

## التتبع الزمني لتحول \_ سرعة تفاعل كيميائي

لتتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية من الضروري معرفة تركيب هذه المجموعة في كل لحظة وهناك عدة طرق تمكن من ذلك، فهناك:

- المعايرة.
- قياس الضغط.
- قياس الموصلية.

### I تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية:

#### 1) طريقة المعايرة:

(أ) تعميم: يكون لدينا تفاعل هو موضوع الدراسة الحركية ، ينتج عنه ناتج يتميز بلونه. وللمعرفة

كمية مادة هذا الناتج في لحظة معينة نقوم بمعايرته بواسطة نوع كيميائي ملائم.

(ب) تجربة: نقوم بمزج :

وحجم  $V_2 = 100\text{cm}^3$  من محلول بيروكسوتاني  
كبريتات البوتاسيوم  $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$   
تركيزه:  $c_2 = 0,036\text{mol/l}$

حجم  $V_1 = 100\text{cm}^3$  من محلول يودور البوتاسيوم  
ذي تركيز  $(K^+ + I^-)$   $c_1 = 0,4\text{mol/l}$

معادلة التفاعل:  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

يتم بين المردوجتين:  $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$  و  $I_2 / I^-$

خلال هذا التفاعل يتكون ثنائي اليود  $I_2$  ذي اللون البني.

لمعرفة كمية مادة ثنائي اليود المتكون في لحظة معينة نلجأ إلى المعايرة. نأخذ في لحظات مختلفة  $10\text{cm}^3$  من الخليط ونغمرها في الماء

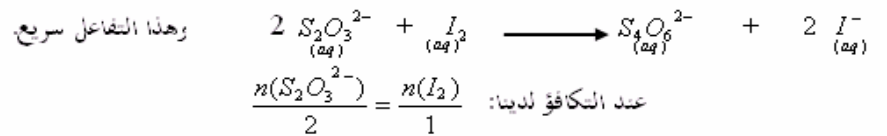
البارد لتوقيف التفاعل. ثم نعاير كمية مادة ثنائي اليود المتكون في لحظة  $t$  بمحلول مائي لثيو كبريتات الصوديوم  $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$

ذي تركيز:  $c_r = 0,02\text{mol/l}$

يتم التفاعل بين المردوجتين:  
 $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  و  $I_2 / I^-$

محلول ثيو كبريتات الصوديوم  
ذي تركيز  $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$   
 $c_r = 0,02\text{mol/l}$

معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة:



ليكن  $v_r$  الحجم المضاف من محلول ثيو كبريتات التي لعبت دور المختزل .

$$n_{(I_2)} = \frac{c_r \times v_r}{2} \quad \text{إذن:}$$

## ب) استثمار:

جدول تقدم التفاعل بين  $S_2O_8^{2-}$  و  $I^-$  (aq)

$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2S_2O_4^{2-} + I_2$				معادلة التفاعل	
كميات المادة				التقدم	الحالة
$c_2 \times V_2$	$c_1 \times V_1$	0	0	0	الحالة البدئية
$c_2 \times V_2 - x$	$c_1 \times V_1 - 2x$	$2x$	$x$	$x$	عند اللحظة $t$

يتضح من خلال هذا الجدول أن كمية مادة ثنائي اليود المتكون عند لحظة  $t$  تساوي تقدم التفاعل  $x$ .

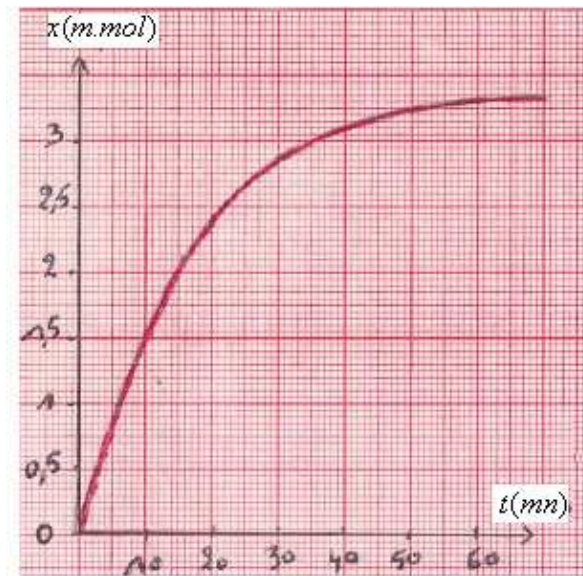
$$n(I_2)_t = x \text{ أي:}$$

إذن معايرة ثنائي اليود  $I_2$  بأيونات ثيو كبريتات  $S_2O_3^{2-}$  مكنتنا من تتبع تطور تقدم التفاعل  $x$  خلال الزمن.

جدول القياسات:

60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	$t(mn)$
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0	$n(I_2)_t, m.mol$

يمثل المبيان التالي تطور تقدم التفاعل  $x$  بدلالة الزمن.



المحني تزايدي لأن ثنائي اليود ناتج  
فكمية مادته تتزايد مع مرور الزمن

يمكن تحديد كميات مادة المكونات الأخرى للوسط التفاعلي عند لحظة  $t$ .

$$V_2 = 100ml = 0,1l \text{ و } c_2 = 0,036.mol/l \text{ ولدينا: } n(S_2O_8^{2-}) = c_2 \times V_2 - x$$

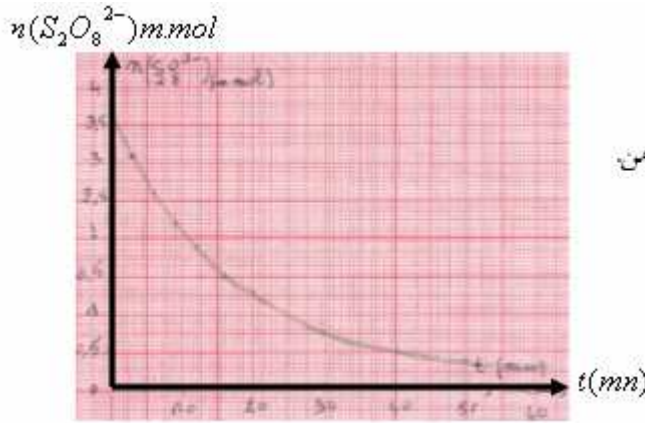
$$c_2 \times V_2 = 0,1l \times 0,036.mol/l = 0,0036.mol = 3,6m.mol \text{ وبما أن } x \text{ معبر عنها ب: } m.mol \text{ لدينا:}$$

$$n(S_2O_8^{2-}) = 3,6 - x \text{ وبالتالي:}$$

جدول النتائج:

60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	$t(mn)$
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0	$n(I_2)_t, m.mol$
0,3	0,4	0,5	0,8	1,3	1,5	1,9	2,2	2,6	3,1	3,6	$n(S_2O_8^{2-})$

تمثيل تطور كمية مادة أيونات بيروكسو ثنائي كبريتات  $n(S_2O_8^{2-})$  بدلالة الزمن.



المحني تناقصي لان كمية مادة  $S_2O_8^{2-}$  تناقص مع مرور الزمن

## 2) طريقة قياس الضغط:

**(أ) تعميم:** بصفة عامة عندما يكون الضغط مرتبطا بتركيز نوع كيميائي يتدخل في التفاعل، فإن قياس

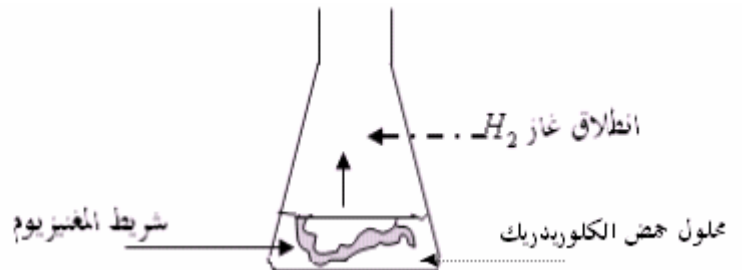
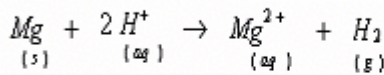
الضغط يمكننا من تحديد تركيز هذا النوع ومن تتبع تغيراته خلال الزمن.

**(ب) تجربة:** تتبع تطور تفاعل المغنيزيوم مع حمض الكلوريدريك بقياس ضغط الغاز الناتج عن التفاعل.

نلقي شريطا المغنيزيوم عند اللحظة  $t = 0$  في حوجلة يوجد بمحجم  $V = 50 \text{ cm}^3$

من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه  $c = 0,5 \text{ mol} / \ell$ .

فيحدث التفاعل التالي:



كتلة شريط  $m = 0,02 \text{ g}$  وكتلته المولية:  $M = 24,3 \text{ g} / \text{mol}$

$$n_o(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0,02 \text{ g}}{24,3 \text{ g} / \text{mol}} = 0,82 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,82 \text{ m.mol}$$

إذن كمية مادته البدئية:

$$n_o(\text{H}^+) = c \times V = 0,5 \text{ mol} / \ell \times 50 \times 10^{-3} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol} = 25 \text{ m.mol}$$

هي:  $n_o(\text{H}^+) = 25 \text{ m.mol}$  وكمية مادة  $\text{H}^+$  البدئية:

التفاعل يستمر حتى الإختفاء الكلي لقطعة المغنيزيوم وبذلك يكون التقدم الأقصى:  $x_{\text{max}} = 0,82 \text{ m.mol}$

**نقول أن المغنيزيوم هو المتفاعل المحد (يعني هو الذي يضع حدا للتفاعل).**

جدول تقدم التفاعل بين  $\text{Mg}_{(s)}$  و  $\text{H}^+_{(aq)}$

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
$\text{Mg}_{(s)}$	$+ 2 \text{H}^+_{(aq)}$	$\rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)}$	$+ \text{H}_{2(g)}$		
كميات المادة ب: $\text{m.mol}$					
0,82	25	0	0	0	الحالة البدئية
0,82-x	25-2x	x	x	x	خلال التحول
0	23,4	0,82	0,82	$x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

$$P.V = nRT$$

بما أن الضغط مرتبط بكمية مادة غاز ثنائي الهيدروجين الناتج عن التفاعل بالعلاقة:

ففي اللحظة  $t = 0$  الضغط داخل الحوجلة هو الضغط الجوي.

وفي لحظة  $t$ :  $P = P_{atm} + P_{(H_2)}$

$$P - P_{at} = \frac{n_{(H_2)} \times RT}{V} \quad (1)$$

إذن في لحظة  $t$  لدينا:

$$P_{max} - P_{at} = \frac{n_{(H_2)_{max}} \times RT}{V} \quad (2)$$

وفي نهاية التفاعل لدينا:

بما أن: التقدم في اللحظة  $t$   $x = n(H_2)$

$$x = \frac{P - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}} \times x_{max} \quad \text{من خلال 1 و 2 لدينا:}$$

يتم بواسطة جهاز مانوميتر  $H_2$  قياس ضغط غاز

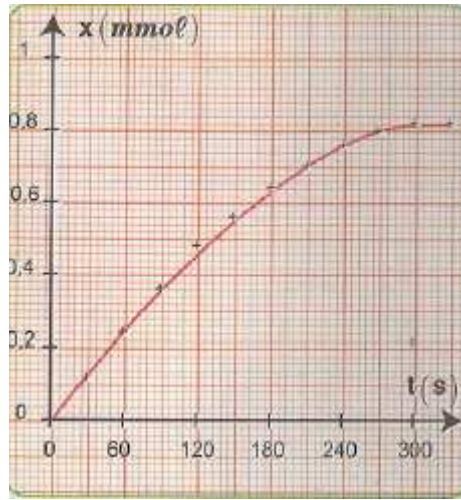
جدول النتائج:

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	$x(mmol)$

$P_{max}$

$P_{atm}$

يعطي المنحنى التالي تقدم تطور التفاعل بدلالة الزمن .



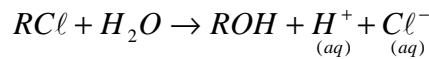
#### 4 ( طريقة قياس الموصلية:

##### (أ) تعميم:

لا يمكن تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية إلا بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصلية المولية للنواتج و الموصلية المولية للمتفاعلات مهما.

##### (ب) تجربة: نصب في كأس قليلا من الماء والكحول ونضيف إلى الخليط $1cm^3$ من كلورو-2مثيل-2بروبان ذي الصيغة

النصف منشورة  $(CH_3)_3 - C - Cl$  و الذي سترمز إليه فيما بعد بما يلي  $RCl$  وهو يتفاعل مع الماء حسب المعادلة التالية:



ويؤدي تكون الأيونات  $H^+$  و  $Cl^-$  إلى تزايد موصلية المحلول.

نقوم بقياس موصلية المحلول بعد كل 200s فنحصل على النتائج التالية:

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	$\sigma(S/m)$

الكتلة الحجمية لكلورو-2مثيل-2بروبان  $\rho = 0,85g/cm^3$

$$n_o = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,85 \text{ g/cm}^3 \times 1 \text{ cm}^3}{92,5 \text{ g/mol}} \approx 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

كمية مادة كلورو-2-مثيل-2-بروبان  $RC\ell$  البدئية هي:  $RC\ell$  هذا التفاعل كلي أي يستمر حتى الإختفاء الكلي ل:

$RC\ell$  هو المتفاعل المحد (لأنه هو الذي يضع حدا للتفاعل).

جدول التقدم للتفاعل الحاصل:

$RC\ell + H_2O \rightarrow ROH + H^+ + Cl^-$					معادلة التفاعل	
كميات المادة					التقدم	الحالة
$n_o$	بوفرة	0	0	0	0	الحالة البدئية
$n_o - x$	بوفرة	$x$	$x$	$x$	$x$	عند اللحظة $t$
$n_o - x_{\max}$	بوفرة	$x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	الحالة النهائية

$$x_{\max} = n_o = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{إذن} \quad n_o - x_{\max} = 0$$

$$\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) c$$

الأيونات  $H^+$  و  $Cl^-$  هي المسؤولة عن تطور الموصلية

بحيث  $\lambda_{Cl^-}$  و  $\lambda_{H^+}$  الموصلية المولية الأيونية ( $S.m^2/mol$ ) لكل من  $H^+$  و  $Cl^-$ . ووحدة التركيز  $c$  هي  $mol/m^3$

بما التفاعل يستمر إلى نهايته التي يصبح فيها:  $x_f = x_{\max} = n_o$

$$\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x}{V}$$

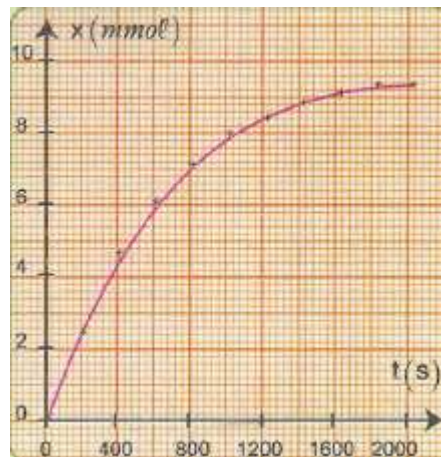
$$\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{n_o}{V}$$

ومنه:  $x = \frac{\sigma}{\sigma_f} \times n_o$  ومن خلال الجدول السابق:  $\sigma_f = 1,955 S/m$  و  $n_o = 9,2 \times 10^{-3} mol$

$$x = \frac{\sigma \times 9,2 \times 10^{-3}}{1,955}$$

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

يعطي المنحنى التالي تقدم تطور التفاعل بدلالة الزمن .



II سرعة التفاعل وزمن النصف:

أ) تعريف

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

السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي هي:

وحدة السرعة الحجمية :  $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$

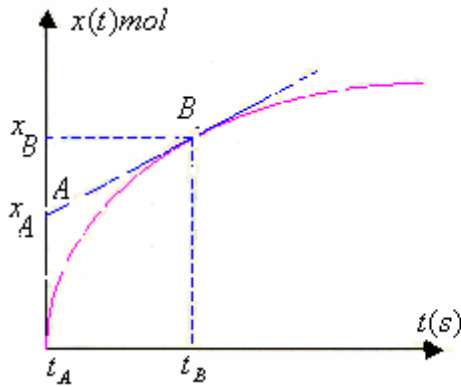
$V$  حجم المحلول ب  $\text{m}^3$

$dx$ : تقدم تغير التفاعل ب  $(\text{mol})$

$dt$ : مدة التغير ب:  $s$

ب) التحديد المياني لسرعة التفاعل:

نحصل على سرعة التفاعل عند لحظة  $t$  بتحديد المعامل الموجه للمماس للمنحنى الذي يمثل تغيرات  $x = f(t)$  عندهذه اللحظة ثم قسمته على حجم المحلول.



نعتبر نقطتان  $A$  و  $B$  تنتميان إلى المستقيم المماس

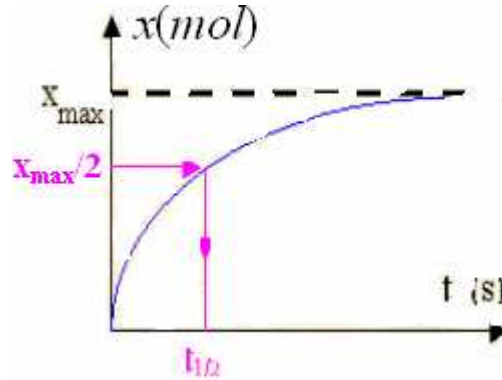
$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

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

2) زمن النصف :

أ) تعريف: نسمي زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  المدة الزمنية التي عندها يصل التقدم  $x$  نصف قيمته النهائية.

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$



ب) أهمية زمن نصف لتفاعل: يمكن زمن نصف التفاعل من تقييم المدة الزمنية اللازمة لانهاء التحول الكيميائي المدروس (فهو حوالي 10 مرات  $t_{1/2}$ )

Abdelkrim SBIRO  
(Pour toutes observations contactez mon email)  
sbiabdou@yahoo.fr