

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

I - التتبع الزمني لتحول كيميائي

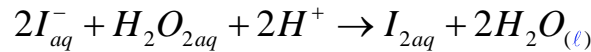
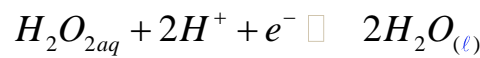
للتتبع تحول كيميائي كميًا، نحدد كمية مادة أحد النواتج المتكونة أو أحد المتفاعلات المختفية خلال الزمن، بطريقة كيميائية **كالمعايرة** أو باعتماد طرائق فيزيائية مثل **قياس الضغط** و **قياس الموصلة** و **قياس الكتلة** و **قياس pH** ثم نربط المقدار المقاس بتقدم التفاعل $x(t)$ ثم ندرس التطور الزمني لهذا الأخير، ونستنتج تركيب المجموعة الكيميائية عند كل لحظة.

II - تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بواسطة المعايرة

1 - تفاعل أيونات اليودور مع الماء الأوكسجيني

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

إذن معادلة التفاعل هي:



للتتبع تطور هذا التفاعل، نعاير **ثنائي اليود** المتكون عند كل لحظات t مختلفة بمحلول **ثيوكبريتات الصوديوم** ($2Na_{aq}^+ + S_{2(aq)}^{2-}$) تركيزه المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ وذلك بأخذ عينات V' من الخليط التفاعلي، وتخفيفها بالماء المثلج بهدف توقيف التفاعل بالتخفيف والتبريد أثناء المعايرة.

2 - تحديد كمية مادة ثنائي اليود عند لحظات مختلفة

أ - العدة التجريبية (الشكل 1)

ب - جدول القياسات:

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

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

ج - استثمار:

1 - نعطي المزدوجتين $S_4O_{6(aq)}^{2-} / S_{2(aq)}^{2-}$ و $I_{2(aq)} / I_{aq}^-$

اكتب المعادلة الحصيلة لتفاعل المعايرة.

2 - أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة.

3 - عبّر عن كمية مادة ثنائي اليود $n(I_2)$ بدلالة الحجم المكافئ V_E

والتركيز المولي C لمحلول ثيوكبريتات الصوديوم.

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

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

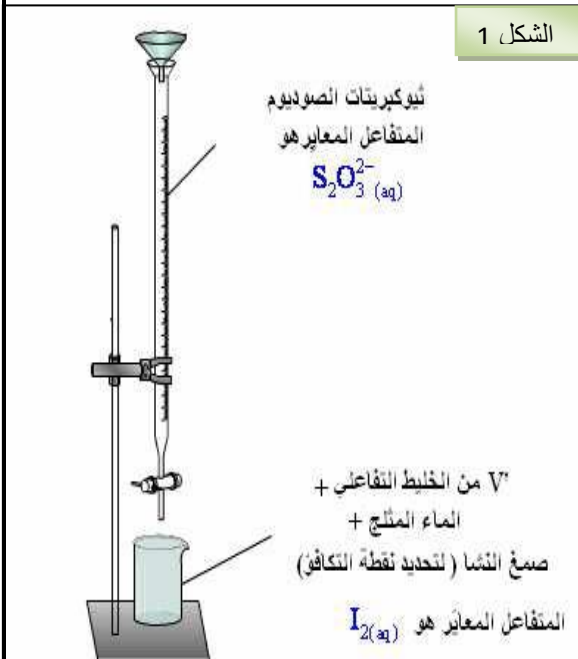
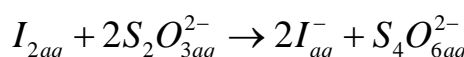
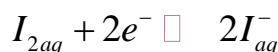
6 - خط التمثيل المباني $x = f(t)$.

الأجوبة:

1 - معادلة تفاعل المعايرة

المزدوجتان المتواجدتان: $S_4O_{6(aq)}^{2-} / S_{2(aq)}^{2-}$ و $I_{2(aq)} / I_{aq}^-$

معادلة التفاعل:



2 - تعبير كمية مادة ثنائي اليود المتكون

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

$I_{2aq} + 2S_2O_{3aq}^{2-} \rightarrow 2I_{aq}^- + S_4O_{6aq}^{2-}$				المعادلة الكيميائية	
كميات المادة بالمول				تقدم التفاعل	حالة المجموعة
n(I ₂)	$n(S_2O_{3aq}^{2-})$	0	0	0	الحالة البدئية
n(I ₂) - x	$n(S_2O_{3aq}^{2-}) - 2\ x$	2 x	x	x	الحالة البينية
n(I ₂) - x _E	$n(S_2O_{3aq}^{2-}) - 2\ x_E$	2 x _E	x _E	x _E	الحالة النهائية

x : تقدم التفاعل؛

x_E : تقدم التفاعل عند التكافؤ: $n(S_2O_{3aq}^{2-}) = CV_E$

3 - حسب الجدول نكتب عند التكافؤ: $\left. \begin{aligned} n(I_2) - x_E &= 0 \\ n(S_2O_{3aq}^{2-}) - 2x_E &= 0 \end{aligned} \right\} \leftarrow \begin{aligned} n(I_2) &= x_E \\ \frac{n(S_2O_{3aq}^{2-})}{2} &= x_E = \frac{CV_E}{2} \end{aligned}$

