

التتبع الزمني لتحول سرعة تفاعل كيميائي

للتتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية من الضروري معرفة تركيب هذه المجموعة في كل لحظة وهناك عدة طرق تمكن من ذلك، فهناك:

- المعايرة.
- قياس الضغط.
- قياس الموصلية.

I تتبع التطور الزمني لمجموعة كيميائية:

(1) طريقة المعايرة:

(أ) **تعميم:** يكون لدينا تفاعل هو موضوع الدراسة الحركية، ينتج عنه ناتج يتميز بلونه. ولمعرفة كمية مادة هذا الناتج في لحظة معينة نقوم بمعايرته بواسطة نوع كيميائي ملائم.
(ب) **تجربة:** نقوم بمزج:

وحجم $V_2 = 100\text{cm}^3$ من محلول بيروكسوثاني
كبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$
تركيزه: $c_2 = 0,036\text{mol/l}$

حجم $V_1 = 100\text{cm}^3$ من محلول يودور البوتاسيوم
ذي تركيز $(K^+ + I^-)$ $c_1 = 0,4\text{mol/l}$

معادلة التفاعل: $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

يتم بين المردوجتين: $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ و I_2 / I^-

خلال هذا التفاعل يتكون ثنائي اليود I_2 ذي اللون البني.

لمعرفة كمية مادة ثنائي اليود المتكون في لحظة معينة نلجأ إلى المعايرة. نأخذ في لحظات مختلفة 10cm^3 من الخليط ونغمرها في الماء

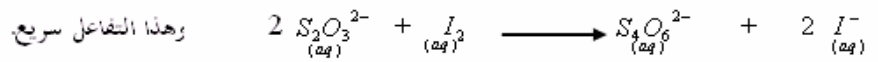
البارد لتوقيف التفاعل. ثم نعاير كمية مادة ثنائي اليود المتكون في لحظة t بمحلول مائي لثيو كبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$

ذي تركيز: $c_r = 0,02\text{mol/l}$

يتم التفاعل بين المردوجتين:
 $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ و I_2 / I^-

10cm³ من الخليط

معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة:



وهذا التفاعل سريع.

$$\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{n(I_2)}{1} \quad \text{عدد الكافؤ لدينا:}$$

ليكن v_r الحجم المضاف من محلول ثيو كبريتات التي لعبت دور المختزل .

$$n_{(I_2)} = \frac{c_r \times v_r}{2} \quad \text{إن:}$$

(ج) استثمار:

جدول تقدم التفاعل بين $S_2O_8^{2-}$ و I^-

معادلة التفاعل				التقدم	الحالة البدئية
$S_2O_8^{2-} +$	$2I^- \rightarrow$	$2S_2O_4^{2-} +$	I_2		
كميات المادة					
$c_2 \times V_2$	$c_1 \times V_1$	0	0	0	
$c_2 \times V_2 - x$	$c_1 \times V_1 - 2x$	2x	x	x	عند اللحظة t

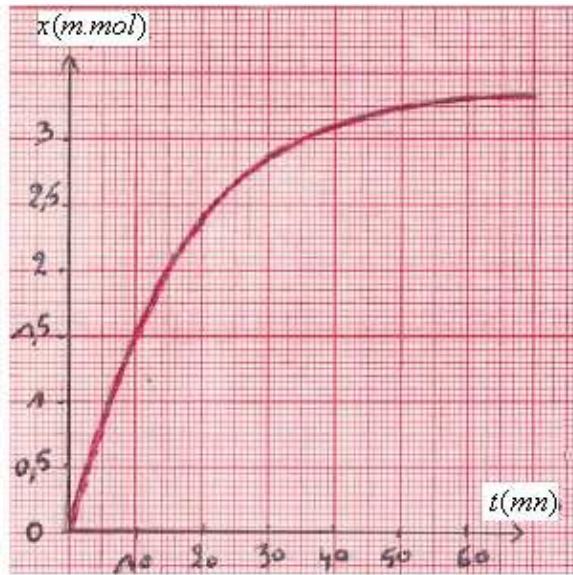
يتضح من خلال هذا الجدول أن كمية مادة ثنائي اليود المتكون عند لحظة t تساوي تقدم التفاعل x .

$$n(I_2)_t = x \text{ أي:}$$

إن معايرة ثنائي اليود I_2 بأيونات ثيو كبريتات $S_2O_3^{2-}$ مكنتنا من تتبع تطور تقدم التفاعل x خلال الزمن .
جدول القياسات:

60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	$t(mn)$
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0	$n(I_2)_t, m.mol$

يمثل المبيان التالي تطور تقدم التفاعل x بدلالة الزمن .



