

التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

الدرس الثاني

Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction

I. التتبع الزمني لتحول كيميائي.

1. تعريف الحركة الكيميائية:

الحركة الكيميائية هي دراسة تطور تحول كيميائي خلال الزمن بدءا من حالته البدئية إلى حالته النهائية، و ذلك بتتبع تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن، و خط المنحنى الممثل للدالة $x=f(t)$.

و لتتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية من الضروري معرفة تركيب هذه المجموعة في كل لحظة، و هناك عدة طرق تمكن من ذلك، و تنقسم إلى:

♦ **طرائق كيميائية:** تتركز على معايرة أحد الأنواع الكيميائية (متفاعل أو ناتج) خلال التفاعل، و تكون ملائمة إذا كان تفاعل المعايرة سريعا أمام التحول الكيميائي المدروس، كما أن هذه الدراسة تتم بطريقة متقطعة، أي أن هذه الطريقة لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تركيز مكون للخليط التفاعلي خلال الزمن و تستلزم كميات مادة مهمة.

♦ **طرائق فيزيائية:** تستعمل هذه الطرائق عندما يكون تركيز بعض الأنواع الكيميائية في الوسط التفاعلي مرتبطا بمقدار فيزيائي، و هي أكثر نجاعة لذلك تستعمل أكثر فأكثر لأنها سريعة و تستلزم كمية مادة أقل و تنجز القياسات بصفة مستمرة دون إلحاق أي تغيير بالوسط التفاعلي، و من هذه الطرائق نجد:

- قياس الموصلية: بالنسبة للأوساط التفاعلية التي تحتوي على أيونات.
- قياس pH المحلول: إذا كانت الأوساط التفاعلية تحتوي على أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ .
- قياس الضغط أو الحجم: إذا كان أحد المتفاعلات أو النواتج غازا.
- قياس الطيف الضوئي: إذا كان المتفاعلات أو النواتج ملونا.

2. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة – المعايرة:-

نصب في كأس حجما $V_1=50\text{mL}$ من محلول الماء الأوكسيجيني H_2O_2 عديم اللون تركيزه $C_1=0,054\text{mol/L}$ ، و بضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز، ثم نضيف إليه حجما $V_2=50\text{mL}$ من محلول يودور البوتاسيوم (K^++I^-) عديم اللون تركيزه $C_2=0,1\text{mol/L}$. عند إضافة الحجم V_2 نشغل الميقت و نحرك الخليط التفاعلي.

بعد مرور دقيقتين نأخذ حجما $V=10\text{mL}$ من الخليط التفاعلي و نضيف إليه الماء المثلج (0°C) ، ثم نعاير ثنائي اليود I_2 الموجود في هذه العينة، بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^++S_2O_3^{2-})$ تركيزه $C=0,1\text{mol/L}$ ، و نحدد في كل مرة V_E حجم ثيوكبريتات الصوديوم المضاف للحصول على التكافؤ. نعيد نفس المراحل للحظات مختلفة فنحصل على الجدول التالي:

60	50	40	30	20	15	10	06	02	0	t(min)
5,40	5,40	5,30	5,10	4,70	4,20	3,50	2,70	1,20	0	$V_E(\text{mL})$
2,7	2,7	2,6	2,5	2,3	2,1	1,7	1,3	0,6	0	$n(I_2)(\text{mmol})$
2,7	2,7	2,6	2,5	2,3	2,1	1,7	1,3	0,6	0	$x(\text{mmol})$

- (1) لماذا نصب العينة المأخوذة من الخليط التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة؟
نستعمل الماء المثلج لخفض درجة حرارة الخليط التفاعلي و بالتالي توقيف التفاعل.
- (2) أكتب معادلة تفاعل الأوكسدة-اختزال بين I_2/I^- و H_2O_2/H_2O للخليط التفاعلي.
نكتب أولا أنصاف المعادلة بالنسبة لكل مزدوجة مع احترام الأنواع المتفاعلة و الناتجة:
بالنسبة للمزدوجة الأولى:





بالنسبة للمزدوجة الثانية:
و منه المعادلة الحصيلة : (توحيد معاملات الإلكترونات أولاً)



(3) أكتب معادلة تفاعل الأكسدة- اختزال للمعايرة بين I_2/I^- و $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ للخليط التفاعلي.
نكتب أولاً أنصاف المعادلة بالنسبة لكل مزدوجة مع احترام الأنواع المتفاعلة و الناتجة:



بالنسبة للمزدوجة الأولى:



بالنسبة للمزدوجة الثانية:

و منه المعادلة الحصيلة : (توحيد معاملات الإلكترونات أولاً)



(4) أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحول المنمدج بتفاعل المعايرة عند التكافؤ عند لحظة t.

$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة				التقدم	الحالة
$C \cdot V_E$	$n_i(I_2)$	0	0	0	البداية
$C \cdot V_E - 2x$	$n_i(I_2) - x$	$2x$	x	x	عند اللحظة t
$C \cdot V_E - 2x_E$	$n_i(I_2) - x_E$	$2x_E$	x_E	x_E	عند التكافؤ

(5) عبر عن كمية مادة ثنائي اليود المتكون $n_i(I_2)$ بدلالة الحجم عند التكافؤ V_E و التركيز المولي C.

حسب الجدول الوصفي أعلاه، و عند التكافؤ لدينا: $C \cdot V_E - 2x_E = 0$ أي أن $x_E = C \cdot V_E / 2$

و لدينا $n_i(I_2) - x_E = 0$ أي أن $x_E = n_i(I_2)$ و منه نستنتج أن: $n_i(I_2) = \frac{C \cdot V_E}{2}$ (1)

(6) أنشئ جدول تطور المجموعة المدروسة و عبر بدلالة التقدم x عن كمية مادة ثنائي اليود $n_i(I_2)$ المتكونة عند اللحظة t.

$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$					معادلة التفاعل	
كميات المادة					التقدم	الحالة
$C_1 \cdot V_1$	x _i	$C_2 \cdot V_2$	0	0	0	البداية
$C_1 \cdot V_1 - x_i$		$C_2 \cdot V_2 - 2x_i$	x_i	$2x_i$	x_i	عند اللحظة t
$C_1 \cdot V_1 - x_{max}$		$C_2 \cdot V_2 - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$	x_{max}	النهائية

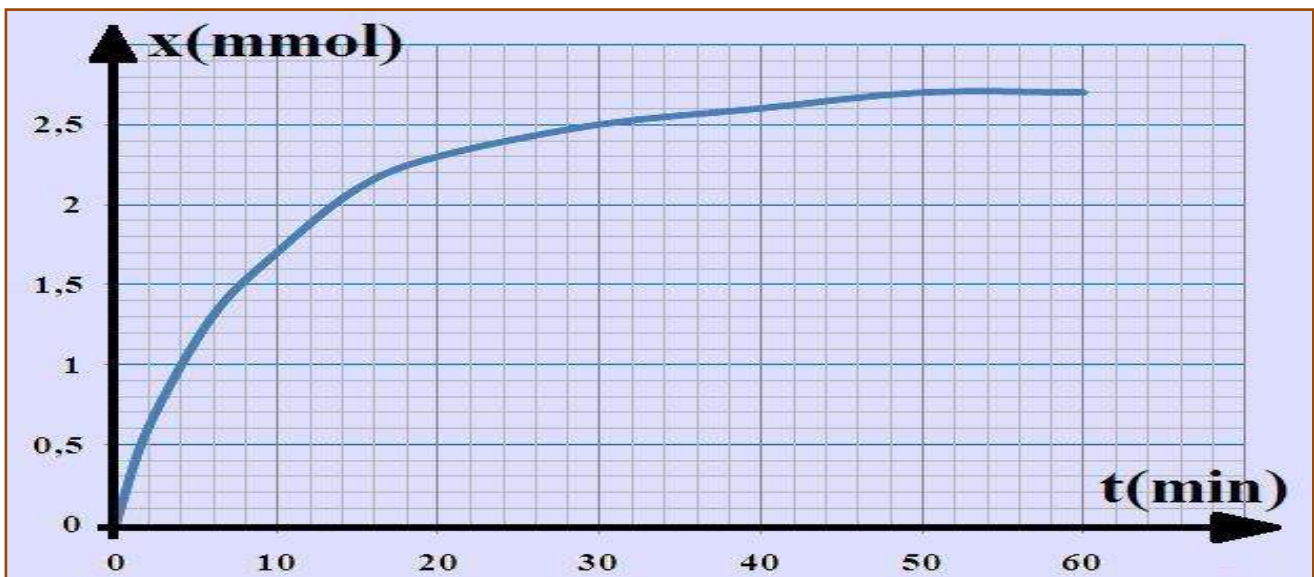
من خلال الجدول الوصفي أعلاه لدينا عند لحظة t: $n_i(I_2) = x_i$

(7) أحسب x عند كل لحظة في 100mL من الخليط التفاعلي، ثم أتمم ملاً الجدول أعلاه.

