

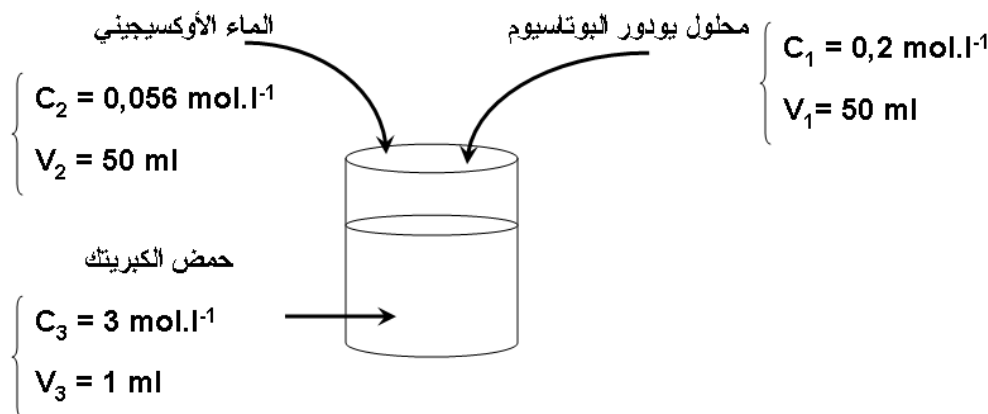
التتبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction

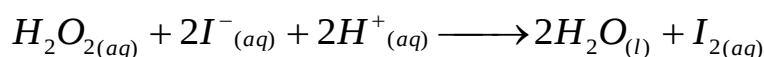
I – التتبع الزمني لتحول كيميائي :

1 – طريقة المعايرة (طريقة كيميائية) :

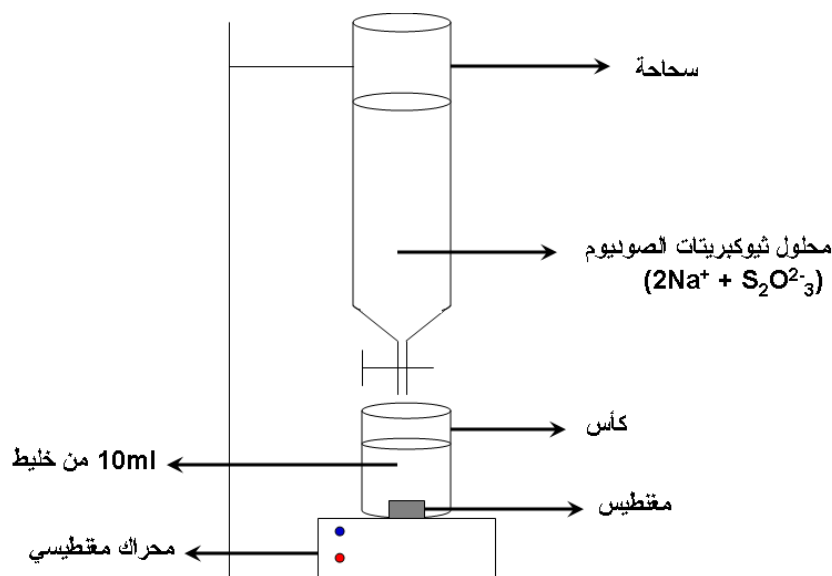
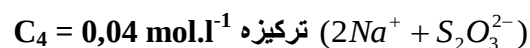
- تفاعل أيونات اليودور I^- بالماء الأوكسيجيني H_2O_2 في وسط حمضي ينتج عنه تكون ثنائي اليود :



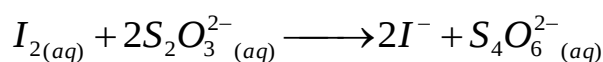
معادلة التفاعل :



