

التابع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل
*Suivi temporel d'une transformation
 - vitesse de réaction*

I - التتابع الزمني لتحول كيميائي

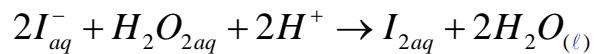
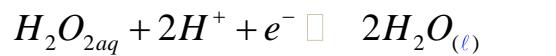
لتتابع تحول كيميائي كميا، نحدد كمية مادة أحد النواتج المتكونة أو أحد المتقاعلات المختفية خلال الزمن، بطريقة كيميائية كالمعايير أو باعتماد طرائق فيزيائية مثل **قياس الضغط وقياس المواصلة وقياس الكتلة وقياس pH** ثم نربط المقدار المقاس بتقدم التفاعل (t) ثم ندرس التطور الزمني لهذا الأخير، ونستنتج تركيب المجموعة الكيميائية عند كل لحظة.

II - تتابع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بواسطة المعايرة

1 - تفاعل أيونات اليودور مع الماء الأوكسجيني

خلال هذا التفاعل تتدخل المزدوجتان: I_{2aq}^- / I_{aq}^- و $H_2O_{2aq} / H_2O_{(l)}$

إذن معادلة التفاعل هي:



لتتابع تطور هذا التفاعل، نعاير **ثاني اليود** المتكون عند كل لحظات t مختلفا بمحلول **ثيوکبریتات الصودیوم** $(2Na_{aq}^+ + S_2O_{3aq}^{2-})$ تركيزه المولی $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ وذلك بأخذ عينات V من الخليط التفاعلي ، وتحفييفها بالماء المثلج بهدف توقيف التفاعل بالتحفييف والتبريد أثناء المعايرة.

2 - تحديد كمية مادة ثانوي اليود عند لحظات مختلفة

أ - العدة التجريبية (الشكل 1)

ب - جدول القياسات:

نسجل قيمة V_E (حجم التكافؤ) عند لحظات t مختلفا:

60	50	40	30	20	15	10	6	2	0	t (min)	V_E (mL)
5,4	5,4	5,3	5,1	4,7	4,2	3,5	2,7	1,2	0		

ج - استئمار:

1 - نعطي المزدوجتين $S_4O_{6aq}^{2-} / S_2O_{3aq}^{2-}$ و I_{2aq}^- / I_{aq}^-

اكتب المعادلة الحصيلة لتفاعل المعايرة.

2 - أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة.

3 - عبّر عن كمية مادة ثانوي اليود (I_2) بدلالة الحجم المكافئ V_E والتركيز المولی C لمحلول ثيوکبریتات الصودیوم.

4 - أنشئ جدول تطور المجموعة الكيميائية وعبر بدلالة X التقدم عن كمية مادة ثانوي اليود (I_2) n المتكونة عند اللحظات t .

5 - احسب x عند كل لحظة t من الخليط التفاعلي.

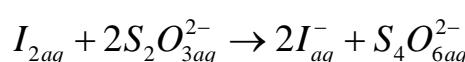
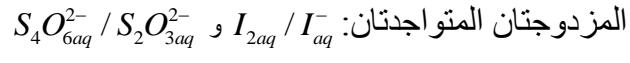
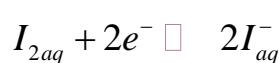
6 - خط التمثيل المبيانی (f(t)) .

الأجوبة:

1 - معادلة تفاعل المعايرة

المزدوجتان المتواجدتان: $S_4O_{6aq}^{2-} / S_2O_{3aq}^{2-}$ و I_{2aq}^- / I_{aq}^-

معادلة التفاعل:



2- تعبير كمية مادة ثانوي اليود المتكون

بإنشاء الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة عبر عن كمية مادة ثانوي اليود I_2 المتكون بدلالة الحجم المكافئ والتركيز المولي C لمحول ثيوكبريتات الصوديوم.