ومنه: $(1) \quad n(I_2) = \frac{CV_E}{2}$

4 - تحديد تقدم التفاعل وتركيب المجموعة الكيميائية

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

$H_2O_{2aq} + 2I_{aq}^- + 2H_{aq}^+ \rightarrow 2H_2O_{(l)} + I_{2aq}$					المعادلة الكيميائية	
كميات المادة بالمول					تقدم التفاعل	حالة المجموعة
n(H ₂ O ₂)	n(I ⁻)	وفير	وفير	0	0	ح ب t = 0
n(H ₂ O ₂)-X	n(I ⁻) - 2 X	وفير	وفير	X	X	ح عند اللحظة t

5 - في اللحظة t ، يساوي تقدم التفاعل x كمية مادة ثنائي اليود المتكون $n(I_2)$: $(2) \quad n(I_2) = x$

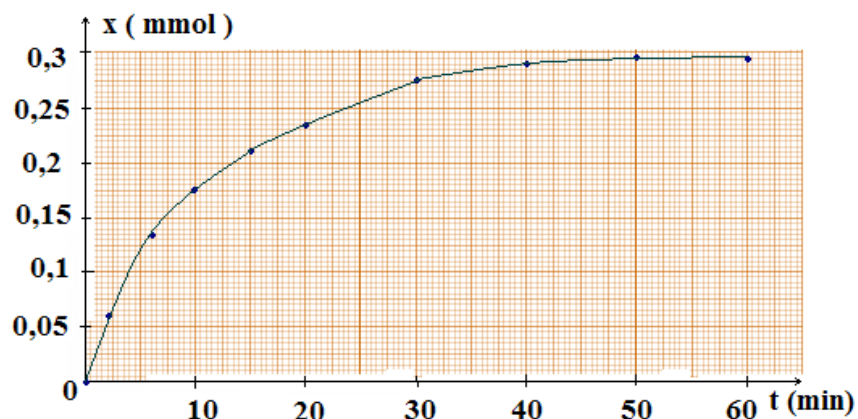
ومن العلاقتين (1) و (2) نكتب: $X = \frac{CV_E}{2}$

$n(I_2) = \frac{CV_E}{2}$ و $x = n(I_2)$ $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
نحصل إذن على النتائج التالية:

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

تمثيل منحني تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن

$x = f(t)$



III - السرعة الحجمية لتفاعل: Vitesse volumique de réaction

1 - تعريف

تعرف السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي بالعلاقة:

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

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 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ بالنسبة للتحويلات جد البطيئة.

2 - تحديد السرعة الحجمية

أ - الطريقة المباشرة

- نخت منحنى تقدم التفاعل بدلالة الزمن t ؛

- نخت مماس هذا المنحنى، عند اللحظة t_i ؛

- نحدد المعامل الموجه لهذا المماس الذي يمثل: $a = \left[\frac{dx}{dt} \right] (t_i)$

- نقسم هذا المعامل على حجم الخليط عند اللحظة t_i .

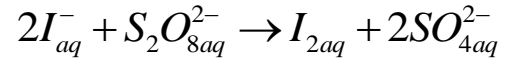
ب - الطريقة الحسابية

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

تمرين تطبيقي

تتفاعل أيونات يودور I_{aq}^- مع أيونات بيروكسوثنائي كبريتات

$S_2O_{8aq}^{2-}$ في محلول مائي وفق تفاعل بطيء معادلته:



1 - باستعمال منحنى $[I_2](t)$ جانبه حدد السرعة الحجمية للتفاعل

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

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 :

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

ملحوظة:

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

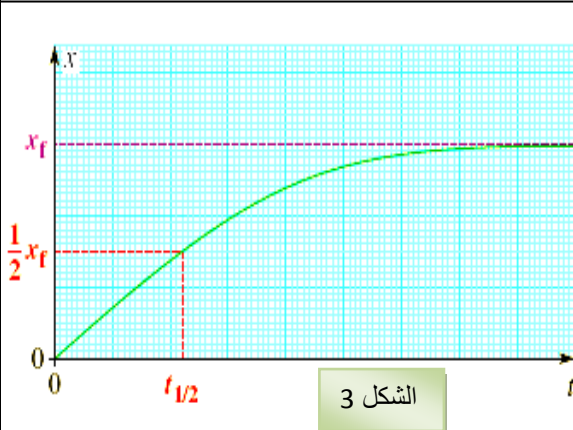
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

2 - تعيين زمن نصف التفاعل:

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

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

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



الشكل 3

3 - فائدة زمن نصف التفاعل

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.

V - تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بإنجاز قياس فيزيائي.

1 - تتبع تحول كيميائي بقياس الضغط.