لمعرفة كمية مادة ثنائي اليود المتكون في لحظة معينة نقوم بالمعايرة حيث نأخذ في لحظات مختلفة 10 ml من الخليط ونغمرها في الماء البارد لتوقيف التفاعل (تخفيف و تبريد) ثم نعاير كمية مادة ثاني اليود المتكون في لحظة t بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم



معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :



ننشئ الجدول الوصفي :

سوق أربعاء الغرب		الفيزياء و الكيمياء 2 bac		الأستاذ : خالد المكاوي	
معادلة التفاعل		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}(aq)$			
حالة التفاعل	تقدم التفاعل	كمية المادة ب mol			
الحالة البدئية	0	$n(I_2)$	$n_E(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة النهائية	x_E	$n(I_2) - x_E$	$n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$	x_E

عند التكافؤ تختفي I_2 و $S_2O_3^{2-}$: $n(I_2) - x_E = 0$ و $n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0$

$$n(I_2) = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_4 \cdot V_E}{2} \quad \text{إذن :}$$

$$n(I_2) = \frac{C_4 \cdot V_E}{2} \quad \text{إذن كمية مادة ثنائي اليود عند اللحظة t هي :}$$

V_E : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المضاف عند التكافؤ.

نحصل على النتائج :

1800	1440	1080	900	720	510	360	270	160	60	0	t(s)
14	13.5	12.3	11.6	10.5	9	7.5	6.5	4.6	2.2	0	$V_E(\text{ml})$
0.28	0.27	0.25	0.23	0.21	0.18	0.15	0.13	0.044	0.044	0	$nI_2(\text{mmol})$

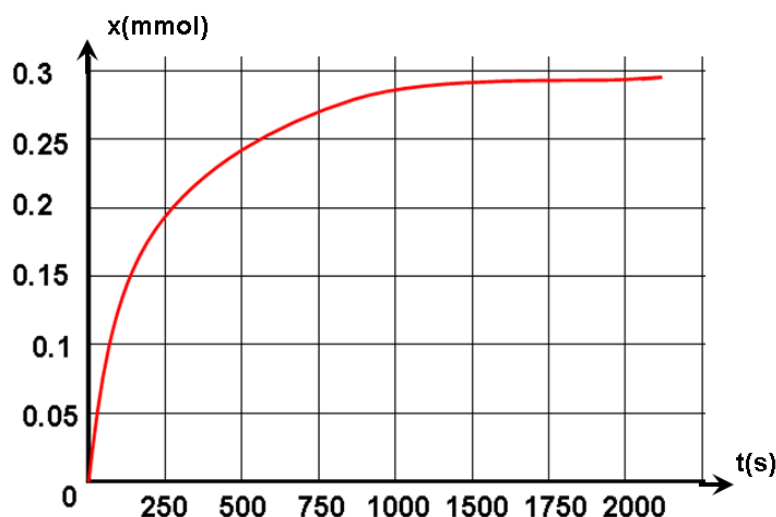
❖ تحديد تقدم التفاعل و تركيب المجموعة الكيميائية :

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)} + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$				
حالة التفاعل	تقدم التفاعل	كمية المادة ب mol				
الحالة البدئية $t=0$	0	$n_{H_2O_2}(t=0)$	$n_{I^-}(t=0)$	$n_{H^+}(t=0)$	بوفرة	0
عند $t > 0$	$x(t)$	$n_{H_2O_2}(0) - x(t)$	$n_{I^-}(0) - 2x(t)$	$n_{H^+}(0) - 2x(t)$	بوفرة	$x(t)$