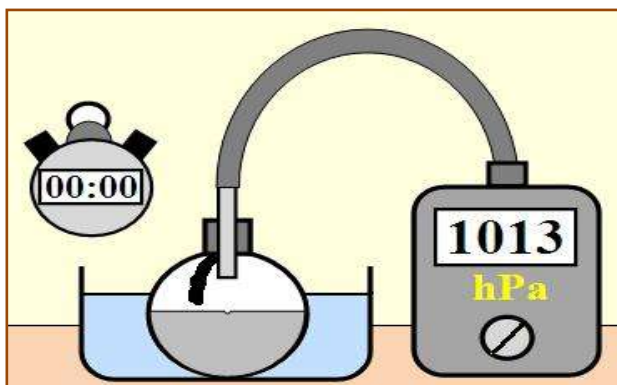
حسب العلاقة (1) فإن: $n_i(I_2) = x_i = \frac{C \cdot V_E}{2}$ و بما أن الحجم الكلي للخليط التفاعلي هو 100mL أي يمكن

تقسيمه على 10 عينات و منه فإن: $n_T(I_2) = 10 \cdot n_i(I_2)$ أي أن: $x = 10 \cdot x_i = 5 \cdot C \cdot V_E$. (أنظر إلى تنمة الجدول)

(8) أرسم المنحى الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن، أي $x = f(t)$.



3. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة - قياس الضغط:



ندخل في حوجلة سعتها 250mL متصلة بمانومتر حجما
V=50mL من محلول حمض الكلوريدريك ذي التركيز المولي
C=0,5mol/L، و شريط من المغنيزيوم كتلته m=20mg.

نمسك الشريط بالسدادة حيث يمكن أن يسقط برجة
صغيرة، و للحفاظ على درجة حرارة الوسط التفاعلي ثابتة ندخل
الحوجلة في حوض زجاجي يحتوي على ماء درجة حرارته ثابتة،
نعطي M(Mg)=24,3g/mol و ثابتة الغازات الكاملة هي
R=8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹.

في اللحظة t=0 نسقط الشريط في المحلول الحمضي و نسجل قيمة الضغط التي يشير إليها المانومتر بعد تمام كل
30s و ندون النتائج المحصل عليها في الجدول أسفله:

330	300	270	240	210	180	150	120	90	60	30	0	t(s)
1093	1093	1091	1087	1081	1079	1068	1060	1048	1036	1025	1013	P(hPa)
0,82	0,82	0,80	0,76	0,70	0,64	0,56	0,48	0,36	0,24	0,12	0	n(H ₂)(mmol)
0,82	0,82	0,80	0,76	0,70	0,64	0,56	0,48	0,36	0,24	0,12	0	x(mmol)

(1) أكتب معادلة تفاعل الأكسدة- اختزال بين المزدوجتين المتدخلتين Mg²⁺/Mg و H⁺/H₂.

نكتب أولاً أنصاف المعادلة بالنسبة لكل مزدوجة مع احترام الأنواع المتفاعلة و الناتجة:



و منه المعادلة الحصيلة : (توحيد معاملات الإلكترونات أولاً)



(2) أحسب كمية المادة البدئية لكل من المتفاعلين.

كمية المادة البدئية بالنسبة لـ Mg: $n_i(\text{Mg}) = m(\text{Mg})/M(\text{Mg}) = 20 \cdot 10^{-3}/24,3 = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

كمية المادة البدئية بالنسبة لـ H⁺: $n_i(\text{H}^+) = C \cdot V = 0,5 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

(3) حدد P₀ ضغط الهواء المحصور داخل الحوجلة قبل حدوث التفاعل.

ضغط الهواء المحصور داخل الحوجلة قبل حدوث التفاعل هو: P₀ = 1013hPa.