المنحنى تزايدى لأن ثنائي اليود ناتج
فكمية مادته تتزايد مع مرور الزمن

يمكن تحديد كميات مادة المكونات الأخرى للوسط التفاعلي عند لحظة t .

$$V_2 = 100ml = 0,1l \text{ و } c_2 = 0,036.mol/l \text{ ولدينا: } n(S_2O_8^{2-}) = c_2 \times V_2 - x$$

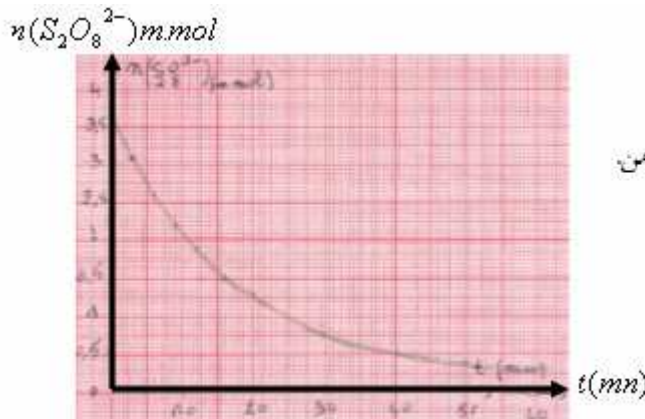
$$c_2 \times V_2 = 0,1l \times 0,036mol/l = 0,0036mol = 3,6m.mol \text{ وبما أن } x \text{ معبر عنها ب: } m.mol \text{ لدينا:}$$

$$n(S_2O_8^{2-}) = 3,6 - x \text{ وبالتالي:}$$

جدول النتائج:

60	50	40	30	20	16	12	9	6	3	0	$t(mn)$
3,3	3,2	3,1	2,8	2,3	2,1	1,7	1,4	1,0	0,5	0	$n(I_2)_t, m.mol$
0,3	0,4	0,5	0,8	1,3	1,5	1,9	2,2	2,6	3,1	3,6	$n(S_2O_8^{2-})$

تمثيل تطور كمية مادة أيونات بيروكسو ثنائي كبريتات $n(S_2O_8^{2-})$ بدلالة الزمن .



المنحنى تناقصى لأن
كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ تناقص مع مرور الزمن

(2) طريقة قياس الضغط:

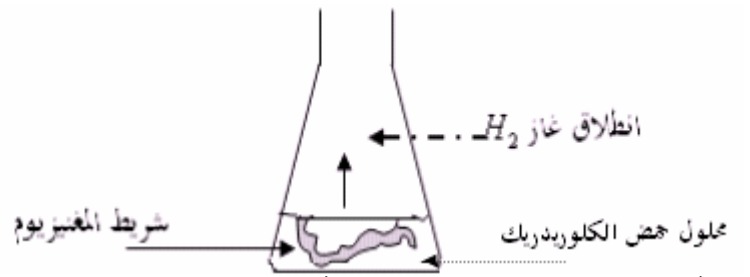
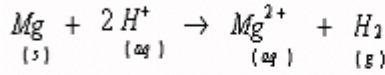
(أ) تعميم: بصفة عامة عندما يكون الضغط مرتبطا بتركيز نوع كيميائي يتدخل في التفاعل ، فإن قياس الضغط يمكننا من تحديد تركيز هذا النوع ومن تتبع تغيراته خلال الزمن.

(ب) تجربة: نتبع تطور تفاعل المغنيزيوم مع حمض الكلوريدريك بقياس ضغط الغاز الناتج عن التفاعل.

نلقي شريطا المغنيزيوم عند اللحظة $t = 0$ في حوالة يوجد بها حجم $V = 50cm^3$

من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه $c = 0,5mol/l$.

فيحدث التفاعل التالي:



كتلة شريط $m = 0,02g$ وكتلته المولية: $M = 24,3g/mol$

$$n_o(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{0,02g}{24,3g/mol} = 0,82 \times 10^{-3} mol = 0,82m.mol$$

إذن كمية مادته البدئية:

$$n_o(H^+) = c \times V = 0,5 mol/l \times 50 \times 10^{-3} = 25 \times 10^{-3} mol = 25m.mol$$

هي: H^+ البدئية:

التفاعل يستمر حتى الإختفاء الكلي لقطعة المغنيزيوم وبذلك يكون التقدم الأقصى: $x_{max} = 0,82m.mol$

نقول أن المغنيزيوم هو المتفاعل المحد (يعني هو الذي يضع حدا للتفاعل).

جدول تقدم التفاعل بين Mg و H^+

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

$$P.V = nRT$$

بما أن الضغط مرتبط بكمية مادة غاز ثاني الهيدروجين الناتج عن التفاعل بالعلاقة:

ففي اللحظة $t = 0$ الضغط داخل الحوجلة هو الضغط الجوي .

$$P = P_{atm} + P_{(H_2)}$$

وفي لحظة t :

$$P - P_{at} = \frac{n_{(H_2)} \times RT}{V} \quad (1)$$

إذن في لحظة t لدينا:

$$P_{max} - P_{at} = \frac{n_{(H_2)_{max}} \times RT}{V} \quad (2)$$

وفي نهاية التفاعل لدينا:

بما أن: التقدم في اللحظة t $x = n(H_2)$

$$x = \frac{P - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}} \times x_{max}$$

من خلال 1 و 2 لدينا:

قياس ضغط غاز H_2 يتم بواسطة جهاز مانومتر .

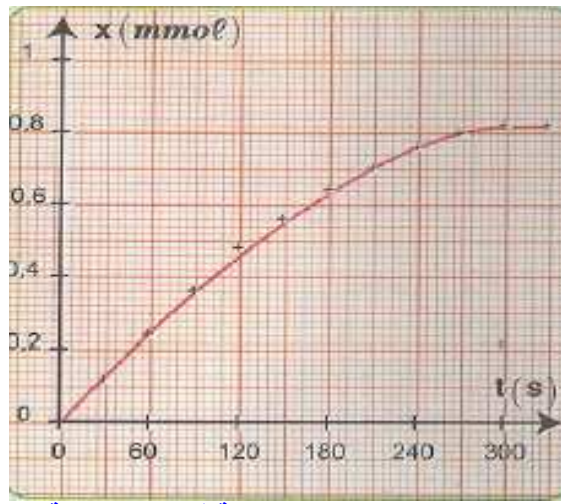
جدول النتائج:

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	$x(m.mol)$

P_{max}

P_{atm}

يعطي المنحنى التالي تقدم تطور التفاعل بدلالة الزمن .

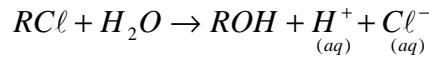


(3) طريقة قياس الموصلية:

(أ) تعميم :

لا يمكن تتبع تحول كيميائي بقياس الموصلية إلا بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الموصلية المولية للنواتج و الموصلية المولية للمتفاعلات مهما.

(ب) تجربة: نصب في كأس قليلا من الماء والكحول ونضيف إلى الخليط 1cm^3 من كلورو-2-مethyl-2-بروبان ذي الصيغة النصف منشورة $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ و الذي سنرمز إليه فيما بعد بما يلي RCl وهو يتفاعل مع الماء حسب المعادلة التالية:



ويؤدي تكون الأيونات H^+ و Cl^- إلى تزايد موصلية المحلول.

نقوم بقياس موصلية المحلول بعد كل 200s فنحصل على النتائج التالية:

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	$\sigma(S/m)$

$\rho = 0,85\text{g/cm}^3$ الكتلة الحجمية لكلورو-2-مethyl-2-بروبان

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

كمية مادة كلورو-2-مethyl-2-بروبان RCl البدئية هي:

هذا التفاعل كلي أي يستمر حتى الإختفاء الكلي ل: RCl .

RCl هو المتفاعل المحد (لأنه هو الذي يضع حدا للتفاعل).

جدول التقدم للتفاعل الحاصل:

$\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$					معادلة التفاعل	
كميات المادة					التقدم	الحالة
n_o	بوفرة	0	0	0	0	الحالة البدئية
$n_o - x$	بوفرة	x	x	x	x	عند اللحظة t
$n_o - x_{\text{max}}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}	x_{max}	الحالة النهائية

بما أن التفاعل كلي : $n_o - x_{\text{max}} = 0$ إذن : $x_{\text{max}} = n_o = 9,2 \times 10^{-3}\text{mol}$

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

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

بجيث λ_{Cl^-} و λ_{H^+} الموصلية المولية الأيونية ($\text{S.m}^2/\text{mol}$) لكل من H^+ و Cl^- . ووحدة التركيز c هي mol/m^3

بما التفاعل يستمر إلى نهايته التي يصبح فيها : $x_f = x_{\text{max}} = n_o$

بما التفاعل يستمر إلى نهايته التي يصبح فيها : $x_f = x_{\text{max}} = n_o$

$$(1) \sigma = (\lambda_{(\text{H}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}) \cdot \frac{x}{V}$$

بما التفاعل يستمر إلى نهايته التي يصبح فيها : $x_f = x_{\max} = n_o$

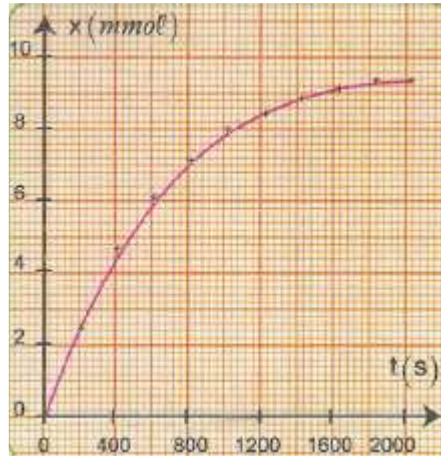
$$(2) \sigma_f = (\lambda_{(H^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \frac{n_o}{V}$$

ومنه : $\frac{(1)}{(2)} \Leftarrow x = \frac{\sigma}{\sigma_f} \times n_o$ ومن خلال الجدول السابق : $\sigma_f = 1,955 S/m$ و $n_o = 9,2 \times 10^{-3} mol$

$$x = \frac{\sigma \times 9,2 \times 10^{-3}}{1,955} \text{ جدول تقدم تطور التفاعل بدلالة } \sigma$$

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	8,64	832	7,82	6,90	5,98	4,60	2,30	0	$x(mmol)$

يعطي المنحنى التالي تقدم تطور التفاعل بدلالة الزمن .



|| سرعة التفاعل وزمن النصف:

(1) سرعة التفاعل:

(أ) تعريف

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي هي:

وحدة السرعة الحجمية : $(mol.m^{-3}.s^{-1})$

V حجم المحلول ب m^3

dx : تقدم تغير التفاعل ب (mol)

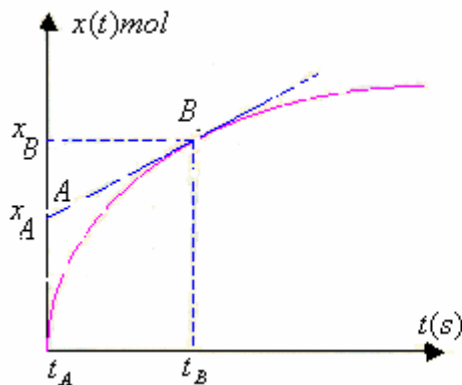
dt : مدة التغير ب: s

(ب) التحديد المبياني لسرعة التفاعل:

نحصل على سرعة التفاعل عند t بتحديد المعامل الموجه للمماس للمنحنى الذي يمثل تغيرات $x = f(t)$ عندهذه اللحظة

لحظة

ثم قسمته على حجم المحلول.



نعتبر نقطتان A و B تنتميان إلى المستقيم المماس

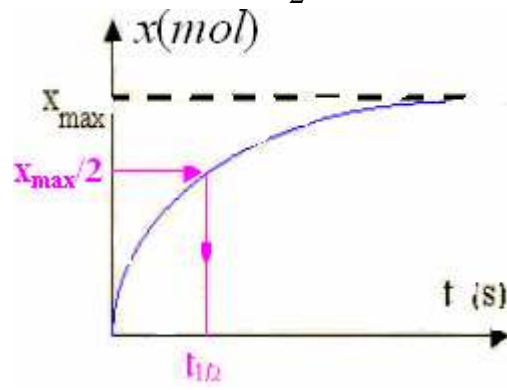
$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

(2) زمن النصف:

تسمى زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ المدة الزمنية التي عندها يصل التقدم x نصف قيمته النهائية.

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$



والله ولي التوفيق