

تصحيح تمارين التتبع الزمني لتحول - سرعة التفاعل

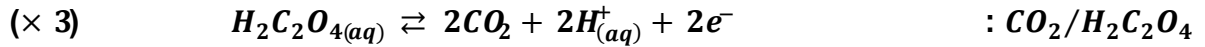
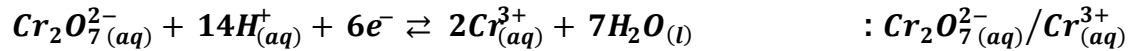
تمرين 1:

1- كتلة بلورات حمض الأوكساليك اللازمة لتحضير 100mL من المحلول S_1 لدينا :

$$\begin{cases} n = \frac{m}{M} \\ C_1 = \frac{n}{V} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m = nM \\ n = C_1 V \end{cases} \Rightarrow m = C_1 V M \quad (C_2H_2O_4)$$

تطبيق عددي : $m = 6010^{-3} \times 01 \times (2 \times 12 + 2 \times 1 + 16 \times 4) = 0756 \times g$

1-2- معادلة التفاعل بين المزدوجتين :



2-2- تعريف السرعة الحجمية :

تعرف السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة التالية :

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

حيث V هو حجم الخليط التفاعلي

و $\frac{dx}{dt}$ مشتقة التقدم بالنسبة للزمن

- تعبير السرعة بدلالة $[Cr^{3+}]$:

حسب معادلة التفاعل نكتب : $n(Cr^{3+}) = 2x$ أي : $x = \frac{n(Cr^{3+})}{2}$ مع $[Cr^{3+}] = \frac{n(Cr^{3+})}{V} \Rightarrow n(Cr^{3+}) = [Cr^{3+}]V$ ومنه :

$$x = \frac{n(Cr^{3+})}{2} = \frac{[Cr^{3+}]V}{2} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{[Cr^{3+}]V}{2} \right) = \frac{V}{2} \cdot \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$$

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{2} \cdot \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \Rightarrow v = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$$

2-3- حساب سرعة التفاعل عند $t=0$:

نحسب المعامل الموجه للمماس T :

$$K = \left(\frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} \right)_{t=0} = \frac{12 - 0}{333 - 0} = 036 \text{ mmolL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v(t=0) = \frac{K}{2} = 018 \text{ mmolL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

حساب سرعة التفاعل عند $t=50s$:

نحسب المعامل الموجه للمماس T' :

$$K = \left(\frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} \right)_{t=50s} = \frac{14 - 6}{100 - 167} = 0096 \text{ mmolL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v(t=50s) = \frac{K}{2} = 0048 \text{ mmolL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2-4- الحد الذي يؤول إليه تركيز أيونات Cr^{3+} :

نجز الجدول الوصفي لتقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$3H_2C_2O_4(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \rightleftharpoons 6CO_2 + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$						
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة ب $mmol$						
البديية	0	3	0835	وفير	-	0	0	وفير
البينية	x	$3 - x$	$0835 - x$	وفير	-	$6x$	$2x$	وفير
النهائية	x_{max}	$3 - 3x_{max}$	$0835 - x_{max}$	وفير	-	$6x_{max}$	$2x_{max}$	وفير

حسب الجدول الوصفي :

إذا كان المتفاعل المحد هو حمض الاوكساليك يكون $x_{max1} = 1mmol$

إذا كان المتفاعل المحد هو أيونات ثنائي كرومات يكون : $x_{max2} = 0835mmol$

بما أن : $x_{max2} < x_{max1}$ فإن التقدم الأقصى هو : $x_{max} = 0835mmol$

حسب الجدول الوصفي : $n(Cr^{3+}) = 2x_{max} = 167mmol$

الحد الذي يؤول إليه تركيز أيونات الكرومات هو :

$$[Cr^{3+}]_f = \frac{n(Cr^{3+})}{V} = \frac{167}{01} = 167mmolL^{-1}$$

-استنتاج زمن نصف التفاعل :

نحصل على زمن نصف التفاعل عندما يصبح التقدم x يساوي $\frac{x_{max}}{2}$:

$$[Cr^{3+}]_{1/2} = \frac{x_{max}}{V} = \frac{[Cr^{3+}]_f}{2} = 835mmolL^{-1}$$

مبيانيا وباستعمال الاسقاط نحصل على $t_{1/2} \approx 667s$

2-5- من خلال تمثيل المماس في لحظات مختلفة يتبين أن معامل الموجه يتناقص مع الزمن ، وبما أن حجم الخليط يبقى ثابتا خلال التفاعل فإن السرعة الحجمية تتناقص خلال التفاعل الى أن تنعدم عند نهايته.

تمرين 2:

1- حساب كثافة غاز ثنائي أوكسيد الكربون :

$$d = \frac{M(CO_2)}{29} = \frac{12 + 16 \times 2}{29} = 1.52 < 1$$

كثافة غاز ثنائي أوكسيد الكربون أكثر من الهواء (أي أنه أثقل من الهواء) وبالتالي فهو يتجمع في أسفل المغارة .

2- حساب كمية مادة المتفاعلات البديية :

-بالنسبة لأيون الأوكسونيوم :

$$n_0(H_3O^+) = CV_s = 01 \times 01 = 1010^{-2}mol$$

-بالنسبة لكربونات الكالسيوم :

$$n_0(Ca^{2+}) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = \frac{2}{40 + 12 + 16 \times 3} = 2010^{-2}mol$$

3-جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$CaCO_3(s) \rightleftharpoons 2H$	$3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons O$	$2(g) \rightleftharpoons 3H$	$2O(g) \rightleftharpoons Ca$	$2^+_{(aq)}$
حالة المجموعة	التقدم	كمية المادة ب mol				
الحالة البدئية	0	2010^{-2}	1010^{-2}	0	بوفرة	0
الحالة الوسيطة	x	$2010^{-2} - x$	$1010^{-2} - 2x$	x	بوفرة	x
الحالة النهائية	x_{max}	$2010^{-2} - x_{max}$	$1010^{-2} - 2x_{max}$	x_{max}	بوفرة	x_{max}

-إذا كان أيون الاوكسونيوم هو المتفاعل المحد ، فإن: $1010^{-2} - 2x_{max1} = 0$ أي: $x_{max1} = 510^{-3} mol$

-إذا كان أيون كربونات الكالسيوم هو المتفاعل المحد ، فإن: $2010^{-2} - x_{max2} = 0$ أي: $x_{max2} = 2010^{-2} mol$

بما أن : $x_{max1} < x_{max2}$ المتفاعل المحد هو أيون H_3O^+ والتقدم الاقصى هو $x_{max} = 510^{-3} mol$

1-4- باستعمال معادلة الغازات الكاملة نكتب :

$$P_{atm} V_{CO_2} = n(CO_2)RT^*$$

حسب الجدول الوصفي : $n(CO_2) = x$
العلاقة (*) تكتب :

$$x = \frac{P_{atm} V_{CO_2}}{RT} \quad \text{أي: } P_{atm} V_{CO_2} = xRT$$

-حساب التقدم x عند اللحظة $t = 20s$:

حسب جدول القياسات نجد عند هذه اللحظة الحجم : $V_{CO_2} = 29mL = 2910^{-6} m^3$

العلاقة (**) تكتب :

$$x = \frac{10210^5 \times 2910^{-6}}{831 \times 298} \approx 1210^{-3} mol$$

2-4- الحجم القصوي الممكن الحصول عليه في هذه التجربة :

$$V_{CO_2max} = \frac{x_{max}RT}{P_{atm}} \Rightarrow V_{CO_2max} = \frac{510^{-3} \times 831 \times 298}{10210^5} = 12110^{-4} m^3 = 121mL$$

من خلال جدول القياسات نلاحظ أن الحجم النهائي لغاز CO_2 يساوي الحجم القصوي وبالتالي التفاعل كلي .

$$V_{CO_2max} = V_{CO_2final} = 121mL$$

1-5- تعبير السرعة الحجمية للتفاعل :

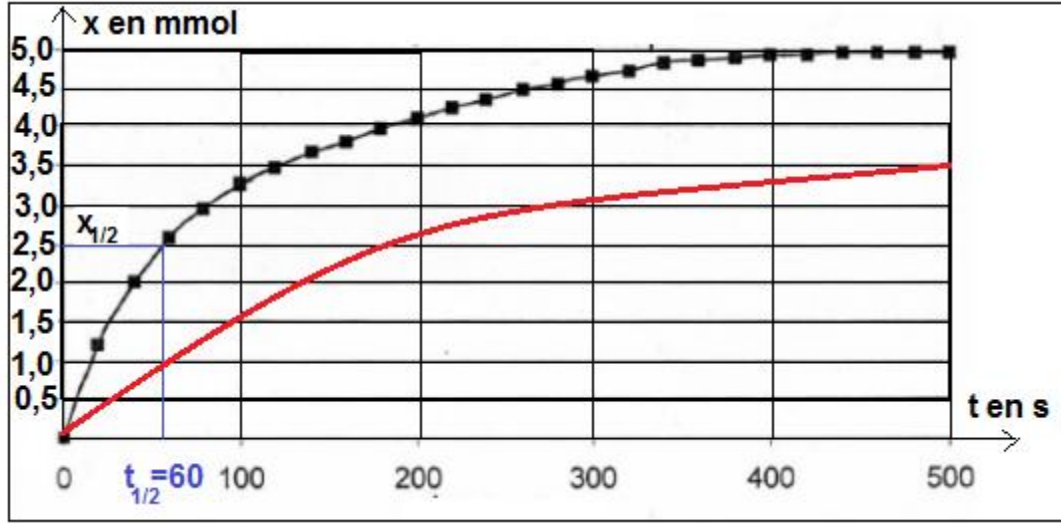
$$v = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{dx}{dt}$$

حيث V_S : حجم الخليط التفاعلي و $\frac{dx}{dt}$ مشتقة التقدم بالنسبة للزمن .

بما أن حجم الخليط يبقى ثابتا خلال التفاعل والمعامل الموجه لمماس المنحنى يتناقص مع الزمن t ، فإن السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص مع الزمن الى أن تنعدم عند نهاية التفاعل .

2-5- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو المدة الزمنية التي عند تمامها يصل التقدم الى نصف قيمته النهائية .
أي: عند $t = t_{1/2}$ لدينا : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = 2510^{-3} mol$
مبيانيا نجد : $t_{1/2} \approx 60s$



1-6- بما أن درجة الحرارة عامل حركي فعند انخفاض درجة الحرارة ستتنخفض السرعة الحجمية عند $t = 0$ وقيمتها ستكون أقل من الحالة الأولى .

2-6- أنظر الشكل أعلاه .

1-7- جرد الأيونات المتواجدة في المحلول : أيون الكلورور $Cl^-_{(aq)}$ أيون الاوكسونيوم $H_3O^+_{(aq)}$ و أيون الكالسيوم $Ca^{2+}_{(aq)}$ الأيون الذي لا يتدخل في التفاعل هو أيون الكلورور $Cl^-_{(aq)}$.

2-7- من خلال معادلة التفاعل نلاحظ ان تكون مول واحد من أيون الكالسيوم يؤدي الى اختفاء مولين من أيون الاوكسونيوم وبما أن $\lambda_{H_3O^+} \gg \lambda_{Ca^{2+}}$ وبالتالي موصلية المحلول تتناقص .

3-7- حساب موصلية المحلول عند $t=0$:

عند هذه اللحظة الايونات المتواجدة في المحلول هي : $Cl^-_{(aq)}$ و $H_3O^+_{(aq)}$ و أيونات $Ca^{2+}_{(aq)}$ لم تتكون بعد . موصلية المحلول تكتب :
مع $\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_i + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]_i$ نكتب :

$$\sigma_0 = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Ca^{2+}})C = 0,110^{-3} molm^{-3} \times (350 + 75) 10^{-3} Sm^2 mol^{-1} = 425 Sm^{-1}$$

4-7- إثبات العلاقة : $\sigma = 425 - 580x$

موصلية المحلول عند اللحظة t تكتب :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]$$

حسب الجدول الوصفي :

$$[Cl^-] = C \text{ و } [Ca^{2+}] = \frac{x}{V_S} \text{ و } [H_3O^+] = \frac{CV_S - 2x}{V_S}$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \frac{CV_S - 2x}{V_S} + \lambda_{Cl^-} C + \lambda_{Ca^{2+}} \frac{x}{V_S} \Rightarrow \sigma = C(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) + \frac{x}{V_S}(\lambda_{Ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3O^+})$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V_S}(\lambda_{Ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3O^+})$$

ت.ع:

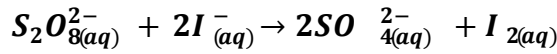
$$\sigma = 425Sm^{-1} + \frac{xmo l}{0.110^{-3}m^{-3}} \times (120 - 2 \times 350) \times 10^{-3}Sm^2mo l^{-1} = 425 - 580x$$

5-7- حساب موصلية المحلول عند x_{max} :

$$\sigma_{max} = 425 - 580x_{max} \Rightarrow \sigma_{max} = 425 - 580 \times 510^{-3} = 135Sm^{-1}$$

تمرين 3 :

1- معادلة تفاعل الأكسدة - اختزال :



2- كمية مادة المتفاعلين والتركيز البدني للمتفاعلين في الخليط :

$$n_o(S_2O_8^{2-}) = c_1V_1 = 510^{-2} \times 0.05 = 2510^{-2}mo l$$

$$n_o(I^-) = c_2V_2 = 410^{-2} \times 0.05 = 2010^{-2}mo l$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n_o(S_2O_8^{2-})}{V_1 + V_2} = \frac{2510^{-2}}{0.05 + 0.05} = 2510^{-2}mo ll^{-1}$$

$$[I^-]_0 = \frac{n_o(I^-)}{V_1 + V_2} = \frac{2010^{-2}}{0.05 + 0.05} = 2010^{-2}mo ll^{-1}$$

3- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة ب (mol)			
الحالة البدنية	0	2510^{-2}	210^{-2}	0	0
الحالة الوسيطة	x	$2510^{-2} - x$	$210^{-2} - 2x$	2x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$2510^{-2} - x_{max}$	$210^{-2} - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

التقدم الأقصى :

$$\frac{n_o(I^-)}{2} = \frac{2010^{-2}}{2} = 110^{-2}mo l \text{ و } \frac{n_o(S_2O_8^{2-})}{1} = 2510^{-2}mol$$

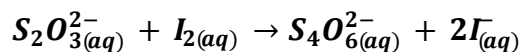
وبالتالي التقدم الأقصى هو : $x_{max} = 110^{-2}mo l$

4- الطرق التي تمكن من تتبع تطور المجموعة الكيميائية المدروسة هي :

-الموصلية
-المعايرة

5-1- نبرد العينة في الماء المثلج لإيقاف تطور التفاعل (تسمى هذه العملية الغطس)

5-2- معادلة تفاعل المعايرة :



6-تعبير التراكيز المولية للمتفاعلات و النواتج بدلالة التقدم x :
بالاستعانة بالجدول الوصفي نكتب :

$$[I_2] = x, [SO_4^{2-}] = \frac{n(SO_4^{2-})}{V_1+V_2} = \frac{2x}{V_1+V_2}, [I^-] = \frac{n(I^-)}{V_1+V_2} = \frac{210^{-2}-2x}{V_1+V_2}, [S_2O_8^{2-}] = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{V_1+V_2} = \frac{2510^{-2}-x}{V_1+V_2}$$

$$\frac{n(I_2)}{V_1+V_2} = \frac{x}{V_1+V_2}$$

7-تعبير السرعة الحجمية بدلالة تركيز ثنائي اليود :
حسب تعريف السرعة الحجمية :

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

$$x = V \cdot [I_2] : \text{أي } [I_2] = \frac{x}{V_1+V_2} \text{ و } V = V_1 + V_2 : \text{مع}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(V \cdot [I_2])}{dt} = V \cdot \frac{d[I_2]}{dt}$$

$$v = \frac{d[I_2]}{dt} : \text{نعوض في تعبير السرعة نجد}$$

لحساب السرعة الحجمية عند اللحظة $t=0$ نحدد المعامل الموجه للمماس T_1 للمنحنى عند نفس اللحظة :

$$v_0 = \left. \frac{d[I_2]}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{30 \text{ mmolL}^{-1}}{5 \text{ min}} = 06 \text{ mmolL}^{-1} \text{ min}^{-1} = 6010^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

8- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لكي يصل التقدم x نصف قيمته النهائية x_f .

$$x_{max} = x_f = \text{نعلم أن قيمة التقدم الأقصى}$$

$$[I_2]_{max} = 110^{-2} \text{ mol}$$

$$10 \text{ mmolL}^{-1} = 110^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = 5 \text{ mmolL}^{-1} \text{ عند التقدم}$$

نجد مبيانيا : $t_{1/2} = 12 \text{ min}$ انظر المبيان .

السرعة الحجمية عند اللحظة $t=80 \text{ min}$:

تكون السرعة منعدمة عند هذه اللحظة لأن مماس المنحنى يكون أفقيا ومعامله الموجه يكون منعدما .

$$v_{t=80 \text{ min}} = \left. \frac{d[I_2]}{dt} \right|_{t=80 \text{ min}} = 0$$

9-السرعة الحجمية لتكون ثنائي اليود تتناقص خلال الزمن ($v_0 > v_{t=80 \text{ min}}$) لأن تراكيز المتفاعلات التي تتناقص هي عامل حركي للتفاعل .

10-العوامل الحركية التي تمكن من تغيير سرعة التفاعل هي :

-التركيز البدني للمتفاعلات

-ملحوظة :

الحفاز يؤثر على سرعة التفاعل لكنه ليس بعامل حركي .