إذن من خلال الجدول في لحظة t يساوي تقدم التفاعل $x(t)$ كمية مادة ثنائي اليود المتكون $n_{I_2}(t)$:

$$n_{I_2}(t) = x(t)$$

تمكن هذه العلاقة من تمثيل تغيرات x بدلالة الزمن t : $x = f(t)$



سوق أربعاء الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

إذن معرفة التقدم الأقصى تمكن من تحديد المجموعة الكيميائية :

$$n_{H_2O_2}(t) = n_{H_2O_2}(0) - x(t)$$

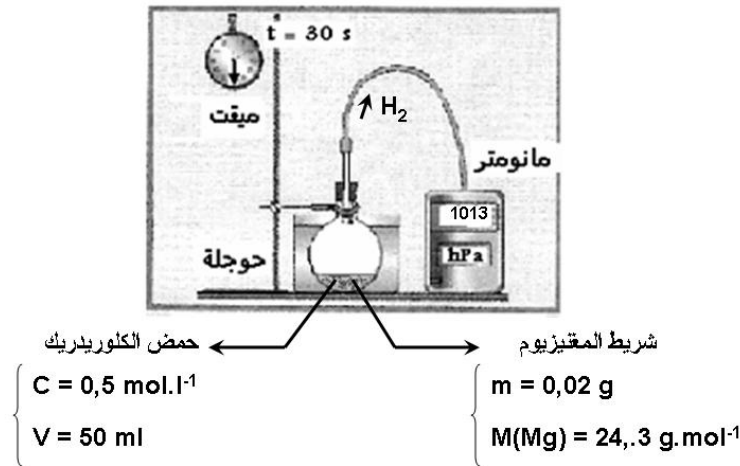
$$n_{I^-}(t) = n_{I^-}(0) - 2x(t)$$

$$n_{H^+}(t) = n_{H^+}(0) - 2x(t)$$

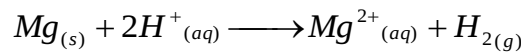
2 - طريقة قياس الضغط (طريقة فيزيائية) :

تتبع تطور تفاعل المغنيزيوم مع حمض الكلوريدريك بقياس ضغط الغاز الناتج عن التفاعل :

نضع شريط من المغنيزيوم عند اللحظة $t = 0$ في حوجة يوجد بها حجم $V = 50 \text{ ml}$ من محلول حمض الكلوريدريك $C = 0,5 \text{ mol}$:



معادلة التفاعل :



$$n_0(Mg) = \frac{m}{M} = \frac{0,02}{24,3} = 0,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,82 \text{ mmol} \quad \text{كمية المادة البدئية} :$$

$$n_0(H^+) = C \cdot V = 0,5 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 25 \text{ mmol} \quad \text{كمية المادة البدئية} :$$

$$\frac{n_0(Mg)}{1} < \frac{n_0(H^+)}{2} \quad \text{بما أن} :$$

فإن التقدم الأقصى هو : $x_{\max} = n_0(Mg) = 0,82 \text{ mmol}$ والمتفاعل المحد هو المغنيزيوم .

جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل					
$Mg_{(s)}$	$+ 2H^+_{(aq)}$	$\rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$		التقدم	الحالة
كميات المادة ب: mmol					
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	$x_{\max}$	الحالة النهائية

بما أن الضغط مرتبط بكمية مادة غاز ثنائي الهيدروجين فإن : $PV = n(H_2)RT$

الضغط الجوي داخل الحوجة عند $t = 0$ يساوي الضغط الجوي : $P(t = 0) = P_{atm}$ $\Rightarrow$ à $t = 0$

الأستاذ : خالد المكاوي

سوق أربعاء الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

$$\text{à } t > 0 \Rightarrow P(t) = P_{atm} + P(H_2)$$

$$\Delta P = P(t) - P_{atm} = P(H_2) = \frac{n(H_2)RT}{V}$$

$$n(H_2) = \frac{V \cdot \Delta P}{RT}$$

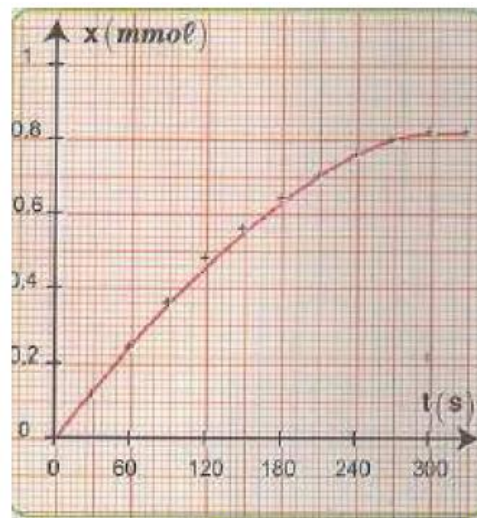
جدول النتائج :

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}

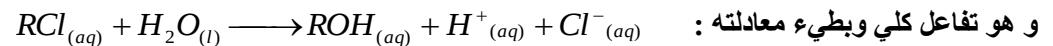
يعطي الجدول منحنى تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن :



3 - طريقة قياس الموصلية (طريقة فيزيائية) :

2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان نوع كيميائي غير قابل للذوبان في الماء للحصول على خليط متجانس نضيف الايثانول للخليط :
نصب في كأس قليل من الماء و الكحول و نضيف إلى الخليط 1 ml من 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان ذي الصيغة النصف المنشورة

$(CH_3)_3-CCl$ و الذي سنرمز له بما يلي RCI



و هو تفاعل كلي وبطيء معادلته :
يؤدي تكون الأيونات $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ إلى تزايد موصلية المحلول.

جدول انتاج :

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 ل 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان هي : $\rho = 0,85g.ml^{-1}$

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,85.g.cm^{-3} \cdot 1.cm^3}{92,5g.mol^{-1}} = 9,2.10^{-3} mol$$

كمية المادة البدئية ل RCI هي :
هذا التفاعل كلي يستمر حتى الاختفاء الكلي ل RCI إذن RCI هو المتفاعل المحد.

جدول تقدم التفاعل :

الأستاذ : خالد المكاوي الفيزياء و الكيمياء 2 bac سوق أربعاء الغرب

معادلة التفاعل					كميات المادة	
$RC\ell$	+	H_2O	$\rightarrow$	$ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	الحالة	التقدم
n_0		بوفرة		0	0	0
$n_0 - x$		بوفرة		x	x	x
$n_0 - x_{max}$		بوفرة		x_{max}	x_{max}	x_{max}

بما أن التفاعل كلي فإن : $n_0 - x_{max} = 0$

$$n_0 = x_{max} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

الأيونات $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ هي المسؤولة عن تطور الموصلية :

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

و من خلال الجدول :

$$[H^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V}$$

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

حيث λ_{Cl^-} و λ_{H^+} الموصلية المولية الأيونية ب $S.m^2.mol^{-1}$

بما أن التفاعل كلي فإن : $x_f = x_{max} = n_0$

عند اللحظة t :

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

عند اللحظة $t > 0$:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V}$$

$$x = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \cdot n_0$$

$\Leftrightarrow$

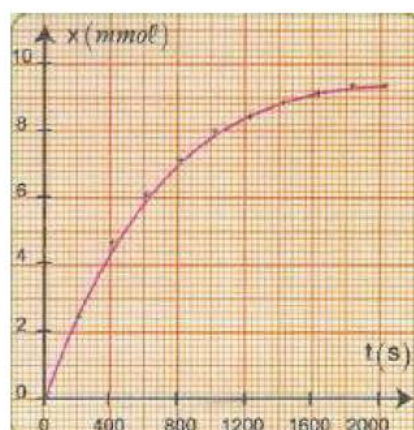
$$x = \frac{\sigma}{\sigma_{max}} \cdot x_{max}$$

إذن :

من الجدول : $\sigma_{\infty} = 1,955 S.m^{-1}$ و منه فإن : $x = \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{1,955} \sigma$

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	$\sigma(S/m)$
9,20	9,20	8,96	8,73	8,62	7,82	6,90	5,98	4,60	2,40	0	$x(mmol)$

يعطي الجدول منحنى تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن :



II – السرعة الحجمية لتفاعل :

1 – تعريف :

