

التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation - Vitesse de réaction

1- التتبع الزمني لتحول كيميائي:

تهدف **الحركية الكيميائية** إلى تتبع تطور تحول كيميائي ، وخاصة إلى تحديد التقدم $x = f(t)$. لهذا الغرض تعتمد طرق فيزيائية وكيميائية :

الطرق الفيزيائية تستعمل عندما تكون بعض المقادير الفيزيائية القابلة للقياس في وسط تفاعلي مرتبطة بتركيز بعض الأنواع الكيميائية المتواجدة في هذا الوسط ، نذكر منها : **قياس الموصلية - قياس pH - قياس الحجم أو الضغط - قياس الطيف الضوئي** . تتميز هذه الطرق بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تراكيز متفاعل أو ناتج خلال الزمن ، وهي سريعة ودون التشويش على الوسط التفاعلي . وهناك **طرق كيميائية كالمعايرة** . وهذه الطرق لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تركيز متفاعل أو ناتج خلال الزمن .

2- تتبع التطور الزمني لتحول كيميائي:

1-2- تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بواسطة المعايرة :

1-1-2- التفاعل بين أيونات اليودور والماء الأوكسجيني :

نصب في كأس ، حجما من محلول الماء الأوكسجيني

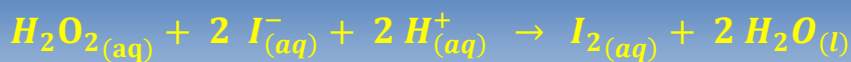
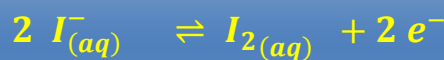
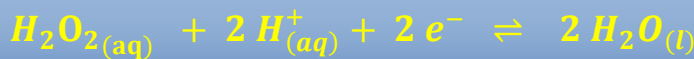
H_2O_2 (عديم اللون) تركيزه $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ وبضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز ، ثم نضيف إليه حجما من محلول يودور البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ (عديم اللون) تركيزه $C' = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ ، بعد التحريك ، نلاحظ أن الخليط يأخذ تدريجيا لون أصفر (أ) ، ثم بنيا (ب) ليصبح بعد بضع دقائق داكنا (ج) .

أ- ما هو النوع الكيميائي المسؤول عن اللون الملاحظ ؟ كيف تفسر تطور اللون ؟

ب- عين المزدوجتين مختزل / مؤكسد المتدخلتين في التفاعل الحاصل . اللون الذي يظهر يميز $I_2(aq)$ ، ويفسر تزايد شدة اللون بتزايد تركيز $I_2(aq)$.

المزدوجتان مختزل / مؤكسد المتدخلتان في التفاعل الحاصل هما : $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$ و $I_2(aq) / I^-_{(aq)}$

ج- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



د- ماهو النوع الكيميائي المذاب الذي يمكن معايرته ؟

يمكن معايرة $I_2(aq)$ عند لحظة معينة .

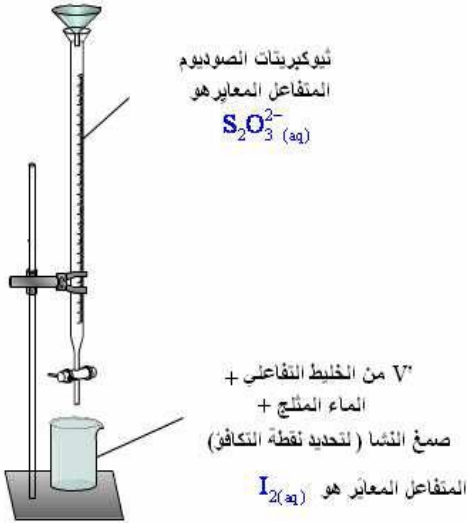
2-1-2- تحديد كمية مادة ثنائي اليود عند لحظة معينة :

نصب في كأس $V = 100 \text{ mL}$ من محلول يودور البوتاسيوم تركيزه $C_1 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$ ، ونضيف إليه $V = 100 \text{ mL}$ من محلول بيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم $2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ تركيزه $C_2 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$ محمض ب 1 mL محمض الكبريتيك المركز .

