

المجال: التطورات الرتيبة

الوحدة الأولى: تطور كميات المتفاعلات والنواتج خلال تحول كيميائي في محلول مائي

المدة: 4 سا

الموضوع: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

1. تعريف:

هي تحديد كمية مادة كل فرد كيميائي في المزيج (متفاعل أو ناتج) خلال أزمنة متعاقبة.

2. الطرق المتاحة لمتابعة تحول كيميائي:

- الطرق الكيميائية: وهي تعتمد على المعايرة اللونية بين محلولين، إذ نعلم على لون نوع كيميائي يختفي أو ينتج أو كاشف مناسب يتغير لونه.

- الطرق الفيزيائية: تعتمد على مقدار فيزيائي نقوم بقياسه.

• قياس الناقلية في حالة الوسط التفاعلي يحتوي على شوارد.

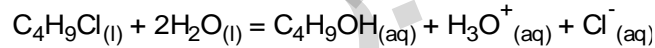
• قياس الحجم أو الضغط باستعمال قانون الغاز المثالي $PV=nRT$.

• قياس الـ pH يعتمد على $[H_3O^+]$ في الوسط التفاعلي.

1-2. المتابعة الزمنية عن طريق قياس الناقلية:

- نشاط 01:

يتفاعل 2-كلورو-2-ميثيل بروبان مع الماء في خليط من الماء والكحول بتفاعل تام حسب المعادلة التالية:



هذا التفاعل ينتج شوارد H_3O^+ و Cl^- والتي تتحكم في قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول. نصب في بيشر كمية من الماء والكحول ونضيف للخليط 1mL من 2-كلورو-2-ميثيل بروبان.

من أجل متابعة هذا التحول نغمر في البيشر مسبار (Sonde) جهاز الناقلية كما هو مبين في الشكل المقابل (الشكل 01). نرج المزيج ثم نشغل الكرونومتر عند اللحظة $t=0$. ونسجل قيمة

الناقلية النوعية σ في لحظات مختلفة ونسجل النتائج في الجدول التالي:

t (min)	0	3	6	9	13	16	19	22	25	28	31
σ (S/m)	0	0,49	0,98	1,27	1,46	1,66	1,76	1,85	1,90	1,95	1,95

1. أنجز جدول تقدم التفاعل.

2. اكتب عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ بدلالة التقدم $X(t)$ والناقلات المولية الشاردية $(\lambda_{H_3O^+}, \lambda_{Cl^-})$ و V حجم المزيج.

- استنتج عبارة $X(t)$ بدلالة $\sigma(t)$ و $(\lambda_{H_3O^+}, \lambda_{Cl^-})$ و V .

3. اكتب عبارة الناقلية النوعية σ_f بدلالة كمية المادة الابتدائية $n_0(C_4H_9Cl)$ و V و $(\lambda_{H_3O^+}, \lambda_{Cl^-})$.

- استنتج العلاقة بين $\sigma(t)$ و σ_f و $n_0(C_4H_9Cl)$ و $X(t)$.

- أكمل الجدول التالي:

t (min)	0	3	6	9	13	16	19	22	25	28	31
σ (S/m)	0	0,49	0,98	1,27	1,46	1,66	1,76	1,85	1,90	1,95	1,95
X(mmol)											

4. ارسم المنحنى البياني $X=f(t)$ ، ماذا تستنتج؟

يعطى: الكتلة الحجمية للمركب (C_4H_9Cl) $\rho=0.85$ g/mL.

1. جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل	$C_4H_9Cl_{(l)} + 2H_2O_{(l)} = C_4H_9OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
الحالة الابتدائية	$n_0(C_4H_9Cl)$	بوفرة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0(C_4H_9Cl) - X(t)$		$X(t)$	$X(t)$	$X(t)$
الحالة النهائية	$n_0(C_4H_9Cl) - X_{max}$		X_{max}	X_{max}	X_{max}

2. عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ بدلالة التقدم $X(t)$ والناقلات المولية الشاردية $(\lambda_{H_3O^+}, \lambda_{Cl^-})$ وحجم المذيب:

نعلم أن:

$$\sigma(t) = \sigma_{H_3O^+} + \sigma_{Cl^-} = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

وحسب جدول التقدم لدينا:

$$[H_3O^+] = [Cl^-] = \frac{X(t)}{V}$$

وبالتالي:

$$\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} \cdot \frac{X(t)}{V} + \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{X(t)}{V} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{X(t)}{V}$$

ومنه:

$$\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{X(t)}{V} \dots (1)$$

- استنتاج عبارة $X(t)$ بدلالة $\sigma(t)$ و $(\lambda_{H_3O^+}, \lambda_{Cl^-})$ و V .

$$X(t) = \frac{\sigma(t) \cdot V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$$

3. عبارة الناقلية النوعية σ_f بدلالة كمية المادة الابتدائية $n_0(C_4H_9Cl)$ و V و $(\lambda_{H_3O^+}, \lambda_{Cl^-})$.

لدينا التفاعل بطيء وتام:

$$X_{max} = X_f = n_0(C_4H_9Cl)$$

ومنه:

$$\sigma_f = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{n_0(C_4H_9Cl)}{V} \dots (2)$$

- استنتاج العلاقة بين $\sigma(t)$ و σ_f و $n_0(C_4H_9Cl)$ و $X(t)$.

$$\frac{\sigma_f}{\sigma(t)} = \frac{n_0(C_4H_9Cl)}{X(t)} \Rightarrow X(t) = \frac{n_0(C_4H_9Cl)}{\sigma_f} \cdot \sigma(t)$$

- اكمال الجدول:

$$n_0(C_4H_9Cl) = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,85 \times 1}{92,5} = 92 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ولدينا:

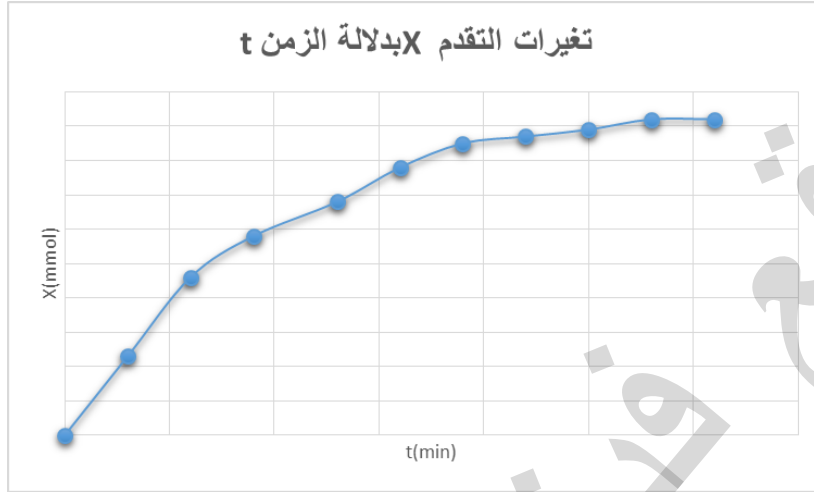
$$\sigma_f = 1,95 \text{ S/m}$$

منه:

$$X(t) = 47.10^{-4} \cdot \sigma(t)$$

t (min)	0	3	6	9	13	16	19	22	25	28	31
σ (S/m)	0	0,49	0,98	1,27	1,46	1,66	1,76	1,85	1,90	1,95	1,95
X(mmol)	0	2,3	4,6	5,8	6,8	7,8	8,5	8,7	8,9	9,2	9,2

4. رسم المنحنى $X=f(t)$.



نتيجة:

قياس الناقلية تمكننا من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية.

2-2. المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة:

- نشاط 02:

الجزء الأول:

في اللحظة $t=0$ نضع 100mL من محلول بيروكسيديكبريتات البوتاسيوم ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) ذو التركيز $C_2=0,036 \text{ mol/L}$ في بيشر موضوع فوق مخلاط مغناطيسي ويحتوي على 100mL من محلول يود البوتاسيوم ($K^+ + I^-$) ذي التركيز المولي $C_1=0,4 \text{ mol/L}$.

1. كيف يظهر عمليا تطور الجملة؟

2. اكتب معادلة التفاعل الحادث (1) علما أن الثنائيات (Ox/Red) الداخلة في التفاعل هي: (I_2/I^-) , $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$.

3. انجز جدولا لتقدم التفاعل (1).

4. اوجد العلاقة بين كمية اليود n_{I_2} وتقدم التفاعل $X(t)$.

الجزء الثاني:

لتعيين كمية ثنائي اليود المتشكلة عند لحظة t . نأخذ في كل مرة من المزيج حجما $v=10\text{mL}$ ونضعه في وعاء بيشر يحتوي على ماء شديد البرودة ثم نقوم بعملية المعايرة باستعمال محلول تيوكبريتات الصوديوم ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) تركيزه $C_3=0,02 \text{ mol/L}$. نضيف قطرات من صمغ النشاء حيث يصبح المحلول أزرق ثم نواصل عملية المعايرة.

نسجل الحجم المضاف عند التكافؤ V_{eq} (عند التكافؤ يزول اللون الأزرق دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا).

الجدول التالي يوضح نتائج المعايرة.

t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
V_{eq} (mL)	0	2,5	5,1	7,1	8,4	10,6	11,4	14,1	15,6	16,1	16,4

1. لماذا نضيف الماء البارد إلى العينة المأخوذة قبل المعايرة.

2. اكتب معادلة التفاعل (2) تفاعل المعايرة علما أن الثنائيات (Ox/Red) الداخلة في التفاعل هي: $(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$, (I_2/I^-) .

3. انجز جدولا لتقدم التفاعل (2).

4. اوجد العلاقة بين $n_0(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V=10\text{mL}$ والحجم V_{eq} .

5. اوجد العلاقة بين $n(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V=200\text{mL}$ والحجم V_{eq} .

- استنتج العلاقة بين تقدم التفاعل $X(t)$ و V_{eq} .

- باستخدام العلاقة السابقة أكمل الجدول التالي:

t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
X(mmol)											

6. باستخدام سلم الرسم.

$$\begin{aligned} X \text{ (mmol)} & \quad 1\text{cm} = 0,5\text{mmol} \\ t \text{ (min)} & \quad 1\text{cm} = 10\text{min} \end{aligned}$$

- ارسم المنحنى البياني $X=f(t)$.

- ماذا تستنتج؟

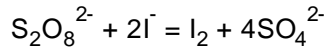
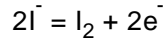
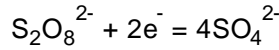
- تحليل نشاط 02:

الجزء الأول:

1. كيف يظهر عمليا تطور الجملة:

يتغير اللون ببطء في البداية حيث يتطور تدريجيا من اللون الأصفر إلى اللون الأسمر دليل على تشكيل ثنائي اليود I_2 .

2. معادلة التفاعل الحادث (1):



3. جدول تقدم التفاعل (1):

معادلة التفاعل	$S_2O_8^{2-} + 2I^- = I_2 + 4SO_4^{2-}$			
الحالة الابتدائية	$C_2 \cdot V_2$	$C_1 \cdot V_1$	0	0
الحالة الانتقالية	$C_2 \cdot V_2 - X(t)$	$C_1 \cdot V_1 - 2X(t)$	$X(t)$	$4X(t)$

4. العلاقة بين كمية اليود $n(I_2)$ وتقدم التفاعل $X(t)$:

من جدول تقدم التفاعل:

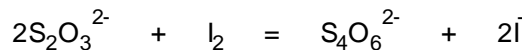
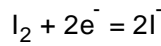
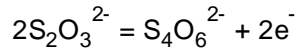
$$n(I_2) = X(t)$$

الجزء الثاني:

1. الهدف من إضافة الماء البارد:

لتوقيف التفاعل لمعايرة I_2 المتشكل.

2. معادلة التفاعل (2):



3. جدول تقدم التفاعل (2):

معادلة التفاعل	$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$			
الحالة الابتدائية	$n_0(S_2O_3^{2-})$	$n_0(I_2)$	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2X_{eq}$	$n_0(I_2) - X_{eq}$	X_{eq}	$2X_{eq}$

4. العلاقة بين $n_0(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V=10\text{mL}$ والحجم V_{eq} :

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_3 \cdot V_{eq}}{2}$$

ومنه:

$$n_0(I_2) = \frac{C_3 \cdot V_{eq}}{2}$$

5. العلاقة بين $n(I_2)$ المتشكلة من أجل الوسط التفاعلي $V=200\text{mL}$ والحجم V_{eq} :

$$\left. \begin{array}{l} n_0(I_2) \rightarrow 10\text{mL} \\ n(I_2) \rightarrow 200\text{mL} \end{array} \right\} \Rightarrow n(I_2) = 10 \cdot C_3 \cdot V_{eq}$$

- استنتاج العلاقة بين تقدم التفاعل $X(t)$ و V_{eq} .

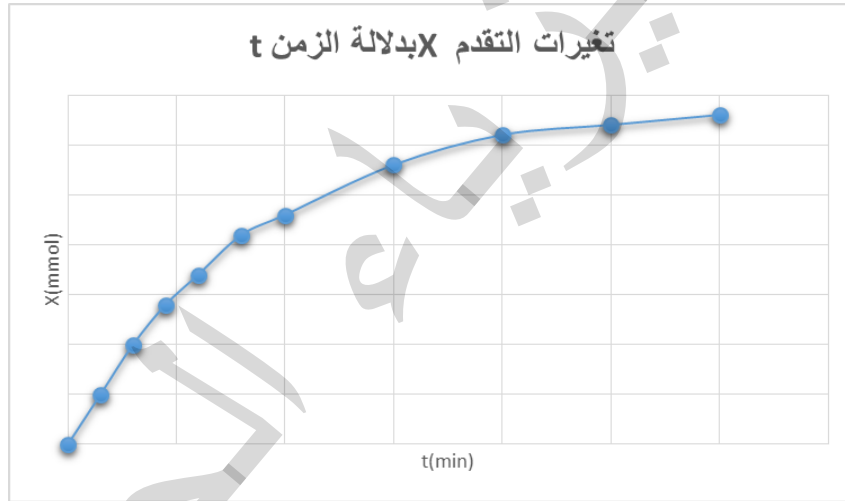
مما سبق لدينا:

$$\begin{array}{l} n(I_2) = X(t) \\ X(t) = 0,2 \cdot V_{eq} \end{array}$$

- اكمال الجدول:

t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
X(mmol)	0	0,5	1,0	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,2	3,3

6. رسم المنحنى $X=f(t)$:

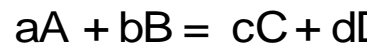


نتيجة:

عملية المعايرة تمكننا من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية.

3. سرعة التفاعل:

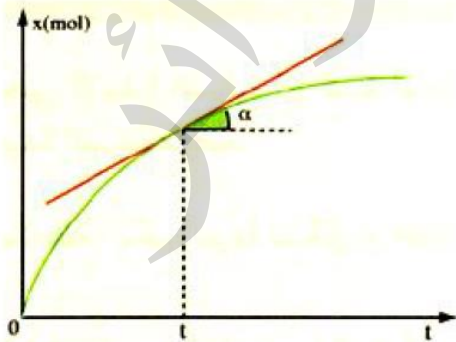
بفرض التفاعل المنمذج بالمعادلة التالية:



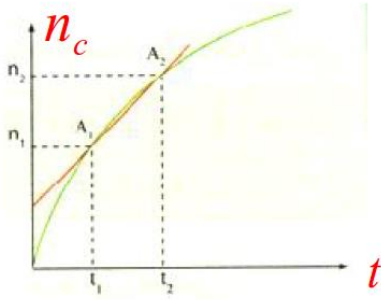
ليكن X هو تقدم التفاعل. تعرف سرعة التفاعل عند اللحظة t

بالعلاقة:

$$v(\text{mol/s}) = \frac{dX}{dt}$$



1-3. سرعة تشكل النوع الكيميائي (C):



أ. السرعة المتوسطة لتشكيل النوع الكيميائي (C):

تعطى بالعلاقة:

$$v_m(\text{mol/s}) = \frac{\Delta n_c}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

ب. السرعة اللحظية لتشكيل النوع الكيميائي (C):

تعرف سرعة التفاعل عند لحظة t بالعلاقة:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{dn_c}{dt}$$

وتمثل بيانيا ميل المماس للمنحنى عند تلك اللحظة t.

2-3. سرعة اختفاء النوع الكيميائي (A):

أ. السرعة المتوسطة لاختفاء النوع الكيميائي (A):

تعطى بالعلاقة

$$v_m(\text{mol/s}) = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

التالية:

ب. السرعة اللحظية لاختفاء النوع الكيميائي (A):

تعطى بالعلاقة:

$$v(\text{mol/s}) = -\frac{dn_A}{dt}$$

3-3. السرعة الحجمية لتشكيل واختفاء نوع كيميائي:

إذا كان التفاعل يتم في وسط مائي حجمه V تعرف السرعة الحجمية لتشكيل النوع الكيميائي (C) بالعلاقة:

$$v_c(\text{mol/l.s}) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_c}{dt}$$

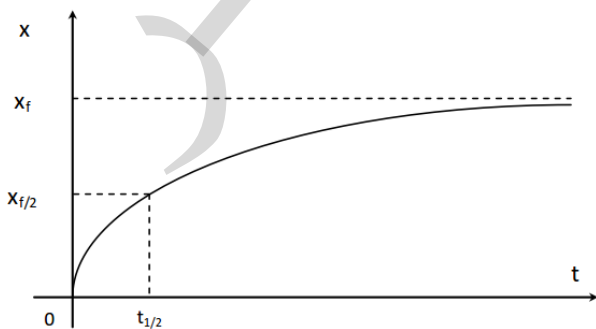
وتعرف كذلك السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي (A) بالعلاقة:

$$v_A(\text{mol/l.s}) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}$$

إذا كان حجم الوسط التفاعلي ثابت ($V=C^{ste}$) فإن:

$$n_c = [C] \cdot V \Rightarrow v_c = \frac{1}{V} \cdot \frac{d([C] \cdot V)}{dt} = \frac{V}{V} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \Rightarrow v_c = \frac{d[C]}{dt}$$

$$n_A = [A] \cdot V \Rightarrow v_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{d([A] \cdot V)}{dt} = -\frac{V}{V} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow v_A = -\frac{d[A]}{dt}$$



4-3. زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو المدة اللازمة ليبلغ التقدم نصف قيمته النهائية.

$$X_{(t_{1/2})} = \frac{X_f}{2}$$

بصفة عامة:

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d} \quad v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dn_D}{dt}$$