تساوي السرعة الحجمية $v(t)$ عند لحظة t لتفاعل كيميائي خارج قسمة مشتقة تقدم التفاعل بالنسبة للزمن $\frac{dx}{dt}$ على V حجم الخليط

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{المتفاعل الذي يعتبر ثابتا و يعبر عنه بالعلاقة :}$$

v بالوحدة العالمية : $\text{mol.m}^{-3}.\text{S}^{-1}$

v بالوحدة العملية : $\text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$ أو $\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ أو $\text{mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$

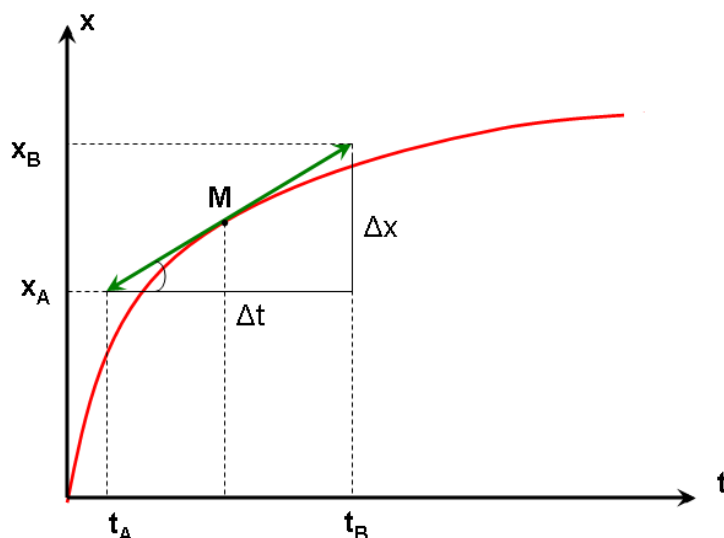
2 – تحديد سرعة التفاعل مبيانيا :

- نمثل منحنى تقدم التفاعل x بدلالة الزمن $x = f(t)$

- نرسم المماس (T) للمنحنى $x = f(t)$ عند لحظة معينة t .

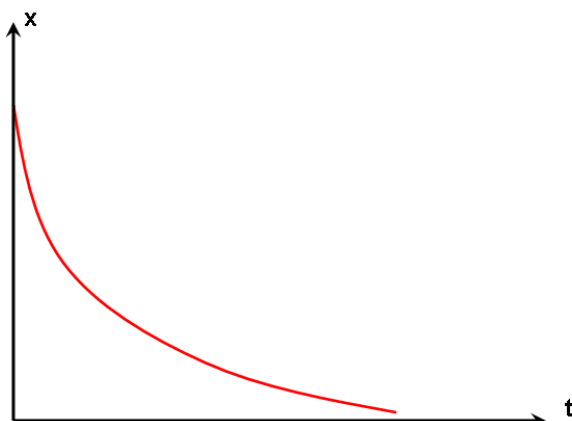
- نحدد المعامل الموجه لهذا المماس الذي يمثل قيمة مشتقة x في هذه اللحظة : $a = \left(\frac{dx}{dt} \right)_t = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$

- نقسم على حجم الخليط .

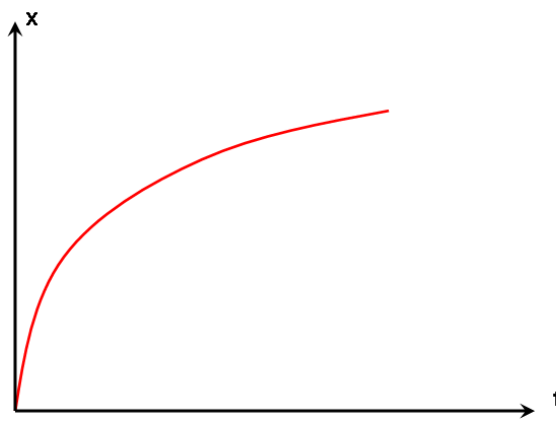


3 – تطور سرعة التفاعل خلال الزمن :