فورا ، عند تحضير الخليط ، نأخذ منه $V' = 10 \text{ mL}$ ونصبها في كأس عند اللحظة $t = 0$ ، ونضيف إلى هذه الكأس 50 mL من الماء المثلج (0°C) .

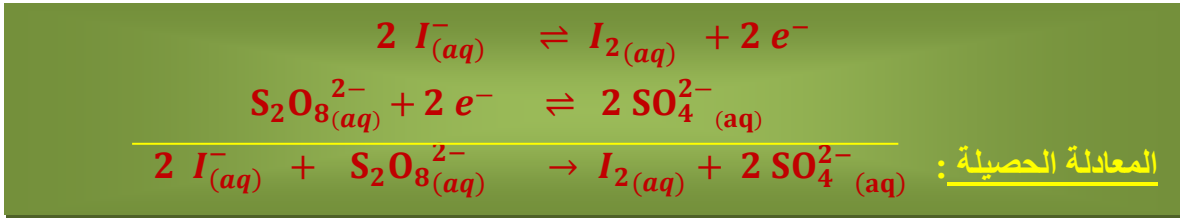
نعاير ثنائي اليود المتكون عند لحظة t بمحلول ثيوكبريتات

الصوديوم $2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_3 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. نعيد نفس العمليات السابقة بالنسبة للحظات أخرى ، كما يوضح الجدول التالي :



60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	t (min)
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0,0	n(I ₂) _t mmol

- أ- لماذا نصب العينة من الخليط التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة ؟
 تسمى هذه العملية **الغطس** ، والهدف منها هو **توقيف التفاعل** بالتخفيف والتبريد .
 ب- أنشئ جدول التقدم لتفاعل أيونات بيروكسو ثنائي كبريتات وأيونات اليودور .



جدول التقدم :

$2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_1 = c_1.v$	$n_2 = c_2.v$	0	0	0	الحالة البدئية
$c_1.v - 2x$	$c_2.v - x$	x	2x	x(t)	خلال التحول
$c_1.v - 2x_f$	$c_2.v - x_f$	x_f	$2 x_f$	x_f	الحالة النهائية

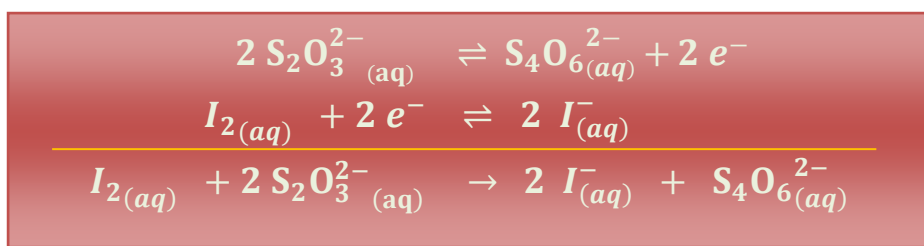
ج- ماهي العلاقة بين كمية ثنائي اليود المتكونة عند لحظة t وتقدم التفاعل x عند نفس اللحظة ؟
 من خلال جدول التقدم ، نجد $n(I_2)_t = x(t)$.

د- كيف يمكن تتبع التطور الزمني لهذا التحول الكيميائي ؟

تمكن معايرة ثنائي اليود I_2 بأيونات ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ من تتبع تطور تقدم التفاعل x خلال الزمن t ، وبالتالي حساب كميات مادة المكونات الأخرى للوسط التفاعلي عند كل لحظة t ، حيث :

$$n(SO_4^{2-}_{(aq)}) = 2x ; n(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) = C_2.V - x ; n(I^-_{(aq)}) = C_1.V - 2x$$

هـ- أنشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة بين أيونات ثيو كبريتات وأيونات ثنائي اليود .



