

# 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 2 :

نقوم بدراسة حلمأة الإستر  $HCOOC_2H_5$  التي نقرن بها التفاعل  $HCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HCO_2H + C_2H_5OH$   
نحضر  $V=100mL$  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  $C_B = 0,5 mol.L^{-1}$  حيث يتم قياس حجم التكافؤ  $V_{BE}$  كما يوضح الجدول :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120	150	160
$V_{BE}(mL)$	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  $mol.L^{-1}.s^{-1}$  عند اللحظة  $t = 20min$  .

### تمرين 1 :

- نمزج في كأسين :
- \*  $V_1=50mL$  من محلول حمضي لبرمنغنات البوتاسيوم  $K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$  تركيزه  $C_1 = 10^{-3} mol/L$
  - \*  $V_2=50mL$  من محلول حمض إيثان ثنائي - ويك  $H_2C_2O_4(aq)$  تركيزه  $C_2 = 10^{-1} mol/L$  .
- 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 .

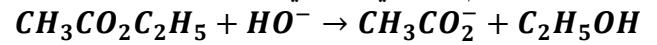
## التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

### 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	$\infty$
$G(mS)$	46,2	18,6	12,4	12,3	11,5	10,8	10

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

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

$$\lambda_{HO^-} = 20.10^{-3} \text{ و نهمل موصلية باقي الأيونات .}$$

1- فسر تناقص موصلية الخليط مع مرور الزمن .

2- نميز جهاز مقياس الموصلية  $G$  بالثابتة  $K$  حيث

$$G = K. \sigma \text{ مع } \sigma \text{ موصلية الخليط .}$$

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  $G_\infty$  عند اللحظة  $t_\infty$  (نهاية التفاعل) . حدد قيمتها انطلاقا من الجدول .

$$4-2- \text{ بين أن } x = n_1 \cdot \frac{(G-G_0)}{(G_\infty-G_0)}$$

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

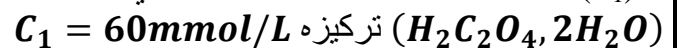
$$\text{ثم مثل المنحنى } x = f(t)$$

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

#### تمرين 4 :

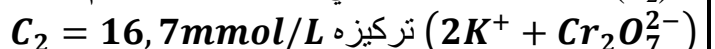
نعتبر خليطا بدئيا يتكون من محلولين  $(S_1)$  و  $(S_2)$  :

\*  $(S_1)$  : 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

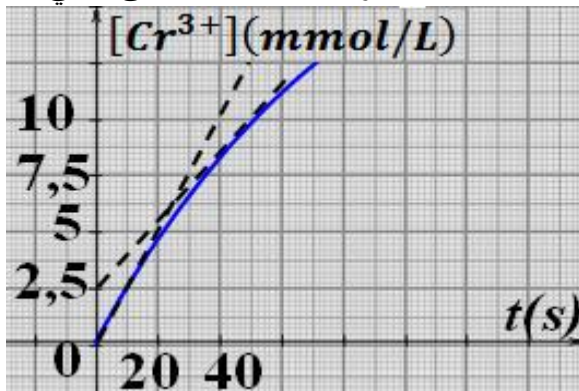
إذابتها لتحضير 100mL من المحلول  $(S_1)$  .

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 .

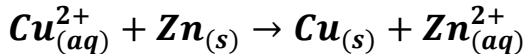
نعطي :  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  و  $CO_2/H_2C_2O_4$

#### 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 .

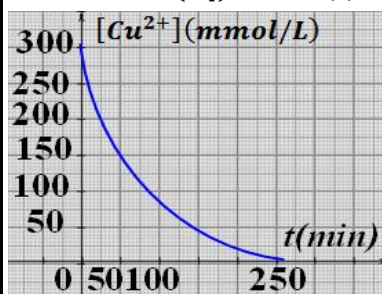
1- حدد زمن نصف

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 ؟



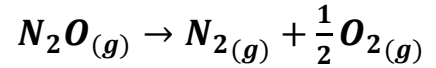
## التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

### Suivi temporel d'une transformation

### - Vitesse de réaction

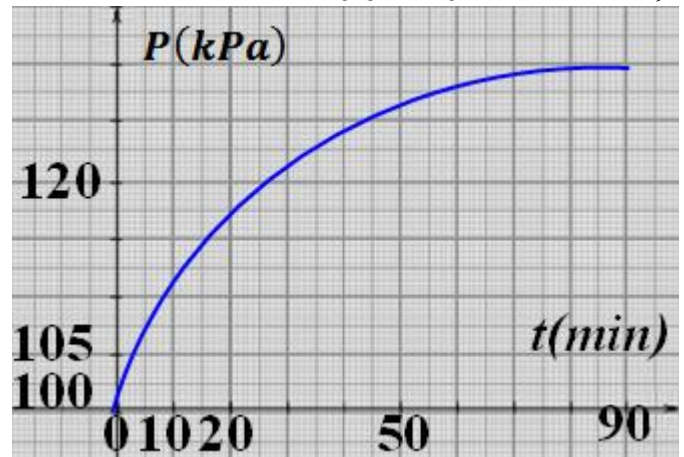
#### تمرين 6 :

يتفكك أكسيد 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 .

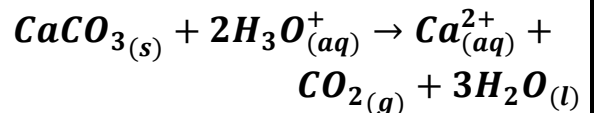
3- عبر عن  $n$  كمية مادة الغاز في الخليط عند لحظة  $t$  بدلالة  $a$  و  $x$  ( تقدم التفاعل عند اللحظة  $t$  ) .

4- أثبت العلاقة  $x = \alpha \cdot P + \beta$  ، ثم حدد قيمة  $\alpha$  و  $\beta$  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 تدوينا للقياسات المحصل عليها :

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

$t_\infty$	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  $t_\infty$  ( لحظة انتهاء التفاعل ) .

2- نريد معرفة كيفية تطور الموصلية  $\sigma$  للمحلول بدلالة الزمن .

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

2-2- حدد  $\sigma_0$  القيمة البدئية التي تأخذها موصلية المحلول مباشرة قبل انطلاق التفاعل .

3-2- بين أن تعبير الموصلية  $\sigma$  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  $\sigma$  خلال الزمن وفسر سبب ذلك .

5-2- احسب  $\sigma_\infty$  .

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