(4) أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل، و حدد المتفاعل المحد.

Mg + 2H ⁺ → Mg ²⁺ + H ₂				معادلة التفاعل	
كميات المادة ب (mmol)				التقدم	الحالة
0,82	25	0	0	0	البدئية
0,82 - x	25 - 2x	x	x	x	عند اللحظة t
0,82 - x _{max}	25 - 2x _{max}	x _{max}	x _{max}	x _{max}	عند النهائية

باعتبار أن H⁺ هي المتفاعل المحد فإن: 25 - 2x_{max}(H⁺) = 0 أي: x_{max}(H⁺) = 25/2 = 12,5mmol

و باعتبار أن Mg هي المتفاعل المحد فإن: 0,82 - x_{max}(Mg) = 0 أي: x_{max}(Mg) = 0,82mmol

لدينا: x_{max}(H⁺) > x_{max}(Mg) و منه فإن المتفاعل المحد هو المغنيزيوم و أن x_{max} = 0,82mmol

(5) استنتج العلاقة بين كمية المادة للغاز الناتج و تقدم التفاعل x عند كل لحظة.

من خلال الجدول الوصفي لدينا: n_t(H₂) = x(t) (1)

(6) اعتماداً على معادلة الحالة للغازات الكاملة، أثبت العلاقة $\Delta P = P - P_0$ مع $x(t) = x_{\text{max}} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{max}}}$ و

$\Delta P_{\text{max}} = P_{\text{max}} - P_0$ تبعاً تغير ضغط الغاز داخل الحوجلة عند لحظة t و عند الحالة النهائية.

لدينا خلال التحول P = P₀ + P(H₂) إذن $P(H_2) = P - P_0 = \Delta P$

و حسب معادلة الحالة للغازات الكاملة لدينا: $\Delta P \times V = n(H_2) \cdot R \cdot T$ أي: $\Delta P = \frac{n(H_2) \cdot R \cdot T}{V}$ و حسب

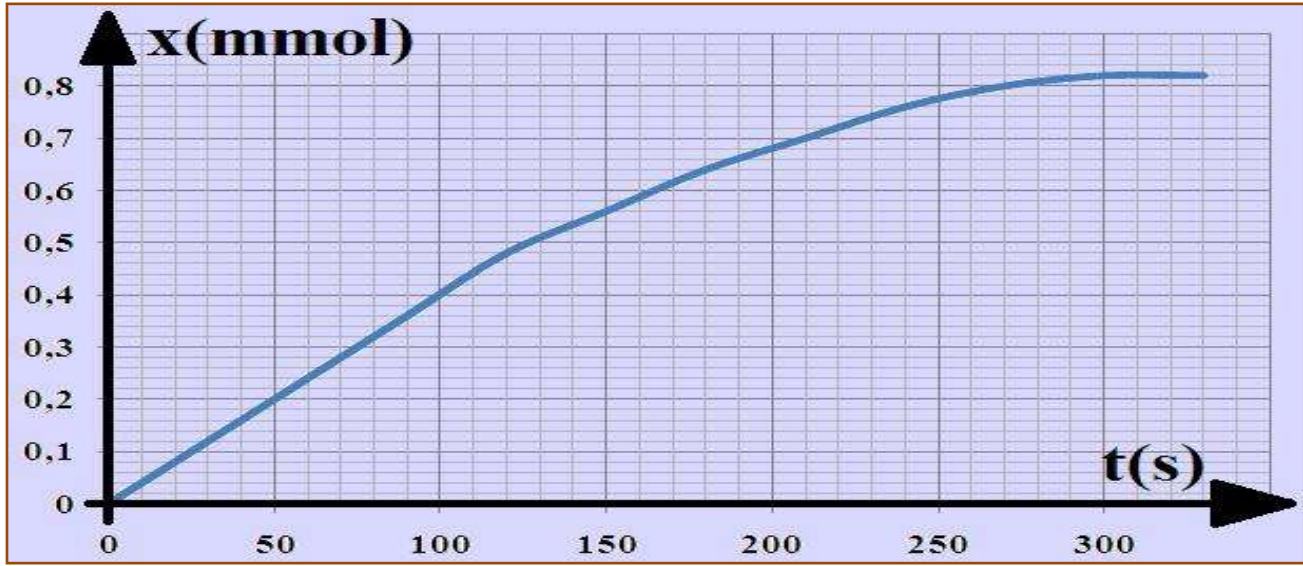
العلاقة (1) فإن: $\Delta P = \frac{x \cdot R \cdot T}{V}$ (2)

