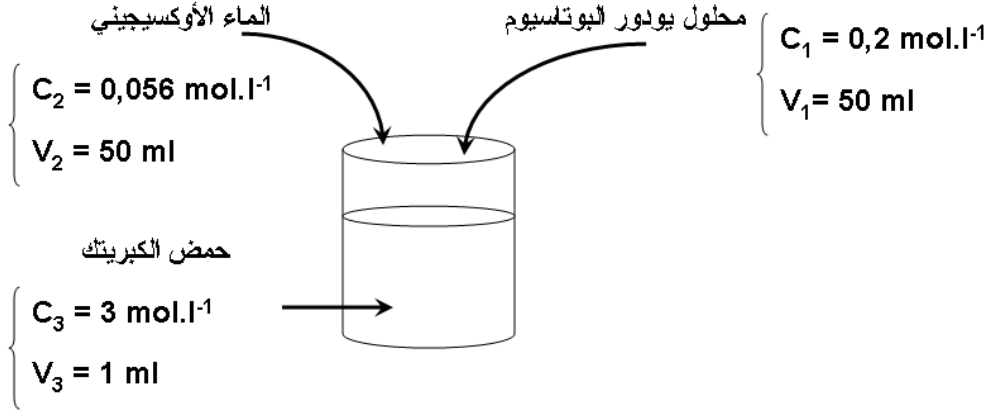
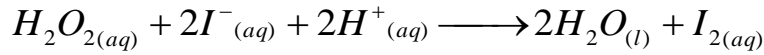


التتبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعلSuivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réactionI – التتبع الزمني لتحول كيميائي :1 – طريقة المعايرة (طريقة كيميائية) :

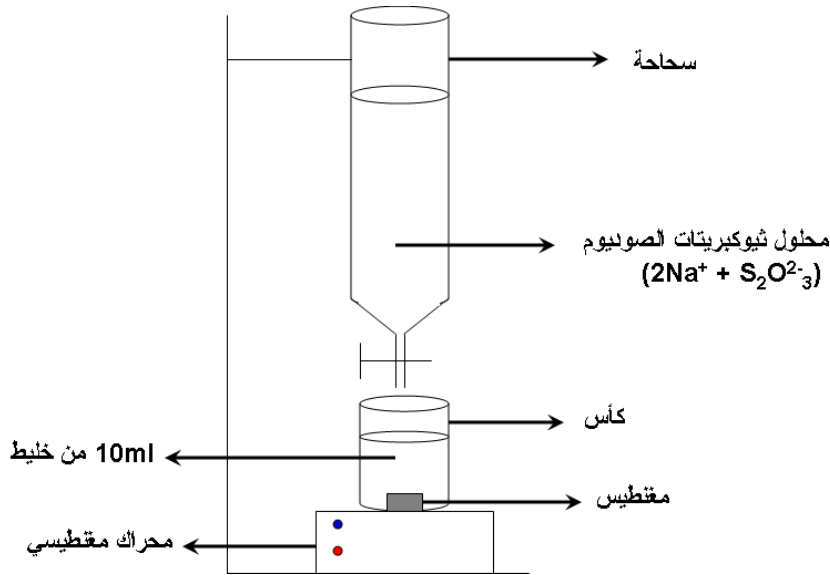
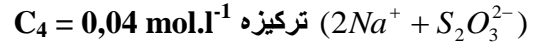
- تفاعل أيونات اليودور  $I^-$  بالماء الأوكسيجيني  $H_2O_2$  في وسط حمضي ينتج عنه تكون ثنائي اليود :



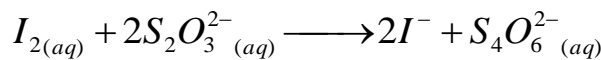
معادلة التفاعل :



لمعرفة كمية مادة ثنائي اليود المتكون في لحظة معينة نقوم بالمعايرة حيث نأخذ في لحظات مختلفة 10 ml من الخليط ونغمرها في الماء البارد لتوقيف التفاعل (تخفيف و تبريد) ثم نعاير كمية مادة ثاني اليود المتكون في لحظة t بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم



معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :



ننشى الجدول الوصفي :

معادلة التفاعل		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}(aq)$			
حالة التفاعل	تقدم التفاعل	كمية المادة ب mol			
الحالة البدئية	0	$n(I_2)$	$n_E(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة النهائية	$x_E$	$n(I_2) - x_E$	$n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$	$x_E$

عند التكافؤ تختفي  $I_2$  و  $S_2O_3^{2-}$  :  $n(I_2) - x_E = 0$  و  $n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0$

$$n(I_2) = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_4 \cdot V_E}{2} \quad \text{إذن :}$$

$$n(I_2) = \frac{C_4 \cdot V_E}{2}$$

إذن كمية مادة ثنائي اليود عند اللحظة  $t$  هي :

$V_E$  : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المضاف عند التكافؤ.

نحصل على النتائج :

1800	1440	1080	900	720	510	360	270	160	60	0	t(s)
14	13.5	12.3	11.6	10.5	9	7.5	6.5	4.6	2.2	0	$V_E$ (ml)
0.28	0.27	0.25	0.23	0.21	0.18	0.15	0.13	0.044	0.044	0	nI2(mmol)

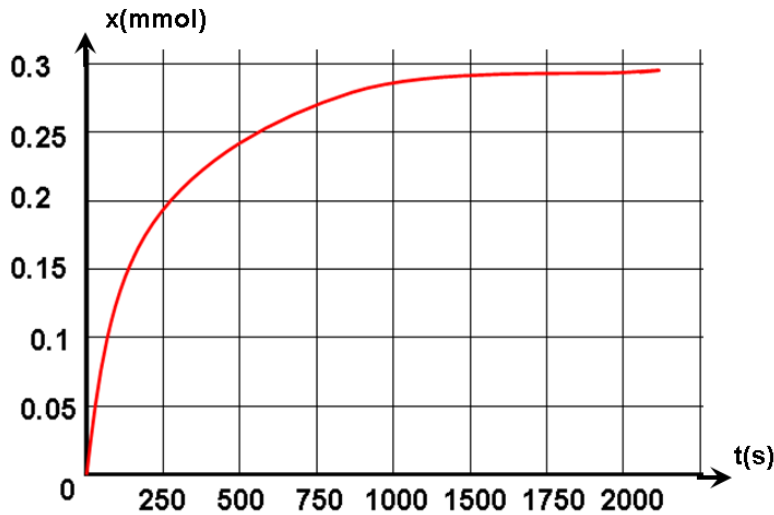
❖ تحديد تقدم التفاعل و تركيب المجموعة الكيميائية :

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)} + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$			
حالة التفاعل	تقدم التفاعل	كمية المادة ب mol			
الحالة البدئية $t=0$	0	$n_{H_2O_2}(t=0)$	$n_{I^-}(t=0)$	$n_{H^+}(t=0)$	بوفرة 0
عند $t > 0$	$x(t)$	$n_{H_2O_2}(0) - x(t)$	$n_{I^-}(0) - 2x(t)$	$n_{H^+}(0) - 2x(t)$	بوفرة $x(t)$

إذن من خلال الجدول في لحظة  $t$  يساوي تقدم التفاعل  $x(t)$  كمية مادة ثنائي اليود المتكون  $n_{I_2}(t)$  :

$$n_{I_2}(t) = x(t)$$

تمكن هذه العلاقة من تمثيل تغيرات  $x$  بدلالة الزمن  $t$  :  $x = f(t)$



$$n_{H_2O_2}(t) = n_{H_2O_2}(0) - x(t)$$

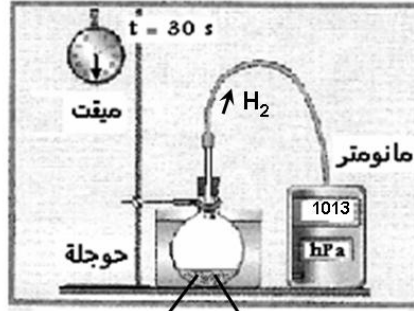
$$n_{I^-}(t) = n_{I^-}(0) - 2x(t)$$

$$n_{H^+}(t) = n_{H^+}(0) - 2x(t)$$

## 2 - طريقة قياس الضغط (طريقة فيزيائية) :

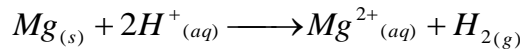
تتبع تطور تفاعل المغنيزيوم مع حمض الكلوريدريك بقياس ضغط الغاز الناتج عن التفاعل :

نضع شريط من المغنيزيوم عند اللحظة  $t = 0$  في حوالة يوجد بها حجم  $V = 50 \text{ ml}$  من محلول حمض الكلوريدريك  $C = 0,5 \text{ mol}$  :



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{حمض الكلوريدريك} \\ C = 0,5 \text{ mol.l}^{-1} \\ V = 50 \text{ ml} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{شريط المغنيزيوم} \\ m = 0,02 \text{ g} \\ M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1} \end{array} \right.$$

معادلة التفاعل :



$$n_0(\text{Mg}) = \frac{m}{M} = \frac{0,02}{24,3} = 0,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,82 \text{ mmol} \quad \text{كمية المادة البدئية} :$$

$$n_0(\text{H}^+) = C \cdot V = 0,5 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 25 \text{ mmol} \quad \text{كمية المادة البدئية} :$$

$$\frac{n_0(\text{Mg})}{1} < \frac{n_0(\text{H}^+)}{2} \quad \text{بما أن} :$$

فإن التقدم الأقصى هو :  $x_{\text{max}} = n_0(\text{Mg}) = 0,82 \text{ mmol}$  والمتفاعل المحد هو المغنيزيوم .

جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة
$\text{Mg}_{(s)}$	$+ 2\text{H}^+_{(aq)}$	$\rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)}$	$+ \text{H}_{2(g)}$		
كميات المادة ب: $\text{m.mol}$					
0,82	25	0	0	0	الحالة البدئية
0,82-x	25-2x	x	x	x	خلال التحول
0	23,4	0,82	0,82	$x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

بما أن الضغط مرتبط بكمية مادة غاز ثنائي الهيدروجين فإن :  $PV = n(\text{H}_2)RT$

الضغط الجوي داخل الحوالة عند  $t = 0$  يساوي الضغط الجوي :  $P(t=0) = P_{\text{atm}}$   $\Rightarrow$   $t = 0$

$$\text{à } t > 0 \Rightarrow P(t) = P_{atm} + P(H_2)$$

$$\Delta P = P(t) - P_{atm} = P(H_2) = \frac{n(H_2)RT}{V}$$

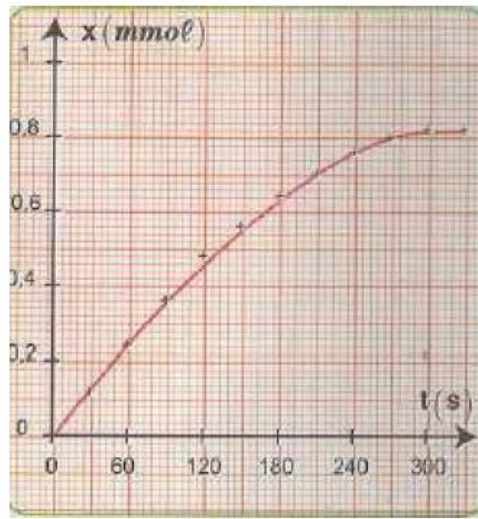
$$n(H_2) = \frac{V \cdot \Delta P}{RT}$$

جدول النتائج :

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	$P(hPa)$
0,82	0,82	0,80	0,76	0,70	0,64	0,56	0,48	0,36	0,24	0,12	0	$x(mmol)$

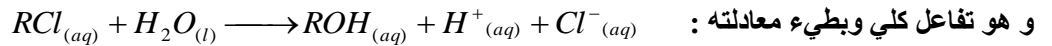
 $P_{max}$  $P_{atm}$ 

يعطي الجدول منحنى تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن :

**3 - طريقة قياس الموصلية (طريقة فيزيائية) :**

2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان نوع كيميائي غير قابل للذوبان في الماء للحصول على خليط متجانس نضيف الايثانول للخليط :  
نصب في كأس قليل من الماء و الكحول و نضيف إلى الخليط 1 ml من 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان ذي الصيغة النصف المنشورة

$(CH_3)_3-CCl$  و الذي سنرمز له بما يلي  $RCl$



و هو تفاعل كلي و ببطيء معادلته :  
يؤدي تكون الأيونات  $H^+_{(aq)}$  و  $Cl^-_{(aq)}$  إلى تزايد موصلية المحلول.

جدول انتاج :

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	$\sigma(S/m)$

الكتلة الحجمية ل 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان هي :  $\rho = 0,85 g \cdot ml^{-1}$

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,85 \cdot g \cdot cm^{-3} \cdot 1 \cdot cm^3}{92,5 \cdot g \cdot mol^{-1}} = 9,2 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

هذه المادة البدنية ل  $RCl$  هي :  
هذا التفاعل كلي يستمر حتى الاختفاء الكلي ل  $RCl$  إذن  $RCl$  هو المتفاعل المحد.

جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل						
$RC\ell$	+	$H_2O$	$\rightarrow$	$ROH + H^+ + Cl^-$		
				$(aq)$	$(aq)$	
كميات المادة					التقدم	الحالة
$n_0$		بوفرة		0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x$		بوفرة		x	x	عند اللحظة t
$n_0 - x_{max}$		بوفرة		$x_{max}$	$x_{max}$	الحالة النهائية

بما أن التفاعل كلي فإن :  $n_0 - x_{max} = 0$

$$n_0 = x_{max} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

الأيونات  $H^+$  و  $Cl^-$  هي المسؤولة عن تطور الموصلية :

$$\sigma = \lambda_{H^+} \cdot [H^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

و من خلال الجدول :

$$[H^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V}$$

$$\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x}{V}$$

حيث  $\lambda_{Cl^-}$  و  $\lambda_{H^+}$  الموصلية المولية الأيونية ب  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

بما أن التفاعل كلي فإن :

$$x_f = x_{max} = n_0$$

عند اللحظة t :

$$\sigma = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x}{V}$$

عند اللحظة  $t > 0$  :

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V}$$

$$x = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \cdot n_0$$

$\Leftrightarrow$

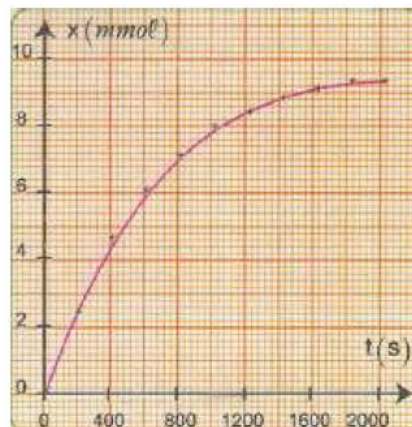
$$x = \frac{\sigma}{\sigma_{max}} \cdot x_{max}$$

إذن :

من الجدول :  $\sigma_{\infty} = 1,955 S \cdot m^{-1}$  و منه فإن :  $x = \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{1,955} \sigma$

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	$\sigma(S/m)$
9,20	9,20	8,96	8,73	8,62	7,82	6,90	5,98	4,60	2,40	0	x(mmol)

يعطي الجدول منحنى تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن :



II – السرعة الحجمية لتفاعل :1 – تعريف :

تساوي السرعة الحجمية  $v(t)$  عند لحظة  $t$  لتفاعل كيميائي خارج قسمة مشتقة تقدم التفاعل بالنسبة للزمن  $\frac{dx}{dt}$  على حجم الخليط

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

المتفاعل الذي يعتبر ثابتا و يعبر عنه بالعلاقة :

$v$  بالوحدة العالمية :  $\text{mol.m}^{-3}.\text{S}^{-1}$

$v$  بالوحدة العملية :  $\text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$  أو  $\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$  أو  $\text{mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$

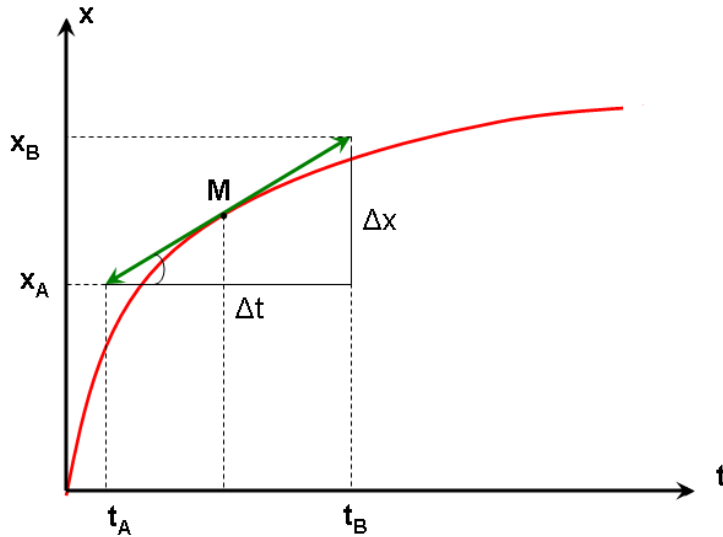
2 – تحديد سرعة التفاعل مبيانيا :

- نمثل منحنى تقدم التفاعل  $x$  بدلالة الزمن  $x = f(t)$

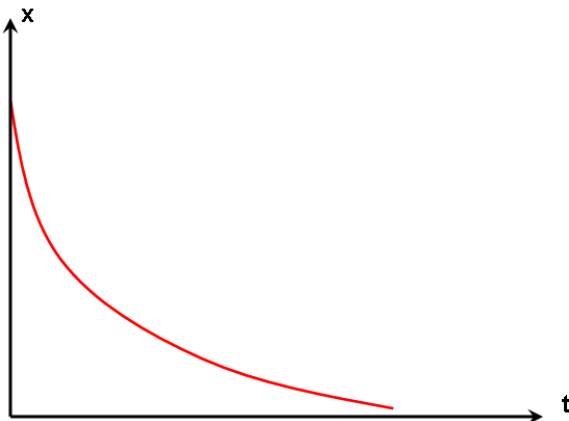
- نرسم المماس (T) للمنحنى  $x = f(t)$  عند لحظة معينة  $t$ .

- نحدد المعامل الموجه لهذا المماس الذي يمثل قيمة مشتقة  $x$  في هذه اللحظة :  $a = \left( \frac{dx}{dt} \right)_t = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$

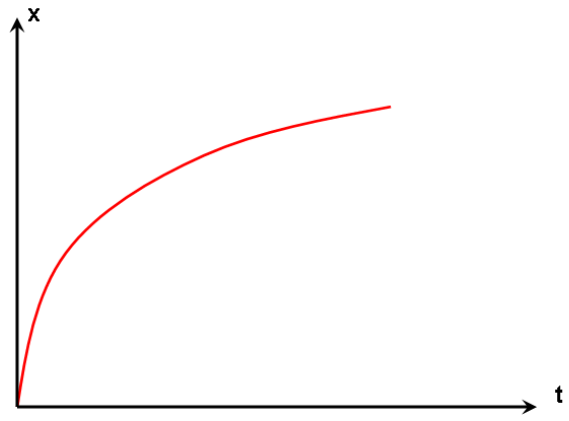
- نقسم على حجم الخليط .

