

## التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

### Suivi temporel d'une transformation - Vitesse de réaction

#### 1- التتبع الزمني لتحول كيميائي:

تهدف **الحركية الكيميائية** إلى تتبع تطور تحول كيميائي ، وخاصة إلى تحديد التقدم  $x = f(t)$  . لهذا الغرض تعتمد طرق فيزيائية وكيميائية :

**الطرق الفيزيائية** تستعمل عندما تكون بعض المقادير الفيزيائية القابلة للقياس في وسط تفاعلي مرتبطة بتركيز بعض الأنواع الكيميائية المتواجدة في هذا الوسط ، نذكر منها : **قياس الموصلية - قياس pH - قياس الحجم أو الضغط - قياس الطيف الضوئي** . تتميز هذه الطرق بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تراكيز متفاعل أو ناتج خلال الزمن ، وهي سريعة ودون التشويش على الوسط التفاعلي . وهناك **طرق كيميائية كالمعايرة** . وهذه الطرق لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تركيز متفاعل أو ناتج خلال الزمن .

#### 2- تتبع التطور الزمني لتحول كيميائي :

##### 1-2- تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بواسطة المعايرة :

##### 1-1-2- التفاعل بين أيونات اليودور والماء الأوكسجيني :

نصب في كأس ، حجما من محلول الماء الأوكسجيني

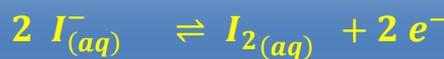
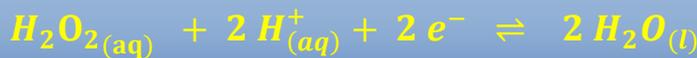
$H_2O_2$  (عديم اللون) تركيزه  $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  وبضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز ، ثم نضيف إليه حجما من محلول يودور البوتاسيوم  $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$  (عديم اللون) تركيزه  $C' = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  ، بعد التحريك ، نلاحظ أن الخليط يأخذ تدريجيا لون أصفر ( أ ) ، ثم بنيا ( ب ) ليصبح بعد بضع دقائق داكنا ( ج ) .

أ- ما هو النوع الكيميائي المسؤول عن اللون الملاحظ ؟ كيف تفسر تطور اللون ؟

ب- عين المزدوجتين مختزل / مؤكسد المتدخلتين في التفاعل الحاصل . اللون الذي يظهر يميز  $I_2(aq)$  ، ويفسر تزايد شدة اللون بتزايد تركيز  $I_2(aq)$  .

المزدوجتان مختزل / مؤكسد المتدخلتان في التفاعل الحاصل هما :  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  و  $I_2(aq) / I^-_{(aq)}$

ج- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



د- ماهو النوع الكيميائي المذاب الذي يمكن معايرته ؟

يمكن معايرة  $I_2(aq)$  عند لحظة معينة .

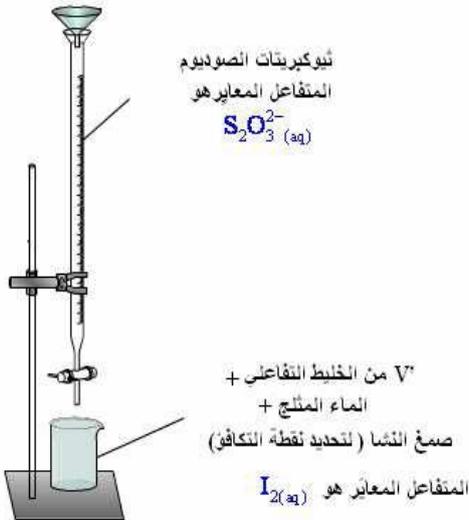
**2-1-2- تحديد كمية مادة ثنائي اليود عند لحظة معينة :**

نصب في كأس  $V = 100 \text{ mL}$  من محلول يودور البوتاسيوم تركيزه  $C_1 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$  ، ونضيف إليه  $V = 100 \text{ mL}$  من محلول بيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم  $2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$  تركيزه  $C_2 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$  محمض ب  $1 \text{ mL}$  محمض الكبريتيك المركز .

فورا ، عند تحضير الخليط ، نأخذ منه  $V' = 10 \text{ mL}$  ونصبها في كأس عند اللحظة  $t = 0$  ، ونضيف إلى هذه الكأس  $50 \text{ mL}$  من الماء المثلج ( $0^\circ \text{C}$ ) .

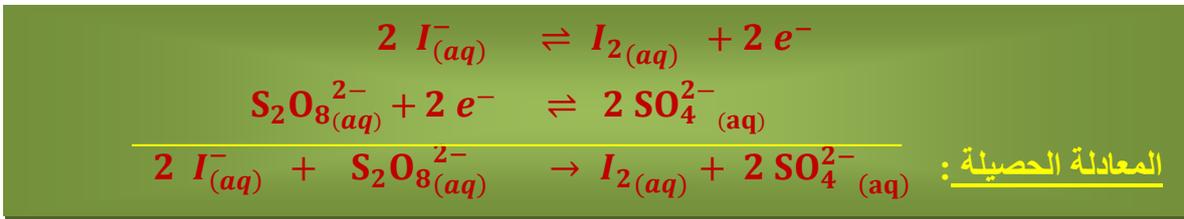
نعاير ثنائي اليود المتكون عند لحظة  $t$  بمحلول ثيوكبريتات

الصوديوم  $2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$  تركيزه المولي  $C_3 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$  . نعيد نفس العمليات السابقة بالنسبة للحظات أخرى ، كما يوضح الجدول التالي :



60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	t (min)
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0,0	n(I <sub>2</sub> ) <sub>t</sub> mmol

- أ- لماذا نصب العينة من الخليط التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة ؟  
 تسمى هذه العملية **الغطس** ، والهدف منها هو **توقيف التفاعل** بالتخفيف والتبريد .  
 ب- أنشئ جدول التقدم لتفاعل أيونات بيروكسو ثنائي كبريتات وأيونات اليودور .



جدول التقدم :

$2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_1 = c_1.v$	$n_2 = c_2.v$	0	0	0	الحالة البدئية
$c_1.v - 2x$	$c_2.v - x$	x	2x	x(t)	خلال التحول
$c_1.v - 2x_f$	$c_2.v - x_f$	$x_f$	$2 x_f$	$x_f$	الحالة النهائية

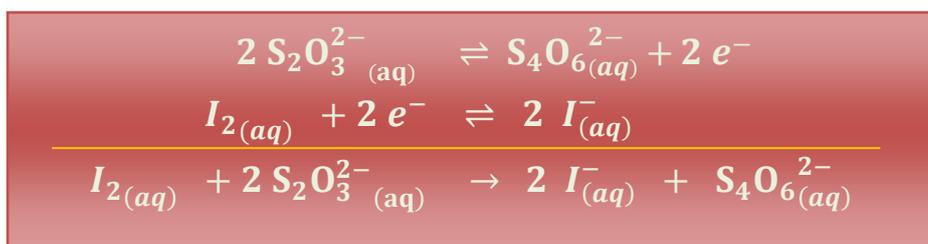
ج- ماهي العلاقة بين كمية ثنائي اليود المتكونة عند لحظة  $t$  وتقدم التفاعل  $x$  عند نفس اللحظة ؟  
 من خلال جدول التقدم ، نجد  $n(I_2)_t = x(t)$  .

د- كيف يمكن تتبع التطور الزمني لهذا التحول الكيميائي ؟

تمكن معايرة ثنائي اليود  $I_2$  بأيونات ثيوكبريتات  $S_2O_3^{2-}$  من تتبع تطور تقدم التفاعل  $x$  خلال الزمن  $t$  ، وبالتالي حساب كميات مادة المكونات الأخرى للوسط التفاعلي عند كل لحظة  $t$  ، حيث :

$$n(SO_4^{2-}_{(aq)}) = 2x ; n(S_2O_8^{2-}_{(aq)}) = C_2.V - x ; n(I^-_{(aq)}) = C_1.V - 2x$$

هـ- أنشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة بين أيونات ثيو كبريتات وأيونات ثنائي اليود .



جدول التقدم :

$I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2 I^-{}_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n'_p(I_2)$	$n_3 = C_3 \cdot V_E$	$n_0$	$0$	$0$	الحالة البدئية
$n'_p(I_2) - x$	$C_3 \cdot V_E - 2x$	$n_0 + 2x$	$x$	$x(t)$	خلال التحول
$n'_p(I_2) - x_E$	$C_3 \cdot V_E - 2x_E$	$n_0 + 2x_E$	$x_E$	$x_E$	الحالة النهائية

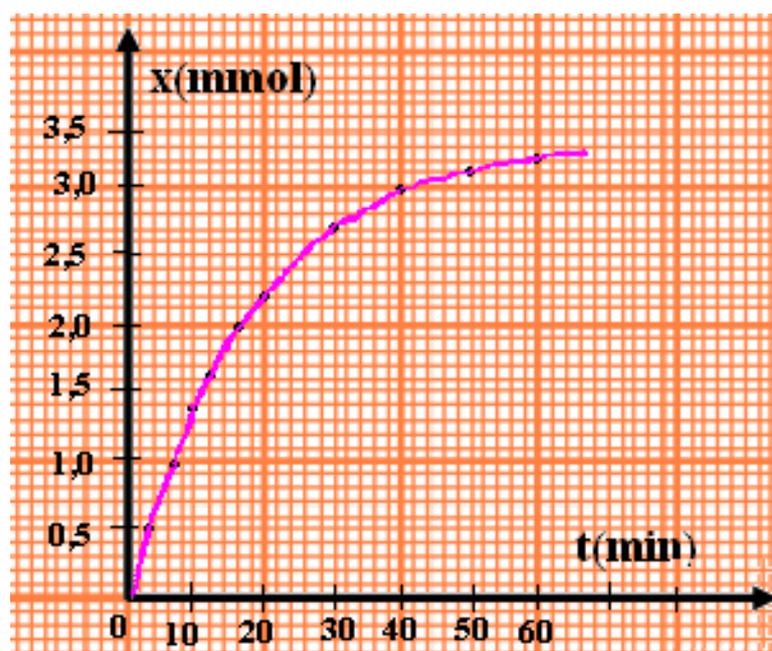
حيث  $n_0$  كمية مادة  $I^-{}_{(aq)}$  الموجودة في العينة المعايرة .

و- عبر عن كمية مادة ثنائي اليود المتكونة  $n'_p(I_2)$  بدلالة الحجم المكافئ  $V_E$  والتركيز المولي  $C_3$  لمحلول ثيو كبريتات الصوديوم .

عند التكافؤ ، لدينا  $x_E = n'_p(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$  ، وبما أن حجم الخليط التفاعلي يساوي عشر مرات حجم العينة المأخوذة (المعايرة) ، فإن كمية مادة ثنائي اليود المتكونة عند لحظة معينة في الخليط التفاعلي

هي :  $n_p(I_2) = 10 n'_p(I_2) = 5C_3 V_E$

ز- خط المنحى  $x = f(t)$  :

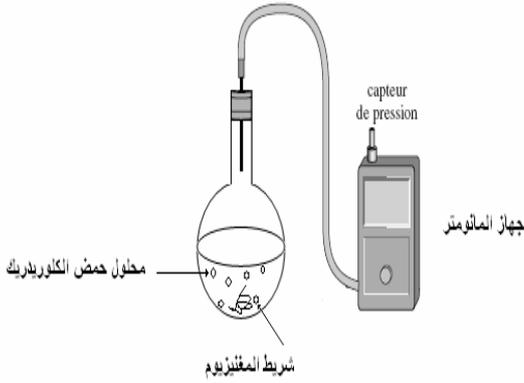


خلاصة :

تمكن المعايرة من تتبع تطور تقدم تفاعل  $x$  خلال الزمن ، حيث يمكن حساب  $x$  في كل لحظة انطلاقاً من معرفة كمية مادة أحد المتفاعلات أو النواتج المتكونة عند هذه اللحظة .

**2-2- تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية بانجاز قياس فيزيائي :**

**2-2-1- تتبع تحول كيميائي بقياس ضغط غاز :**



ندخل في حوجة متصلة بمانومتر حجما  $V = 50,0 \text{ mL}$  من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  وكتلة  $m = 0,020 \text{ g}$  من المغنيزيوم .  
نعطي  $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$  .  
نسجل قيمة الضغط بعد تمام كل  $30 \text{ s}$  .

أ- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .

المزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما :  $\text{Mg}_{(\text{s})} / \text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$  و  $\text{H}_2(\text{g}) / \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  .  
إذن معادلة التفاعل الحاصل :



$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+].V = c.V = 0,5 \times 0,05$$

$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = 25 \text{ mmol}$$

$$n_i(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0,020}{24,3} = 0,82 \text{ mmol}$$

ج- حدد المتفاعل المحد و قيمة التقدم الأقصى .

لدينا  $\frac{n_i(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} > \frac{n_i(\text{Mg})}{1}$  ، إذن المتفاعل المحد هو  $\text{Mg}_{(\text{s})}$

والتقدم الأقصى هو  $x_m = \frac{n_i(\text{Mg})}{1} = 0,82 \text{ mmol}$

د- أنشئ جدول التقدم لهذا التفاعل .

P (hPa)	t (s)
1013	0
1025	30
1036	60
1048	90
1060	120
1068	150
1079	180
1081	210
1087	240
1091	270
1093	300
1093	330

$\text{Mg}_{(\text{s})} + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$					معادلة التفاعل	
كميات المادة ب (mmol)					التقدم	حالة المجموعة
0,82	25	0	0	بوفرة	0	الحالة البدئية
$0,82 - x(t)$	$25 - 2x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	بوفرة	$x(t)$	خلال التحول
0	23,4	0,82	0,82	بوفرة	$x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

ه- ينتج عن هذا التفاعل ، غاز ثنائي الهيدروجين ، مما يؤدي إلى تزايد الضغط داخل حوجة حجمها ثابت .  
يقيس المانومتر الضغط داخل الحوجة :  $P = P_{\text{atm}} + \Delta P$  حيث  $P_{\text{atm}}$  يمثل الضغط الجوي  
أوجد العلاقة بين تغير الضغط  $\Delta P$  للغاز داخل الحوجة وتقدم التفاعل  $x$  (نعتبر الغاز كاملا) .

في الحالة البدئية ، لدينا  $P_{\text{atm}} = n_0 \cdot \frac{R.T}{V}$  حيث  $n_0$  كمية المادة للأنواع المتواجدة في الهواء .

خلال التحول  $P = (n_0 + n(\text{H}_2)) \cdot \frac{R.T}{V} = n_0 \cdot \frac{R.T}{V} + n(\text{H}_2) \cdot \frac{R.T}{V} = P_{\text{atm}} + n(\text{H}_2) \cdot \frac{R.T}{V}$

وبما أن  $n(\text{H}_2) = x(t)$  إذن  $\Delta P = n(\text{H}_2) \cdot \frac{R.T}{V} = x(t) \cdot \frac{R.T}{V}$  (1)

في الحالة النهائية ، لدينا  $\Delta P_{\text{max}} = x_{\text{max}} \cdot \frac{R.T}{V}$  (2)

$$(1) \quad \frac{\Delta P}{\Delta_{max}} = \frac{x(t) \cdot \frac{R.T}{V}}{x_{max} \cdot \frac{R.T}{V}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$$

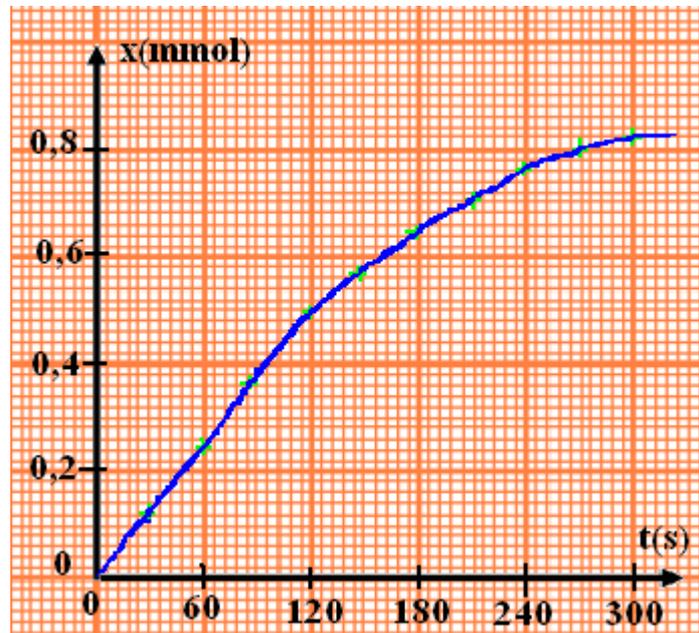
من (1) و (2) نستنتج

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

إذن

مع  $x_m = 0,82 \text{ mmol}$  و  $P_{atm} = 1013 \text{ hPa}$  و  $\Delta P_{max} = P - P_{atm} = 80 \text{ hPa}$  و احسب  $x(t)$  في مختلف اللحظات .  
انظر جانبه

x (mmol)	t (s)
0	0
0,12	30
0,24	60
0,36	90
0,48	120
0,56	150
0,64	180
0,70	210
0,76	240
0,80	270
0,82	300
0,82	330

ز- خط المنحنى  $x = f(t)$  .مثال : حدد تركيب الخليط عند اللحظة  $t = 150 \text{ s}$  .

$$\text{لدينا } \Delta P = 1068 - 1013 = 55 \text{ hPa} \text{ إذن } (150) = 0,82 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{55}{80} = 0,56 \text{ mmol}$$

و بالتالي :

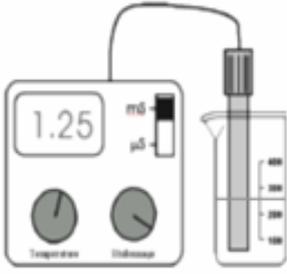
$$n(\text{H}_2) = n(\text{Mg}^{2+}) = 0,56 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = (25 - 2 \times 0,56) \cdot 10^{-3} = 23,88 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Mg}) = (0,82 - 0,56) \cdot 10^{-3} = 0,26 \text{ mmol}$$

خلاصة :

يمكن قياس ضغط غاز من تتبع بكيفية مستمرة ، تطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن .

**2-2-2- تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية :**

نصب في كأس ، 50 mL من الماء المقطر و 25 mL من الكحول ، ونضع الكأس في حمام مريم درجة حرارته 20°C . ثم نضيف إليه 1 mL من 2-كلورو-2-مثيل بروبان (  $n_0 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ) ونرمز له بـ  $RCl$  . نغير مقياس الموصلية و نغمر خلية القياس في الخليط بعد تحريكه . ونسجل بعد تمام كل 200 s ، الموصلية  $\sigma(t)$  للمحلول كما يبين 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	$\sigma(S/m)$

أ- اكتب معادلة التفاعل الحاصل .



ب- أنشئ جدول التقدم للتفاعل الحاصل .

$RCl + H_2O_{(l)} \rightarrow ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$					معادلة التفاعل	
كميات المادة ب (mol)					التقدم	حالة المجموعة
$n_0$	بوفرة	0	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - x(t)$	بوفرة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	خلال التحول
$n_0 - x_{max}$	بوفرة	$x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$	الحالة النهائية

ج- بما أن الماء موجود بوفرة ، فإن المتفاعل المحد هو  $RCl$  والتقدم الأقصى هو  $x_{max} = n_0 = 9,2 \text{ mmol}$  هل تتغير موصلية المحلول .

