

تصحيح تمارين التتبع الزمني لتحول - سرعة التفاعل

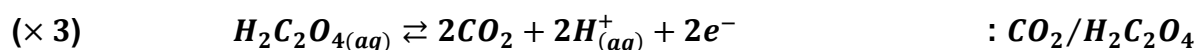
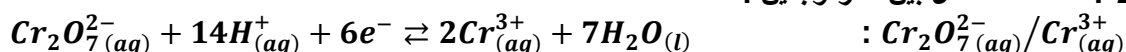
تمرين 1:

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

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

تطبيق عددي : $m = 60 \cdot 10^{-3} \times 0,1 \times (2 \times 12 + 2 \times 1 + 16 \times 4) = 0,756 \times g$

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 : $[Cr^{3+}] = \frac{n(Cr^{3+})}{V} \Rightarrow n(Cr^{3+}) = [Cr^{3+}] \cdot V$ ومنه :

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

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

3-2- حساب سرعة التفاعل عند $t=0$:

نحسب المعامل الموجه للمماس T :

$$K = \left(\frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} \right)_{t=0} = \frac{12 - 0}{33,3 - 0} = 0,36 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$v(t=0) = \frac{K}{2} = 0,18 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

حساب سرعة التفاعل عند $t=50s$:

نحسب المعامل الموجه للمماس T' :

$$K = \left(\frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} \right)_{t=50s} = \frac{14 - 6}{100 - 16,7} = 0,096 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$v(t=50s) = \frac{K}{2} = 0,048 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

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

ننجز 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 بـ $mmol$						
البدئية	0	3	0,835	وفير	—	0	0	وفير
البيئية	x	$3 - x$	$0,835 - x$	وفير	—	$6x$	$2x$	وفير
النهائية	x_{max}	$3 - 3x_{max}$	$0,835 - x_{max}$	وفير	—	$6x_{max}$	$2x_{max}$	وفير

حسب الجدول الوصفي :

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

إذا كان المتفاعل المحد هو أيونات ثنائي كرومات يكون : $x_{max2} = 0,835 mmol$

بما أن : $x_{max2} < x_{max1}$ فإن التقدم الأقصى هو : $x_{max} = 0,835 mmol$

حسب الجدول الوصفي : $n(Cr^{3+}) = 2x_{max} = 1,67 mmol$

الحد الذي يؤول إليه تركيز أيونات الكرومات هو :

$$[Cr^{3+}]_f = \frac{n(Cr^{3+})}{V} = \frac{1,67}{0,1} = 16,7 mmol.L^{-1}$$

-استنتاج زمن نصف التفاعل :

نحصل على زمن نصف التفاعل عندما يصبح التقدم x يساوي : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$

أي أن تركيز أيونات Cr^{3+} يكون : $[Cr^{3+}]_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{[Cr^{3+}]_f}{2} = 8,35 mmol.L^{-1}$

مبيانيا وباستعمال الاسقاط نحصل على $t_{1/2} \approx 66,7 s$

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 البدئية :

-بالنسبة لأيون الأوكسونيوم :

$$n_0(H_3O^+) = C.V_S = 0,1 \times 0,1 = 1,0.10^{-2} mol$$

-بالنسبة لكربونات الكالسيوم :

$$n_0(Ca^{2+}) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = \frac{2}{40 + 12 + 16 \times 3} = 2,0.10^{-2} mol$$

3-جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$CaCO_3(s) + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} + Ca^{2+}_{(aq)}$				
حالة المجموعة	التقدم	كمية المادة ب mol				
الحالة البدئية	0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0	بوفرة	0
الحالة الوسيطة	x	$2,0 \cdot 10^{-2} - x$	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	بوفرة	x
الحالة النهائية	x_{max}	$2,0 \cdot 10^{-2} - x_{max}$	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_{max}$	x_{max}	بوفرة	x_{max}

-إذا كان أيون الاوكسونيوم هو المتفاعل المحد ، فإن: $1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_{max1} = 0$ أي: $x_{max1} = 5 \cdot 10^{-3} mol$

-إذا كان أيون كربونات الكالسيوم هو المتفاعل المحد ، فإن: $2,0 \cdot 10^{-2} - x_{max2} = 0$ أي: $x_{max2} = 2,0 \cdot 10^{-2} mol$

بما أن : $x_{max1} < x_{max2}$ المتفاعل المحد هو أيون H_3O^+ والتقدم الاقصى هو $x_{max} = 5 \cdot 10^{-3} mol$

1-4- باستعمال معادلة الغازات الكاملة نكتب :

$$P_{atm} \cdot V_{CO_2} = n(CO_2) \cdot R \cdot T \quad (*)$$

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

$$x = \frac{P_{atm} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (**) \quad \text{أي:} \quad P_{atm} \cdot V_{CO_2} = x \cdot R \cdot T$$

-حساب التقدم x عند اللحظة $t = 20s$:

حسب جدول القياسات نجد عند هذه اللحظة الحجم : $V_{CO_2} = 29 mL = 29 \cdot 10^{-6} m^3$

العلاقة (**) تكتب :

$$x = \frac{1,02 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 298} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} mol$$

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

$$V_{CO_2 max} = \frac{x_{max} \cdot R \cdot T}{P_{atm}} \Rightarrow V_{CO_2 max} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 298}{1,02 \cdot 10^5} = 1,21 \cdot 10^{-4} m^3 = 121 mL$$

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

$$V_{CO_2 max} = V_{CO_2 final} = 121 mL$$

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 .

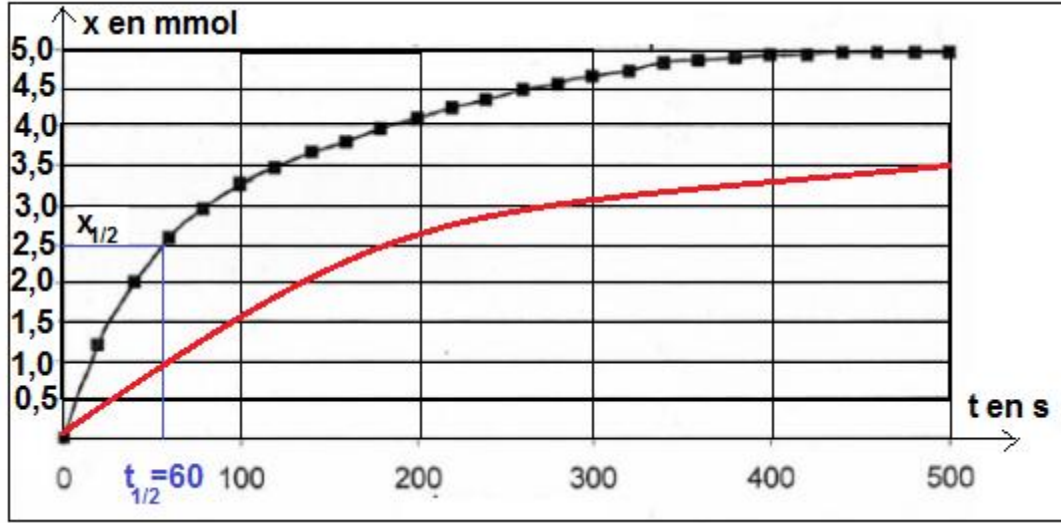
بما أن حجم الخليط يبقى ثابتا خلال التفاعل والمعامل الموجه لمماس المنحنى يتناقص مع الزمن t ، فإن السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص مع الزمن الى أن تنعدم عند نهاية التفاعل .

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 : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

مبيانيا نجد : $t_{1/2} \approx 60 \text{ s}$



1-6- بما أن درجة الحرارة عامل حركي فعند انخفاض درجة الحرارة ستتناقص 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 $Ca^{2+}_{(aq)}$ لم تتكون بعد . موصلية المحلول تكتب :
مع $\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_i + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]_i$ نكتب :

$$\sigma_0 = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Ca^{2+}})C = 0,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \times (35,0 + 7,5) \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,25 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

4-7- إثبات العلاقة : $\sigma = 4,25 - 580x$

موصلية المحلول عند اللحظة t تكتب :

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

حسب الجدول الوصفي :

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= C \quad \text{و} \quad [Ca^{2+}] = \frac{x}{V_S} \quad \text{و} \quad [H_3O^+] = \frac{C \cdot V_S - 2x}{V_S} \\ \sigma &= \lambda_{H_3O^+} \frac{C \cdot V_S - 2x}{V_S} + \lambda_{Cl^-} \cdot C + \lambda_{Ca^{2+}} \frac{x}{V_S} \Rightarrow \sigma = C(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) + \frac{x}{V_S}(\lambda_{Ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3O^+}) \\ \sigma &= \sigma_0 + \frac{x}{V_S}(\lambda_{Ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3O^+}) \end{aligned}$$

ت.ع:

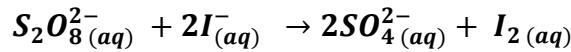
$$\sigma = 4,25 \text{ S.m}^{-1} + \frac{x \text{ mol}}{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3}} \times (12,0 - 2 \times 35,0) \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,25 - 580x$$

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

$$\sigma_{max} = 4,25 - 580x_{max} \Rightarrow \sigma_{max} = 4,25 - 580 \times 5 \cdot 10^{-3} = 1,35 \text{ S.m}^{-1}$$

تمرين 3 :

1-معادلة تفاعل الأكسدة -اختزال :



2-كمية مادة المتفاعلين والتركيز البدني للمتفاعلين في الخليط :

$$n_o(S_2O_8^{2-}) = c_1 \cdot V_1 = 5 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_o(I^-) = c_2 \cdot V_2 = 4 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n_o(S_2O_8^{2-})}{V_1 + V_2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{0,5 + 0,5} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[I^-]_0 = \frac{n_o(I^-)}{V_1 + V_2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{0,5 + 0,5} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0	0
الحالة الوسيطة	x	$2,5 \cdot 10^{-2} - x$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x$	$2x$	x
الحالة النهائية	x_{max}	$2,5 \cdot 10^{-2} - x_{max}$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

التقدم الأقصى :

$$\frac{n_o(I^-)}{2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \text{ و } \frac{n_o(S_2O_8^{2-})}{1} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

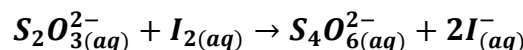
وبالتالي التقدم الأقصى هو : $x_{max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

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 :

$$[I_2] = , [SO_4^{2-}] = \frac{n(SO_4^{2-})}{V_1+V_2} = \frac{2x}{V_1+V_2} , [I^-] = \frac{n(I^-)}{V_1+V_2} = \frac{2.10^{-2}-2x}{V_1+V_2} , [S_2O_8^{2-}] = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{V_1+V_2} = \frac{2.5.10^{-2}-x}{V_1+V_2}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$v_0 = \left. \frac{d[I_2]}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{3,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}}{5 \text{ min}} = 0,6 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

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

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

$$[I_2]_{\max} = 1.10^{-2} \text{ mol}$$

$$10 \text{ mmol} \cdot L^{-1} = 1.10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = 5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$$

عند التقدم $t_{1/2} = 12 \text{ min}$ 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 :

الحفاظ يؤثر على سرعة التفاعل لكنه ليس بعامل حركي .