أما عند نهاية التفاعل لدينا $\Delta P_{\max} = P_{\max} - P_0$ و بالتالي: $\Delta P_{\max} = \frac{x_{\max} \cdot R \cdot T}{V}$ (3)

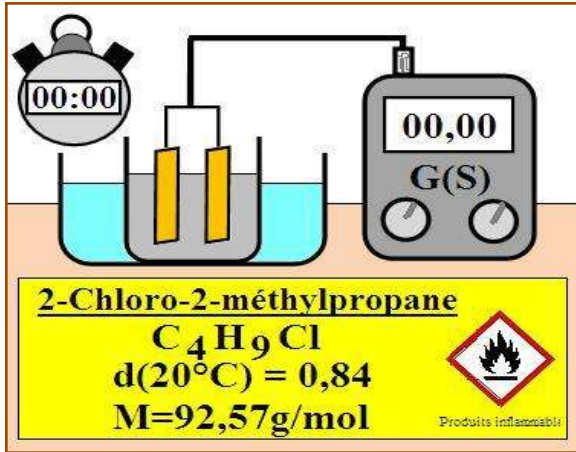
و من (2) و (3) نستنتج أن: $x(t) = x_{\max} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{\max}}$

(7) أتمم ملاً الجدول أعلاه. (أنظر الجدول أعلاه)

(8) أرسم المنحى الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن، أي $x = f(t)$.

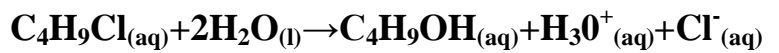


4. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة - قياس الموصلة:-



نحضر في كأس موضوع في حمام مريم درجة حرارته 20°C ، خليطاً يتكون من $V=50\text{mL}$ من الماء المقطر و $V_1=25\text{mL}$ من الإيثانول. نغير خلية قياس الموصلة ثم نغمرها في الخليط بعد تحريكه ليصبح متجانساً، ثم نحدد القيمة البدئية σ_0 للموصلية.

عند $t=0$ لحظة تشغيل الميقت نأخذ بواسطة ماصة حجماً $V_2=1\text{mL}$ من 2- كلورو-2- ميثيل البروبان و نصبه في الكأس، حيث يتفاعل هذا الأخير مع الماء تفاعلاً كلياً و بطيئاً حسب المعادلة:



نسجل قيم الموصلية σ للمحلول بعد تمام كل 200 ثانية فنحصل على الجدول أسفله:

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	t(s)
1,955	1,955	1,905	1,856	1,759	1,661	1,466	1,270	0,977	0,489	0	$\sigma(\text{S.m}^{-1})$
9,20	9,20	8,96	8,73	8,62	7,82	6,90	5,98	4,60	2,40	0	x(mmol)

(1) حدد الأنواع الكيميائية الموجودة في الخليط التفاعلي التي تؤثر على موصلية المحلول. الأنواع الكيميائية الموجودة في الخليط التفاعلي التي تؤثر على موصلية المحلول هي أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ و أيونات الكلورور Cl^- .

(2) استنتج تعبير موصلية الخليط التفاعلي.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

(3) أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$			معادلة التفاعل		
كميات المادة			التقدم	الحالة	
n_0	ت: ز:	0	0	0	البدئية
$n_0 - x$		x	x	x	عند اللحظة t
$n_0 - x_{\max}$		x_{\max}	x_{\max}	x_{\max}	النهائية

(4) أحسب التقدم الأقصى علما أن المتفاعل المحد هو 2- كلورو-2- ميثيل البروبان.
حسب الجدول الوصفي و بما أن المتفاعل المحد هو 2- كلورو-2- ميثيل البروبان فإن: $x_{max} = n_0$

$$x_{max} = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{d \cdot \rho_e \cdot V}{M} = \frac{0,84 \times 1 \times 1}{92,57} = 9,1 \times 10^{-3} mol = \text{أي:}$$

