



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الرابعة / عملي

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية :

3

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الأحد: 2023/11/19 الأحد: 2023/11/26	عملي حركية التفاعلات الكيميائية	الجلسة الرابعة 4
د: مروة رباح	تحديد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية لتفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت DETERMINATION OF PARTIAL AND TOTAL ORDERS OF THE REACTION OF SODIUM THIOSULPHATE WITH SULPHURIC ACID	قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2023 - 2024
على جميع الطلاب التقيد بمواعيد الجلسات العملية، إضافة لضرورة الالتزام والتقيد بقواعد السلامة المخبرية في كل جلسة		

الهدف من التجربة:

تحديد مرتبة التفاعل وحساب ثوابت سرعة التفاعل وأزمنة نصف التفاعل.

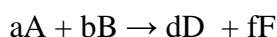
الأدوات والمواد المستخدمة:

أنابيب اختبار عدد 10، حامل أنابيب، ماصة سعة 10 ml، مقياس مدرج سعة 25 ml.

محلول ثيو كبريتات الصوديوم 0.1 N، حمض الكبريت 2 N.

مقدمة نظرية:

تختلف سرعة التفاعلات الكيميائية اختلافاً كبيراً فيما بينها ويعبر عادةً عن سرعة التفاعل الكيميائي بتغير تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل في واحدة الزمن بوحدة mol/l.s أو M/s. تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعة إلى قوى مناسبة تدعى بمرتبة التفاعل للمادة المعتبرة، فمن أجل التفاعل الافتراضي التالي:



يمكن أن نعبر عن قانون السرعة بالشكل:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt} = k C_A^x C_B^y \quad (1)$$

حيث تمثل:

k ثابت سرعة التفاعل وهو يتغير بتغير درجة الحرارة ولكنه مستقل عن تغير تراكيز المواد المتفاعلة. تدعى x و y بمراتب التفاعل الجزئية للمواد المتفاعلة A و B على التوالي، ومجموعها يدعى بمرتبة التفاعل الكلية $(n = x + y)$.

إذا كانت سرعة التفاعل ثابتة بالنسبة لتغير تركيز إحدى المواد المتفاعلة فإن المرتبة الجزئية لهذه المادة تكون مساوية للصفر. فمثلاً إذا كانت مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة B تساوي الصفر وكانت المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A هي الواحدة فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية:

$$v = k C_A C_B^0 = k C_A \quad (2)$$

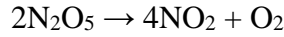
والمرتبة الكلية للتفاعل هي المرتبة الأولى (n = 1).

أما إذا كانت سرعة التفاعل لا تتعلق بتغير تركيز A وكانت المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة B هي الثانية فإن سرعة التفاعل يُعبّر عنها بالعلاقة:

$$v = kC_A^0C_B^2 = kC_B^2 \quad (3)$$

والمرتبة الكلية للتفاعل هي المرتبة الثانية (n = 2).

إنّ عبارة السرعة وثابت السرعة ومرتبة التفاعل مقادير تجريبية بحتة لا يمكن التنبؤ عنها من الأمثال الستوكيومترية التي تظهر في معادلة التفاعل الإجمالية، مثال على ذلك تفاعل تفكك خماسي أكسيد ثنائي الأزوت N₂O₅ التالي:

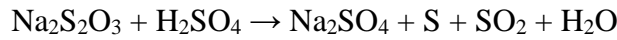


حيث وُجد تجريبياً أنّه تفاعل من المرتبة الأولى لأنّ سرعة التفاعل تأخذ الشكل التالي:

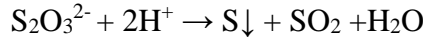
$$v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (4)$$

نلاحظ مما سبق أنّ مرتبة التفاعل هي التي تتحكم بسرعة التفاعل.

سوف ندرس في هذه التجربة سرعة تفاعل الأكسدة والإرجاع الذي يحدث لمحلول ثيو كبريتات الصوديوم بوجود حمض الكبريت، حيث يمكن تحديد سرعة التفاعل من قياس الزمن اللازم لظهور العكر في أنبوب التفاعل:



أو بالشكل الشاردي:



ويعبر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = kC_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^x C_{\text{H}^+}^y \quad (5)$$

وفي هذه التجربة يمكن دراسة تغير سرعة

التفاعل بتغير تراكيز المواد المتفاعلة وذلك عن طريق قياس الزمن اللازم لترسيب مقدار معين من الكبريت (مقدار يمكن جعله ثابتاً)، أو بداية ظهور العكر، وبالتالي فإنّ سرعة التفاعل تتناسب في هذه الحالة عكساً مع الزمن اللازم للحصول على المقدار المترسب من الكبريت أو بداية ظهور العكر (أو طرداً مع مقلوب الزمن) ومن النتائج التي يمكن الحصول عليها يمكن تعيين مرتبة التفاعل المذكور.

- إذا كان تركيز الحمض ثابتاً وأنّ تركيز الثيو كبريتات في اللحظة t هو $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ مقدراً بـ mol/l فإنّ سرعة التفاعل، العلاقة (5)، تؤوّل إلى الشكل التالي:

$$v = -\frac{dC_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{dt} = k_{app} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^x \quad (6)$$

فإذا كان هذا التفاعل من المرتبة

الأولى بالنسبة لمادة الثيو كبريتات أي (x = 1) يكون:

$$-\frac{dC_{S_2O_3^{2-}}}{C_{S_2O_3^{2-}}} = k \cdot dt$$

وبالمكاملة ينتج ما يلي:

$$\ln \frac{C_o}{C} = k \cdot t \quad (7)$$

حيث C_o هو ثابت التكامل، ومن الشروط

البداية عندما $t = 0$ يكون تركيز الثيو كبريتات مساوياً C_o ، ويكون تركيز الثيو كبريتات في اللحظة t من العلاقة (7) هو:

$$C = C_o e^{-kt} \quad (8)$$

بأخذ لوغاريتم طرفي العلاقة (6) نحصل على:

$$\log v = \log k + x \log C_{S_2O_3^{2-}} \quad (9)$$

ويرسم المقدار $\log v$ أو $\log \frac{1}{t}$ بدلالة $\log C_{S_2O_3^{2-}}$ نحصل على خط مستقيم ميله يساوي x الذي يُعبّر

عن مرتبة التفاعل، ونقطة تقاطعه مع محور $\log v$ تعطي القيمة $\log k$ ومنها نحسب k .

- إذا كان تركيز الثيو كبريتات ثابتاً باعتبار أن تركيزه كبيراً فإنّ التغيّر النسبي لتركيزه مهملاً. فيمكن كتابة عبارة السرعة له بالشكل التالي:

$$v = -\frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = k'(H_2SO_4)^y \Rightarrow \log v = \log k' + y \log(H_2SO_4) \quad (10)$$

إذا كانت المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لحمض الكبريت صفراً فإنّ سرعة التفاعل تبقى ثابتة بتغيّر تركيز الحمض، وتؤول العلاقة (10) عندئذٍ إلى ما يلي:

$$-d(H_2SO_4) = k' dt$$

$$(H_2SO_4) = -k't + C_o \quad (11)$$

حيث C_o ثابت التكامل ويساوي التركيز البدائي لحمض الكبريت، وعند رسم (H_2SO_4) بدلالة t نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $-k'$.

طريقة العمل التجريبي: Experimental Procedure

1- خذ خمسة أنابيب اختبار ونظفها جيداً ورتبها على حامل أنابيب ثم صب فيها المحاليل التالية:

رقم الأنبوب	1	2	3	4	5
$(ml) V_{Na_2S_2O_3}$	1	2	3	4	5
$(ml) V_{H_2O}$	4	3	2	1	0

2- أضف إلى الأنبوب الأول 5 ml من محلول حمض الكبريت 2N وشغل الميقاتية من بدء الإضافة وعيّن الزمن اللازم لظهور العكر.

3- أعد التجربة السابقة على الأنابيب الأربعة الباقية وفي كل تجربة ثبت تركيز المحلول الحمضي القياسي (2 N).

4- سجل في كل تجربة الزمن اللازم لظهور العكر .

5- رتب النتائج في جدول كالتالي:

جدول (1) تفاعل حمض الكبريت مع تراكيز مختلفة من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

رقم الأنبوب	$t \text{ (s)}$	$s^{-1} v = \frac{1}{t}$	$V_{H_2SO_4}$	V_{H_2O}	$V_{Na_2S_2O_3}$	$C_{Na_2S_2O_3}$	$\log (Na_2S_2O_3)$
1			5	4	1		
2			5	3	2		
3			5	2	3		
4			5	1	4		
5			5	0	5		

6- كرر التجربة السابقة بجميع خطواتها مثبتاً تركيز الثيو كبريتات (5 ml) بتركيز (0.1 N) مغيّراً تركيز حمض الكبريت وفق ما يلي:

رقم الأنبوب	1	2	3	4	5
$(\text{ml}) V_{H_2SO_4}$	1	2	3	4	5
$(\text{ml}) V_{H_2O}$	4	3	2	1	0

جدول (2) تفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع تراكيز مختلفة من H_2SO_4 .

رقم الأنبوب	$t \text{ (sec)}$	$s^{-1} \frac{1}{t}$	$V_{H_2SO_4}$	V_{H_2O}	$V_{Na_2S_2O_3}$	(H_2SO_4)	$\log(H_2SO_4)$
1			1	4	5		
2			2	3	5		
3			3	2	5		
4			4	1	5		
5			5	0	5		

الحسابات:

1- احسب تركيز الثيو كبريتات وحمض الكبريت في الأنابيب الخمسة بعد إضافة الماء المقطر وفقاً لقانون مور لكل التجارب.

2- احسب $\frac{1}{t}$ من أجل كل تراكيز الثيو كبريتات الصوديوم وتراكيز الحمض.

3- احسب $\log 1/t$ و $\log(Na_2S_2O_3)$ ثم ارسم الشكل البياني الدال على:

■ تغير $\log 1/t$ بدلالة $\log(Na_2S_2O_3)$ من الجدول (1).

■ تغير السرعة بتغير تركيز حمض الكبريت من الجدول (2).

- 4- عيّن مرتبة التفاعل لكل من الثيو كبريتات الصوديوم و حمض الكبريت من ميل الخط المستقيم الناتج، ثم المرتبة الكلية للتفاعل، واكتب علاقة السرعة.
- 5- احسب أزمنة نصف التفاعل.