيط:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E_a = R \times \frac{\ln k_2 / k_1}{(1/T_1 - 1/T_2)}$$

$\Leftrightarrow$

$$E_a = 2.303 \times R \times \frac{\log k_2 / k_1}{(1/T_1 - 1/T_2)}$$

تطبيق :



إذا كان ثابت سرعة التفاعل التالي:

$$k_1 = 2,34 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}\text{S}^{-1} \quad \text{ثابت السرعة} \quad T_1 = 400^\circ\text{C} \quad \text{عند}$$

$$k_2 = 0,75 \cdot \text{L.mol}^{-1}\text{S}^{-1} \quad \text{ثابت السرعة} \quad T_2 = 500^\circ\text{C} \quad \text{عند}$$

احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

$$R = 8,314 \cdot \text{J.mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1} \quad \text{يعطى:}$$

المجال 4 : الكيمياء الحركية

الحل:

$$T_1 = 400 + 273 = 673^{\circ}\text{K}$$

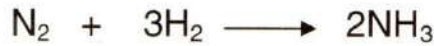
$$T_2 = 500 + 273 = 773^{\circ}\text{K}$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8,314 \frac{\ln \frac{0,75}{2,34 \cdot 10^{-2}}}{\frac{1}{673} - \frac{1}{773}} = 149968,43 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = 149,97 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

تمارين تطبيقية

تمرين 1 :



من أجل التفاعل:

لدينا سرعة اختفاء N_2 :

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

أ - أحسب سرعة اختفاء H_2 :

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

ب - أحسب سرعة تشكل NH_3 :

تمرين 2 :

نتابع تفكك الماء الأكسجيني H_2O_2 في وجود الوسيط (Fe^{3+}) والنتائج مدونة في الجدول التالي:

t (min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mol.L}^{-1} \cdot 10^{+2}$	7,3	5,25	4,2	2,35	1,21	0,9

1 - ارسم المنحنى $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$

2 - أحسب السرعة المتوسطة لتفكك H_2O_2 بين الزمنين: $t_1 = 5 \text{ min}$ و $t_2 = 10 \text{ min}$

3 - أحسب السرعة اللحظية عند الزمن $t = 20 \text{ min}$

تمرين 3 :

يتفكك N_2O_3 في طور غازي إلى NO_2 و NO حسب تفاعل من الرتبة الأولى و ثابت السرعة

$k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 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 المثيل يهيدروكسيد الصوديوم:



التركيز الابتدائي لكل من الإستر و NaOH يساوي $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

علما أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية، و زمن نصف التفاعل $t_{1/2} = 40 \text{ min}$

1 - أحسب ثابت السرعة k

2 - ما هو الزمن اللازم لتقدم التفاعل بـ 99 % ؟

3 - ما هي سرعة التفاعل بعد مرور ساعة؟

المجال 4 : الكيمياء الحركية

4 - ما هو تركيز الإستر بعد مرور 12 ساعة ؟

تمرين 5 :

نتابع تفكك محلول الماء الأكسجيني بحضور وسيط محفز، وذلك بأخذ عينات مقدارها 25 mL في أوقات محددة، ونعاير H_2O_2 في هذه العينات بواسطة محلول $KMnO_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

t(min)	0	5	10	20	40
V_{KMnO_4} (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 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)، وذلك بعد أخذ عينات من المزيج التفاعلي مقدارها 10 mL و إضافة قطرتين من كاشف الفينول فتاليين.

التركيز الابتدائية : $[CH_3COOC_2H_5]_0 = [NaOH]_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
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 و $NaOH$.
 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 قيمة ثابت 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:

$[A](\text{mol.L}^{-1})$	1	2	4	6	8	10
$V(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	10^{-4}	4.10^{-4}	16.10^{-4}	36.10^{-4}	64.10^{-4}	100.10^{-4}

المجال 4 : الكيمياء الحركية

- 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)	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-2}$

- حدد بيانيا طاقة التنشيط E_a للتفاعل.
- أوجد بيانيا ثابت السرعة k عند 50°C .
- استنتج رتبة هذا التفاعل. يعطى $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

تمرين 9 :

ليكن التفاعل التالي:



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 E_a يعطى: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- احسب معامل التواتر A .
- احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ عند الدرجة 440°C .

تمرين 10 :

1 (أحسب طاقة التنشيط لتحول حلقي البروبان إلى بروين انطلاقا من المعطيات التالية:

T (K)	750	800	850	900
K(s ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$

2 (ما هي قيمة ثابت السرعة عند 500°C .

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

المجال 4 : الكيمياء الحركية

تمرين 11 :

في وسط حمضي، السكروز S يمكن تحويله إلى مزيج متساوي المولات من سكرين بسيطين G و F . عند الدرجة 25°C و $\text{pH} = 5$ 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 السكروز. ما اسم هذا التفاعل ؟ لماذا يطلق عليه هذا الاسم؟
2. بين أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ S .
3. احسب ثابت السرعة k ببيانها .
4. احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
5. اقترح طريقة تسمح لنا بدراسة سرعة اماهة السكروز. ما هو الجهاز المستعمل؟

تمرين 12 :

دراسة تفاعل تصبن ميثانوات الأيتيل بالصدود عند 25°C انطلاقا من تركيزين ابتدائيين للصدود و الأستر مساويين لـ 10^{-2} mol / l ، أعطت النتائج التالية :

t (s)	0	180	240	300	360
[NaOH] (mol/L)	10^{-2}	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6.83 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$5.89 \cdot 10^{-3}$

- 1- برهن أن التفاعل من الرتبة الثانية .
- 2- احسب ثابت السرعة و زمن نصف التفاعل .
- 3- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 5 \text{ min}$.
- 4- ما هو الزمن الكافي لكي لا يبقى سوى 1 % من الأستر ؟

تمرين 13 :

نعتبر أن التفاعل:



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 $E_a = 25 \text{ Kcal / mol}$ يعطى $R = 2 \text{ cal / mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$.

المجال 4 : الكيمياء الحركية

تمرين 14:

ثابت سرعة تفاعل كيميائي عند 25°C : $k = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ و طاقة التنشيط $E_a = 103 \text{ KJ/mol}$, ما هي درجة الحرارة التي يكون عندها ثابت السرعة $k = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
يعطى $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

تمرين 15:

ان تعيين ثابت السرعة للتفاعل التالي $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$ عند درجات حرارة مختلفة اعطى النتائج التالية :

درجة الحرارة $T(\text{K})$	556	629	666	716	781
ثابت السرعة $k (\text{conc}^{-1}\text{t}^{-1})$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	310^{-4}	1.710^{-3}	1.610^{-2}	1.610^{-1}

- 1- احسب طاقة التنشيط E_a لهذا التفاعل .
- 2- احسب ثابت السرعة k عند 700°K .