

التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation

- Vitesse de réaction

الجزء الأول : التحولات
السرعة والبطيئة لمجموعة كيميائية
الوحدة 2
ذ. هشام محجر

- * تهدف الحركية الكيميائية إلى تتبع تطور تحول كيميائي من خلال تحديد التقدم $x = f(t)$ وذلك بقياس كمية مادة أو تركيز إحدى الأنواع الكيميائية المتواجدة في المجموعة باعتماد طرق فيزيائية (قياس الموصلية - قياس pH - قياس الحجم أو الضغط - قياس الطيف الضوئي...) أو طرق كيميائية كالمعايرة .
- * السرعة الحجمية v لتفاعل عند اللحظة t_i بالنسبة لحجم V ثابت هي : $v(t_i) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_i}$ مع x تقدم التفاعل.
- * تتناسب السرعة الحجمية للتفاعل اطرادا مع المعامل الموجه لمماس المنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة t .
- * تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل خلال الزمن .
- * نسمي زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية x_f : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$
- * في حالة التفاعل الكلي يكون $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$ المدة الزمنية اللازمة لاختفاء نصف الكمية البدئية للمتفاعل المحد
- * المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التحول الكيميائي المدروس هي حوالي 10 مرات $t_{1/2}$ أي $t_f = 10 t_{1/2}$.
- * بصفة عامة ، التفاعل الكيميائي ينتج عن التصادمات الفعالة بين المتفاعلات ، ويكون التصادم فعالا إذا تغيرت الأنواع الكيميائية بعد حدوثه فهي التي تغير الروابط الكيميائية .
- * عند ارتفاع درجة حرارة المجموعة الكيميائية يرتفع عدد التصادمات في وحدة الزمن وفي وحدة الحجم ، وكذا التصادمات الفعالة وبالتالي تزداد سرعة التفاعل .
- * يتناقص عدد التصادمات ، في وحدة الزمن والحجم ، بين نوعين كيميائيين عند تناقص تركيز هذين النوعين . لذا تتناقص سرعة التفاعل ، عموما ، خلال التطور .

تمرين 1 :

- نمزج في كأسين :
- * $V_1=50\text{mL}$ من محلول حمضي لبرمنغنات البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$ تركيزه $C_1 = 10^{-3} \text{ mol/L}$
 - * $V_2=50\text{mL}$ من محلول حمض إيثان ثنائي - ويك $H_2C_2O_4(aq)$ تركيزه $C_2 = 10^{-1} \text{ mol/L}$.
- معادلة التفاعل الذي نعتبره كليا تكتب على الشكل التالي :
- $$5H_2C_2O_4(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 10CO_2(g) + 2Mn^{2+}_{(aq)} + 8H_2O(l)$$
- 1- احسب كمية المادة البدئية لكل من أيون برمنغنات و الحمض .
 - 2- حدد المتفاعل المحد علما أن أيونات H^+ توجد بوفرة .
 - 3- استنتج تركيز أيونات البرمنغنات عند زمن نصف التفاعل .

تمرين 2 :

نقوم بدراسة حلمأة الإستر $HCOOC_2H_5$ التي نقرن بها التفاعل $HCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HCO_2H + C_2H_5OH$ نحضر $V=100\text{mL}$ من المحلول المائي للإستر فنقسمها بالتساوي على 10 أنابيب اختبار . نضع الأنابيب في حمام درجة حرارته $\theta = 50^\circ C$ وبعد كل 10 دقائق يؤخذ أحد الأنابيب ثم يبرد وتتم معايرة الحمض المتكون بواسطة محلول الصودا تركيزه $C_B = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ حيث يتم قياس حجم التكافؤ V_{BE} كما يوضح الجدول :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120	150	160
$V_{BE}(\text{mL})$	0	4,1	5,7	7	8,1	9	9,7	10,9	11,4	11,4	11,4

- 1- اكتب معادلة تفاعل معايرة الحمض بمحلول الصودا . هل يكون هذا التفاعل سريعا أم بطيئا ؟
- 2- عبر عن كمية مادة الحمض المتكون بدلالة V_{BE} .
- 3- حدد قيم تقدم التفاعل x في مختلف اللحظات المدروسة ، ثم استنتج اللحظة التي ينتهي عندها التفاعل .
- 4- مثل المنحنى $x = f(t)$.
- 5- عرف السرعة الحجمية للتفاعل ، ثم حدد قيمتها بالوحدة $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ عند اللحظة $t = 20\text{min}$.

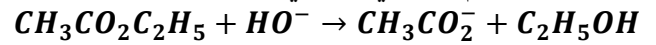
التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation

- Vitesse de réaction

تمرين 3 :

يتفاعل الإستر $CH_3CO_2C_2H_5$ مع أيونات الهيدروكسيد وفق التفاعل التام والبطيء التالي :



عند اللحظة $t=0$ نقوم بمزج $n_1=0,01mol$ من الصودا مع كمية وافرة من الإستر n_2 فنحصل على خليط حجمه V . بواسطة جهاز مقياس الموصلية G نتتبع تغيرات موصلية الخليط مع الزمن فنحصل على النتائج التالية :

$t(s)$	0	30	60	90	120	150	∞
$G(mS)$	46,2	18,6	12,4	12,3	11,5	10,8	10

نعطي الموصلية المولية الأيونية بالوحدة $S.m^2.mol^{-1}$

$$\lambda_{CH_3CO_2^-} = 4,1.10^{-3} \text{ و } \lambda_{Na^+} = 5.10^{-3}$$

$$\lambda_{HO^-} = 20.10^{-3}$$

1- فسر تناقص موصلية الخليط مع مرور الزمن .

2- نميز جهاز مقياس الموصلية G بالثابتة K حيث

$$G = K. \sigma$$

1-2- عبر عن الموصلية البدئية G_0 للخليط بدلالة K و n_1 و V والموصلات المولية الأيونية . حدد قيمتها من الجدول.

2-2- عبر عن الموصلية G عند لحظة t بدلالة x .

3-2- استنتج صيغة الموصلية G_∞ عند اللحظة t_∞ (نهاية التفاعل) . حدد قيمتها انطلاقا من الجدول .

$$x = n_1 \cdot \frac{(G-G_0)}{(G_\infty-G_0)}$$

3- من خلال الجدول ، حدد قيم تقدم التفاعل x في كل لحظة

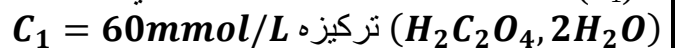
ثم مثل المنحنى $x = f(t)$.

4- من المنحنى، استنتج كيفيا تغير سرعة التفاعل مع الزمن .

تمرين 4 :

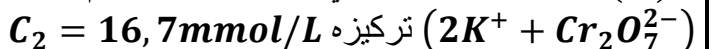
نعتبر خليطا بدئيا يتكون من محلولين (S_1) و (S_2) :

* (S_1) : محلول حمض الأوكساليك المميه ذي الصيغة



وحجمه $V_1=50mL$.

* (S_2) : محلول محض لثنائي كرومات البوتاسيوم



وحجمه $V_2=50mL$.

1- احسب كتلة بلورات حمض الأوكساليك المميهه اللازم

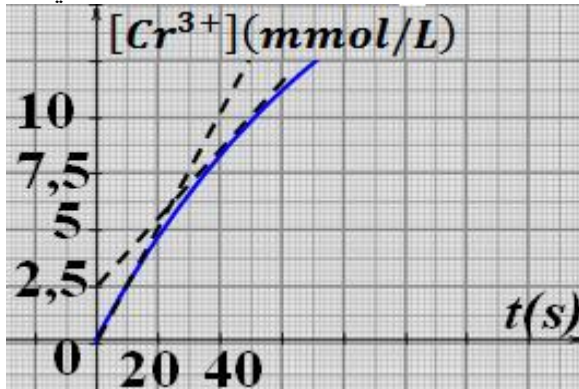
إذابتها لتحضير 100mL من المحلول (S_1) .

2- اكتب معادلة تفاعل حمض الأوكساليك مع أيونات ثنائي الكرومات .

3- بعد مزج المحلولين (S_1) و (S_2) عند لحظة $t=0$

ندرس تطور المجموعة عند درجة حرارة ثابتة بتتبع

تطور تركيز أيونات الكروم Cr^{3+} بدلالة الزمن بطريقة ملائمة . مكنت هذه الدراسة من خط المنحنى التالي :



1-3- أوجد تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة

2-3- عين قيمة هذه السرعة عند $t=0$ وعند $t=50s$.

3-3- أوجد القيمة الحدية التي يؤول إليها تركيز Cr^{3+} في نهاية التفاعل .

4-3- استنتج زمن نصف التفاعل .

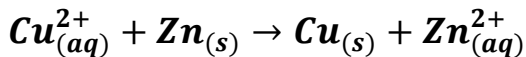
نعطي : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ و $CO_2/H_2C_2O_4$

تمرين 5 :

تعتبر السقاية (la cémentation) من بين مراحل تعدين

الزنك ، أي اختزال أيونات النحاس II بواسطة برادة

الزنك المستعمل بوفرة وفق المعادلة :



في تجربة منجزة عند

درجة الحرارة تم

تحديد التركيز

$[Cu^{2+}]$ بدلالة الزمن

كما هو ممثل جانبه .

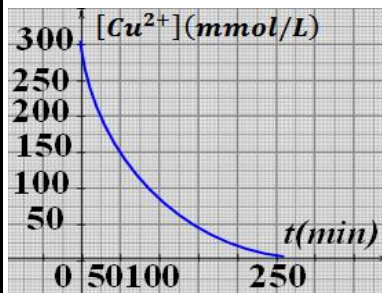
1- حدد زمن نصف

التفاعل .

2- اعط تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة $[Cu^{2+}]$

ثم احسب قيمتها عند $t=0$ و $t_{1/2}$. ماذا تستنتج ؟

3- ما العامل الحركي الذي تم إبرازه في هذه التجربة ؟



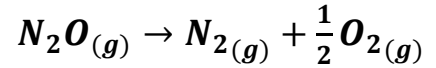
التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation

- Vitesse de réaction

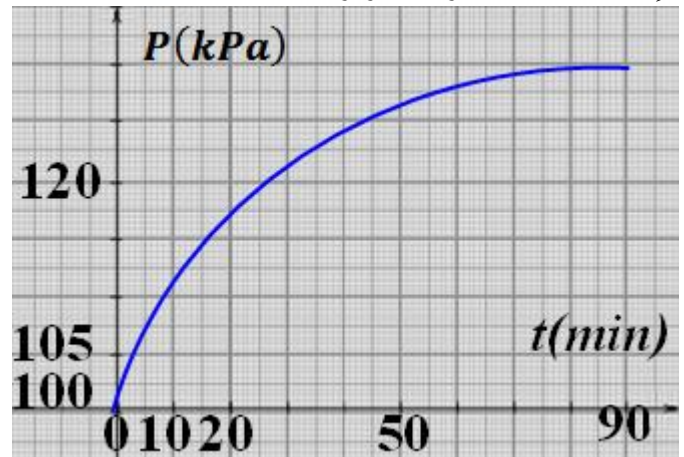
تمرين 6 :

يتفكك أوكسيد ثنائي الأزوت N_2O إلى ثنائي الأزوت N_2 وثنائي الأوكسجين O_2 حسب المعادلة التالية :



تمت دراسة هذا التفاعل من أجل اقتراحه كمصدر للهواء في بعض المركبات الفضائية . خلال دراسة تجريبية تم إدخال كمية المادة a من N_2O في إناء فارغ حجمه $V=3L$ عند لحظة $t=0$.

وابتداءً من هذه اللحظة تم تتبع تطور P ضغط الغاز داخل الإناء المغلق عند درجة حرارة ثابتة $\theta = 600^\circ C$.



نعتبر أن الغازات كاملة و $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

1- احسب a كمية المادة البدئية لـ N_2O .

2- أنشئ الجدول الوصفي لتطور التفاعل محددا قيمة التقدم الأقصى للتفاعل .

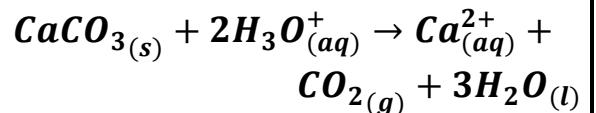
3- عبر عن n كمية مادة الغاز في الخليط عند لحظة t بدلالة a و x (تقدم التفاعل عند اللحظة t) .

4- أثبت العلاقة $x = \alpha \cdot P + \beta$ ، ثم حدد قيمة α و β مستعملا الوحدات $mmol$ و kPa بالنسبة لكل من x و P .

5- أوجد الضغط الأقصى للخليط واستنتج زمن نصف التفاعل .

تمرين 7 :

نعتبر التفاعل المعبر عنه بالمعادلة التالية :



1- لدراسة التطور الزمني لهذا التفاعل ننجز هذه التجربة :
نضع عند لحظة $t=0$ قطعة كتلتها $m=2g$ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ في محلول مائي لحمض الكلوريدريك $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ حجمه $V=100mL$ وتركيزه $C = 0,1 mol \cdot L^{-1}$ وننتبع تطور حجم ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 .
يضم الجدول التالي تدويننا للقياسات المحصل عليها :

t(s)	0	20	40	60	80
$V_{CO_2}(mL)$	0	29	49	63	72

t_∞	120	180	240	300	360
?	84	97	106	113	118

1-1- أنشئ الجدول الوصفي وحدد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأقصى x_{max} .

2-1- عبر عن التقدم x عند لحظة t بدلالة R, P_{atm} ، V_{CO_2} حجم غاز CO_2 المتكون عند نفس اللحظة t ، نعتبر أن CO_2 غاز كامل .

3-1- احسب V_{CO_2} عند اللحظة t_∞ (لحظة انتهاء التفاعل) .

2- نريد معرفة كيفية تطور الموصلية σ للمحلول بدلالة الزمن .

1-2- هل يمكن تتبع هذا التفاعل بواسطة الموصلة .

2-2- حدد σ_0 القيمة البدئية التي تأخذها موصلية المحلول مباشرة قبل انطلاق التفاعل .

3-2- بين أن تعبير الموصلية σ هو $\sigma = \sigma_0 + a \cdot x$ حيث x يمثل تقدم التفاعل ثم احسب الثابتة a مبينا وحدتها .

4-2- وضح ، بدون حساب ، منحى تطور σ خلال الزمن وفسر سبب ذلك .

5-2- احسب σ_∞ .

$T=298K$ و $R=8,31 (SI)$	عند $\theta = 25^\circ C$:
$P_{CO_2} = P_{atm} = 102kPa$	$\lambda_{H_3O^+} = 35 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
$M(Ca) = 40g/mol$	$\lambda_{Ca^{2+}} = 12 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
$M(O) = 16g/mol$	$\lambda_{Cl^-} = 7,5 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
$M(C) = 12g/mol$	