جدول التقدم :

$I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2 I^-{}_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n'_p(I_2)$	$n_3 = C_3 \cdot V_E$	n_0	0	0	الحالة البدئية
$n'_p(I_2) - x$	$C_3 \cdot V_E - 2x$	$n_0 + 2x$	x	$x(t)$	خلال التحول
$n'_p(I_2) - x_E$	$C_3 \cdot V_E - 2x_E$	$n_0 + 2x_E$	x_E	x_E	الحالة النهائية

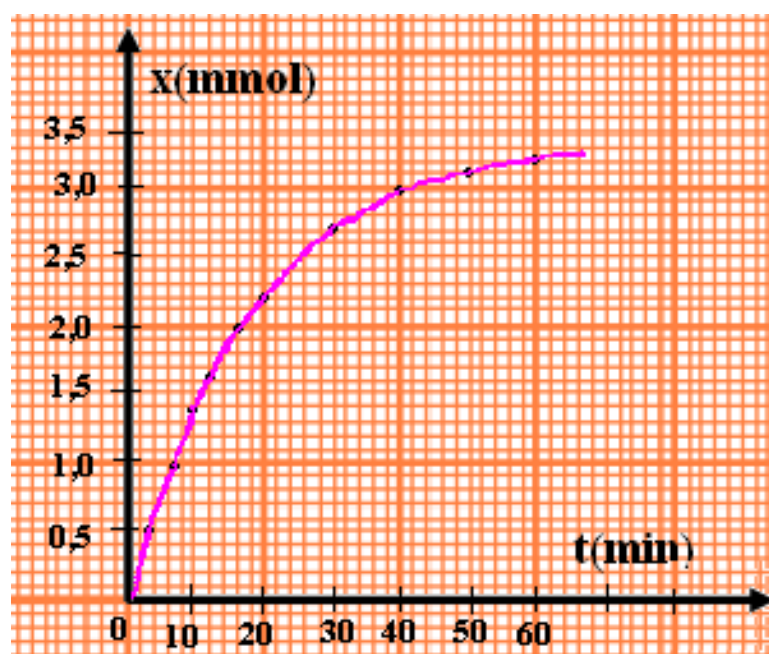
حيث n_0 كمية مادة $I^-{}_{(aq)}$ الموجودة في العينة المعايرة .

و- عبر عن كمية مادة ثنائي اليود المتكونة $n'_p(I_2)$ بدلالة الحجم المكافئ V_E والتركيز المولي C_3 لمحلول ثيوكبريتات الصوديوم .

عند التكافؤ ، لدينا $x_E = n'_p(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$ ، وبما أن حجم الخليط التفاعلي يساوي عشر مرات حجم العينة المأخوذة (المعايرة) ، فإن كمية مادة ثنائي اليود المتكونة عند لحظة معينة في الخليط التفاعلي

هي : $n_p(I_2) = 10 n'_p(I_2) = 5C_3 V_E$

ز- خط المنحى $x = f(t)$:

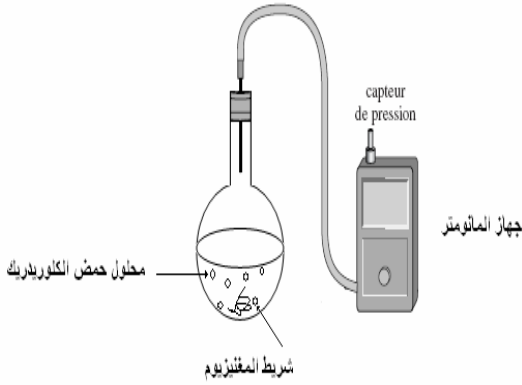


خلاصة :

تمكن المعايرة من تتبع تطور تقدم تفاعل x خلال الزمن ، حيث يمكن حساب x في كل لحظة انطلاقاً من معرفة كمية مادة أحد المتفاعلات أو النواتج المتكونة عند هذه اللحظة .

