

# التتبع الزمني لتحول كيميائي , سرعة التفاعل

ذ جميل رشيد  
م م هنري موسى  
الرباط

## I - التتبع الزمني لتحول كيميائي

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

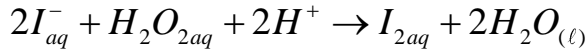
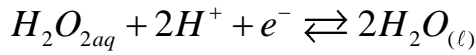
## II - تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بواسطة المعايرة

1 - تفاعل أيونات اليودور مع الماء الأوكسيجيني

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** ( $2Na_{aq}^+ + S_2O_3^{2-}$ ) تركيزه المولي  $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$  وذلك بأخذ عينات من الخليط التفاعلي ( $V' = \frac{V_s}{10}$ )، وتخفيفها بالماء المثلج بهدف

توقيف التفاعل بالتخفيف والتبريد أثناء المعايرة.

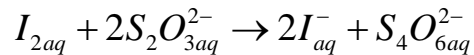
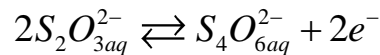
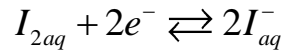
2 - تحديد كمية مادة ثنائي اليود عند لحظات مختلفة

### أ - العدة التجريبية

### ب - معادلة تفاعل المعايرة

المزدوجتان المتواجدتان:  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  و  $I_{2(aq)} / I_{aq}^-$

معادلة التفاعل:



### ج - 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

### د - 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.

المعادلة الكيميائية				تقدم التفاعل	حالة المجموعة
كيميئات المادة بالمول					
$n(I_2)$	$n(S_2O_3^{2-})$	0	0	0	الحالة البدئية
$n(I_2) - X$	$n(S_2O_3^{2-}) - 2X$	2X	X	X	الحالة البينية
$n(I_2) - X_E$	$n(S_2O_3^{2-}) - 2X_E$	2X <sub>E</sub>	X <sub>E</sub>	X <sub>E</sub>	الحالة النهائية

X : تقدم التفاعل؛

$$n(I_2) = X_E$$

$$\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = X_E = \frac{CV_E}{2}$$

$$n(S_2O_3^{2-}) = CV_E$$

$$n(I_2) - X_E = 0$$

$$n(S_2O_3^{2-}) - 2X_E = 0$$

وحسب الجدول نكتب عند التكافؤ:

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

ومنه:

وبما أن حجم الخليط التفاعلي يساوي عشر مرات حجم العينة المأخوذة (المعايرة) فإن كمية مادة ثنائي اليود المتكون عند لحظة معينة في الخليط التفاعلي هي:  $n'(I_2) = 10.n(I_2) = 10 \cdot \frac{CV_E}{2} = 5CV_E$

$$(1') \quad n'(I_2) = 5CV_E$$

3 - 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	n(I <sup>-</sup> )	وفير	وفير	0	0	ح ب t = 0
n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )-X	n(I <sup>-</sup> ) - 2 X	وفير	وفير	X	X	ح عند اللحظة t

في اللحظة t ، يساوي تقدم التفاعل X كمية مادة ثنائي اليود المتكون n(I<sub>2</sub>):  $n(I_2) = X_E$  (2)

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

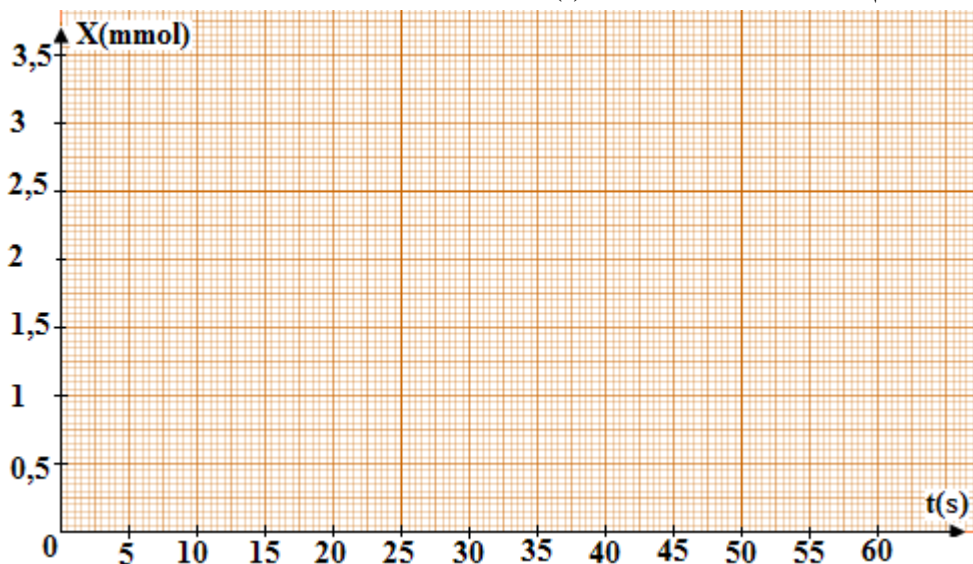
ومن العلاقتين (1) و (2) نكتب:

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

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 <sub>E</sub> (mℓ)
										n <sub>t</sub> (I <sub>2</sub> )(mmol)
										X (mmol)

تمثيل منحنى 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  $\text{mol}$ ؛

$dt$ : مدة التغيرات ب  $\text{s}$ ؛

$V_s$ : حجم المحلول ب  $\text{cm}^3$ .

**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 المبيانية

- نخط منحنى تقدم التفاعل بدلالة الزمن  $t$ ؛

- نخط 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  $t_i$ .

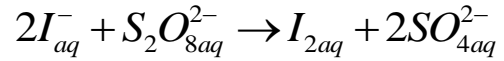
ب - الطريقة الحسابية

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

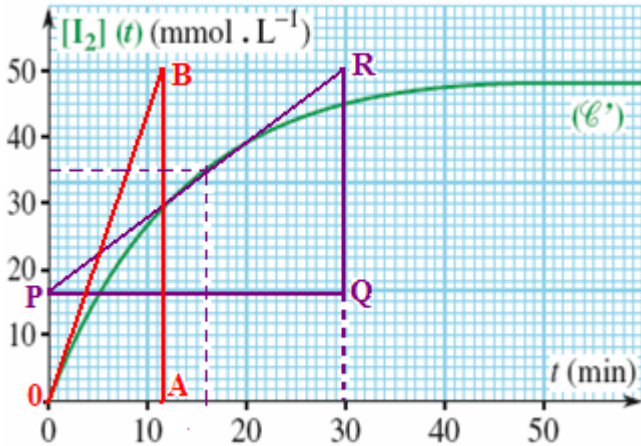
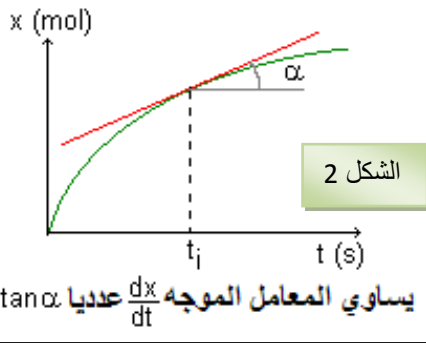
$S_2O_{8aq}^{2-}$  في محلول مائي وفق تفاعل بطيء معادلته:



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:**

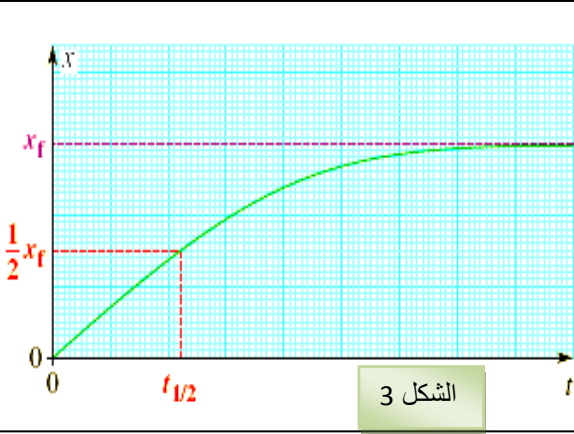
- في حالة تفاعل كلي، يساوي التقدم النهائي قيمة التقدم الأقصى للتفاعل:  $X(t_{1/2}) = \frac{X_{\max}}{2}$

- لا ينتهي التفاعل عند اللحظة  $t = 2t_{1/2}$ .

2 - تعيين زمن نصف التفاعل:

لتحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا، نحدد قيمة التقدم الأقصى للتفاعل  $X_{max}$  بخط مقارب للمنحنى  $X(t)$ ، ويمثل أفصول

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



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.

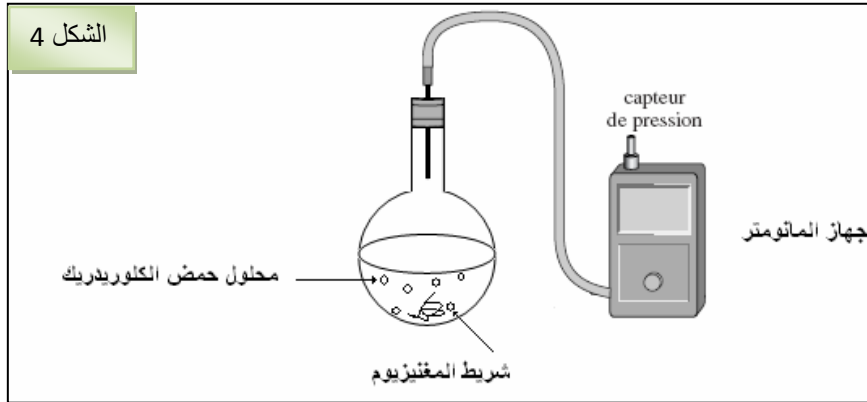
V - تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بانجاز قياس فيزيائي.

1 - تتبع تحول كيميائي بقياس ضغط غاز.

أ - تجربة

تتبع تفاعل المغنيزيوم  $Mg_{(s)}$  مع محلول حمض الكلوريدريك  $(H_3O^+ + Cl^-)$  بواسطة مقياس الضغط.

عند  $t = 0$  نضيف  $m = 0,02g$  من  $Mg_{(s)}$  إلى  $V = 50ml$  من حمض الكلوريدريك تركيزه  $C = 0,5mol.l^{-1}$ .



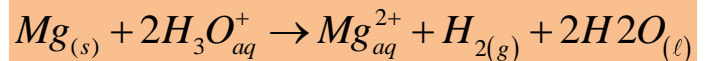
الشكل 4

ب - جدول القياسات

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)

ج - استثمار

\* معادلة التفاعل: المزدوجتان المتدخلتان:  $Mg_{aq}^{2+} / Mg_{(s)}$  و  $H_3O^+ / H_{2(g)}$



\* حساب كميات المادة البدئية للمتفاعلات

\* تحديد المتفاعل المحد والتقدم الأقصى

## \* الجدول الوصفي

$Mg_{(s)} + 2H_3O^+_{aq} \rightarrow Mg^{2+}_{aq} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$					المعادلة الكيميائية	
كميات المادة بالمول					تقدم التفاعل	حالة المجموعة
$n_i(Mg)$	$n_i(H_3O^+)$	0	0	وفير	0	الحالة البدئية
$n_i(Mg) - X$	$n_i(H_3O^+) - 2X$	X	X	وفير	X	الحالة البينية
$n_i(Mg) - X_{max}$	$n_i(H_3O^+) - 2X_{max}$	$X_{max}$	$X_{max}$	وفير	$X_E$	الحالة النهائية

\* إيجاد العلاقة بين P وتقدم التفاعل X(t)

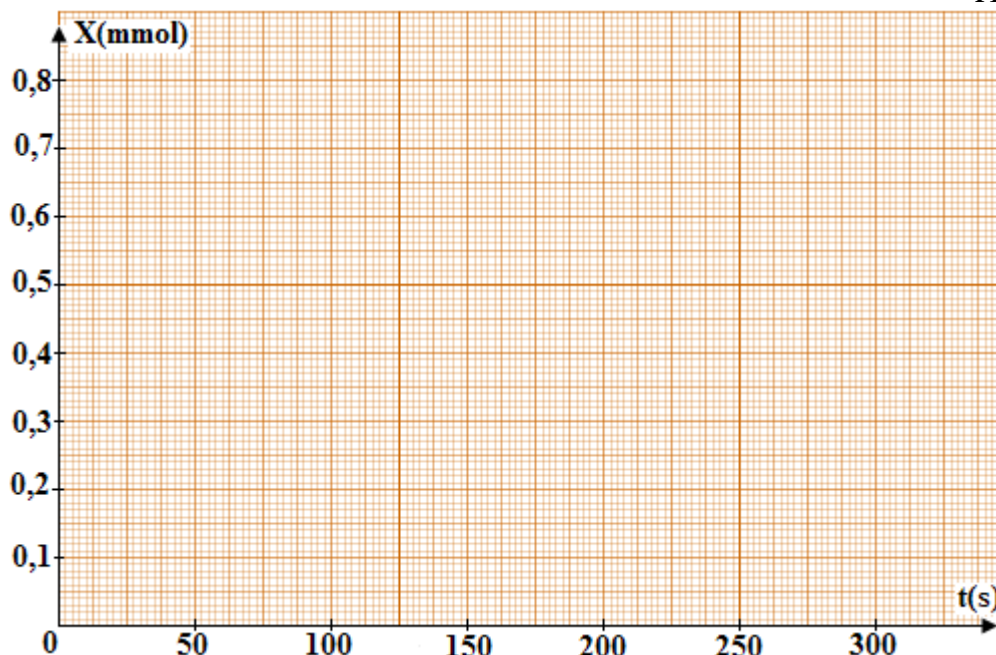
نعتبر الغاز داخل الحوجلة كاملاً.

في الحالة البدئية (t = 0) لدينا:  $P_{(t=0)}V = P_{atm}V = n_0RT$ n<sub>0</sub>: كمية المادة للأنواع المتواجدة في الهواء (O<sub>2</sub> و N<sub>2</sub>).عند اللحظة (t ≠ 0) لدينا:  $P_tV = (n_0 + n_t(H_2))RT$ أي:  $P_tV = P_{atm}V + n_t(H_2)RT$  ومنه:  $n_t(H_2)RT = (P_t - P_{atm})V$ وبما أن:  $n_t(H_2) = X(t)$  فإن:  $X(t)RT = (P_t - P_{atm})V$  (1)في الحالة النهائية لدينا:  $P_t = P_{max}$  و  $X(t) = X_{max}$ إذن:  $(P_{max} - P_{atm})V = X_{max}RT$  (2)من (1) و (2) نستنتج:  $X(t) = X_{max} \cdot \frac{P_t - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}}$  حيث:  $P_{atm} = 1013hPa$  و  $P_{max} = 1093hPa$ 

\* حساب X(t) في لحظات مختلفة:

330	300	270	240	210	180	150	120	90	60	30	0	t(s)
												X(mmol)

\* خط المنحنى X = f(t)



2 - تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية

أ- تجربة

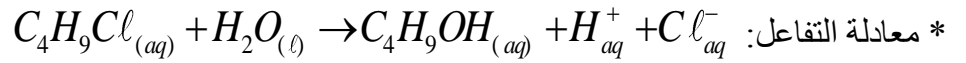
تتبع 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان مع الماء بقياس الموصلية.

## ب - جدول القياسات

نسجل قيم الموصلية  $\sigma(t)$  بعد كل 200s.

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	$\sigma(t)$ (S.m <sup>-1</sup> )

## ج - استثمار



\* كميات المادة البدئية:

H<sub>2</sub>O وفير؛

$$n_i(C_4H_9Cl) = n_0 = \frac{m(C_4H_9Cl)}{M(C_4H_9Cl)} = \frac{\rho(C_4H_9Cl).V(C_4H_9Cl)}{M(C_4H_9Cl)}$$

$$= \frac{d.V}{M} = \text{-----} =$$

الماء موجود بوفرة ، إذن المتفاعل المحد هو C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl والتقدم الأقصى هو: X<sub>max</sub> = .....

\* الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية					حالة المجموعة	تقدم التفاعل
$C_4H_9Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_4H_9OH_{(aq)} + H_{aq}^+ + Cl_{aq}^-$						
كميات المادة بالمول					0	0
n <sub>0</sub>		0	0	0	0	الحالة البدئية
n <sub>0</sub> - X(t)		X(t)	X(t)	X(t)	X	الحالة البينية
n <sub>0</sub> - X <sub>max</sub>		X <sub>max</sub>	X <sub>max</sub>		X <sub>E</sub>	الحالة النهائية

\* تعبير X(t) بدلالة  $\sigma(t)$

لدينا:  $\sigma(t) = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$

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

فإن:  $(1) \quad \sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{X(t)}{V_s}$

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

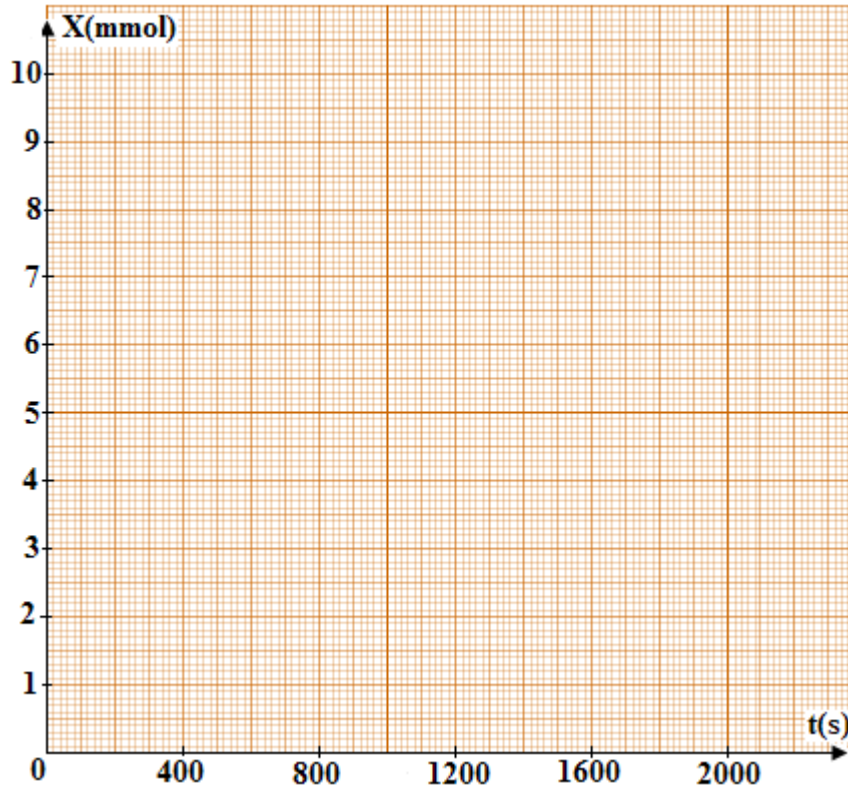
من (1) و(2) نستنتج:  $\frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{X(t)}{X_{max}}$

ومنه فإن:  $X(t) = X_{max} \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}}$  ( $\sigma_{max} = 1,955S.m^{-1}$ )

\* حساب X(t) في لحظات مختلفة.

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	t(s)
											X(mmol)

\* خط المنحنى X = f(t):



## VI - التفسير الميكروسكوبي (خاص PC و SM)

### 1 - تأثير الارتجاج الحراري Agitation thermique

ينتج التحول الكيميائي عن التصادمات الفعالة بين الأنواع المتفاعلة. تكون للتصادمات الفعالة طاقة كافية، وتقع بين الأنواع الموجهة بطريقة تسمح بتكسير روابط هذه الأنواع.

### 2 - سرعة التحول والعوامل الحركية

تتعلق سرعة تحول كيميائي بتردد التصادمات الفعالة. فكلما كان التردد كبيرا كلما كان التحول أسرع.

#### أ - تأثير التركيز البدئي.

يزيد تردد التصادمات، عندما يزيد عدد الكيانات (Entités) الكيميائية المتواجدة في حجم معين، وبالتالي يزيد احتمال حدوث تصادم فعال. وهكذا **كلما كان تركيز المتفاعلات مرتفعا كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة.**

#### ب - تأثير درجة الحرارة.

يرتفع الارتجاج الحراري، عند ارتفاع درجة حرارة مجموعة كيميائية، مما يؤدي إلى زيادة في تردد التصادمات بين الكيانات الكيميائية مما يزيد من طاقتها الحركية ثم حدوث تصادمات فعالة.

**كلما كانت درجة الحرارة مرتفعة كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة.**

