

التتبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعل

تمارين مرفقة بالحلول

فيزياء تارودانت



التمرين الأول:

ندرس تطور التفاعل الكيميائي الناتج عن تأكسد أيونات اليودور I^- بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2 . عند اللحظة $t=0s$ نمزج 20,0mL من محلول يودور البوتاسيوم تركيزه 0,10mol/L محمض بواسطة حمض الكبريتيك بإفراط مع 8,0mL من الماء و 2,0mL من الماء الأوكسجيني تركيزه 0,10mol/L. نتمكن بواسطة تقنية معينة من تحديد تركيز ثنائي اليود المتكون في لحظات مختلفة، حيث ندون النتائج في الجدول التالي:

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	t_{∞}
$[I_2]$ (mmol.L ⁻¹)	0	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	
x (mmol)								

- 1- اكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل علما أن المزدوجتين المتدخلتين فيه هما $H_2O_2(aq)/H_2O(l)$ و $I_2(aq)/I^-(aq)$.
- 2- هل الخليط البدئي ستيكيومتري؟
- 3- أنشئ جدول التقدم. نعتبره تفاعلا كلياً.
- 4- أوجد العلاقة بين تركيز ثنائي اليود $[I_2]$ و التقدم x و الحجم V للخليط.
- 5- حدد قيمة التقدم القصوي الموافقة للحظة t_{∞} انتهى خلالها التحول الكيميائي و استنتج قيمة تركيز ثنائي اليود النظرية الناتجة عند انتهاء التحول الكيميائي.
- 6- أتمم ملء الجدول.
- 7- مثل منحنى تطور التقدم x بدلالة الزمن t.
- 8- كيف تتغير سرعة التفاعل ؟ علل جوابك.
- 9- أوجد تركيب الخليط عند اللحظة $t=300s$.
- 10- عرف زمن نصف التفاعل ثم حدد قيمته.



التمرين الثاني:

ندرس التحول الكيميائي الناتج عن تأكسد أيونات اليودور $I^-_{(aq)}$ بأيونات بيروكسو ثنائي كبريتات $S_2O_8^{2-}$ عند درجة الحرارة $25^\circ C$.

نصب في كأس حجم $V_1=40\text{mL}$ من محلول بيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه $C_1=1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نضيف إليه عند اللحظة $t=0\text{s}$ حجم $V_2=60\text{mL}$ من محلول يودور البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه $C_2=1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

لنتبع تطور التحول الكيميائي، نستعمل مقياس الموصلة.

المزدوجتان مؤكسد – مختزل المتفاعلتان هما: $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ و I_2 / I^- .

1- علل إمكانية استعمال تقنية قياس الموصلة لتتبع تطور المجموعة الكيميائية.

2- اكتب نصف معادلتَي الأكسدة – اختزال للمزدوجتين المتفاعلتين مع إعطاء اسميهما، ثم استنتج المعادلة الإجمالية للتفاعل.

3- أنشئ جدول التقدم باعتبار التفاعل كلي و حدد المتفاعل المحد.

4- اجد الأيونات المتواجدة بالمحلول بعد انطلاق التفاعل و قبل نهايته.

5- نعبر عن موصلة الخلية المستعملة خلال التجربة بالعلاقة: $G=k \cdot \sigma$ ، بحيث k ثابتة الخلية ($k>0$) و σ موصلية المحلول.

5-1- عبر عن موصلية المحلول بدلالة تراكيز الأيونات و موصلياتها المولية الأيونية. نهمل أيونات الأوكسونيوم و أيونات الهيدروكسيد أمام باقي الأيونات.

5-2- بين أنه يمكن كتابة موصلة الخلية عند لحظة t على الشكل التالي:

$$G(t) = \frac{A + Bx(t)}{V}$$

بحيث:

V : حجم الخليط المتفاعل

$x(t)$: تقدم التفاعل عند لحظة t .

3- نأخذ بالنسبة لبقية التمرين

5-3- حدد وحدة كل من الثابتين A و B في النظام العالمي للوحدات.

5-4- حدد العلاقة الرياضية التي تجمع الموصليات المولية الأيونية λ_{I^-} و $\lambda_{S_2O_8^{2-}}$ و $\lambda_{SO_4^{2-}}$ للحصول على نتيجة

توافق مبيان تطور الموصلة G بدلالة الزمن أسفله.

6- نأخذ في بقية التمرين $A = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ (SI)}$ و $B = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ (SI)}$.

6-1- أعط تعريف السرعة الحجمية للتفاعل و عبر عنها بدلالة الموصلة G .

6-2- حدد السرعة الحجمية البدئية v_0 عند اللحظة $t=0\text{s}$.

7- أعط التعبير الحرفي للموصلة البدئية G_0 و الموصلة القصوى $G_{\max}$ بدلالة A و B و V و $x_{\max}$ و تحقق من قيمتيهما باستعمال المبيان.

8- عبر عن الموصلة $G_{1/2}$ عند اللحظة التي تساوي نصف زمن التفاعل $t_{1/2}$ بدلالة G_0 و $G_{\max}$.

9- احسب $G_{1/2}$ و حدد مبياناً قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

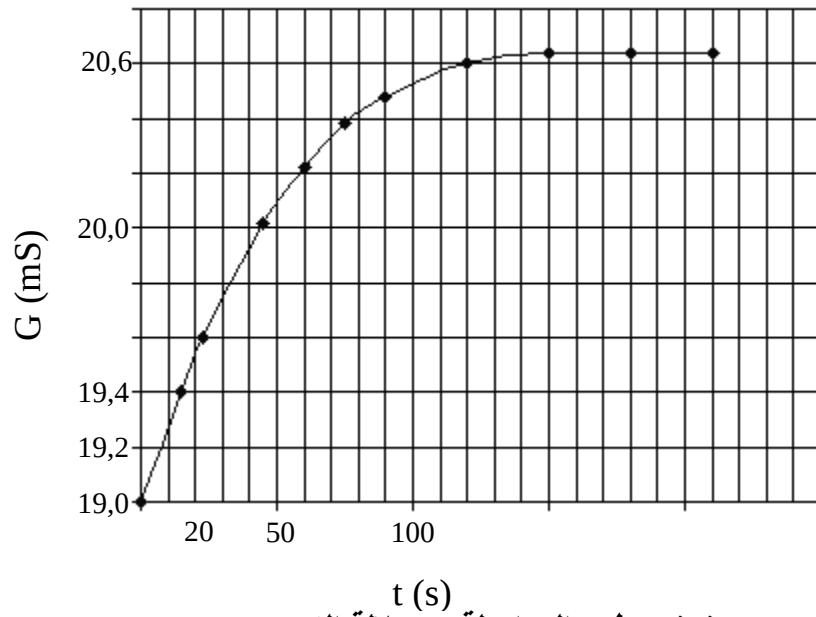
10- حدد من بين المقادير الفيزيائية أسفله تلك التي ستتغير في حالة إنجاز التجربة عند درجة الحرارة $30^\circ C$.

التقدم البدئي - التقدم النهائي - التقدم الموافق لنصف زمن التفاعل - السرعة الحجمية البدئية للتفاعل - السرعة

الحجمية عند اللحظة التي تساوي زمن نصف التفاعل - الموصلة البدئية - الموصلة النهائية زمن نصف

التفاعل - المدة الزمنية الفاصلة بين بداية و نهاية التفاعل.





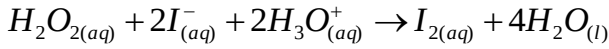
منحنى تطور الموصلة G بدلالة الزمن t



الأجوبة

التمرين الأول:

-1



-2- ليكون الخليط البدئي ستيكيومتريا ينبغي أن يتحقق لدينا عند الحالة البدئية وحسب المعادلة الكيميائية:

$$2n_0(H_2O_2) = n_0(I^-)$$

لنحسب إذن كمية المادة البدئية للمتفاعلين:

$$n_0(I^-) = [I^-]_0 \cdot V_0(K^+ + I^-) = 0,10 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2 \text{ mmol}.$$

$$n_0(H_2O_2) = [H_2O_2]_0 \cdot V_0(H_2O_2) = 0,10 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,2 \text{ mmol}.$$

إذن:

$$2n_0(H_2O_2) = 0,4 \text{ mmol}.$$

نلاحظ أن $n_0(I^-) > 2n_0(H_2O_2)$

إذن فالخليط البدئي ليس ستيكيومتريا.

-3

معادلة التفاعل							
$H_2O_{2(aq)} + 2I_{(aq)}^- + 2H_3O_{(aq)}^+ \rightarrow I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$						التقدم x(mmol)	الحالة
كمية المادة (mmol)							
$n_0(H_2O_2)$ 0,2	$n_0(I^-)$ 2	بوفرة		0	بوفرة	0	الحالة البدئية
$0,2 - x$	$2 - 2x$	بوفرة		x	بوفرة	x	خلال التحول
$0,2 - x_{\max}$	$2 - 2x_{\max}$	بوفرة		$x_{\max}$	بوفرة	$x_{\max}$	الحالة النهائية

-4

$$[I_2] = \frac{n(I_2)}{V} = \frac{x}{V}$$

-5

حسب جواب السؤال (-2) تبين لنا أن المتفاعل المحد هو الماء الأوكسيجيني ($n_0(I^-) > 2n_0(H_2O_2)$)

إذن:

$$0,2 - x_{\max} = 0$$

و بالتالي:

$$x_{\max} = 0,2 \text{ mmol}$$



لتحديد تركيز ثنائي اليود ينبغي حساب حجم الخليط V :
لدينا:

$$V = V_0(K^+ + I^-) + V_0(H_2O_2) + V_0(H_2O) = 20,0 + 8,0 + 2,0 = 30\text{mL}$$

نعلم أن:

$$[I_2] = \frac{n(I_2)}{V} = \frac{x}{V}$$

إذن:

$$[I_2]_f = \frac{n_f(I_2)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{x_{\max}}{V}$$

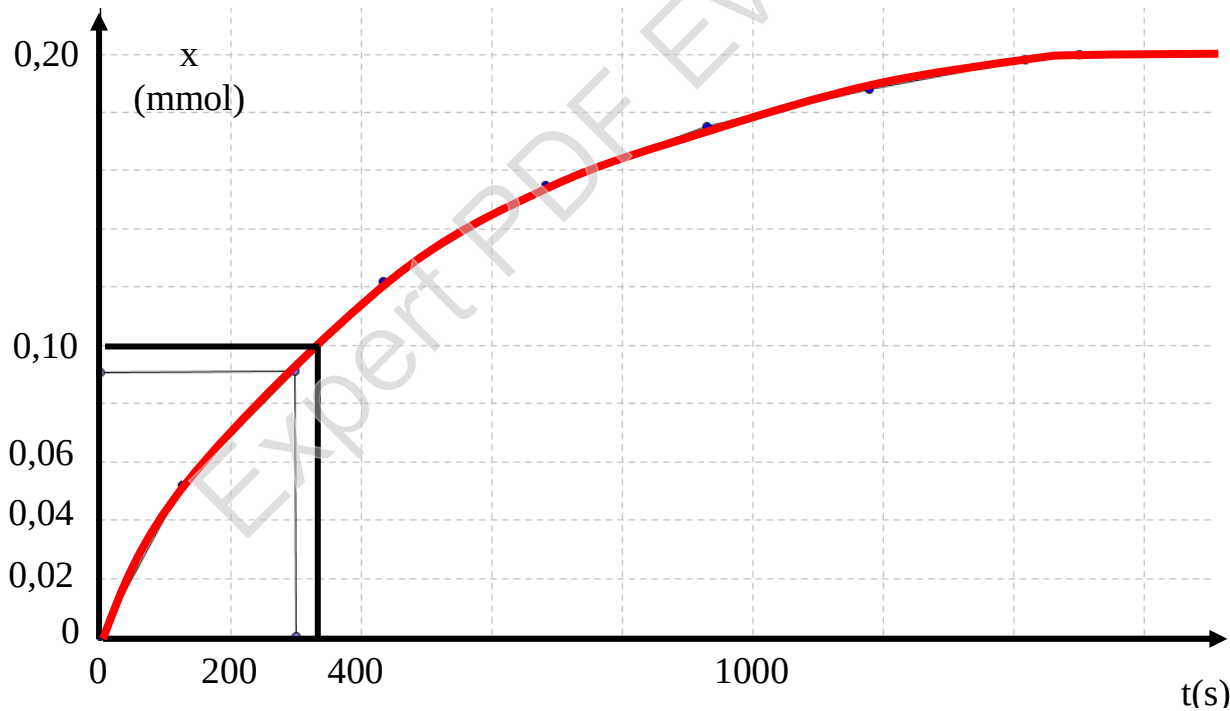
ت ع:

$$[I_2]_f = \frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

-6

t_∞	1420	1178	930	682	434	126	0	t (s)
6,67	6,53	6,26	5,84	5,16	4,06	1,74	0	$[I_2]$ (mmol.L ⁻¹)
0,200	0,196	0,188	0,175	0,155	0,122	0,052	0	x (mmol)

-7



8- تتناقص سرعة التفاعل أثناء تطور التحول الكيميائي لأن تراكيز المتفاعلات تتناقص تدريجيا خلال هذا التطور.



9- باعتماد المبيان أعلاه نجد أن $x(t=300s) = 0,09mmol$ وحسب جدول التقدم نجد:

$$n(H_2O_2) = 0,2 - x = 0,2 - 0,09 = 0,11mmol.$$

$$n(I^-) = 2 - 2x = 2 - 0,18 = 1,82mmol.$$

$$n(I_2) = x = 0,09mmol.$$

10- نسمي زمن نصف التفاعل المدة الزمنية التي يكون عند تمامها تقدم التفاعل مساو لنصف التقدم النهائي. و هكذا نحدد مبياناً زمن نصف التفاعل بتحديد الزمن الموافق لتقدم يساو نصف التقدم النهائي

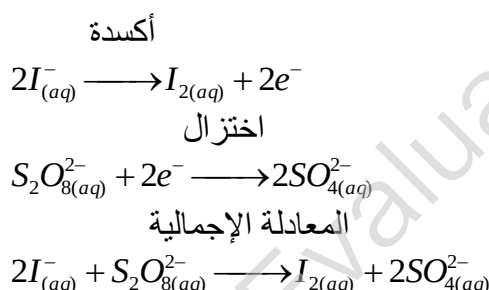
$$(x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 0,1mmol) \text{ حيث نجد:}$$

$$t_{1/2} \approx 335s$$

التمرين الثاني:

1- نستعمل تقنية قياس المواصلة لاختفاء أيونات و ظهور أخرى أثناء تطور التحول الكيميائي.

2-



3-

$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^- \rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$					معادلة التفاعل	
كمية المادة (mmol)					التقدم x(mmol)	الحالة
$n_1 = C_1 V_1 = 4$	$n_2 = C_2 V_2 = 9$		0	0	0	الحالة البدئية
$n_1 - x$	$n_2 - 2x$		2x	x	x	خلال التحول
$4 - x$	$9 - 2x$					
$4 - x_{\max}$	$9 - 2 x_{\max}$		$2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	الحالة النهائية

نفترض أن المتفاعل المحد هو أيون اليودور:

$$9 - 2x_{max1} = 0$$

$$x_{max1} = 4,5mmol$$

نفترض أن المتفاعل المحد هو أيون بيروكسو ثنائي كبريتات:

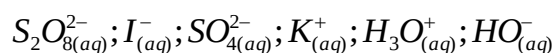
$$4 - x_{max2} = 0$$

$$x_{max2} = 4mmol$$

و بما أن $x_{max2} < x_{max1}$ إذن المتفاعل المحد هو أيون بيروكسو ثنائي كبريتات، و بالتالي:

$$x_{max} = 4mmol$$

4- الأيونات المتواجدة بالخليط:



-5

1-5- بإهمال أيونات الأوكسونيوم و أيونات الهيدروكسيد نعبر عن موصلية المحلول عند لحظة t كالتالي:

$$\sigma = (\lambda_{K^+} \cdot [K^+] + \lambda_{S_2O_8^{2-}} \cdot [S_2O_8^{2-}] + \lambda_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}] + \lambda_{I^-} \cdot [I^-])$$

-2-5

ملحوظة: نعبر عن x في العلاقات أسفله بوحدة mol ، بينما تم اعتماد وحدة mmol في جدول التقدم.

$$\begin{aligned} G(t) &= k\sigma = k(\lambda_{K^+} \cdot \frac{2C_1V_1 + C_2V_2}{V} + \lambda_{S_2O_8^{2-}} \cdot \frac{(4 \cdot 10^{-3} - x)}{V} + \lambda_{SO_4^{2-}} \cdot \frac{2x}{V} + \lambda_{I^-} \cdot \frac{(9 \cdot 10^{-3} - 2x)}{V}) \\ &= k(\frac{(2C_1V_1 + C_2V_2)\lambda_{K^+}}{V} + \frac{4 \cdot 10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}}}{V} + \frac{9 \cdot 10^{-3}\lambda_{I^-}}{V} - \frac{\lambda_{S_2O_8^{2-}}x}{V} + \lambda_{SO_4^{2-}} \frac{2x}{V} - \frac{2\lambda_{I^-}x}{V}) \\ &= \frac{k}{V} ((2C_1V_1 + C_2V_2)\lambda_{K^+} + 4 \cdot 10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9 \cdot 10^{-3}\lambda_{I^-}) + \frac{k \cdot x}{V} (2\lambda_{SO_4^{2-}} - \lambda_{S_2O_8^{2-}} - 2\lambda_{I^-}) \end{aligned}$$

نضع:

$$A = k((2C_1V_1 + C_2V_2)\lambda_{K^+} + 4 \cdot 10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9 \cdot 10^{-3}\lambda_{I^-})$$

و

$$B = k(2\lambda_{SO_4^{2-}} - \lambda_{S_2O_8^{2-}} - 2\lambda_{I^-})$$

و هكذا سيصبح تعبير الموصلة كالتالي:

$$G(t) = \frac{A + Bx(t)}{V}$$

-3-5

لدينا:

$$G(t) = \frac{A}{V} + \frac{Bx(t)}{V}$$

إذن G(t) و $\frac{A}{V}$ و $\frac{Bx(t)}{V}$ مقادير لها نفس الوحدة S

و بما أن وحدة G(t) هي S و وحدة V هي m³ إذن:

وحدة A هي : S.m³

وحدة B هي: S.m³.mol⁻¹

-4-5

لدينا حسب المبيان G يتزايد مع مرور الزمن و نعلم أن التقدم x يتزايد هو الآخر مع مرور الزمن، و من ثم

فالمقدار G يتزايد بتزايد x.

و بما أن:

$$G(t) = \frac{A}{V} + \frac{Bx(t)}{V}$$

ليتحقق شرط تزايد G بتزايد x ينبغي أن تكون B موجبة. (B>0):

$$B = k(2\lambda_{SO_4^{2-}} - \lambda_{S_2O_8^{2-}} - 2\lambda_{I^-}) > 0$$

لدينا k>0 إذن:

$$2\lambda_{SO_4^{2-}} - \lambda_{S_2O_8^{2-}} - 2\lambda_{I^-} > 0$$



-6
-1-6

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

لدينا:

$$G(t) = \frac{A}{V} + \frac{Bx(t)}{V}$$

إذن:

$$x(t) = \frac{V \cdot G(t) - A}{B}$$

و من تم فإن:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{V}{B} \frac{dG(t)}{dt}$$

إذن:

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

-2-6
لدينا:

$$v_0 = \frac{1}{B} \left(\frac{dG(t)}{dt} \right)_{t=0}$$

نمثل المماس للمنحنى عند اللحظة $t=0s$ و نختار نقطتين تنتميان إليه:
نختار على سبيل المثال النقطتين $(0;19)$ و $(30;19,8)$

$$v_0 = \frac{1}{B} \left(\frac{\Delta G(t)}{\Delta t} \right) = \frac{1}{B} \cdot \frac{(G_2 - G_1)}{(t_2 - t_1)} = \frac{1}{4,2 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{(19,8 - 19) \cdot 10^{-3}}{30 - 0} = 0,63 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 0,63 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

-7- لدينا:

$$G(t) = \frac{A + Bx(t)}{V}$$

- حساب G_0 .
إذن:

$$G_0 = G(t=0) = \frac{A + Bx(t=0)}{V} = \frac{A + B \cdot 0}{V} = \frac{A}{V} = \frac{A}{V_1 + V_2}$$

ت ع:

$$G_0 = \frac{1,9 \cdot 10^{-6}}{100 \cdot 10^{-6}} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ S} = 19 \text{ mS}$$

نجد أن قيمة G_0 التي تم حسابها توافق قيمة G_0 المحددة في المبيان.



- حساب G_{max} .
لدينا:

$$G_{max} = \frac{A + Bx_{max}}{V}$$

نعلم حسب جواب السؤال 3- أن $x_{max} = 4\text{mmol}$ إذن:

$$G_{max} = \frac{1,9 \cdot 10^{-6} + 4,2 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-6}} = 0,02068\text{S} \approx 20,7\text{ms}$$

نجد أن قيمة G_{max} التي تم حسابها توافق قيمة G_{max} المحددة في المبيان.
-8

لدينا:

$$G_0 = \frac{A}{V}$$

$$G_{max} = \frac{A + Bx_{max}}{V} = G_0 + \frac{Bx_{max}}{V}$$

$$G_{1/2} = \frac{A + B \frac{x_{max}}{2}}{V} = G_0 + \frac{Bx_{max}}{2V} = G_0 + \frac{(G_{max} - G_0)}{2} = \frac{G_{max} + G_0}{2}$$

$$G_{1/2} = \frac{G_{max} + G_0}{2}$$

-9

$$G_{1/2} = \frac{G_{max} + G_0}{2} = \frac{19 + 20,7}{2} = 19,85\text{mS}$$

و باعتماد المبيان نحدد زمن نصف التفاعل بتحديد اللحظة الموافقة للمواصلة $G_{1/2} = 19,85\text{mS}$

فنجد: $t_{1/2} \approx 44\text{s}$

10- بما ان درجة الحرارة عامل حركي، فالمقادير التي سيطرأ عليها تغيير بتغيير درجة الحرارة هي:
السرعة الحجمية البدئية للتفاعل - السرعة الحجمية عند اللحظة التي تساوي زمن نصف التفاعل - زمن نصف التفاعل - المدة الزمنية الفاصلة بين بداية و نهاية التفاعل.

PCtaroudant
2010