يعتبر غاز ثنائي الهيدروجين من المحروقات التي تتوفر على طاقة عالية غير ملوثة، ويمكن تحضيره في المختبر بتفاعل الأحماض مع بعض الفلزات.

يهدف هذا الجزء إلى تتبع تطور تفاعل حمض الكبريتيك مع الزنك بقياس الضغط. نعتبر جميع الغازات كاملة.

تمت جميع القياسات عند 25°C .

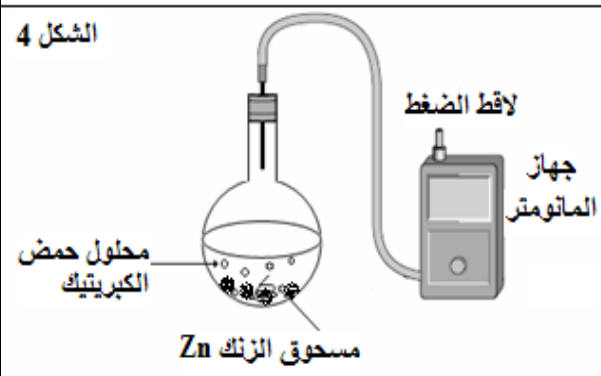
نذكر بمعادلة الحالة للغازات الكاملة: $P.V = n.R.T$

الكتلة المولية الذرية للزنك: $M(\text{Zn}) = 65,4\text{g.mol}^{-1}$

ننمذج تفاعل الزنك $\text{Zn}_{(s)}$ مع محلول حمض الكبريتيك $2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ بالمعادلة الكيميائية التالية:



الشكل 4



لدراسة حركية هذا التفاعل، ندخل في حولة حجمها ثابت $V = 1\text{L}$ الكتلة $m = 0,6\text{g}$ من مسحوق الزنك $\text{Zn}_{(s)}$ ونصب فيها عند اللحظة $t_0 = 0$ حجما $V_a = 75\text{mL}$ من محلول مائي لحمض الكبريتيك تركيز أيونات الأوكسونيوم فيه هو: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4\text{mol.L}^{-1}$.

نقيس في كل لحظة t الضغط P داخل الحولة بواسطة لاقط للضغط فنحصل على النتائج التالية، حيث $\Delta P = P - P_0$ مع P_0 الضغط البدئي المقاس عند اللحظة $t_0 = 0$ و P الضغط المقاس عند اللحظة t .

t(min)	0	50	100	150	200	250
$\Delta P(\text{hPa})$	0	430	650	730	740	740

1 - أتمم الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

المعادلة الكيميائية					حالة المجموعة	
$\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$					تقدم التفاعل	الحالة البدئية
كميات المادة بالمول						
$n_i(\text{Zn})$	$n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$			وافر	$x = 0$	الحالة البدئية
				وافر	x	خلال التحول
				وافر	$x = x_{\max}$	عند تحول كلي

2 - احسب $n_i(\text{Zn})$ و $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$.

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

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

5 - ليكن $\Delta P_{\max} = P_{\max} - P_0$ تغير الضغط الأقصى و x_{\max} التقدم الأقصى للتفاعل، أثبت العلاقة: $x(t) = x_{\max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{\max}}$

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

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

عناصر الإجابة:

1 - الجدول الوصفي.

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

$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

3 - المتفاعل المحد هو Zn

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

$$x(t) = V \cdot \frac{\Delta P}{RT} - 4$$

$$x(t) = x_{\max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{\max}} - 5$$

2 - تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية

تذكير:

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

K : ثابتة خلية قياس الموصلية؛

σ : موصلية المحلول.

بالنسبة لمحلول: $MX \rightarrow M^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$

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

λ_{M^+} و λ_{X^-} : الموصليتان الموليتان الأيونيتان.

نشاط تجريبي

نعتبر التفاعل بين 2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان $(\text{CH}_3)_3 \text{CCl}$ و الماء .

معادلة التفاعل: $(\text{CH}_3)_3 \text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{COH} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

استثمار:

1 - أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

2 - بين أنه يمكن التعبير عن موصلية المحلول في كل لحظة بالعلاقة: $\sigma(t) = \sigma_f \cdot \frac{x(t)}{x_{\max}}$

σ_f : موصلية المحلول عند نهاية التفاعل.

1 - الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية					حالة المجموعة	
$(\text{CH}_3)_3 \text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{COH} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$					تقدم التفاعل	حالة المجموعة
كميات المادة بالمول						
n_0		0	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x(t)$		$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	X	الحالة البينية
$n_0 - X_{\max}$		$X_{\max} = n_0$	$X_{\max} = n_0$	$X_{\max} = n_0$	X_E	الحالة النهائية

2 - نعبّر عن موصلية المحلول σ عند اللحظة t : $\sigma(t) = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$

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

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

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

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

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

خلاصة:

يمكن قياس الموصلية $\sigma(t)$ لمحلول أيوني من تتبع بكمية مستمرة تقدم التفاعل.