2-2- تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بانجاز قياس فيزيائي :

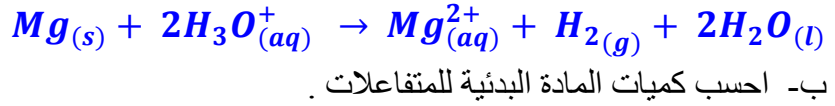
2-2-1- تتبع تحول كيميائي بقياس ضغط غاز :



ندخل في حوجة متصلة بمانومتر حجما $V = 50,0 \text{ mL}$ من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ وكتلة $m = 0,020 \text{ g}$ من المغنيزيوم .
نعطي $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$.
نسجل قيمة الضغط بعد تمام كل 30 s .

أ- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .

المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما : $\text{Mg}_{(s)} / \text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ و $\text{H}_2(g) / \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$. إذن معادلة التفاعل الحاصل :



$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+].V = c.V = 0,5 \times 0,05$$

$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = 25 \text{ mmol}$$

$$n_i(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0,020}{24,3} = 0,82 \text{ mmol}$$

ج- حدد المتفاعل المحد و قيمة التقدم الأقصى .

لدينا $\frac{n_i(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} > \frac{n_i(\text{Mg})}{1}$ ، إذن المتفاعل المحد هو $\text{Mg}_{(s)}$

والتقدم الأقصى هو $x_m = \frac{n_i(\text{Mg})}{1} = 0,82 \text{ mmol}$

د- أنشئ جدول التقدم لهذا التفاعل .

P (hPa)	t (s)
1013	0
1025	30
1036	60
1048	90
1060	120
1068	150
1079	180
1081	210
1087	240
1091	270
1093	300
1093	330

$\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$					معادلة التفاعل	
كميات المادة ب (mmol)					التقدم	حالة المجموعة
0,82	25	0	0	بوفرة	0	الحالة البدئية
0,82- x(t)	25 - 2x(t)	x(t)	x(t)	بوفرة	x(t)	خلال التحول
0	23,4	0,82	0,82	بوفرة	x _{max}	الحالة النهائية

ه- ينتج عن هذا التفاعل ، غاز ثنائي الهيدروجين ، مما يؤدي إلى تزايد الضغط داخل حوجة حجمها ثابت .
يقيس المانومتر الضغط داخل الحوجة : $P = P_{atm} + \Delta P$ حيث P_{atm} يمثل الضغط الجوي
أوجد العلاقة بين تغير الضغط ΔP للغاز داخل الحوجة وتقدم التفاعل x (نعتبر الغاز كاملا) .

في الحالة البدئية ، لدينا $P_{atm} = n_0 \cdot \frac{R.T}{V}$ حيث n_0 كمية المادة للأنواع المتواجدة في الهواء .

خلال التحول $P = (n_0 + n(\text{H}_2)) \cdot \frac{R.T}{V} = n_0 \cdot \frac{R.T}{V} + n(\text{H}_2) \cdot \frac{R.T}{V} = P_{atm} + n(\text{H}_2) \cdot \frac{R.T}{V}$

وبما أن $n(\text{H}_2) = x(t)$ إذن $\Delta P = n(\text{H}_2) \cdot \frac{R.T}{V} = x(t) \cdot \frac{R.T}{V}$ (1)

في الحالة النهائية ، لدينا $\Delta P_{max} = x_{max} \cdot \frac{R.T}{V}$ (2)

$$(1) \quad \frac{\Delta P}{\Delta_{max}} = \frac{x(t) \cdot \frac{R.T}{V}}{x_{max} \cdot \frac{R.T}{V}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$$

