التتبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعل
تمارين مرفقة بالحلول

فيزياء تارودانت

http://phychi.voila.net

التمرين الأول:

ندرس تطور التفاعل الكيميائي الناتج عن تأكسد أيونات اليودور I^- بواسطة الماء الأوكسيجيني 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 $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ و $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$.
2- هل الخليط البدئي ستيكيومتري؟
3- أنشئ جدول التقدم . نعتبره تفاعلا كليا.
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 $S_2O^{2-}_{8(aq)}$ عند درجة الحرارة 25°C.

نصب في كأس حجما V_1=40mL من محلول بيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه C_1=1,0.10^{-1} mol.L^{-1}، ثم نضيف إليه عند اللحظة t=0s حجما V_2=60mL من محلول يودور البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه C_2=1,5.10^{-1}mol.L^{-1}.

لتتبع تطور التحول الكيميائي، نستعمل مقياس المواصلة.

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

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

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

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

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

5- نعبر عن مواصلة الخلية المستعملة خلال التجربة بالعلاقة: G=k.σ ، 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 مواصلة 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 المواصلة G بدلالة الزمن أسفله.

6- نأخذ في بقية التمرين A = 1,9.10^{-6} (SI) و B = 4,2.10^{-5} (SI).

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

6-2- حدد السرعة الحجمية البدئية v_0 عند اللحظة t=0s.

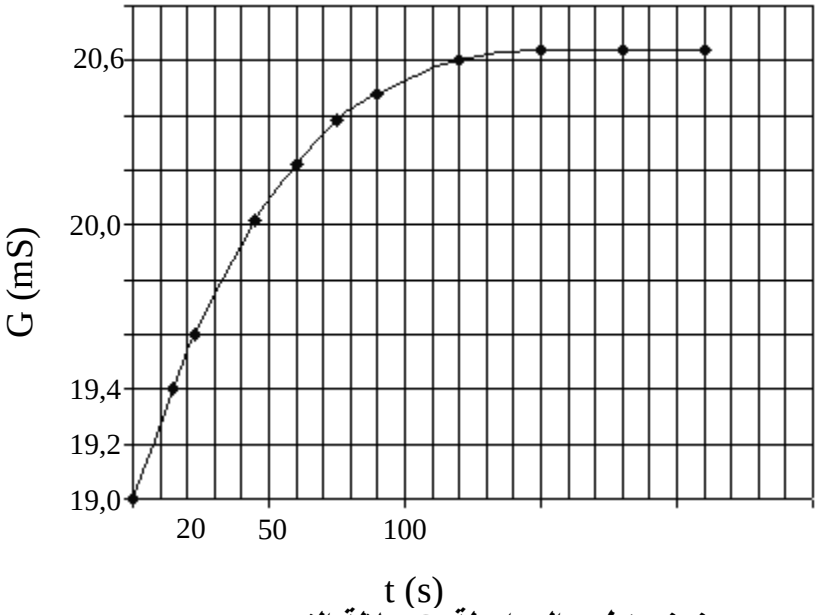
7- أعط التعبير الحرفي للمواصلة البدئية G_0 و المواصلة القصوية G_{max} بدلالة A و B و V و x_{max} و تحقق من قيمتيهما باستعمال المبيان.

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

9- احسب $G_{1/2}$ و حدد مبيانيا 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°C.

التقدم البدئي- التقدم النهائي – التقدم الموافق لنصف زمن التفاعل – السرعة الحجمية البدئية للتفاعل – السرعة الحجمية عند اللحظة التي تساوي زمن نصف التفاعل- المواصلة البدئية- المواصلة النهائية- زمن نصف التفاعل- المدة الزمنية الفاصلة بين بداية و نهاية التفاعل.



منحنى تطور المواصلة G بدلالة الزمن t

http://phychi.voila.net

http://phychi.voila.net

الأجوبة

التمرين الأول:

-1

$$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

-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:

$n_0(I^-) = [I^-]_0 . V_0(K^+ + I^-) = 0,10 . 0,02 = 2.10^{-3}mol = 2mmol.$

$n_0(H_2O_2) = [H_2O_2]_0 . V_0(H_2O_2) = 0,10 . 0,02 = 2.10^{-4}mol = 0,2mmol.$

إذن:

$2n_0(H_2O_2) = 0,4mmol.$

نلاحظ أن $n_0(I^-) > 2n_0(H_2O_2)$

إذن فالخليط البدئي ليس ستيكيومتريا.

-3

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)}$	$+2I^-_{(aq)}$	$2H_3O^+_{(aq)}$	$\rightarrow$	$I_{2(aq)}$	$+4H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم x(mmol)	كمية المادة (mmol)					
الحالة البدئية	0	بوفرة	0		بوفرة	$n_0(I^-)$ 2	$n_0(H_2O_2)$ 0,2
خلال التحول	x	بوفرة	x		بوفرة	2 - 2x	0,2 - x
الحالة النهائية	x_{max}	بوفرة	x_{max}		بوفرة	$2 - 2\,x_{max}$	$0,2 - x_{max}$

-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:

$x_{max} = 0,2mmol$

لتحديد تركيز ثنائي اليود ينبغي حساب حجم الخليط V :

لدينا:

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

نعلم أن:

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

إذن:

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

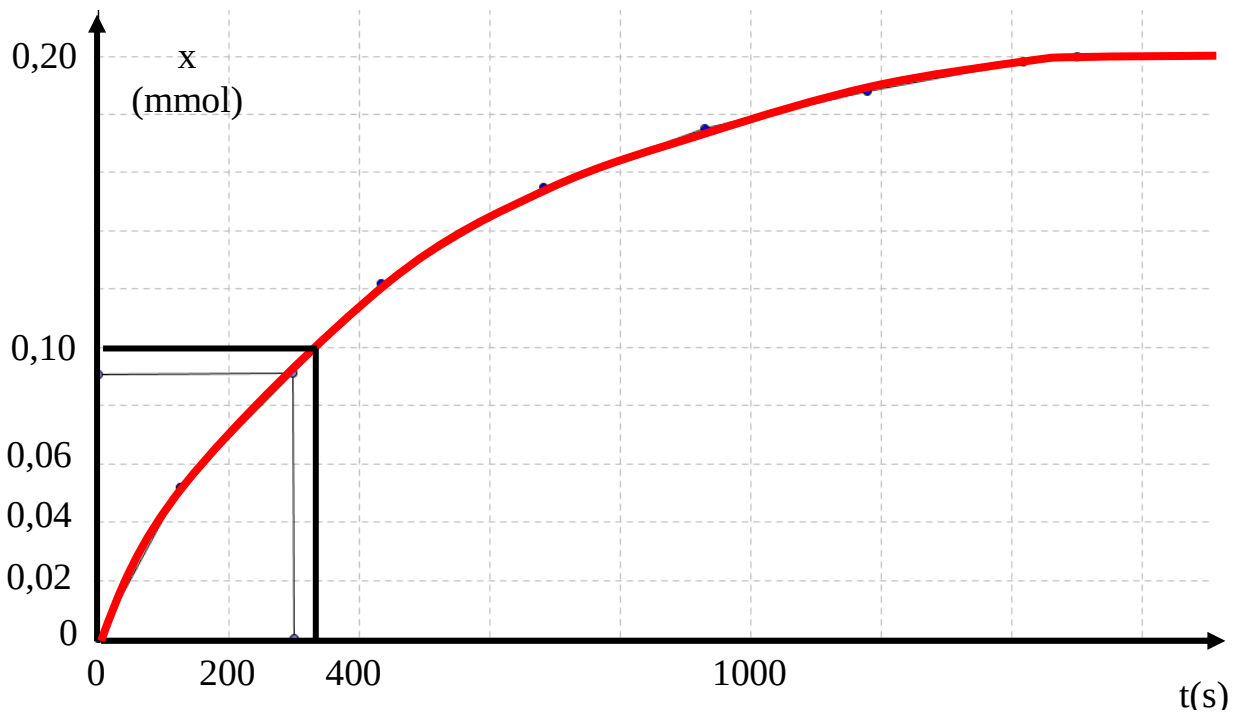
ت ع:

$$[I_2]_f = \frac{0,2.10^{-3}}{30.10^{-3}} = 6,67.10^{-3} mol.L^{-1}$$

-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
و حسب 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 مبيانيا زمن نصف التفاعل بتحديد الزمن الموافق لتقدم يساو نصف التقدم النهائي
$\left(x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 0{,}1mmol \right)$ حيث نجد:

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

التمرين الثاني:

1- نستعمل تقنية قياس المواصلة لاختفاء أيونات و ظهور أخرى أثناء تطور التحول الكيميائي.
2-

أكسدة
$$2I^-_{(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 2e^-$$
اختزال
$$S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2SO^{2-}_{4(aq)}$$
المعادلة الإجمالية
$$2I^-_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 2SO^{2-}_{4(aq)}$$

3-

معادلة التفاعل		$S_2O^{2-}_{8(aq)}$	$+2I^-_{(aq)}$	$\rightarrow$	$2SO^{2-}_{4(aq)}$	$+I_{2(aq)}$
الحالة	التقدم x(mmol)	كمية المادة (mmol)				
الحالة البدئية	0	$n_1 = C_1V_1 = 4$	$n_2 = C_2V_2 = 9$		0	0
خلال التحول	x	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$		2x	x
		4 - x	9 - 2x			
الحالة النهائية	x_{max}	$4 - x_{max}$	$9 - 2x_{max}$		$2x_{max}$	x_{max}

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:

$S_2O^{2-}_{8(aq)}; I^-_{(aq)}; SO^{2-}_{4(aq)}; K^+_{(aq)}; H_3O^+_{(aq)}; HO^-_{(aq)}$

-5

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

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

-2-5

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

$$G(t) = k\sigma = k(\lambda_{K^+}.\frac{2C_1V_1 + C_2V_2}{V} + \lambda_{S_2O_8^{2-}}.\frac{(4.10^{-3} - x)}{V} + \lambda_{SO_4^{2-}}\frac{2x}{V} + \lambda_{I^-}.\frac{(9.10^{-3} - 2x)}{V})$$

$$= k(\frac{(2C_1V_1 + C_2V_2)\lambda_{K^+}}{V} + \frac{4.10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}}}{V} + \frac{9.10^{-3}\lambda_{I^-}}{V} - \frac{\lambda_{S_2O_8^{2-}}x}{V} + \lambda_{SO_4^{2-}}\frac{2x}{V} - \frac{2\lambda_{I^-}x}{V})$$

$$= \frac{k}{V}((2C_1V_1 + C_2V_2)\lambda_{K^+} + 4.10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9.10^{-3}\lambda_{I^-}) + \frac{k.x}{V}(2\lambda_{SO_4^{2-}} - \lambda_{S_2O_8^{2-}} - 2\lambda_{I^-})$$

نضع:

$$A = k((2C_1V_1 + C_2V_2)\lambda_{K^+} + 4.10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9.10^{-3}\lambda_{I^-})$$

و

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

و هكذا سيصبح تعبير المواصلة 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 m^3 إذن:

وحدة A هي : $S.m^3$

وحدة B هي: $S.m^3.mol^{-1}$.

-4-5

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

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

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)

$$v_0=\frac{1}{B}\left(\frac{\Delta G(t)}{\Delta t}\right)=\frac{1}{B}.\frac{(G_2-G_1)}{(t_2-t)_1}=\frac{1}{4,2.10^{-5}}.\frac{(19,8-19).10^{-3}}{30-0}=0,63mol.m^{-3}.s^{-1}=0,63mmol.L^{-1}.s^{-1}$$

7- لدينا:

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

- حساب G_0.

إذن:

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

ت ع:

$$G_0=\frac{1,9.10^{-6}}{100.10^{-6}}=1,9.10^{-2}S=19mS$$

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}= 4mmol إذن:

$$G_{max} = \frac{1,9.10^{-6} + 4,2.10^{-5}.4.10^{-3}}{100.10^{-6}} = 0,02068S \approx 20,7ms$$

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

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

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

فنجد: $t_{1/2} \approx 44s$

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