(5) اعتمادا على تعبير موصلية الخليط التفاعلي عند لحظة t و تعبيرها عند نهاية التفاعل ، أثبت العلاقة التالية:

$$x(t) = x_{max} \times \frac{\sigma(t)}{\sigma_f}$$

لدينا تعبير موصلية المحلول عند لحظة t يكتب كما يلي: $\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_t + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_t$

و حسب الجدول الوصفي لدينا: $[H_3O^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V}$ ومنه: $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times \frac{x(t)}{V}$ (1)

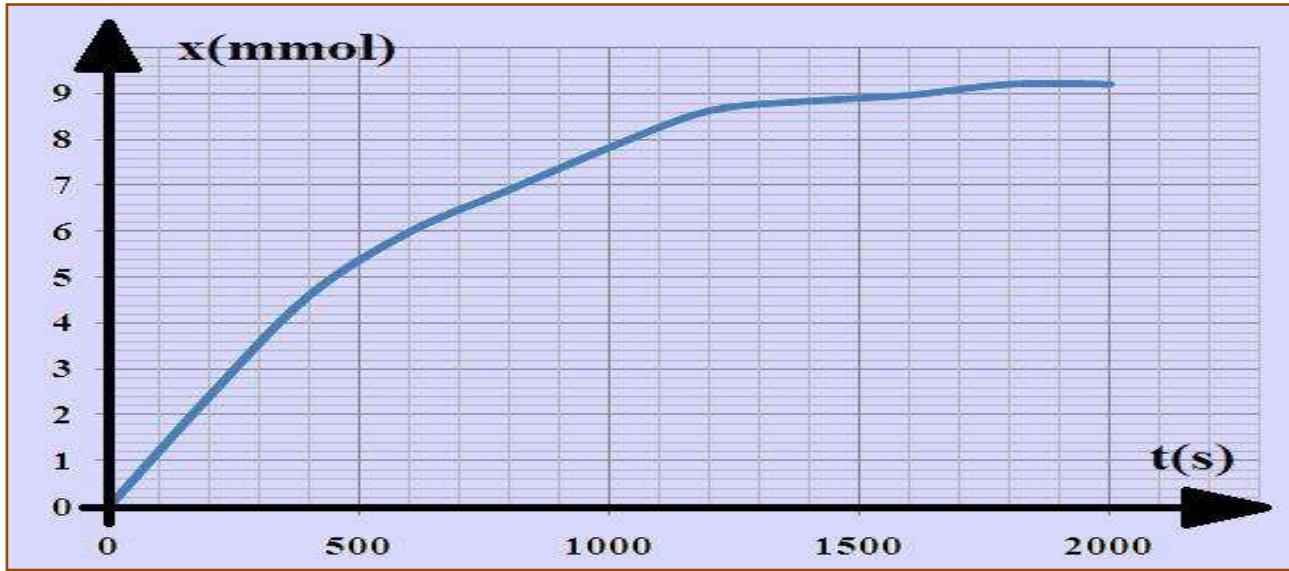
لدينا تعبير موصلية المحلول عند نهاية التفاعل يكتب كما يلي: $\sigma_f = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_{max} + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_{max}$

و حسب الجدول الوصفي لدينا: $[H_3O^+]_{max} = [Cl^-]_{max} = \frac{x_{max}}{V}$

ومنه: $\sigma_f = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times \frac{x_{max}}{V}$ (2) مع $x_{max} = n_0$

من (1) و (2) نستنتج أن: $x(t) = x_{max} \times \frac{\sigma(t)}{\sigma_f}$

(6) أتمم ملاً الجدول أعلاه، ثم خط المنحنى الممثل للدالة $x = f(t)$.



II. السرعة الحجمية للتفاعل.

1. تعريف السرعة الحجمية للتفاعل:

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

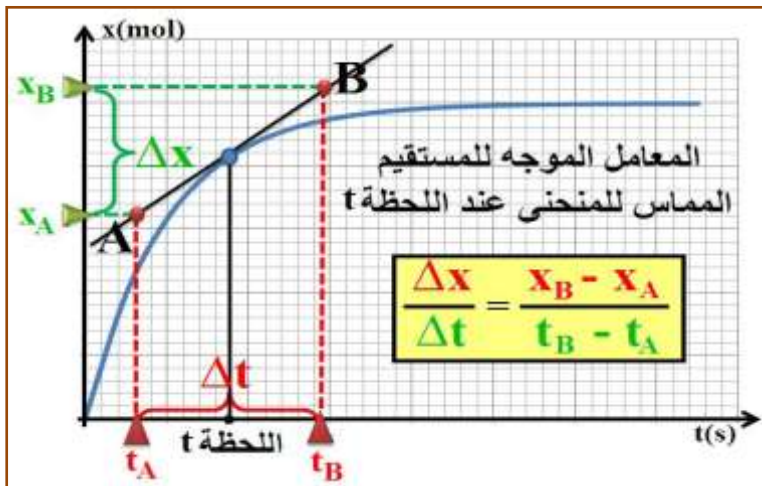
تعرف **السرعة الحجمية للتفاعل** عند اللحظة t لتفاعل يحدث داخل حجم V ثابت، بقيمة مشتقة التقدم x بالنسبة للزمن عند نفس اللحظة مقسومة على الحجم V، بحيث:

السرعة الحجمية للتفاعل مقدار موجب، كما أن وحدتها في النظام العالمي للوحدات هي $(mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1})$ وهناك وحدات عملية مثل: $(mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1})$.

2. تحديد سرعة التفاعل عند لحظة t:

لتحديد سرعة التفاعل عند لحظة t انطلقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن نتبع المراحل التالية:

- نرسم المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة t، و نحدد معامل الموجه.
- نحصل على قيمة السرعة الحجمية للتفاعل بقسمة قيمة المعامل الموجه على حجم المحلول.



3. تطور سرعة التفاعل خلال الزمن:

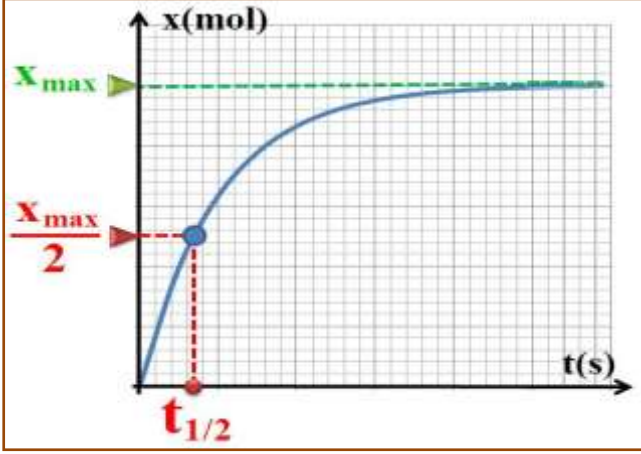
عند درجة حرارة ثابتة، تتناقص سرعة التفاعل مع تناقص تراكيز المتفاعلات، لهذا السبب تتناقص خلال الزمن، و رياضيا كلما نقص ميلان المستقيم المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند لحظة t ، نقصت قيمة المعامل الموجه لهذا المستقيم ومنه تتناقص سرعة التفاعل.

III. زمن نصف التفاعل.

1. تعريف زمن نصف التفاعل:

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية x_f ، أي: $x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$ وفي حالة تفاعل كلي تساوي القيمة النهائية لتقدم التفاعل قيمة التقدم الأقصى ($x_f = x_{max}$).

2. تحديد زمن نصف التفاعل:



لتحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا انطلاقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل $x(t)$ ، نتبع الخطوات التالية:

- نحدد قيمة التقدم الأقصى x_{max} بخط مقارب للمنحنى $x(t)$.
- نحدد نقطة تقاطع الخط الأفقي ذي الأرتوب $\frac{x_{max}}{2}$ بالمنحنى $x(t)$.
- نحدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وذلك بتحديد أفصول نقطة التقاطع.

3. زمن نصف التفاعل و علاقته بتقنيات التتبع:

يمكن زمن نصف التفاعل من معرفة المدة الزمنية Δt اللازمة لإنهاء التحول الكيميائي $\Delta t \approx 10.t_{1/2}$. فعندما يكون زمن التفاعل أصغر من الثانية تكون الملاحظة العينية غير ممكنة، كما أنه لا يمكن تتبع تحول بالمعايرة إلا إذا فاق زمن نصف التفاعل الدقيقة. و منه فإن زمن نصف التفاعل يمكننا من اختيار التقنية التجريبية اللازمة للتتبع الزمني.