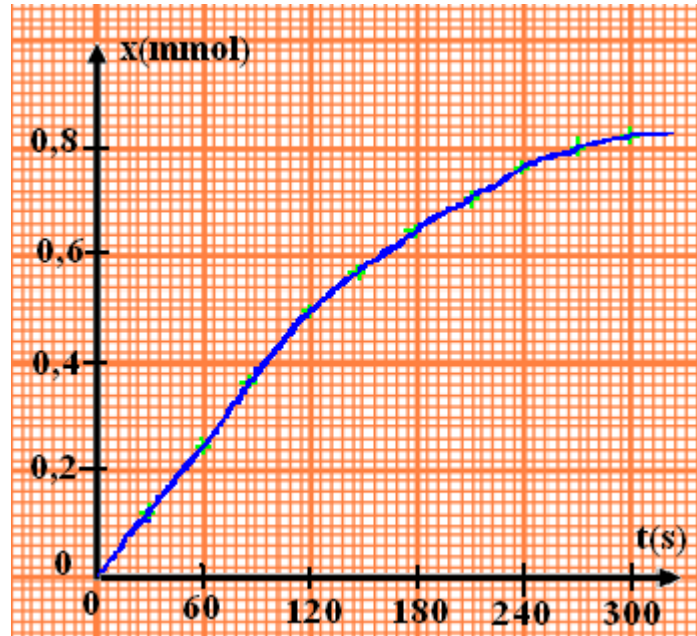
من (1) و (2) نستنتج

$$x(t) = x_{max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$$

إذن

مع $x_m = 0,82 \text{ mmol}$ و $P_{atm} = 1013 \text{ hPa}$ و $\Delta P_{max} = P - P_{atm} = 80 \text{ hPa}$ و- احسب $x(t)$ في مختلف اللحظات .
انظر جانبه

x (mmol)	t (s)
0	0
0,12	30
0,24	60
0,36	90
0,48	120
0,56	150
0,64	180
0,70	210
0,76	240
0,80	270
0,82	300
0,82	330

ز- خط المنحنى $x = f(t)$.مثال : حدد تركيب الخليط عند اللحظة $t = 150 \text{ s}$.

$$\text{لدينا } \Delta P = 1068 - 1013 = 55 \text{ hPa} \text{ إذن } (150) = 0,82 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{55}{80} = 0,56 \text{ mmol}$$

و بالتالي :

$$n(\text{H}_2) = n(\text{Mg}^{2+}) = 0,56 \text{ mmol}$$

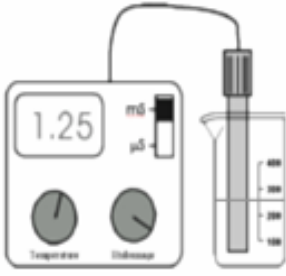
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = (25 - 2 \times 0,56) \cdot 10^{-3} = 23,88 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Mg}) = (0,82 - 0,56) \cdot 10^{-3} = 0,26 \text{ mmol}$$

خلاصة :

يمكن قياس ضغط غاز من تتبع بكيفية مستمرة ، تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن .

2-2-2- تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية :



نصب في كأس ، 50 mL من الماء المقطر و 25 mL من الكحول ، ونضع الكأس في حمام مريم درجة حرارته 20°C . ثم نضيف إليه 1 mL من 2-كلورو-2-مثيل بروبان ($n_0 = 9,2 \cdot 10^{-3} mol$) ونرمز له بـ RCl . نغير مقياس الموصلية و نغمر خلية القياس في الخليط بعد تحريكه . ونسجل بعد تمام كل 200 s ، الموصلية $\sigma(t)$ للمحلول كما يبين 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	$\sigma(S/m)$

أ- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



ب- أنشئ جدول التقدم للتفاعل الحاصل .

$RCl + H_2O_{(l)} \rightarrow ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$					معادلة التفاعل	
كميات المادة ب (mol)					التقدم	حالة المجموعة
n_0	بوفرة	0	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x(t)$	بوفرة	x(t)	x(t)	x(t)	x(t)	خلال التحول
$n_0 - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}	x_{max}	الحالة النهائية

ج- بما أن الماء موجود بوفرة ، فإن المتفاعل المحد هو RCl والتقدم الأقصى هو $x_{max} = n_0 = 9,2 mmol$ هل تتغير موصلية المحلول .

