

تصحيح تمارين التتبع الزمني لتحول - سرعة التفاعل

تمرين 1:

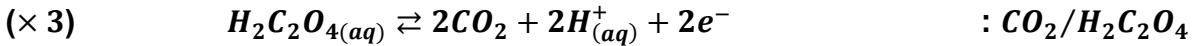
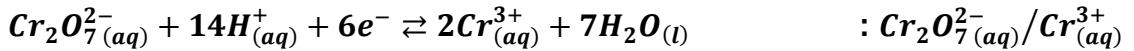
1-كتلة بلورات حمض الأوكساليك الازمة لتحضير mL 100 من محلول S_1 لدينا :

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

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

تطبيق عددي :

1-معادلة التفاعل بين المزدوجتين :



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

: [Cr³⁺] - تعبير السرعة بدالة]

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

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

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

2-حساب سرعة التفاعل عند $t=0$:
بحسب المعامل الموجه للمماس T :

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

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

حساب سرعة التفاعل عند $t=50s$:
بحسب المعامل الموجه للمماس T' :

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

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

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

نجز الجدول الوصفي لتقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$3H_2C_2O_4(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \rightleftharpoons 6CO_2 + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$						
حالات المجموعة	التقدم	كميات المادة بـ mmol						
البدئية	0	3	0,835	وغير	-	0	0	وغير
البيئية	x	$3 - x$	$0,835 - x$	وغير	-	$6x$	$2x$	وغير
النهائية	x_{max}	$3 - 3x_{max}$	$0,835 - x_{max}$	وغير	-	$6x_{max}$	$2x_{max}$	وغير

حسب الجدول الوصفي :

إذا كان المتفاعل المهد هو حمض الاوكساليك يكون $x_{max1} = 1 \text{ mmol}$

إذا كان المتفاعل المهد هو أيونات ثاني كرومات يكون : $x_{max2} = 0,835 \text{ mmol}$

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

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

الحد الذي يؤهل إليه تركيز أيونات الكرومات هو :

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

استنتاج زمن نصف التفاعل :

نحصل على زمن نصف التفاعل عندما يصبح التقدم x يساوي :

$$[Cr^{3+}]_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{[Cr^{3+}]_f}{2} = 8,35 \text{ mmol.L}^{-1}$$

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

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

تمرين 2:

1-حساب كثافة غاز ثاني أوكسيد الكربون :

$$d = \frac{M(CO_2)}{29} = \frac{12 + 16 \times 2}{29} = 1,52 < 1$$

كثافة غاز ثاني 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 :

$$n_0(H_3O^+) = C \cdot V_S = 0,1 \times 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

-بالنسبة لكربونات الكالسيوم :

$$n_0(Ca^{2+}) = \frac{m}{M(CaCO_3)} = \frac{2}{40 + 12 + 16 \times 3} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3-جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l) + \text{Ca}^{2+}(aq)$				
حالة المجموعة	التقدم	كمية المادة ب mol				
الحالة البدئية	0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0	بوفرة	0
الحالة الوسيطية	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: $0 = 1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_{max1}$ أي: $x_{max1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

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

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

4-1- 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 :

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

-حساب التقدم x عند اللحظة $t = 20 \text{ s}$:

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

العلاقة (**) تكتب :

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

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

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

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

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

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 .

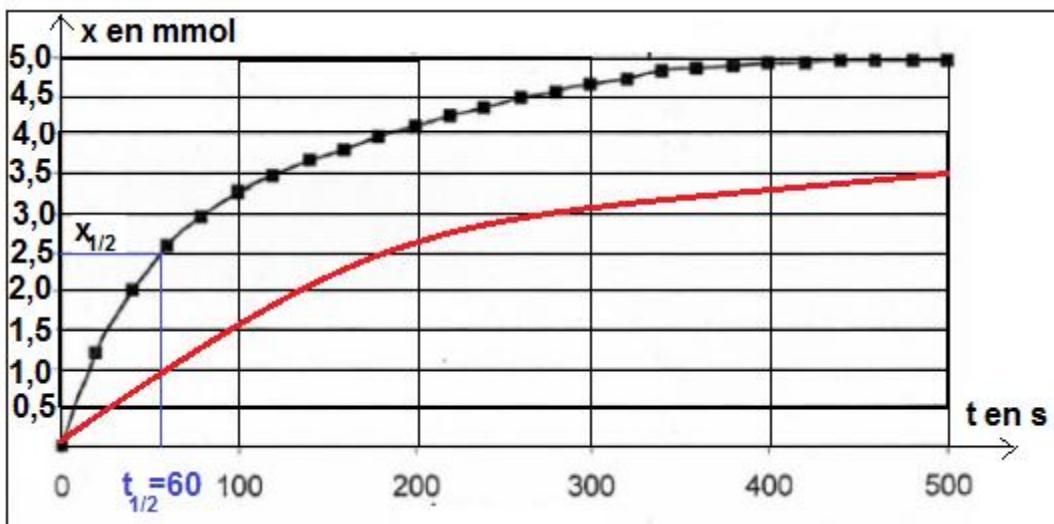
بما أن حجم الخليط يبقى ثابتا خلال التفاعل والمعامل الموجي لماس المنحنى يتناقص مع الزمن t ، فإن السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص مع الزمن إلى أن تنعدم عند نهاية التفاعل .

5-2- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو المدة الزمنية التي عند تمامها يصل التقدم الى نصف قيمته النهائية .

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

مثباً نجد : $t_{1/2} \approx 60 s$



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

7- انظر الشكل أعلاه .

7- جرد الأيونات المتواجدة في محلول : أيون الكلورور $\text{Cl}^-_{(aq)}$ وأيون الاوكسونيوم $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ و أيون الكالسيوم $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$.
الأيون الذي لا يتدخل في التفاعل هو أيون الكلورور $\text{Cl}^-_{(aq)}$.

7- من خلال معادلة التفاعل نلاحظ ان تكون مول واحد من أيون الكالسيوم يؤدي الى اختفاء مولين من أيون الاوكسونيوم وبما أن $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \gg \lambda_{\text{Ca}^{2+}}$ وبالتالي موصليّة محلول تتناقص .

7- حساب موصليّة محلول عند $t=0$:

عند هذه اللحظة الأيونات المتواجدة في محلول هي : $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ و $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ وأيونات $\text{Cl}^-_{(aq)}$ لم تتكون بعد . موصليّة محلول تكتب : $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = C$ مع : $\sigma_0 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_i + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_i$

$$\sigma_0 = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Ca}^{2+}})C = 0,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \times (35,0 + 7,5) \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,25 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

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

موصليّة محلول عند اللحظة t تكتب :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}]$$

حسب الجدول الوصفي :

$$[\text{Cl}^-] = C \quad \text{و} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{x}{V_s} \quad \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C \cdot V_s - 2x}{V_s}$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{C \cdot V_s - 2x}{V_s} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot C + \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \frac{x}{V_s} \Rightarrow \sigma = C(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + \frac{x}{V_s} (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} - 2\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V_s} (\lambda_{\text{Ca}^{2+}} - 2\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

ت.ع:

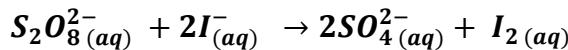
$$\sigma = 4,25 \text{ S.m}^{-1} + \frac{x \text{ mol}}{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3}} \times (12,0 - 2 \times 35,0) \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,25 - 580x$$

5-7- حساب موصولة محلول 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 - أختزال :



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 الوسيطية	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 الباقي :

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

$$\text{نقارن النسبتين : } \frac{n_o(S_2O_8^{2-})}{1} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

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

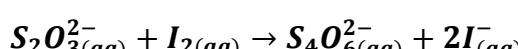
4- الطرق التي تمكن من تتبع تطور المجموعة الكيميائية المدروسة هي :

- الموصولة

- المعايرة

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

5- معادلة تفاعل المعايرة :



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

$$[I_2] = \cdot, [SO_4^{2-}] = \frac{n(SO_4^{2-})}{V_1+V_2} = \frac{2x}{V_1+V_2}, [I^-] = \frac{n(I^-)}{V_1+V_2} = \frac{2 \cdot 10^{-2} - 2x}{V_1+V_2}, [S_2O_8^{2-}] = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{V_1+V_2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} - x}{V_1+V_2}$$

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

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

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

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

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

$$v = \frac{d[I_2]}{dt}$$

لحساب السرعة الحجمية عند اللحظة $t=0$ نحدد المعامل الموجّه للماس T_1 للمنحنى عند نفس اللحظة :

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

8- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لكي يصل التقدم x نصف قيمة النهاية x_f .

نعلم أن قيمة التقدم الأقصى $x_{max} = x_f$ وهي توافق : $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $[I_2]_{max} = 10 \text{ mmol.L}^{-1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

عند التقدم $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$
 نجد مثباً : $t_{1/2} = 12 \text{ min}$ انظر المبيان .

السرعة الحجمية عند اللحظة $t=80 \text{ min}$: تكون السرعة منعدمة عند هذه اللحظة لأن مماس المنحنى يكون أفقياً ومعامله الموجّه يكون منعدماً .

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

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

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

-التركيز البدئي للمتفاعلات
ملحوظة :

الحفاز يؤثر على سرعة التفاعل لكنه ليس عامل حركي .