المعادلة الكيميائية				حالة المجموعة	
كميات المادة بالمحلول				تقدّم التفاعل	الحالة البدئية
$n(I_2)$	$n(S_2O_{3aq}^{2-})$	0	0	0	الحالة البدئية
$n(I_2) - x$	$n(S_2O_{3aq}^{2-}) - 2x$	$2x$	x	x	الحالة البدئية
$n(I_2) - x_E$	$n(S_2O_{3aq}^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$	x_E	x_E	الحالة النهائية

x : تقدّم التفاعل ؟

$$n(S_2O_{3aq}^{2-}) = CV_E$$

$$\left. \begin{array}{l} n(I_2) = x_E \\ \frac{n(S_2O_{3aq}^{2-})}{2} = x_E = \frac{CV_E}{2} \end{array} \right\} \iff \left. \begin{array}{l} n(I_2) - x_E = 0 \\ n(S_2O_{3aq}^{2-}) - 2x_E = 0 \end{array} \right\}$$

3 - حسب الجدول نكتب عند التكافؤ: (1) $n(I_2) = \frac{CV_E}{2}$ ومنه:

4- تحديد تقدّم التفاعل وتركيب المجموعة الكيميائية

بمعرفة أحد النواتج المتكونة أو أحد المتفاعلات المتبقية عند لحظة معينة t ، يمكن حساب تقدّم التفاعل x وذلك بإنشاء الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية					حالة المجموعة	
كميات المادة بالمحلول					تقدّم التفاعل	اللحظة t
$n(H_2O_2)$	$n(I^-)$	وغير	وغير	0	0	$t = 0$
$n(H_2O_2) - X$	$n(I^-) - 2X$	وغير	وغير	X	X	t عند اللحظة

5- في اللحظة t ، يساوي تقدّم التفاعل X كمية مادة ثانوي اليود المتكون $n(I_2)$:

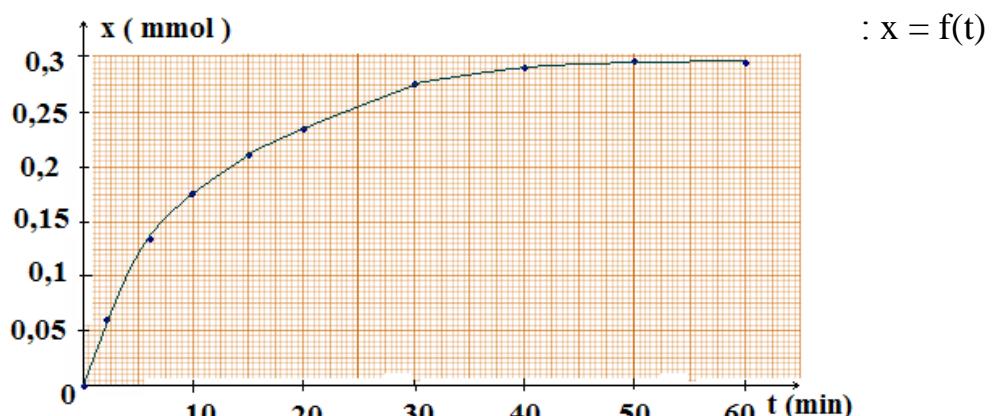
$$X = \frac{CV_E}{2}$$

$$n(I_2) = \frac{CV_E}{2} \quad \text{و} \quad x = n(I_2) \quad C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

نحصل إذن على النتائج التالية:

60	50	40	30	20	15	10	6	2	0	t (min)
5,4	5,4	5,3	5,1	4,7	4,2	3,5	2,7	1,2	0	V_E (mL)
2,70	2,70	2,65	2,55	2,35	2,1	1,75	1,35	0,6	0	$n_t(I_2)$ (mmol)
2,70	2,70	2,65	2,55	2,35	2,1	1,75	1,35	0,6	0	x (mmol)

تمثيل منحني تغيرات تقدّم التفاعل x بدلالة الزمن



III - السرعة الحجمية لتفاعل: Vitesse volumique de réaction

1 - تعريف

$$V(t) = \frac{1}{V_s} \left(\frac{dx}{dt} \right) (t)$$

تعرف السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي بالعلاقة:
حيث:

$V(t)$: السرعة الحجمية لتفاعل عند اللحظة t ب $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$;

dx : تغير تقدم التفاعل ب mol ;

dt : مدة التغيرات ب s ;

V_s : حجم المحلول ب cm^3 .