يؤدي التفاعل إلى تكون الأيونات $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ التي تزيد من موصلية الوسط التفاعلي .

د- أوجد العلاقة بين $\sigma(t)$ و $x(t)$.

يعبر عن موصلية المحلول عند اللحظة t بالعلاقة : $\sigma(t) = \lambda_{H^+} \cdot [H^+]_t + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_t$

حسب جدول التقدم لدينا : $[H^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V}$

يبقى حجم المحلول ثابتا ، إذن $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$ (1)

عندما يصل التحول إلى الحالة النهائية ، لدينا : $\sigma(t_f) = \sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V}$ (2)

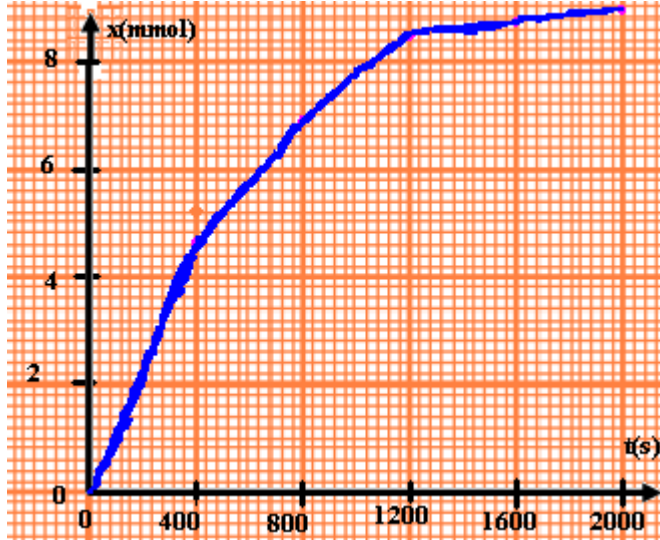
من خلال العلاقتين نجد : $\frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$ (1)
(2)

إذن $x(t) = x_{max} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}}$ مع $x_{max} = n_0 = 9,2 mmol$ و $\sigma_{max} = 1,955 S \cdot m^{-1}$

هـ- احسب x عند مختلف اللحظات .

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	t(s)
9,20	9,20	8,96	8,73	8,62	7,82	6,90	5,98	4,60	2,30	0	x(mmol)

و- خط المنحنى $x = f(t)$.



خلاصة :

يمكن قياس الموصلية $\sigma(t)$ لمحلول أيوني ، من تتبع ، بكيفية مستمرة ، تقدم التفاعل بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصلية المولية للنواتج والموصلية المولية للمتفاعلات مهما .

3- سرعة التفاعل وزمن نصف التفاعل :

3-1- سرعة التفاعل :

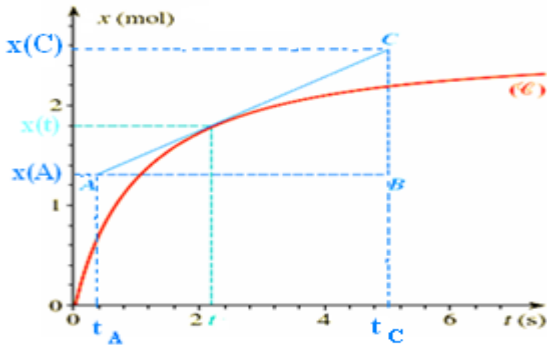
3-1-1- تعريف :

السرعة الحجمية v لتفاعل عند اللحظة t_i هي :

$$v(t_i) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_i}$$

مع V حجم المحلول (m^3) و $\frac{dx}{dt}$ تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن ($mol \cdot s^{-1}$) و وحدة السرعة الحجمية للتفاعل في (ن.ع) هي $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