عند درجة حرارة ثابتة تتناقص سرعة التفاعل مع تناقص كمية مادة المتفاعلات :



تطور كمية مادة متفاعل



تطور كمية مادة ناتج

الأستاذ : خالد المكاوي
❖ ملحوظة :

سوق أربعاء الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

في بعض الحالات لا يتحقق تناقص سرعة التفاعل خلال الزمن :

- عندما يكون التفاعل مصاحبا بانبعث مهم للحرارة ترتفع درجة حرارة الخليط و قد يغلب عامل درجة الحرارة على عامل التركيز.
- عندما يتدخل أحد نواتج التفاعل كحفاز (نوع كيميائي يساعد على زيادة سرعة التفاعل و يبقى سليما في نهاية التفاعل).

III - زمن نصف التفاعل :

1 - تعريف :

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هي المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية x_f أي : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

✓ في حالة تفاعل كلي :

- تساوي القيمة النهائية لتقدم التفاعل قيمة التقدم الأقصى $x_f = x_{\max}$.

- يوافق زمن نصف التفاعل المدة اللازمة لاختفاء كمية مادة المتفاعل المحد.

- يوافق زمن نصف التفاعل المدة اللازمة لتكون كمية المادة النهائية لأحد النواتج.

✓ أهمية زمن نصف التفاعل :

- يمكن زمن نصف التفاعل من مقارنة التفاعلات البطيئة و تقسيم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء تحول كيميائي.

- زمن نصف التفاعل ليس بثابتة بالنسبة لتحول معين يتعلق بالتركيز و درجة الحرارة ..

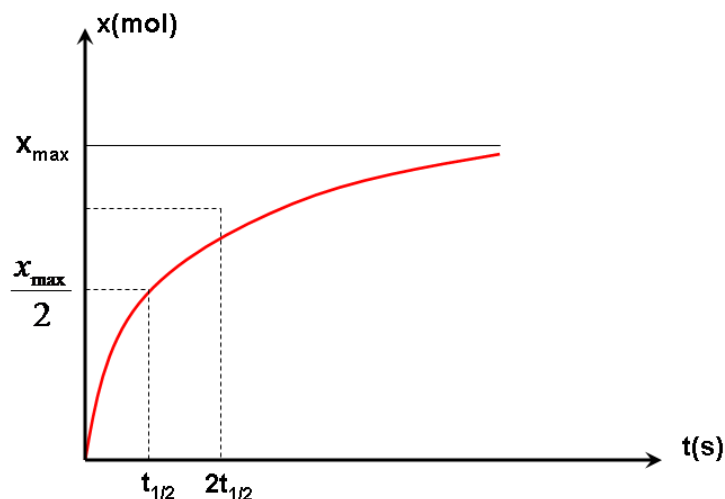
- لا ينتهي التفاعل عند $t = t_{1/2}$ (لأن الدالة ليست خطية).

2 - تحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا :

انطلاقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن $x = f(t)$:

- نحدد قيمة التقدم الأقصى $x_{\max}$ بخط مقارب للمنحنى $x = f(t)$.

- نحدد أفصول $t_{1/2}$ تقاطع الخط الأفقي ذي الأرتوب $\frac{x_{\max}}{2}$ مع المنحنى $x = f(t)$.



3 - زمن نصف التفاعل وتقنيات تتبع تحول كيميائي :

- عندما يكون $t_{1/2} < 1s$ لا تمكن الملاحظة العينية.

- عندما يكون $t_{1/2} \geq 1min$ تمكن تتبع تحول بالمعايرة.

الأستاذ : خالد المكاوي

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

سوق أربعاء الغرب

- أثناء تتبع زمني لتحول كيميائي يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من نصف التفاعل $t_{1/2}$ لضمان سلامة الدراسة

$$\Delta t \ll t_{1/2}$$