

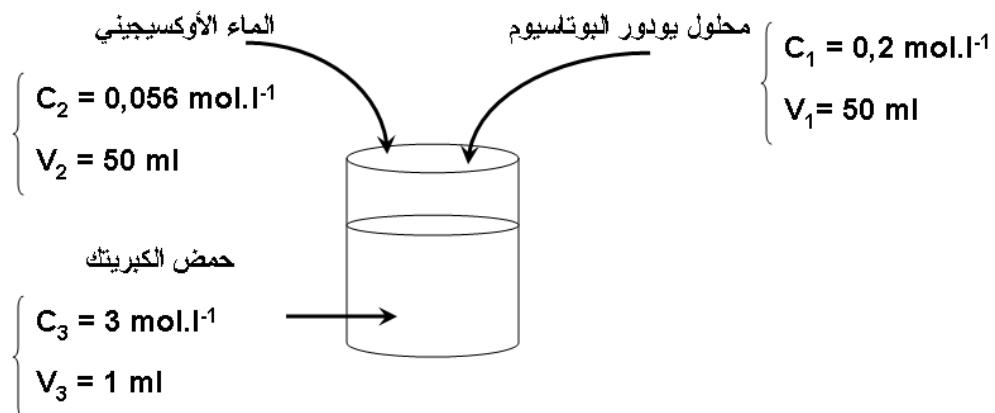
التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation chimique - vitesse de réaction

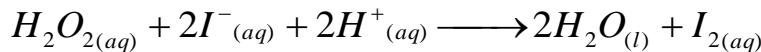
I - التتبع الزمني لتحول كيميائي :

1 - طريقة المعايرة (طريقة كيميائية) :

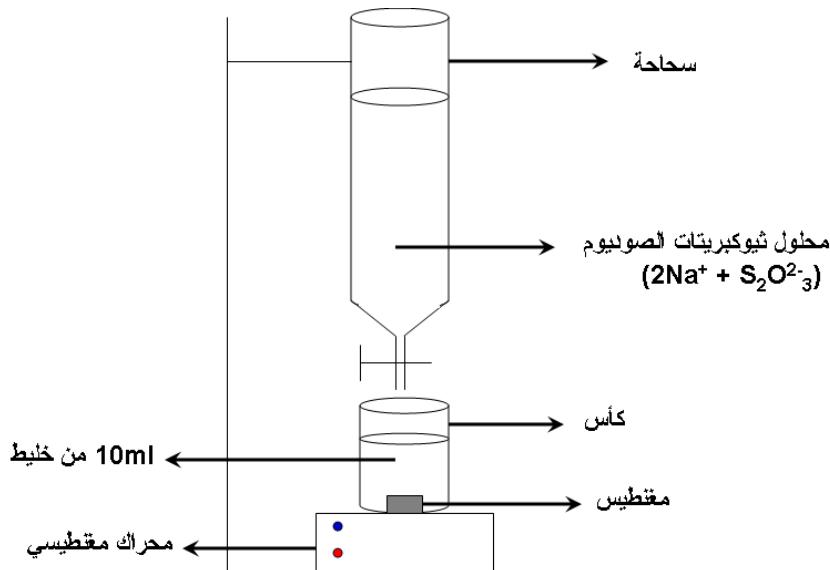
- تفاعل أيونات اليودور I^- بالماء الأوكسيجيني H_2O_2 في وسط حمضي ينتج عنه تكون ثاني اليود :



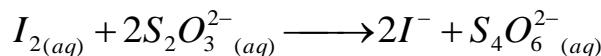
معادلة التفاعل :



لمعرفة كمية مادة ثاني اليود المتكون في لحظة معينة نقوم بالمعايرة حيث نأخذ في لحظات مختلفة 10 ml من الخليط ونغمراها في الماء البارد لتوقيف التفاعل (تحفيف و تبريد) ثم نعابير كمية مادة ثاني اليود المتكون في لحظة t بواسطة محلول مائي لثيوکبریتات الصودیوم



معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :



نشئ الجدول الوصفي :

سوق أربعاء الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

معادلة التفاعل		الفيزياء و الكيمياء 2 bac			
حالة التفاعل	تقديم 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 $S_2O_3^{2-}$: $S_2O_3^{2-}$

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

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

V_E : حجم محلول ثيوکبريتات 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 (ml)
0.28	0.27	0.25	0.23	0.21	0.18	0.15	0.13	0.044	0.044	0	nI_2 (mmol)

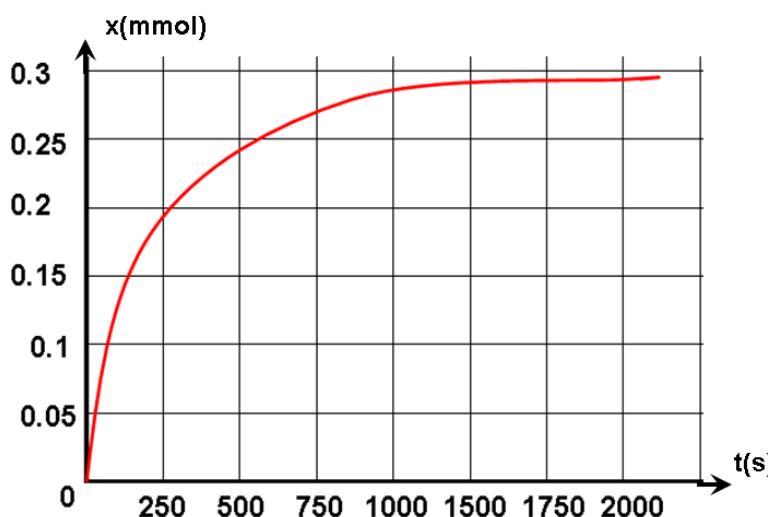
❖ تحديد تقديم التفاعل و تركيب المجموعة الكيميائية :

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)}$	$2I^{-}_{(aq)}$	$2H^{+}_{(aq)}$	$2H_2O_{(l)}$	$I_2_{(aq)}$
حالة التفاعل	تقديم التفاعل				كمية المادة ب mol	
الحالة البدئية	0	$n_{H_2O_2}(t=0)$	$n_{I^-}(t=0)$	$n_{H^+}(t=0)$	بوفرة	0
$t=0$						
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 تقديم التفاعل $x(t)$ كمية مادة ثانوي اليود المتكون :

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

تمكن هذه العلاقة من تمثيل تغيرات x بدلالة الزمن t :



سوق أرباع الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

إذن معرفة التقدم الأقصى تمكن من تحديد المجموعة الكيميائية :

الأستاذ: خالد المكاوي

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

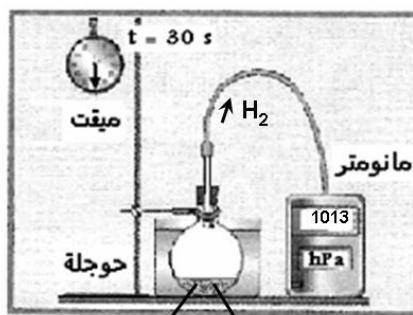
$$n_{I^-}(t) = n_{I^-}(0) - 2x(t)$$

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

2 - طريقة قياس الضغط (طريقة فيزيائية) :

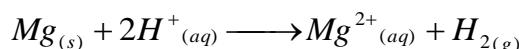
تتبع تطور تفاعل المغذيزيوم مع حمض الكلوريدريك بقياس ضغط الغاز الناتج عن التفاعل :

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



$$\left. \begin{array}{l} \text{حمض الكلوريدريك} \\ C = 0,5 \text{ mol.l}^{-1} \\ V = 50 \text{ ml} \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} \text{شريط المغذيزيوم} \\ m = 0,02 \text{ g} \\ M(Mg) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1} \end{array} \right\}$$

معادلة التفاعل :



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

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

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

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

جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل				الحالة	
البداية				النهاية	
$Mg_{(s)}$	$+ 2H^+_{(aq)}$	$\rightarrow Mg^{2+}_{(aq)}$	$+ H_2_{(g)}$	0	النهاية البدئية
0,82	25	0	0	0	النهاية البدئية
$0,82-x$	$25-2x$	x	x	x	خلال التحول
0	23,4	$0,82$	$0,82$	x_{\max}	النهاية النهائية

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

الضغط الجوي داخل الحوجلة عند $t = 0$ يساوي الضغط الجوي :

سوق أربعة الغرب

الفيزياء والكيمياء 2 bac

الأستاذ: خالد المكاوي

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

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

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

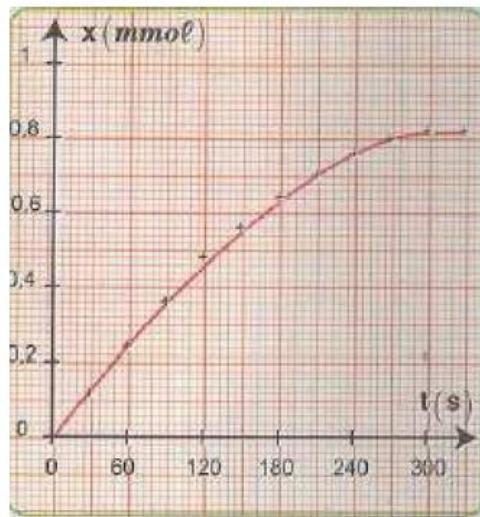
جدول النتائج :

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}

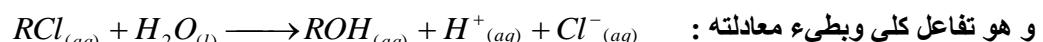
P_{atm}

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 لل الخليط : 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 سرمز له بما يالي :



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

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 : $\rho = 0,85 g.ml^{-1}$

كمية المادة البدنية ل RCI هي : $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,85.g.cm^{-3} \cdot 1.cm^{-3}}{92,5g.mol^{-1}} = 9,2 \cdot 10^3 mol$

هذا التفاعل كلي يستمر حتى الاختفاء الكلي ل RCI إذن RCI هو المتفاعل المحدد.

جدول تقدم التفاعل :

سوق أربعاء الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

معادلة التفاعل					الحالة
كميات المادة					الحالة
n_0	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - X$	بوفرة	X	X	X	عند اللحظة t
$n_0 - X_{\max}$	بوفرة	X_{\max}	X_{\max}	X_{\max}	الحالة النهائية

$$n_0 - X_{\max} = 0$$

بما أن التفاعل كلي فإن :

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

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

و من خلال الجدول :

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

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

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

$$x_f = X_{\max} = n_0$$

بما أن التفاعل كلي فإن :

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

عند اللحظة $t > 0$:

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

عند اللحظة $0 < t < \infty$:

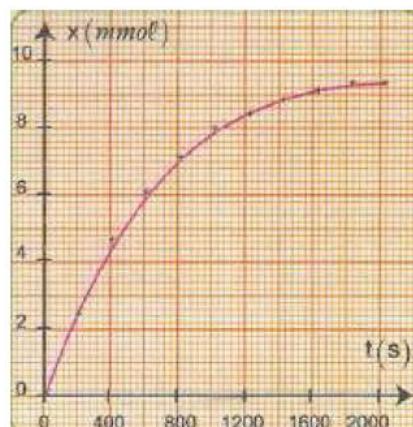
$$x = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \cdot n_0 \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \cdot X_{\max}$$

إذن :

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

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 :



1- تعریف :

تساوي السرعة الحجمية (v) عند لحظة t لتفاعل كيميائي خارج قسمة مشتقة تقدم التفاعل بالنسبة للزمن 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 : $\text{mol.I}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ أو $\text{mol.I}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ او $\text{mol.I}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

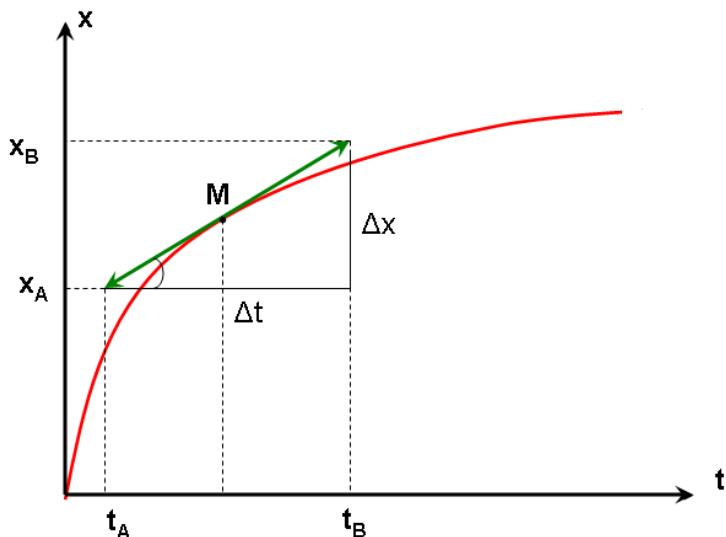
2- تحديد سرعة التفاعل مبيانا :

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

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

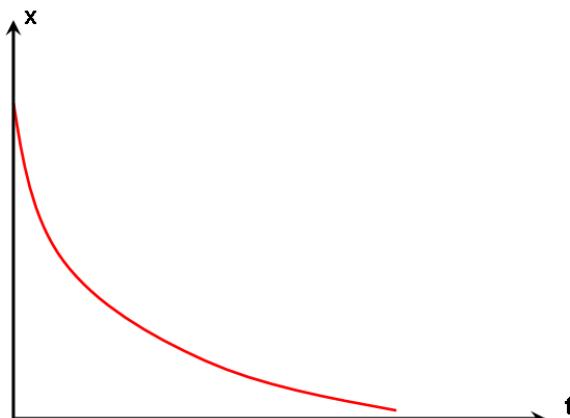
- نحدد المعامل الموجه لهذا المماس الذي يمثل قيمة مشتقة x في هذه اللحظة :

- نقسم على حجم الخليط .

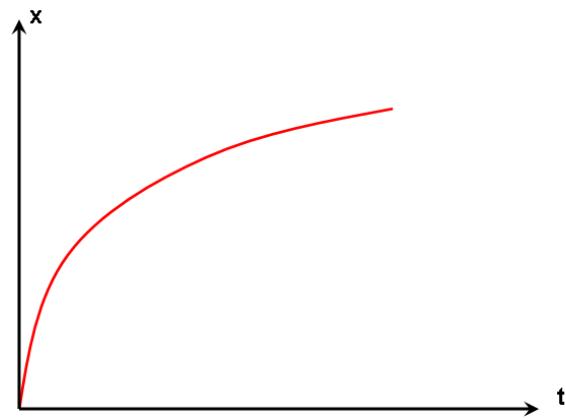


3- تطور سرعة التفاعل خلال الزمن :

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



تطور كمية مادة متفاعل



تطور كمية مادة ناتج

في بعض الحالات لا يتحقق تناقص سرعة التفاعل خلال الزمن :

- عندما يكون التفاعل مصاحبًا بانبعاث مهم للحرارة ترتفع درجة حرارة الخليط وقد يغلب عامل درجة الحرارة على عامل التركيز.
- عندما يتدخل أحد نواتج التفاعل كحفاز (نوع كيميائي) يساعد على زيادة سرعة التفاعل ويبقى سليماً في نهاية التفاعل.

III- زمن نصف التفاعل :

1- تعريف :

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هي المدة الزمنية اللازمة لیأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية x_f أي :

✓ في حالة تفاعل كلي :

- تساوي القيمة النهائية لتقدير التفاعل قيمة التقدم الأقصى $x_f = x_{\max}$.
- يوافق زمن نصف التفاعل المدة اللازمة لاختفاء كمية مادة المتفاعلة المحددة.
- يوافق زمن نصف التفاعل المدة اللازمة لتكون كمية المادة النهائية لأحد النواتج.

✓ أهمية زمن نصف التفاعل :

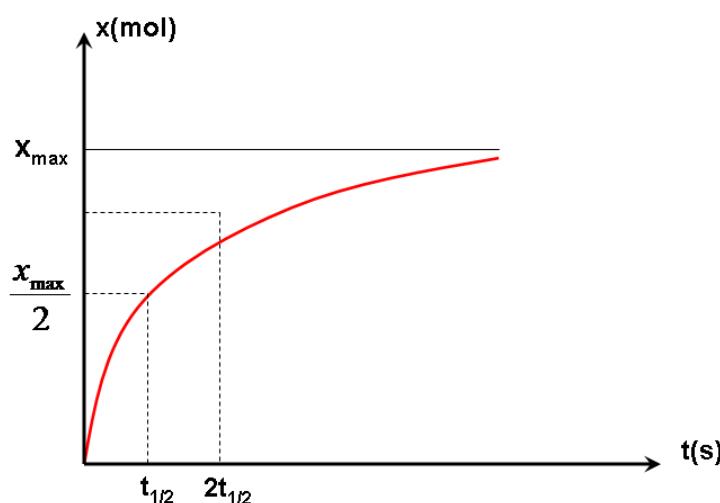
- يمكن زمن نصف التفاعل من مقارنة التفاعلات البطيئة وتقسيم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء تحول كيميائي.
- زمن نصف التفاعل ليس ثابتة بالنسبة لتحول معين يتعلق بالتركيز ودرجة الحرارة ..
- لا ينتهي التفاعل عند $t = t_{1/2}$ (لأن الدالة ليست خطية).

2- تحديد زمن نصف التفاعل مبانيًا :

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

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

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



3- زمن نصف التفاعل وتقنيات تتبع تحول كيميائي :

- عندما يكون $t_{1/2} < 1s$ لا تتمكن الملاحظة العينية.
- عندما يكون $t_{1/2} \geq 1\text{ min}$ تتمكن تتبع تحول بالمعاييرة.

سوق أرباعاء الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

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

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