هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

الأستاذ أيوب مرضي	مـــــــادة الـــــــكـــــيـــــمـــيـــــاء	6 صفحات
مستوى الثانية بكالوريا علوم تجريبية	الـجـــزء الأول: التحولات السريعة و التحولات البطيئة	
شعبة : علوم الحياة و الأرض – العلوم الفيزيائية	مدة الإنجاز (درس+تمارين): 3 س + 1 س	

الدرس الثاني

التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction

I. التتبع الزمني لتحول كيميائي.

1. تعريف الحركية الكيميائية:

الحركية الكيميائية هي دراسة تطور تحول كيميائي خلال الزمن بدئا 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:** ترتكز 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، ومن هذه الطرائق نجد:
  - **قياس المواصلة:** 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 حجما $V_1=50mL$ من محلول الماء الأكسيجيني H_2O_2 عديم اللون تركيزه $C_1=0,054mol/L$، وبضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز، ثم نضيف إليه حجما $V_2=50mL$ من محلول يودور البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ عديم اللون تركيزه $C_2=0,1mol/L$. عند إضافة الحجم V_2 نشغل الميقت و نحرك الخليط التفاعلي.

بعد مرور دقيقتين نأخذ حجما $V=10mL$ 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 $C=0,1mol/L$، ونحدد في كل مرة V_E حجم ثيوكبريتات الصوديوم المضاف للحصول على التكافؤ. نعيد نفس المراحل للحظات مختلفة فنحصل على الجدول التالي:

t(min)	0	02	06	10	15	20	30	40	50	60
V_E(mL)	0	1,20	2,70	3,50	4,20	4,70	5,10	5,30	5,40	5,40
$n(I_2)$(mmol)	0	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7
x(mmol)	0	0,6	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7

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

نستعمل الماء المثلج لخفض درجة حرارة الخليط التفاعلي و بالتالي توقيف التفاعل.

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

نكتب أولا أنصاف المعادلة بالنسبة لكل مزدوجة مع احترام الأنواع المتفاعلة و الناتجة:

بالنسبة للمزدوجة الأولى: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

بالنسبة للمزدوجة الثانية: $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$

و منه المعادلة الحصيلة : (توحيد معاملات الإلكترونات أولا)

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

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

نكتب أولا أنصاف المعادلة بالنسبة لكل مزدوجة مع احترام الأنواع المتفاعلة و الناتجة:

بالنسبة للمزدوجة الأولى: $2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$

بالنسبة للمزدوجة الثانية: $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$

و منه المعادلة الحصيلة : (توحيد معاملات الإلكترونات أولا)

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

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

$2S_2O_3^{2-}$ + I_2 → $2I^-$ + $S_4O_6^{2-}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة				التقدم	الحالة
$C.V_E$	$n_i(I_2)$	0	0	0	البدئية
$C.V_E - 2x$	$n_i(I_2) - x$	$2x$	x	x	عند اللحظة t
$C.V_E - 2x_E$	$n_i(I_2) - x_E$	$2x_E$	x_E	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.

حسب الجدول الوصفي أعلاه، و عند التكافؤ لدينا: $C.V_E - 2x_E = 0$ أي أن : $x_E = C.V_E/2$

و لدينا $n_i(I_2) - x_E = 0$ أي أن : $x_E = n_i(I_2)$ و منه نستنتج أن: $n_i(I_2) = \frac{C.V_E}{2}$ (1)

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

H_2O_2 + $2H^+$ + $2I^-$ → I_2 + $2H_2O$					معادلة التفاعل	
كميات المادة					التقدم	الحالة
$C_1.V_1$	وفير	$C_2.V_2$	0	0	0	البدئية
$C_1.V_1-x_i$		$C_2.V_2-2x_i$	x_i	$2x_i$	x_i	عند اللحظة t
$C_1.V_1-x_{max}$		$C_2.V_2-2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$	X_{max}	النهائية

من خلال الجدول الوصفي أعلاه لدينا عند لحظة t: $n_i(I_2) = x_i$

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

حسب العلاقة (1) فإن: $n_i(I_2) = x_i = \frac{C.V_E}{2}$ و بما أن الحجم الكلي للخليط التفاعلي هو 100mL أي يمكن تقسيمه على 10 عينات و منه فإن: $n_T(I_2)=10.n_i(I_2)$ أي أن: $x=10.x_i=5.C.V_E$. (أنظر إلى تتمة الجدول)

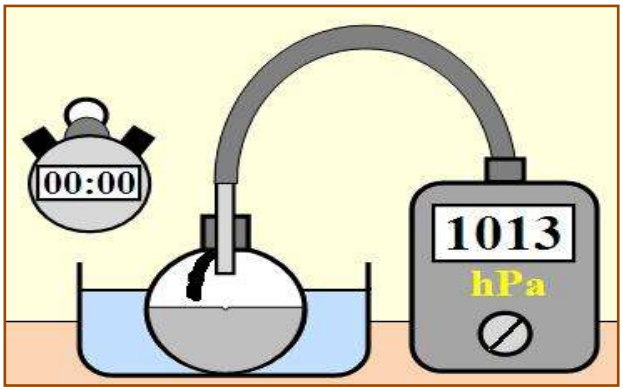
8) أرسم المنحى الممثل لتغيرات x بدلالة الزمن، أي $x=f(t)$.