ملحوظة: يعبر غالبا عن السرعة ب $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ أو $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ أو h^{-1} بالنسبة للتحولات جد البطيئة.

2 - تحديد السرعة الحجمية

أ - الطريقة المبانية

- خط منحنى تقدم التفاعل بدالة الزمن t ؛

- خط مماس هذا المنحنى، عند اللحظة t_i ؛

$$a = \left[\frac{dx}{dt} \right] (t_i)$$

- نقسم هذا المعامل على حجم الخليط عند اللحظة t_i .

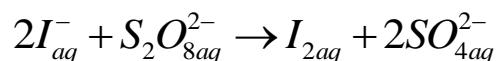
ب - الطريقة الحسابية

يمكن مباشرة حساب السرعة $V(t_i)$ انطلاقا من القيم V_s و x_i و t_i .

تمرين تطبيقي

تفاعل أيونات يودور I_{aq}^- مع أيونات بيروكسونتائي كبريتات

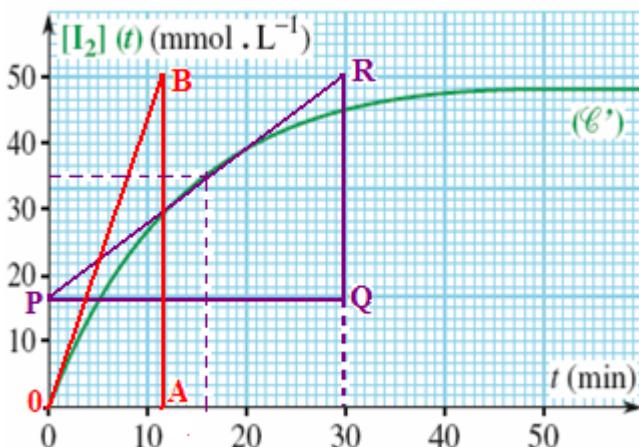
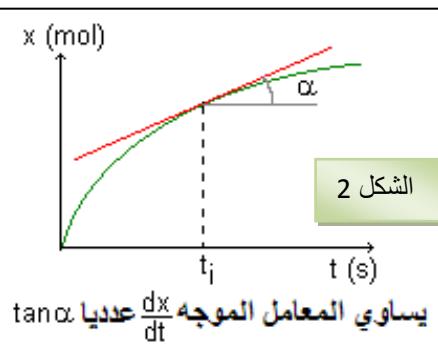
$S_2O_8^{2-}$ في محلول مائي وفق تفاعل بطيء معادله:



1 - باستعمال منحنى $[I_2]$ (t) [mmol . L⁻¹] جانبة حدد السرعة الحجمية لتفاعل

عند $t = 15\text{min}$ و $t = 0\text{s}$.

2 - علل تطور السرعة بين هاتين اللحظتين.



IV - زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ temps de demi réaction

1 - تعريف

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هي المدة الزمنية اللازمة لكي يصل التقدم X نصف قيمته النهائية X_f :

ملحوظة:

في حالة تفاعل كلي، يساوي التقدم النهائي قيمة التقدم الأقصى لتفاعل:

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

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

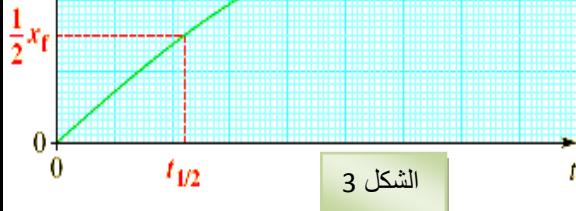
2- تعين زمن نصف التفاعل:

لتحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا، نحدد قيمة التقدم الأقصى للتفاعل x_{\max} بخط مقارب المنحنى $x(t)$ ، ويمثل أقصى

النقطة ذات الأرتبوب $\frac{x_{\max}}{2}$ زمن نصف التفاعل.

من المنحنى السابق حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ الذي يوافق $\frac{x_{\max}}{2}$

3- فائدة زمن نصف التفاعل



الشكل 3

1

يمكن زمن نصف التفاعل من اختيار الطريقة الملائمة لتطور المجموعة المدروسة، بحيث يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لضمان سلامة الدراسة.

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

3 - حدد المتفاعل المحد واستنتج التقدم الأقصى x_{\max} للتفاعل.

4 - بتطبيق معادلة الحالة للغازات الكاملة واعتمادا على الجدول الوصفي السابق، أوجد تعبير التقدم (t) للتفاعل عند لحظة t بدلالة R و V و P .

5 - ليكن $P_0 = P_{\max} - \Delta P_{\max}$ تغير الضغط الأقصى للتفاعل، أثبت العلاقة:

6 - احسب (t) في لحظات مختلفة ودونها في الجدول أسفله:

250	200	150	100	50	0	t(min)
						x (mmol)

عناصر الإجابة:

1 - الجدول الوصفي.

2 - $n_i(Zn) = 9,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_i(H_3O^+) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

3 - المتفاعل المحد هو Zn

$X_{\max} = 9,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2 - تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية

تذكير:

$G = K \cdot \sigma$ يعبر عن موصلة محلول بالعلاقة:

K : ثابتة خلية قياس الموصلة؛

σ : موصلية محلول.

$MX \rightarrow M_{(aq)}^+ + X_{(aq)}^-$ بالنسبة لمحلول:

$\sigma = \lambda_{M^+} [M^+] + \lambda_{X^-} [X^-]$ نعبر عن الموصلية σ بـ:

λ_{M^+} و λ_{X^-} : الموصليات المولياتن الأيونيات.

نشاط تجاري

نعتبر التفاعل بين 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان $(CH_3)_3CC\ell$ و الماء.

معادلة التفاعل: $(CH_3)_3CC\ell + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H_{(aq)}^+ + C\ell_{(aq)}^-$

استئثار:

1 - أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

2 - بين أنه يمكن التعبير عن موصلية محلول في كل لحظة بالعلاقة:

σ_f : موصلية محلول عند نهاية التفاعل.

1 - الجدول الوصفي:

$(CH_3)_3CC\ell + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H_{(aq)}^+ + C\ell_{(aq)}^-$					المعادلة الكيميائية
كميات المادة بالمول					حالة المجموعة
n_0	..	0	0	0	0
$n_0 - x(t)$..	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	X
$n_0 - X_{\max}$..	$X_{\max} = n_0$	$X_{\max} = n_0$	$X_{\max} = n_0$	X_E

2- نعبر عن موصلية المحلول σ عند اللحظة t :

$$\sigma(t) = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{C\ell^-} [C\ell^-]$$
$$[H^+]_t = [C\ell^-]_t = \frac{X(t)}{V_s}$$

حسب جدول التقدم :

(1) $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{C\ell^-}) \frac{X(t)}{V_s}$ يبقى حجم المحلول V ثابتاً إذن: $x_f = x_{\max} = n_0$ في النهاية:

(2) $\sigma(t_f) = \sigma_{\max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{C\ell^-}) \frac{X_{\max}}{V_s}$ فنكتب:

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_{\max}} = \frac{X(t)}{X_{\max}}$$
 من (1) و (2) نستنتج:

$$X(t) = X_{\max} \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\max}}$$
 ومنه فإن:

خلاصة:

يمكن قياس الموصلية (σ) لمحلول أيوني من تتبع بكيفية مستمرة تقدم التفاعل.