3 – تطور سرعة التفاعل خلال الزمن :

عند درجة حرارة ثابتة تتناقص سرعة التفاعل مع تناقص كمية مادة المتفاعلات :



تطور كمية مادة متفاعل



تطور كمية مادة ناتج

في بعض الحالات لا يتحقق تناقص سرعة التفاعل خلال الزمن :

- عندما يكون التفاعل مصاحبا بانبعث مهم للحرارة ترتفع درجة حرارة الخليط و قد يغلب عامل درجة الحرارة على عامل التركيز.
- عندما يتدخل أحد نواتج التفاعل كحفاز (نوع كيميائي يساعد على زيادة سرعة التفاعل و يبقى سليما في نهاية التفاعل).

### III - زمن نصف التفاعل :

#### 1 - تعريف :

زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  هي المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل  $x$  نصف قيمته النهائية  $x_f$  أي :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

✓ في حالة تفاعل كلي :

- تساوي القيمة النهائية لتقدم التفاعل قيمة التقدم الأقصى  $x_f = x_{\max}$ .

- يوافق زمن نصف التفاعل المدة اللازمة لاختفاء كمية مادة المتفاعل المحد.

- يوافق زمن نصف التفاعل المدة اللازمة لتكون كمية المادة النهائية لأحد النواتج.

✓ أهمية زمن نصف التفاعل :

- يمكن زمن نصف التفاعل من مقارنة التفاعلات البطيئة و تقسيم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء تحول كيميائي.

- زمن نصف التفاعل ليس بثابتة بالنسبة لتحول معين يتعلق بالتركيز و درجة الحرارة ..

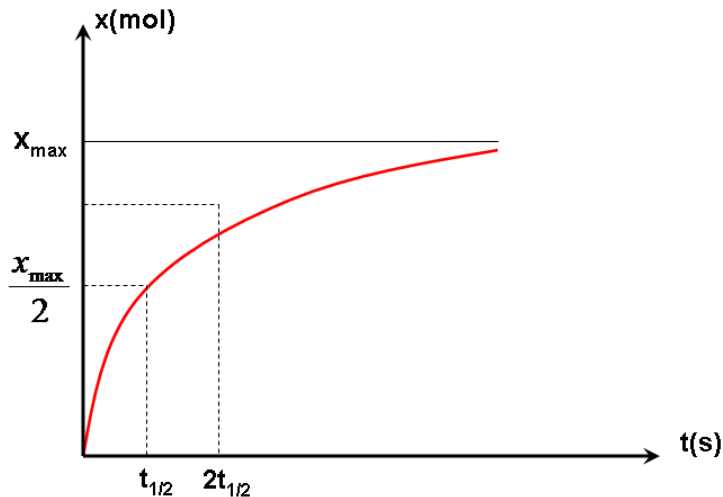
- لا ينتهي التفاعل عند  $t = t_{1/2}$  (لأن الدالة ليست خطية).

#### 2 - تحديد زمن نصف التفاعل مبيانيا :

انطلاقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن  $x = f(t)$  :

- نحدد قيمة التقدم الأقصى  $x_{\max}$  بخط مقارب للمنحنى  $x = f(t)$ .

- نحدد أفصول  $t_{1/2}$  تقاطع الخط الأفقي ذي الأرتوب  $\frac{x_{\max}}{2}$  مع المنحنى  $x = f(t)$ .



#### 3 - زمن نصف التفاعل وتقنيات تتبع تحول كيميائي :

- عندما يكون  $t_{1/2} < 1s$  لا تمكن الملاحظة العينية.

- عندما يكون  $t_{1/2} \geq 1 \text{ min}$  تمكن تتبع تحول بالمعايرة.

- أثناء تتبع زمني لتحول كيميائي يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من نصف التفاعل  $t_{1/2}$  لضمان سلامة الدراسة

$$\Delta t \ll t_{1/2}$$