يؤدي التفاعل إلى تكون الأيونات  $H^+_{(aq)}$  و  $Cl^-_{(aq)}$  التي تزيد من موصلية الوسط التفاعلي .

د- أوجد العلاقة بين  $x(t)$  و  $\sigma(t)$  .

يعبر عن موصلية المحلول عند اللحظة t بالعلاقة :  $\sigma(t) = \lambda_{H^+} \cdot [H^+]_t + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_t$

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

يبقى حجم المحلول ثابتا ، إذن  $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$  (1)

عندما يصل التحول إلى الحالة النهائية ، لدينا :  $\sigma(t_f) = \sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V}$  (2)

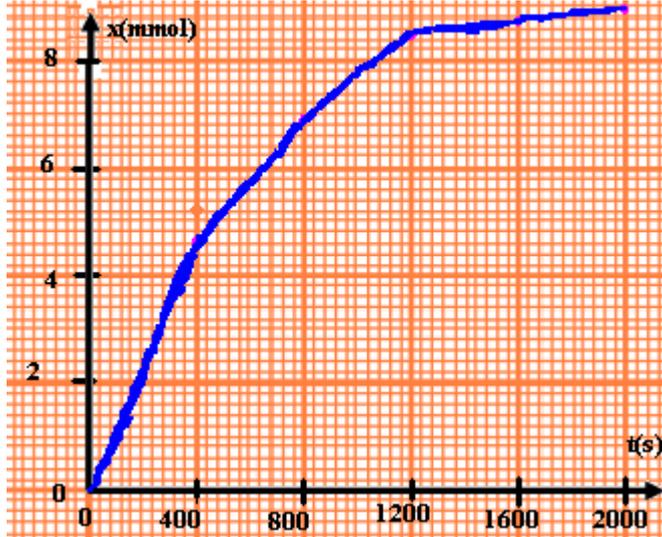
من خلال العلاقتين نجد :  $\frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$  (1)  
(2)

إذن  $x(t) = x_{max} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}}$  مع  $x_{max} = n_0 = 9,2 \text{ mmol}$  و  $\sigma_{max} = 1,955 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

هـ- احسب x عند مختلف اللحظات .

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	t(s)
9,20	9,20	8,96	8,73	8,62	7,82	6,90	5,98	4,60	2,30	0	x(mmol)

و- خط المنحنى  $x = f(t)$  .



### خلاصة :

يمكن قياس الموصلية  $\sigma(t)$  لمحلول أيوني ، من تتبع ، بكيفية مستمرة ، تقدم التفاعل بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصلية المولية للنواتج والموصلية المولية للمتفاعلات مهما .

### 3- سرعة التفاعل وزمن نصف التفاعل :

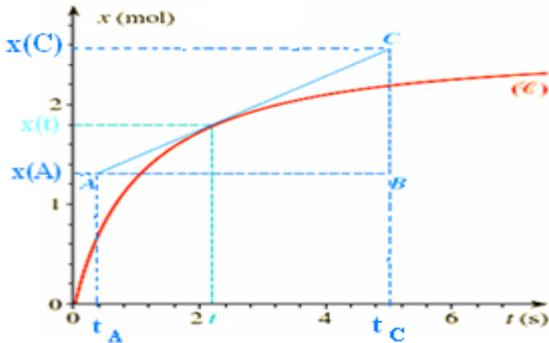
#### 3-1- سرعة التفاعل :

#### 3-1-1- تعريف :

السرعة الحجمية  $v$  لتفاعل عند اللحظة  $t_i$  هي :  $v(t_i) = \frac{1}{V} \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t_i}$

مع  $V$  حجم المحلول ( $m^3$ ) و  $\frac{dx}{dt}$  تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن ( $mol \cdot s^{-1}$ ) و وحدة السرعة الحجمية للتفاعل في (ن.ع) هي  $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

#### 3-1-2- تحديد السرعة الحجمية :



⊕ الطريقة المبيانية : نخط المنحنى  $x = f(t)$  ثم

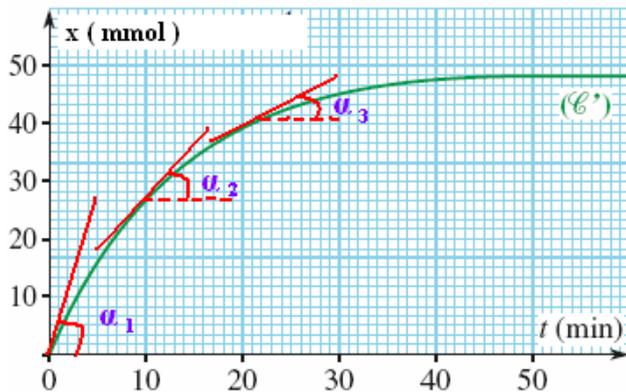
نرسم المماس للمنحنى  $x = f(t)$  عند اللحظة  $t$  ثم نحسب المعامل الموجه لهذا المماس ثم نقسمه على حجم المحلول .

⊕ استعمال جدول : انطلاقا من قيم  $x$  و  $t$  و  $v$  عند

مختلف اللحظات .

#### 3-1-3- تطور سرعة التفاعل :

نلاحظ تناقص الزاوية  $\alpha$  فتتناقص قيم المعامل الموجه للمماس  $\tan \alpha$  أثناء تطور التحول خلال الزمن ، وبما أن التحول يتم في حجم ثابت فإن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن .



**2-3- زمن نصف التفاعل :****1-2-3- تعريف :**

نسمي **زمن نصف التفاعل**  $t_{1/2}$  ، المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل  $x$  نصف قيمته النهائية

$$x_f \text{ أي : } x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} .$$

**ملحوظة :**

في حالة التفاعل الكلي ، يكون زمن نصف التفاعل هو المدة الزمنية اللازمة لاختفاء نصف الكمية البدئية

$$\text{للمتفاعل المحد . أي : } x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} .$$

**1-2-3- تحديد زمن نصف التفاعل :**

نحدده مبيانيا انطلاقا من منحنى تغيرات تقدم التفاعل :

✍ نحدد قيمة التقدم النهائي  $x_f$  بخط مقارب للمنحنى .

✍ تحديد  $\frac{x_f}{2}$  .

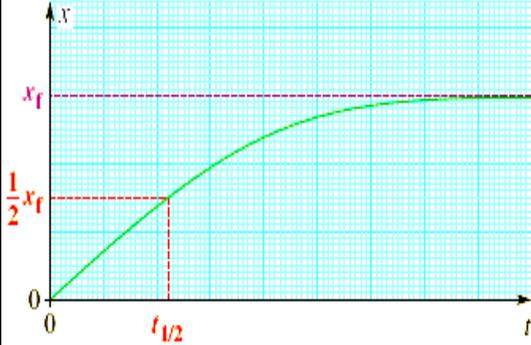
✍ تحديد نقطة تقاطع الخط الأفقي للأرتوب  $\frac{x_f}{2}$  مع المنحنى .

✍ تحديد أفصول نقطة التقاطع .

**ملحوظة :**

❖ أثناء التتبع الزمني للتحويل ، يجب أن تكون المدة الزمنية بين كل قياسين أصغر بكثير من زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  لضمان سلامة الدراسة .

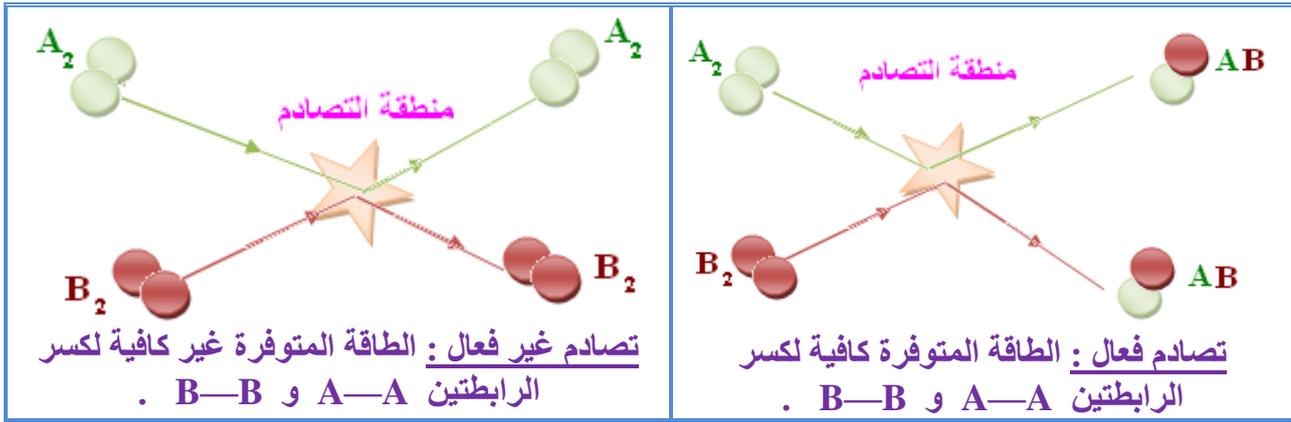
❖ يمكن زمن نصف التفاعل من تقييم المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التحول الكيميائي المدرس ( حوالي 10 مرات  $t_{1/2}$  أي  $t_f = 10 t_{1/2}$  ) .



**4- التفسير الميكروسكوبي: (خاص ع.ف.و.ع.ر.)****1-4- الارتجاج الحراري:**

إن الكيانات الكيميائية ( ذرات ، جزيئات ، أيونات ) المتواجدة في مائع تتحرك بسرعة وبصفة دائمة وعشوائية ، مما يجعلها تتصادم بتردد مرتفع ، وينتج عن هذه التصادمات تحول كيميائي . فكلما ارتفعت درجة الحرارة كلما زادت قيم سرعات الأنواع الكيميائية و تردد تصادماتها .

**مثال:** نعتبر الخليط متكونا من جزيئات  $A_2$  و  $B_2$  ، تمكن التصادمات المتعددة بين هذه الجزيئات من تحويلها إلى جزيئات  $AB$  . لكي يكون التصادم فعالا أي لكي تتكون الجزيئات  $AB$  ، يجب كسر الرابطة  $A-A$  و الرابطة  $B-B$  لتكون رابطتين  $A-B$  . إن كسر هذه الروابط يستلزم توفير كمية كافية من الطاقة . وإذا كانت كمية الطاقة المتوفرة غير كافية يكون التصادم غير فعال .



تتكون المادة من كيانات مجهرية في حركة دائمة . إنها ظاهرة الارتجاج الحراري . لكي يتفاعل كيانات متصادمان ، يجب أن يتوفرا على طاقة كافية . نقول إن التصادم فعال .

**2-4- سرعة التحول و العوامل الحركية:**

تتعلق سرعة التفاعل باحتمال حدوث تصادم فعال بين الكيانات المتفاعلة خلال مدة زمنية معينة . كلما كان هذا الاحتمال كبيرا كلما كانت سرعة التفاعل مرتفعة .

**1-2-4- تأثير التركيز البدئي:**

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

**2-2-4- تأثير درجة الحرارة:**

يرتفع الارتجاج الحراري ، عند ارتفاع درجة حرارة مجموعة كيميائية ، مما يؤدي إلى تزايد تردد التصادمات بين الكيانات الكيميائية ، بالإضافة إلى ارتفاع سرعة هذه الكيانات أي إلى الزيادة في طاقتها الحركية ، الشيء الذي يزيد من احتمال حدوث تصادمات فعالة . وهكذا كلما كانت درجة الحرارة مرتفعة كلما كانت سرعة التفاعل كبيرة .