

التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

الدرس الثاني

Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction

I. التتبع الزمني لتحول كيميائي.

1. تعريف الحركة الكيميائية:

الحركة الكيميائية هي دراسة تطور تحول كيميائي خلال الزمن بدءا من حالته البدئية إلى حالته النهائية، و ذلك بتتبع تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن، و خط المنحنى الممثل للدالة $x=f(t)$.

و لتتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية من الضروري معرفة تركيب هذه المجموعة في كل لحظة، و هناك عدة طرق تمكن من ذلك، و تنقسم إلى:

♦ **طرائق كيميائية:** تتركز على معايرة أحد الأنواع الكيميائية (متفاعل أو ناتج) خلال التفاعل، و تكون ملائمة إذا كان تفاعل المعايرة سريعا أمام التحول الكيميائي المدروس، كما أن هذه الدراسة تتم بطريقة متقطعة، أي أن هذه الطريقة لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تركيز مكون للخليط التفاعلي خلال الزمن و تستلزم كميات مادة مهمة.

♦ **طرائق فيزيائية:** تستعمل هذه الطرائق عندما يكون تركيز بعض الأنواع الكيميائية في الوسط التفاعلي مرتبطا بمقدار فيزيائي، و هي أكثر نجاعة لذلك تستعمل أكثر فأكثر لأنها سريعة و تستلزم كمية مادة أقل و تنجز القياسات بصفة مستمرة دون إلحاق أي تغيير بالوسط التفاعلي، و من هذه الطرائق نجد:

- قياس الموصلية: بالنسبة للأوساط التفاعلية التي تحتوي على أيونات.
- قياس pH المحلول: إذا كانت الأوساط التفاعلية تحتوي على أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ .
- قياس الضغط أو الحجم: إذا كان أحد المتفاعلات أو النواتج غازا.
- قياس الطيف الضوئي: إذا كان المتفاعلات أو النواتج ملونا.

2. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة – المعايرة:-

نصب في كأس حجم $V_1=50\text{mL}$ من محلول الماء الأكسيجيني H_2O_2 عديم اللون تركيزه $C_1=0,054\text{mol/L}$ ، و يضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز، ثم نضيف إليه حجم $V_2=50\text{mL}$ من محلول يودور البوتاسيوم (K^+I^-) عديم اللون تركيزه $C_2=0,1\text{mol/L}$. عند إضافة الحجم V_2 نشغل الميقت و نحرك الخليط التفاعلي.

بعد مرور دقيقتين نأخذ حجم $V=10\text{mL}$ من الخليط التفاعلي و نضيف إليه الماء المثلج (0°C) ، ثم نعاير ثنائي اليود I_2 الموجود في هذه العينة، بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^++S_2O_3^{2-})$ تركيزه $C=0,1\text{mol/L}$ ، و نحدد في كل مرة V_E حجم ثيوكبريتات الصوديوم المضاف للحصول على التكافؤ. نعيد نفس المراحل للحظات مختلفة فنحصل على الجدول التالي:

60	50	40	30	20	15	10	06	02	0	t(min)
5,40	5,40	5,30	5,10	4,70	4,20	3,50	2,70	1,20	0	$V_E(\text{mL})$
										$n(I_2)(\text{mmol})$
										$x(\text{mmol})$

(1) لماذا نصب العينة المأخوذة من الخليط التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة؟

(2) أكتب معادلة تفاعل الأكسدة-اختزال بين I_2/I^- و H_2O_2/H_2O للخليط التفاعلي.

(3) أكتب معادلة تفاعل الأكسدة-اختزال للمعايرة بين I_2/I^- و $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ للخليط التفاعلي.

(4) أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحول المنمدج بتفاعل المعايرة عند التكافؤ عند لحظة t .

كميات المادة	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	عند اللحظة t
	X_E	عند التكافؤ

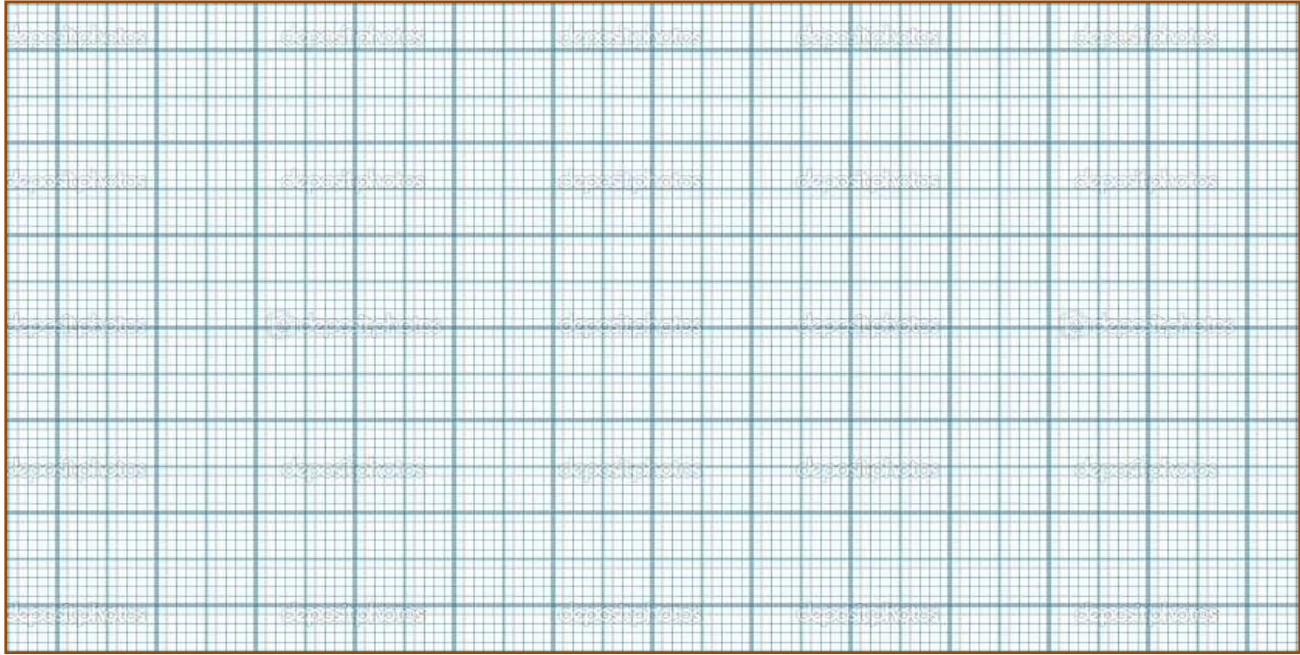
(5) عبر عن كمية مادة ثنائي اليود المتكون $n_i(I_2)$ بدلالة الحجم عند التكافؤ V_E و التركيز المولي C .

(6) أنشئ جدول تطور المجموعة المدروسة و عبر بدلالة التقدم x عن كمية مادة ثنائي اليود $n_i(I_2)$ المتكونة عند اللحظة t .

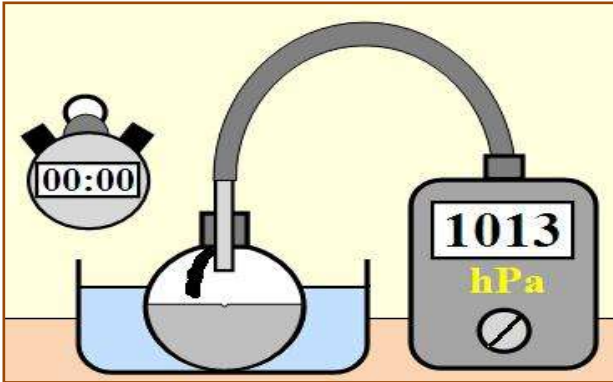
كميات المادة	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	عند اللحظة t
	X_E	عند التكافؤ

(7) أحسب x عند كل لحظة في 100mL من الخليط التفاعلي، ثم أتمم ملاً الجدول أعلاه.

8) أرسم المنحى الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن، أي $x=f(t)$.



3. تتبع تطور تفاعل كيميائى بواسطة - قياس الضغط:



ندخل في حوجة سعتها 250mL متصلة بمانومتر حجما $V=50\text{mL}$ من محلول حمض الكلوريدريك ذي التركيز المولي $C=0,5\text{mol/L}$ ، و شريط من المغنيزيوم كتلته $m=20\text{mg}$.

نمسك الشريط بالسداة حيث يمكن أن يسقط برجة صغيرة، و للحفاظ على درجة حرارة الوسط التفاعلي ثابتة ندخل الحوجة في حوض زجاجي يحتوي على ماء درجة حرارته ثابتة، نعطي $M(\text{Mg})=24,3\text{g/mol}$ و ثابتة الغازات الكاملة هي $R=8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

في اللحظة $t=0$ نسقط الشريط في المحلول الحمضي و نسجل قيمة الضغط التي يشير إليها المانومتر بعد تمام كل 30s و ندون النتائج المحصل عليها في الجدول أسفله:

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)
												n(H ₂)(mmol)
												x(mmol)

1) أكتب معادلة تفاعل الأكسدة- اختزال بين المزدوجتين المتدخلتين H^+/H_2 و Mg^{2+}/Mg .

(2) أحسب كمية المادة البدئية لكل من المتفاعلين.

(3) حدد P_0 ضغط الهواء المحصور داخل الحوجلة قبل حدوث التفاعل.

(4) أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل، و حدد المتفاعل المحد.

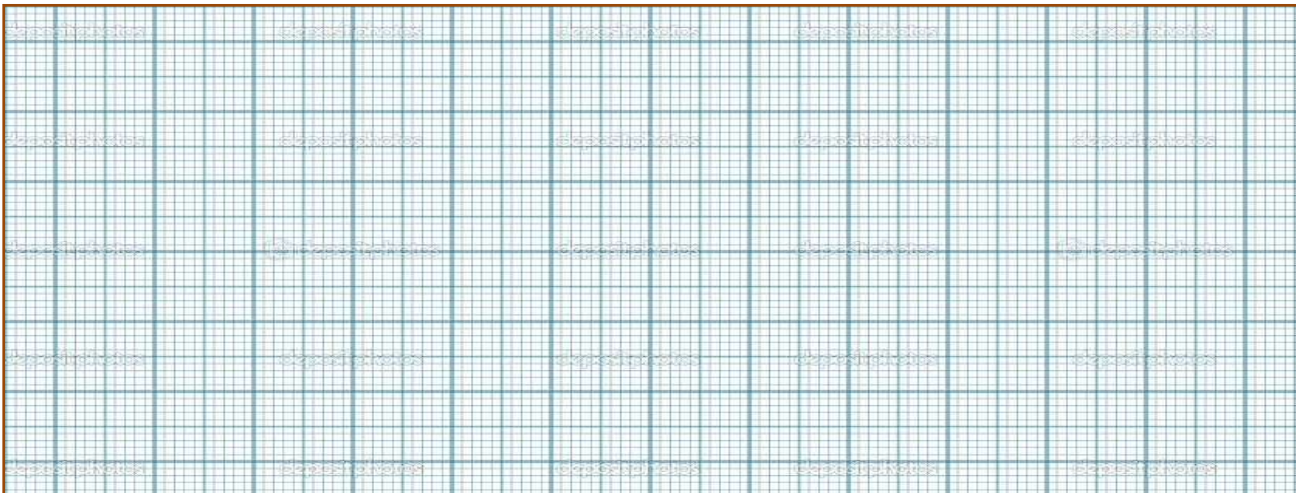
كميات المادة بـ (mmol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	عند اللحظة t
	x_{max}	عند النهائية

(5) استنتج العلاقة بين كمية المادة للغاز الناتج و تقدم التفاعل x عند كل لحظة.

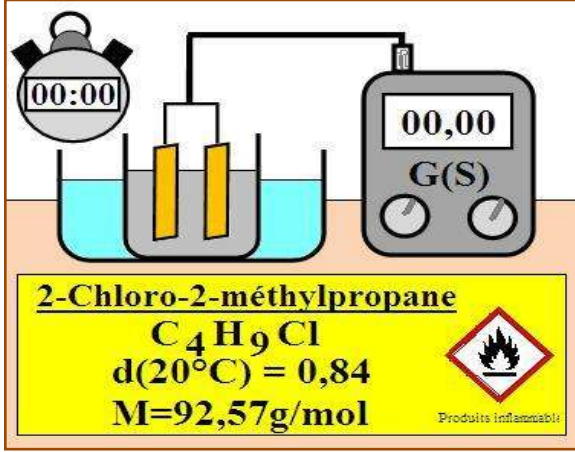
(6) اعتمادا على معادلة الحالة للغازات الكاملة، أثبت العلاقة $x(t) = x_{max} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$ مع $\Delta P = P - P_0$ و $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ تباعا تغير ضغط الغاز داخل الحوجلة عند لحظة t وعند الحالة النهائية.

(7) أتمم ملاً الجدول أعلاه. (أنظر الجدول أعلاه)

(8) أرسم المنحى الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن، أي $x = f(t)$.

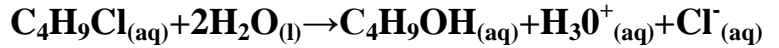


4. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة - قياس الموصلة-:



نحضر في كأس موضوع في حمام مريم درجة حرارته $20^\circ C$ ، خليطاً يتكون من $V = 50mL$ من الماء المقطر و $V_1 = 25mL$ من الإيثانول. نغير خلية قياس الموصلة ثم نغمرها في الخليط بعد تحريكه ليصبح متجانساً، ثم نحدد القيمة البدئية σ_0 للموصلية.

عند $t=0$ لحظة تشغيل الميقت نأخذ بواسطة ماصة حجماً $V_2 = 1mL$ من 2-كلورو-2-ميثيل البروبان و نصبه في الكأس، حيث يتفاعل هذا الأخير مع الماء تفاعلاً كلياً و بطيئاً حسب المعادلة:



نسجل قيم الموصلية σ للمحلول بعد تمام كل 200 ثانية فنحصل على الجدول أسفله:

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	$\sigma(S.m^{-1})$
											x(mmol)

(1) حدد الأنواع الكيميائية الموجودة في الخليط التفاعلي التي تؤثر على موصلية المحلول.

(2) استنتج تعبير موصلية الخليط التفاعلي.

(3) أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

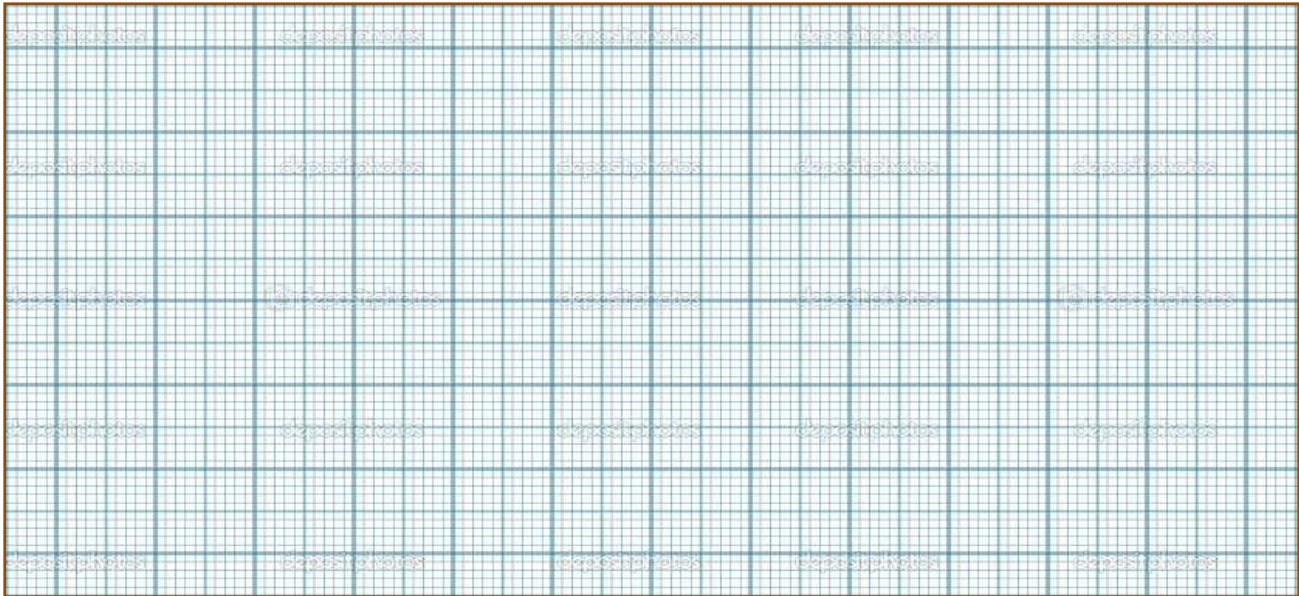
$C_4H_9Cl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow C_4H_9OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	معادلة التفاعل	
كميات المادة	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	عند اللحظة t
	X_{max}	النهائية

(4) أحسب التقدم الأقصى علماً أن المتفاعل المحد هو 2-كلورو-2-ميثيل البروبان.

(5) اعتماداً على تعبير موصلية الخليط التفاعلي عند لحظة t و تعبيرها عند نهاية التفاعل ، أثبت العلاقة التالية:

$$x(t) = X_{max} \times \frac{\sigma(t)}{\sigma_f}$$

6) أتمم ملاً الجدول أعلاه، ثم خط المنحنى الممثل للدالة $x = f(t)$.



II. السرعة الحجمية للتفاعل.

1. تعريف السرعة الحجمية للتفاعل:

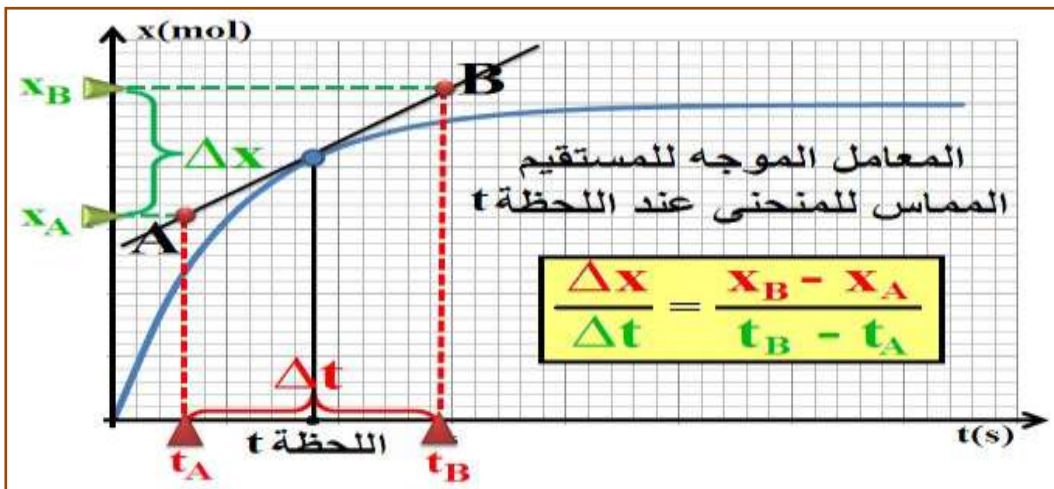
تعرف **السرعة الحجمية للتفاعل** عند اللحظة t لتفاعل يحدث داخل حجم V ثابت، بقيمة مشتقة التقدم x بالنسبة للزمن عند نفس اللحظة مقسومة على الحجم V ، بحيث:

السرعة الحجمية للتفاعل مقدار موجب، كما أن وحدتها في النظام العالمي للوحدات هي وهناك وحدات عملية مثل:

2. تحديد سرعة التفاعل عند لحظة t :

لتحديد سرعة التفاعل عند لحظة t انطلاقاً من منحنى تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن نتبع المراحل التالية:

- نرسم المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة t ، و نحدد معامل الموجه.
- نحصل على قيمة السرعة الحجمية للتفاعل بقسمة قيمة المعامل الموجه على حجم المحلول.



3. تطور سرعة التفاعل خلال الزمن:

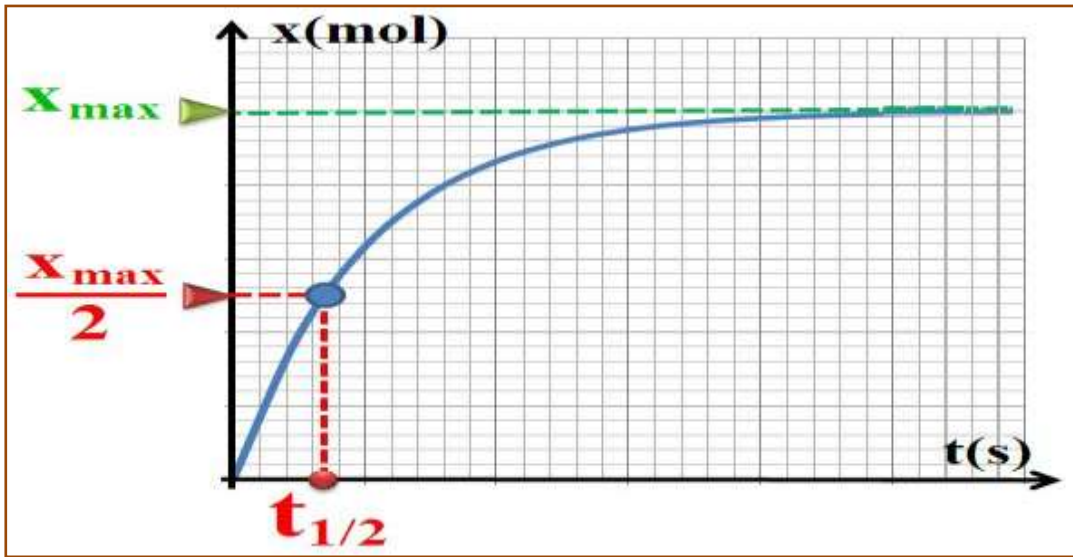
III. زمن نصف التفاعل.

1. تعريف زمن نصف التفاعل:

2. تحديد زمن نصف التفاعل:

لتحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا انطلاقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل $x(t)$ ، نتبع الخطوات التالية:

- نحدد قيمة التقدم الأقصى x_{max} بخط مقارب للمنحنى $x(t)$.
- نحدد نقطة تقاطع الخط الأفقي ذي الأرتوب $\frac{x_{max}}{2}$ بالمنحنى $x(t)$.
- نحدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وذلك بتحديد أفصول نقطة التقاطع.



3. زمن نصف التفاعل و علاقته بتقنيات التتبع:

يمكن زمن نصف التفاعل من معرفة المدة الزمنية Δt اللازمة لإنهاء التحول الكيميائي $\Delta t \approx 10.t_{1/2}$. فعندما يكون زمن التفاعل أصغر من الثانية تكون الملاحظة العينية غير ممكنة، كما أنه لا يمكن تتبع تحول بالمعايرة إلا إذا فاق زمن نصف التفاعل الدقيقة. ومنه فإن زمن نصف التفاعل يمكننا من اختيار التقنية التجريبية اللازمة للتتبع الزمني.