3-1-2- تحديد السرعة الحجمية :



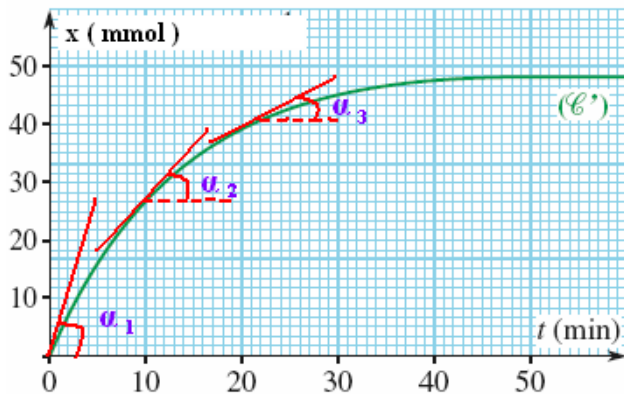
⊕ الطريقة المبيانية : نخط المنحنى $x = f(t)$ ثم

نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t ثم نحسب المعامل الموجه لهذا المماس ثم نقسمه على حجم المحلول .

⊕ استعمال جدول : انطلاقاً من قيم x و t و v عند مختلف اللحظات .

3-1-3- تطور سرعة التفاعل :

نلاحظ تناقص الزاوية α فتتناقص قيم المعامل الموجه للمماس $\tan \alpha$ أثناء تطور التحول خلال الزمن ، وبما أن التحول يتم في حجم ثابت فإن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن .



2-3- زمن نصف التفاعل :**1-2-3- تعريف :**

نسمي **زمن نصف التفاعل** $t_{1/2}$ ، المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية

$$x_f \text{ أي : } x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} .$$

ملحوظة :

في حالة التفاعل الكلي ، يكون زمن نصف التفاعل هو المدة الزمنية اللازمة لاختفاء نصف الكمية البدئية

$$\text{للمتفاعل المحد . أي : } x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} .$$

1-2-3- تحديد زمن نصف التفاعل :

نحدده مبيانيا انطلاقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل :

✍ نحدد قيمة التقدم النهائي x_f بخط مقارب للمنحنى .

✍ تحديد $\frac{x_f}{2}$.

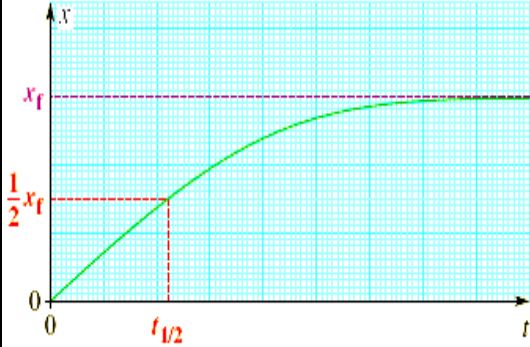
✍ تحديد نقطة تقاطع الخط الأفقي للأرتوب $\frac{x_f}{2}$ مع المنحنى .

✍ تحديد أفصول نقطة التقاطع .

ملحوظة :

❖ أثناء التتبع الزمني للتحويل ، يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لضمان سلامة الدراسة .