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

3. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة – قياس الضغط:



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

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

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:

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
P(hPa)	1013	1025	1036	1048	1060	1068	1079	1081	1087	1091	1093	1093
$n(H_2)$(mmol)	0	0,12	0,24	0,36	0,48	0,56	0,64	0,70	0,76	0,80	0,82	0,82
x(mmol)	0	0,12	0,24	0,36	0,48	0,56	0,64	0,70	0,76	0,80	0,82	0,82

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

نكتب أولا أنصاف المعادلة بالنسبة لكل مزدوجة مع احترام الأنواع المتفاعلة و الناتجة:

بالنسبة للمزدوجة الأولى: $Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$

بالنسبة للمزدوجة الثانية: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

و منه المعادلة الحصيلة : (توحيد معاملات الإلكترونات أولا)

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$$

2) أحسب كمية المادة البدئية لكل من المتفاعلين.

كمية المادة البدئية بالنسبة لـ Mg: $n_i(Mg) = m(Mg)/M(Mg) = 20.10^{-3}/24,3 = 8,2.10^{-4}mol$

كمية المادة البدئية بالنسبة لـ H+: $n_i(H^+)=C.V=0,5.50.10^{-3}=2,5.10^{-2}mol$

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

ضغط الهواء المحصور داخل الحوجلة قبل حدوث التفاعل هو: $P_0 = 1013hPa$.

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

معادلة التفاعل		$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$			
الحالة	التقدم	كميات المادة بـ (mmol)			
البدئية	0	0	0	25	0,82
عند اللحظة t	x	x	x	25 - 2x	0,82 – x
عند النهائية	x_{max}	x_{max}	x_{max}	$25 – 2x_{max}$	$0,82 – x_{max}$

باعتبار أن H^+ هي المتفاعل المحد فإن: $25 – 2x_{max}(H^+)=0$ أي: $x_{max}(H^+)=25/2=12,5mmol$

و باعتبار أن Mg هي المتفاعل المحد فإن: $0,82-x_{max}(Mg)=0$ أي : $x_{max}(Mg)=0,82mmol$

لدينا: $x_{max}(H^+) > x_{max}(Mg)$ و منه فإن المتفاعل المحد هو المغنيزيوم و أن $x_{max} = 0,82mmol$

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

من خلال الجدول الوصفي لدينا: **(1) $n_t(H_2) = x(t)$**

6) اعتمادا على معادلة الحالة للغازات الكاملة، أثبت العلاقة $\mathbf{x(t) = x_{max} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}}$ 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.

لدينا خلال التحول $P = P_0 + P(H_2)$ إذن $P(H_2)=P – P_0 = \Delta P$.

و حسب معادلة الحالة للغازات الكاملة لدينا: $\Delta P \times V = n(H_2).R.T$ أي: $\Delta P = \frac{n(H_2).R.T}{V}$ و حسب العلاقة (1) فإن: $(2)\ \Delta P = \frac{x.R.T}{V}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

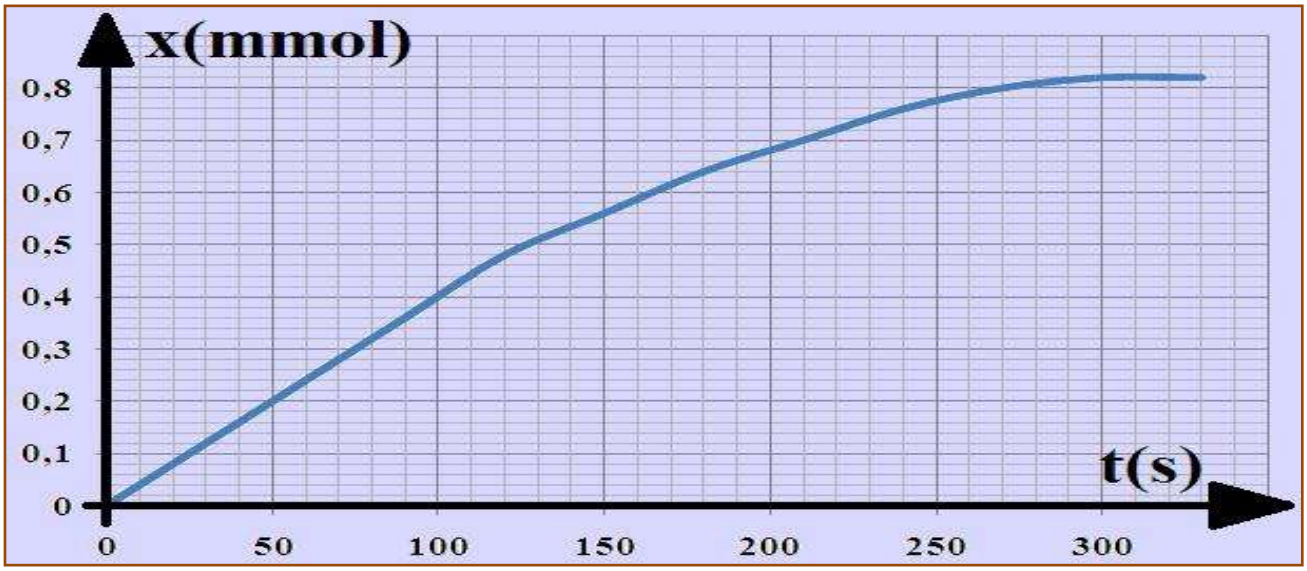
هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

أما عند نهاية التفاعل لدينا $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ و بالتالي: $\Delta P_{max} = \frac{x_{max}.R.T}{V}$ (3).

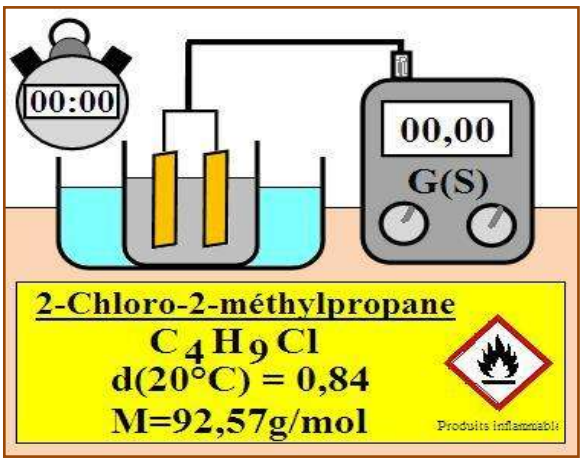
و من (2) و (3) نستنتج أن: $x(t) = x_{max} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$

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

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



4. تتبع تطور تفاعل كيميائي بواسطة – قياس المواصلة-:



نحضر في كأس موضوع في حمام مريم درجة حرارته 20°C، خليطا يتكون من V=50mL من الماء المقطر و V_1=25mL من الإيثانول. نعير خلية قياس المواصلة ثم نغمرها في الخليط بعد تحريكه ليصبح متجانسا، ثم نحدد القيمة البدئية σ_0 للموصلية.

عند t=0 لحظة تشغيل الميقت نأخذ بواسطة ماصة حجما V_2=1mL من 2- كلورو- 2- ميثيل البروبان و نصبه في الكأس، حيث يتفاعل هذا الأخير مع الماء تفاعلا كليا و بطيئا حسب المعادلة:

$$C_4H_9Cl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow C_4H_9OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

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

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\sigma(S.m^{-1})$	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955
x(mmol)	0	2,40	4,60	5,98	6,90	7,82	8,62	8,73	8,96	9,20	9,20

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

الأنواع الكيميائية الموجودة في الخليط التفاعلي التي تؤثر على مواصلة أو موصلية المحلول هي أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ و ايونات الكلورور Cl^-.

2) استنتج تعبير موصلية الخليط التفاعلي.

تعبير موصلية الخليط التفاعلي: $\sigma = \lambda_{H3O+}.[H_3O^+] + \lambda_{Cl-}.[Cl^-]$

3) أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل الحاصل.

معادلة التفاعل	$C_4H_9Cl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow C_4H_9OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كميات المادة			
البدئية	0	0	0	0	n_0
عند اللحظة t	x	x	x	x	$n_0 - x$
النهائية	X_{max}	x_{max}	x_{max}	x_{max}	$n_0 - x_{max}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

حسب الجدول الوصفي و بما أن المتفاعل المحد هو 2- كلورو-2- ميثيل البروبان فإن: $x_{max} = n_0$

أي: $x_{max} = \frac{m}{M} = \frac{\rho.V}{M} = \frac{d.\rho_e.V}{M} = \frac{0,84\times1\times1}{92,57} = 9,1\times10^{-3}mol$

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

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

لدينا تعبير موصلية المحلول عند لحظة t يكتب كما يلي: $\sigma(t) = \lambda_{H3O+}.[H_3O^+]_t + \lambda_{Cl-}.[Cl^-]_t$

و حسب الجدول الوصفي لدينا: $[H_3O^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V}$ ومنه: $(1)\ \sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times \frac{x(t)}{V}$

لدينا تعبير موصلية المحلول عند نهاية التفاعل يكتب كما يلي: $\sigma_f = \lambda_{H3O+}.[H_3O^+]_{max} + \lambda_{Cl-}.[Cl^-]_{max}$

و حسب الجدول الوصفي لدينا: $[H_3O^+]_{max} = [Cl^-]_{max} = \frac{x_{max}}{V}$

ومنه: $(2)\ \sigma_f = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times \frac{x_{max}}{V}$ مع $x_{max} = n_0$

من (1) و (2) نستنتج أن: $x(t) = x_{max} \times \frac{\sigma(t)}{\sigma_f}$

6) أتمم ملأ 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:

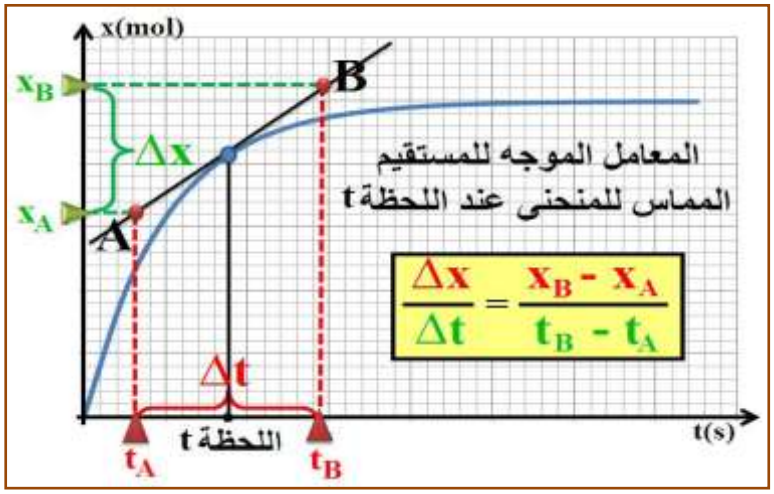
$$\mathbf{v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}}$$

السرعة الحجمية للتفاعل مقدار موجب، كما أن وحدتها في النظام العالمي للوحدات هي $\mathbf{(mol.m^{-3}.s^{-1})}$ وهناك وحدات عملية مثل: $\mathbf{(mol.l^{-1}.min^{-1})}$.

2. تحديد سرعة التفاعل عند لحظة t:

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

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



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

3. تطور سرعة التفاعل خلال الزمن:

عند درجة حرارة ثابتة، تتناقص سرعة التفاعل مع تناقص تراكيز المتفاعلات، لهذا السبب تتناقص خلال الزمن، و رياضيا كلما نقص ميلان المستقيم المماس للمنحنى $x=f(t)$ عند لحظة t، نقصت قيمة المعامل الموجه لهذا المستقيم ومنه تتناقص سرعة التفاعل.

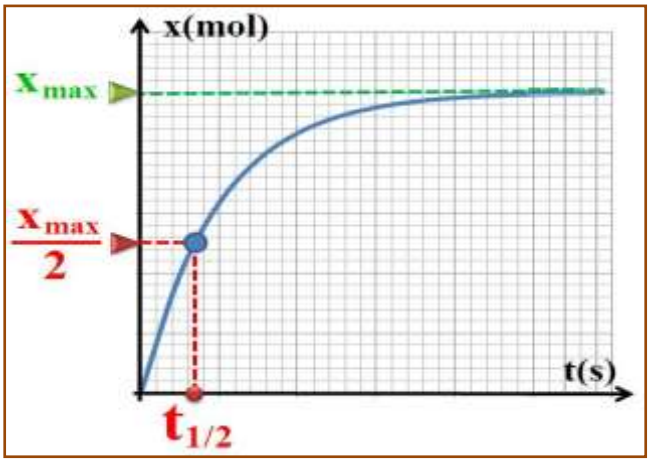
III. زمن نصف التفاعل.

1. تعريف زمن نصف التفاعل:

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو المدة الزمنية اللازمة ليأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية x_f، أي: $\mathbf{x_{1/2} = \frac{x_f}{2}}$

وفي حالة تفاعل كلي تساوي القيمة النهائية لتقدم التفاعل قيمة التقدم الأقصى ($x_f = x_{max}$).

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 $t_{1/2}$ و ذلك 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.و منه فإن زمن نصف التفاعل يمكننا من اختيار التقنية التجريبية اللازمة للتتبع الزمني.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma