

الجزء الأول : التحولات
السرعة والبطئ لمجموعة كيميائية
الوحدة 2

ذ. هشام محجر

التتابع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

Suivi temporel d'une transformation

- Vitesse de réaction

ثانية باكالوريا
الكيمياء-جميع الشعب
الصفحة : $\frac{1}{3}$

- * تهدف الحركة الكيميائية إلى تتبع تحول كيميائي من خلال تحديد التقدم ($f(t) = x$) وذلك بقياس كمية مادة أو تركيز إحدى الأنواع الكيميائية المتواجدة في المجموعة باعتماد طرق فيزيائية (قياس المواصلة - قياس pH - قياس الحجم أو الضغط - قياس الطيف [الضوئي...]) أو طرق كيميائية كالمعايرة .
- * السرعة الحجمية v لتفاعل عند اللحظة t_i بالنسبة لحجم V ثابت هي : $v(t_i) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_i}$ مع x تقدم التفاعل.
- * تناسب السرعة الحجمية لتفاعل اطرادا مع المعامل الموجه لمماس المنحنى $x=f(t)$ عند اللحظة t .
- * تتناقص السرعة الحجمية لتفاعل خلال الزمن .
- * نسمى زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ المدة الزمنية اللازمة لأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته النهائية $\frac{x_f}{2}$
- * في حالة التفاعل الكلي يكون $t_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$ المدة الزمنية اللازمة لاحتفاء نصف الكمية البدئية للمتفاعل المحدد .
- * المدة الزمنية اللازمة لانتهاء التحول الكيميائي المدروس هي حوالي 10 مرات $t_f = 10 t_{1/2}$ أي $t_f = 10 t_{1/2}$.
- * بصفة عامة ، التفاعل الكيميائي ينبع عن التصادمات الفعالة بين المتفاعلات ، ويكون التصادم فعالا إذا تغيرت الأنواع الكيميائية بعد حدوثه فهي التي تغير الروابط الكيميائية .
- * عند ارتفاع درجة حرارة المجموعة الكيميائية يرتفع عدد التصادمات في وحدة الزمن وفي وحدة الحجم ، وكذا التصادمات الفعالة وبالتالي تزداد سرعة التفاعل .
- * يتناقص عدد التصادمات ، في وحدة الزمن والحجم ، بين نوعين كيميائيين عند تغير تركيز هذين النوعين . لذا تتناقص سرعة التفاعل ، عموما ، خلال التطور .

تمرين 2 :

نقوم بدراسة حلمة الإستر $HCOOC_2H_5$ التي نقرن بها التفاعل $HCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HCO_2H + C_2H_5OH$

نحضر $V=100mL$ من محلول المائي للإستر فنقسمها بالتساوي على 10 أنابيب اختبار . توضع الأنابيب في حمام درجة حرارته $\theta = 50^\circ C$ وبعد كل 10 دقائق يؤخذ أحد الأنابيب ثم يبرد وتنتمي معايرة الحمض المتكوين بواسطة محلول الصودا تركيزه $C_B = 0,5 mol \cdot L^{-1}$ حيث يتم قياس حجم التكافؤ V_{BE} كما يوضح الجدول :

160	150	120	90	60	50	40	30	20	10	0	t(min)	$V_{BE}(mL)$
11,4	11,4	11,4	10,9	9,7	9	8,1	7	5,7	4,1	0		

تمرين 1 :

نمزج في كأسين :

- * $V_1=50mL$ من محلول حمضي لبرمنغنات البوتاسيوم $C_1 = 10^{-3} mol/L$ تركيزه $K^{+}_{(aq)} + MnO_4^{-}_{(aq)}$
- * $V_2=50mL$ من محلول حمض إيثان ثانوي - ويك $C_2 = 10^{-1} mol/L$ تركيزه $H_2C_2O_4_{(aq)}$
- معادلة التفاعل الذي نعتبره كليا تكتب على الشكل التالي :

$$5H_2C_2O_4_{(aq)} + 2MnO_4^{-}_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} \rightarrow 10CO_2(g) + 2Mn^{2+}_{(aq)} + 8H_2O_{(l)}$$

1- احسب كمية المادة البدئية لكل من أيون برمنغنات و الحمض .

2- حدد المتفاعل المدح علما أن أيونات H^+ توجد بوفرة .

3- استنتاج تركيز أيونات البرمنغنات عند زمن نصف التفاعل .

- 1- اكتب معادلة تفاعل معايرة الحمض بمحلول الصودا . هل يكون هذا التفاعل سريعا أم بطريا ؟
- 2- عبر عن كمية مادة الحمض المتكوين بدالة V_{BE} .
- 3- حدد قيم تقدم التفاعل x في مختلف اللحظات المدروسة ، ثم استنتاج اللحظة التي ينتهي عنها التفاعل .
- 4- مثل المنحنى ($x = f(t)$) .
- 5- عرف السرعة الحجمية للتفاعل ، ثم حدد قيمتها بالوحدة $t = 20min$ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

الجزء الأول : التحولات
السريعة والبطيئة لمجموعة
كميائية
الوحدة 2

ذ. هشام سجور

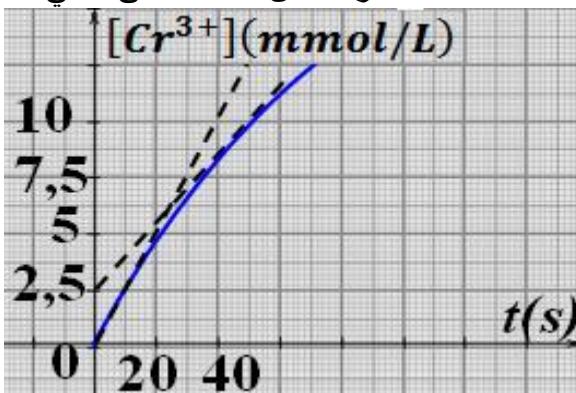
التتابع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل *Suivi temporel d'une transformation* - *Vitesse de réaction*

ثانية بакالوريا
الكيمياء-جميع الشعب
الصفحة : $\frac{2}{3}$

2- اكتب معادلة تفاعل حمض الأوكساليك مع أيونات ثانوي الكرومات .

3- بعد مزج محلولين (S_1) و (S_2) عند لحظة $t=0$

ندرس نتئج المجموعة عند درجة حرارة ثابتة بتتابع تطور تركيز أيونات الكروم Cr^{3+} بدلاة الزمن بطريقة ملائمة . مكنت هذه الدراسة من خط المنحنى التالي :



1- أوجد تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلاة .

2- عين قيمة هذه السرعة عند $t=0$ و عند $t=50s$.

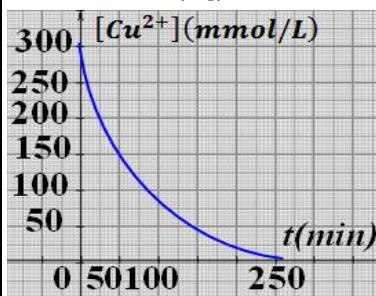
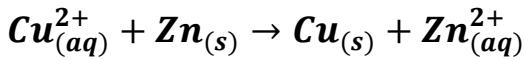
3- أوجد القيمة الحدية التي يؤول إليها تركيز Cr^{3+} في نهاية التفاعل .

4- استنتج زمن نصف التفاعل .

نعطي : $CO_2/H_2C_2O_4$ و $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$

تمرين 5 :

تعتبر السقاية (la cémentation) من بين مراحل تعدين الزنك، أي اخترال أيونات النحاس II بواسطة برادة الزنك المستعمل بوفرة وفق المعادلة :



في تجربة منجزة عند درجة الحرارة تم تحديد التركيز

كما هو ممثل جانبه .

1- حدد زمن نصف التفاعل .

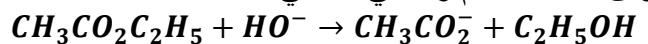
2- اعط تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلاة $[Cu^{2+}]$

ثم احسب قيمتها عند $t=0$ و $t_{1/2}$. ماذما تستنتج ؟

3- ما العامل الحركي الذي تم إبرازه في هذه التجربة ؟

تمرين 3 :

يتفاعل الإستر $CH_3CO_2C_2H_5$ مع أيونات الهيدروكسيد وفق التفاعل التام والبطيء التالي :



عند اللحظة $t=0$ نقوم بمزج $n_1=0,01mol$ من الصودا مع كمية وافرة من الإستر n_2 فتحصل على خليط حجمه V . بواسطة جهاز مقاييس المواصلة G تتبع تغيرات مواصلة الخليط مع الزمن فتحصل على النتائج التالية :

∞	150	120	90	60	30	0	t(s)
10	10,8	11,5	12,3	12,4	18,6	46,2	G(mS)

نعطي الموصولة المولية الأيونية بالوحدة $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$$\lambda_{CH_3CO_2^-} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$\lambda_{HO^-} = 20 \cdot 10^{-3}$ و نهمل موصولة باقي الأيونات .

1- فسر تناقص موصولة الخليط مع مرور الزمن .

2- نميز جهاز مقاييس المواصلة G بالثابتة K حيث $G = K \cdot \sigma$ مع σ موصولة الخليط .

1-2- عبر عن الموصولة البدئية G_0 لل الخليط بدلاة K و n_1 و الموصولات المولية الأيونية . حدد قيمتها من الجدول .

2-2- عبر عن المواصلة G عند لحظة t بدلاة x .

3-2- استنتاج صيغة المواصلة G_∞ عند اللحظة t_∞ (نهاية التفاعل) . حدد قيمتها انطلاقا من الجدول .

$$x = n_1 \cdot \frac{(G - G_0)}{(G_\infty - G_0)} .$$

3- من خلال الجدول ، حدد فيما تقدم التفاعل x في كل لحظة ثم مثل المنحنى $f(t)$.

4- من المنحنى، استنتاج كيفيا تغير سرعة التفاعل مع الزمن .

تمرين 4 :

نعتبر خليطا بديريا يتكون من محلولين (S_1) و (S_2) :

* (S_1) : محلول حمض الأوكساليك المميه ذي الصيغة

$$C_1 = 60 \text{ mmol/L} (H_2C_2O_4, 2H_2O)$$

و حجمه $V_1=50 \text{ mL}$

* (S_2) : محلول حمض ثانوي كرومات البوتاسيوم

$$C_2 = 16,7 \text{ mmol/L} (2K^+ + Cr_2O_7^{2-})$$

و حجمه $V_2=50 \text{ mL}$

1- احسب كتلة بلورات حمض الأوكساليك المميه اللازم إذابتها لتحضير 100mL من المحلول (S_1) .

الجزء الأول : التحولات
السريعة والبطيئة لمجموعة
كميائة
الوحدة 2

ذ. هشام محجر

التتابع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل *Suivi temporel d'une transformation* - *Vitesse de réaction*

ثانية ببكالوريا
الكيمياء-جميع الشعب
الصفحة : $\frac{3}{3}$

1- لدراسة التطور الزمني لهذا التفاعل ننجز هذه التجربة:
نضع عند لحظة $t=0$ قطعة كتلتها $m=2g$ من كربونات
الكالسيوم $CaCO_3$ في محلول مائي لحمض
الكلوريديك $(H_3O_{(aq)}^+ + Cl^-_{(aq)})$ حجمه
 $V=100mL$ وتركيزه $C = 0,1 mol \cdot L^{-1}$ ونتتبع
تطور حجم ثاني أوكسيد الكربون CO_2 .
يضم الجدول التالي تدويننا لقياسات المحصل عليها:

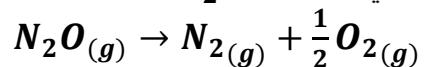
80	60	40	20	0	$t(s)$
72	63	49	29	0	$V_{CO_2} (mL)$

t_∞	360	300	240	180	120
?	118	113	106	97	84

- أنشئ الجدول الوصفي وحدد المتفاعلات المحددة وقيمة التقدم الأقصى x_{max} .
- عبر عن التقدم x عند لحظة t بدلالة R, P_{atm} ، V_{CO_2} المتكون عند نفس اللحظة t ،
نعتبر أن CO_2 غاز كامل.
- احسب V_{CO_2} عند اللحظة t_∞ (لحظة انتهاء التفاعل).
- نريد معرفة كيفية تطور الموصلية σ للمحلول بدلالة الزمن.
- هل يمكن تتبع هذا التفاعل بواسطة المواصلة.
- حدد σ_0 القيمة البدئية التي تأخذها موصلية المحلول مباشرة قبل انطلاق التفاعل.
- بين أن تعريف الموصلية σ هو $\sigma = \sigma_0 + a \cdot x$ حيث x يمثل تقدم التفاعل ثم احسب الثابتة a مبيناً وحدتها.
- وضح ، بدون حساب ، منحي تطور σ خلال الزمن وفسر سبب ذلك.
- احسب σ_∞ .

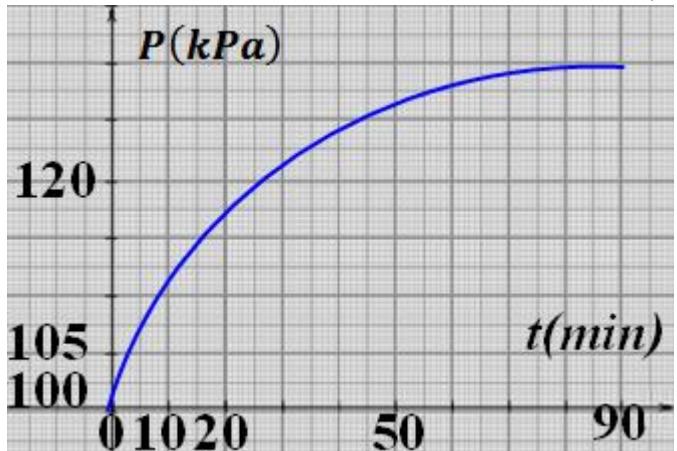
$T=298K$ و $R=8,31 (SI)$	$\theta = 25^\circ C$
$P_{CO_2} = P_{atm} = 102kPa$	$\lambda_{H_3O^+} = 35 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
$M(Ca) = 40 g/mol$	$\lambda_{Ca^{2+}} = 12 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
$M(O) = 16 g/mol$	$\lambda_{Cl^-} = 7,5 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
$M(C) = 12 g/mol$	

تمرين 6 :
يتفكك أوكسيد ثنائي الأزوت N_2O إلى ثنائي الأزوت N_2 وثنائي الأوكسجين O_2 حسب المعادلة التالية :



تمت دراسة هذا التفاعل من أجل اقتراحه كمصدر للهواء في بعض المركبات الفضائية . خلال دراسة تجريبية تم إدخال كمية المادة a من N_2O في إناء فارغ حجمه $V=3L$ عند لحظة $t=0$.

وابتداءً من هذه اللحظة تم تتبع تطور P ضغط الغاز داخل الإناء المغلق عند درجة حرارة ثابتة $\theta = 600^\circ C$.



نعتبر أن الغازات كاملة و $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

- احسب a كمية المادة البدئية لـ N_2O .
- أنشئ الجدول الوصفي لتطور التفاعل محدداً قيمة التقدم الأقصى للتفاعل.

3- عبر عن n كمية مادة الغاز في الخليط عند لحظة t بدلالة a و x (تقدير التفاعل عند اللحظة t).

4- أثبت العلاقة $\sigma = \alpha \cdot P + \beta \cdot x$ ، ثم حدد قيمة α و β مستعملاً الوحدات kPa و $mmol$ بالنسبة لكل من x و P .

5- أوجد الضغط الأقصى لل الخليط واستنتج زمن نصف التفاعل.

تمرين 7 :

نعتبر التفاعل المعبر عنه بالمعادلة التالية :