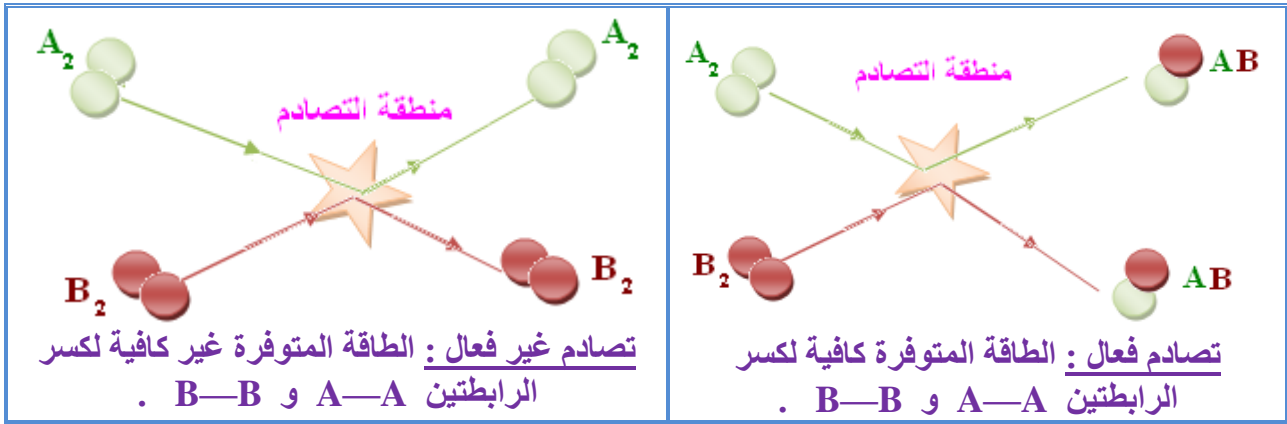
❖ يمكن زمن نصف التفاعل من تقييم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التحول الكيميائي المدرس (حوالي 10 مرات $t_{1/2}$ أي $t_f = 10 t_{1/2}$) .



4- التفسير الميكروسكوبي: (خاص ع.ف.و.ع.ر.)**1-4- الارتجاج الحراري:**

إن الكيانات الكيميائية (ذرات ، جزيئات ، أيونات) المتواجدة في مائع تتحرك بسرعة وبصفة دائمة وعشوائية ، مما يجعلها تتصادم بتردد مرتفع ، وينتج عن هذه التصادمات تحول كيميائي . فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما زادت قيم سرعات الأنواع الكيميائية و تردد تصادماتها .

مثال: نعتبر الخليط متكونا من جزيئات A_2 و B_2 ، تمكن التصادمات المتعددة بين هذه الجزيئات من تحويلها إلى جزيئات AB . لكي يكون التصادم فعالا أي لكي تتكون الجزيئات AB ، يجب كسر الرابطة $A-A$ والرابطة $B-B$ لتكون رابطتين $A-B$. إن كسر هذه الروابط يستلزم توفير كمية كافية من الطاقة . وإذا كانت كمية الطاقة المتوفرة غير كافية يكون التصادم غير فعال .



تتكون المادة من كيانات مجهرية في حركة دائمة . إنها ظاهرة الارتجاج الحراري . لكي يتفاعل كيانات متصادمان ، يجب أن يتوفرا على طاقة كافية . نقول إن التصادم فعال .

2-4- سرعة التحول و العوامل الحركية:

تتعلق سرعة التفاعل باحتمال حدوث تصادم فعال بين الكيانات المتفاعلة خلال مدة زمنية معينة . كلما كان هذا الاحتمال كبيرا كلما كانت سرعة التفاعل مرتفعة .

1-2-4- تأثير التركيز البدئي:

يزيد تردد التصادمات عندما يزيد عدد الكيانات الكيميائية المتواجدة في حجم معين ، وبالتالي يزيد احتمال حدوث تصادم فعال . وهكذا كلما كان تركيز المتفاعلات مرتفعا كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة .

2-2-4- تأثير درجة الحرارة:

يرتفع الارتجاج الحراري ، عند ارتفاع درجة حرارة مجموعة كيميائية ، مما يؤدي إلى تزايد تردد التصادمات بين الكيانات الكيميائية ، بالإضافة إلى ارتفاع سرعة هذه الكيانات أي إلى الزيادة في طاقتها الحركية ، الشيء الذي يزيد من احتمال حدوث تصادمات فعالة . وهكذا كلما كانت درجة الحرارة مرتفعة كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة .