

التتبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعل

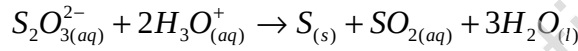
تمارين مرفقة بالحلول

فيزياء تارودانت

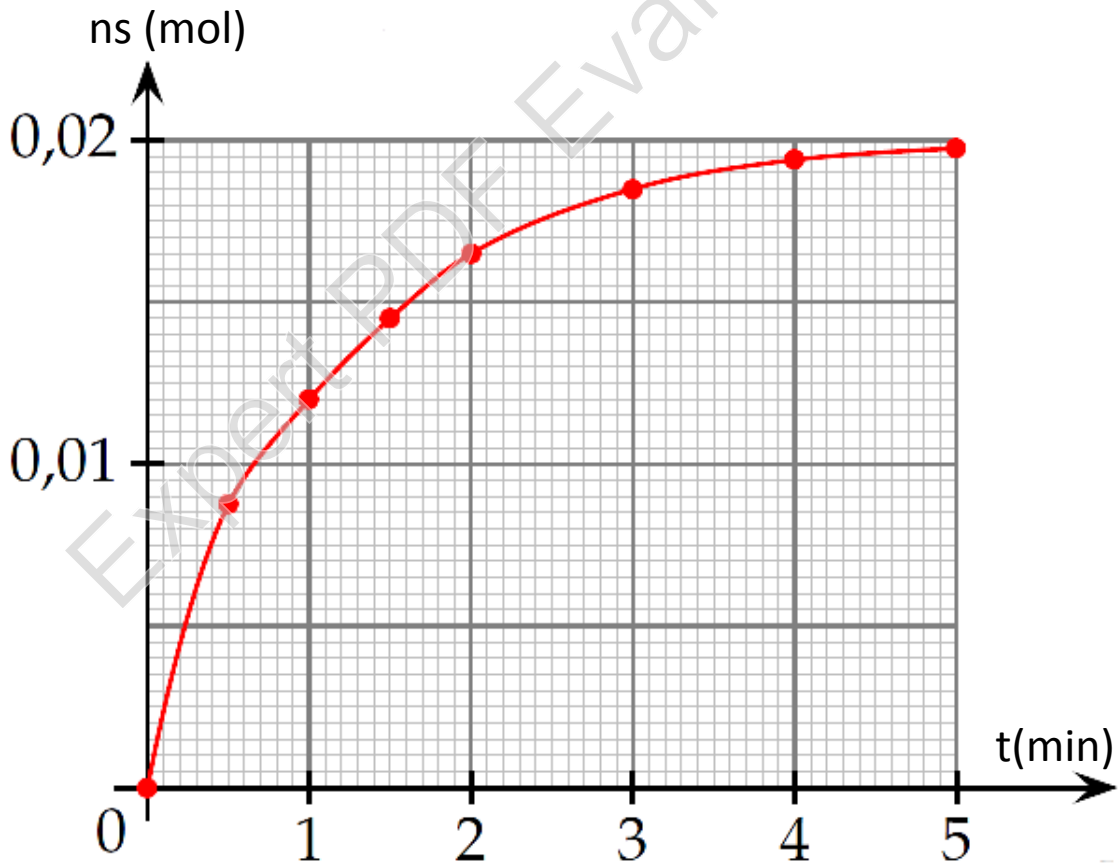


التمرين الأول:

يتفاعل أيون ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ مع أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ فيتكون الكبريت S (جسم صلب أصفر) و ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 وفق المعادلة الكيميائية التالية:



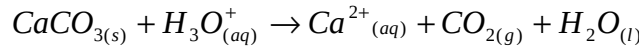
نمزج عند درجة الحرارة $25^\circ C$ 40mL من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0,50mol/L و 10mL من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه 5,0mol/L ، ثم نحدد كمية الكبريت الناتجة أثناء تطور التفاعل و نمثل تطورها بدلالة الزمن:



- 1- أنشئ جدول تقدم المجموعة معللا القيمة النهائية لكمية مادة الكبريت.
- 2- احسب السرعتين الحجميتين للتفاعل عند اللحظتين $t=0\text{min}$ و $t=2\text{min}$. علل تغير السرعة.
- 3- نعيد نفس التجربة السابقة لكننا نغير فقط تركيز محلول حمض الكلوريدريك حيث يصبح $3,0\text{mol/L}$ عوض $5,0\text{mol/L}$.
- 3-1- هل ستتغير القيمة النهائية لكمية مادة الكبريت؟ علل جوابك.
- 3-2- هل ستتغير قيمتي السرعتين الحجميتين المحددتين في السؤال الثالث؟ علل جوابك.

التمرين الثاني:

يتفاعل كربونات الكالسيوم CaCO_3 مع محلول حمض الكلوريدريك $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ وفق المعادلة التالية:



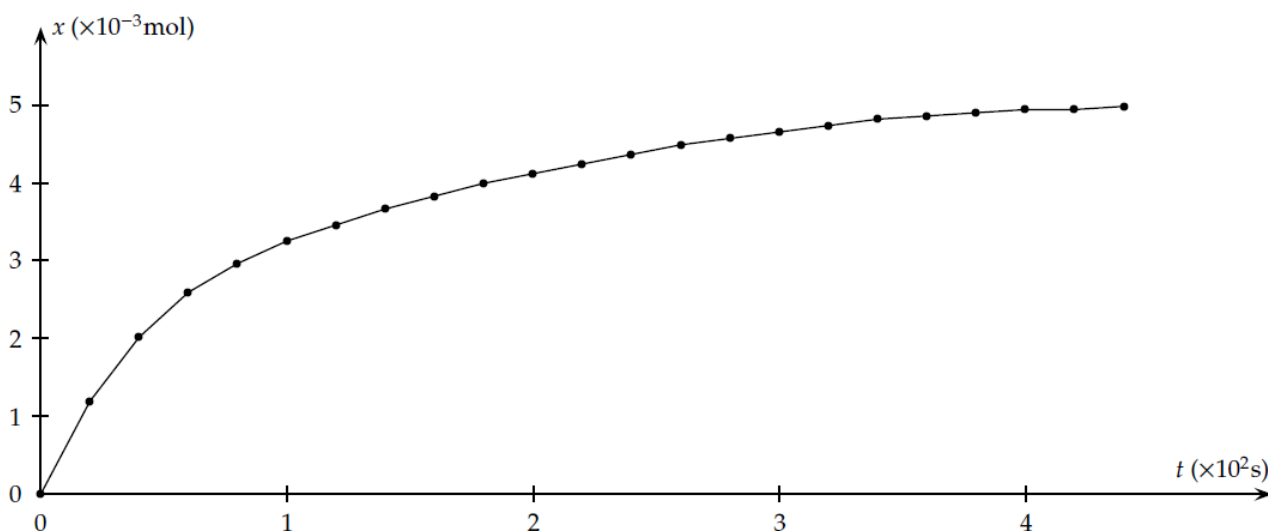
- 1- وازن المعادلة الكيميائية.
- 2- لدراسة هذا التفاعل نحضر في لحظة $t=0$ خليطا يتكون من $2,0\text{g}$ من كربونات الكالسيوم و حجم $V_s=100\text{mL}$ من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه $C=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$.
- ندون في الجدول أسفله قيم حجم ثنائي أوكسيد الكربون الناتج تحت الضغط الجوي $P_{\text{atm}}=1,020.10^5\text{Pa}$ عند لحظات زمنية مختلفة.

220	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0	t(s)
103	100	97	93	89	84	79	72	63	49	29	0	V(CO ₂) (mL)
460	440	420	400	380	360	340	320	300	280	260	240	t(s)
121	121	120	120	119	118	117	115	113	111	109	106	V(CO ₂) (mL)

المعطيات:

- درجة الحرارة: $T=25^\circ\text{C}$
- $R=8,314\text{ (SI)}$
- 1-2- حدد كميات المادة البدئية للمتفاعلات.
- 2-2- أنشئ جدول تطور التفاعل علما أن التفاعل كلي.
- 3-2- حدد المتفاعل المحد و التقدم القصوي X_{max} .
- 4-2- عبر عن التقدم x عند لحظة t بدلالة T , P_{atm} و $V(\text{CO}_2)$ و R . احسب قيمته عند $t=20\text{s}$.
- 5-2- احسب حجم ثنائي أوكسيد الكربون القصوي الممكن إنتاجه خلال هذه التجربة.
- 6-2- نحسب تقدم التفاعل x الموافق لكل قيمة من حجم ثنائي أوكسيد الكربون الناتج و نخط المبيان الممثل لتطور تقدم التفاعل بدلالة الزمن t فنحصل على المنحنى التالي:





(أ) أعط تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة التقدم x و حجم الخليط V .
 (ب) كيف تتغير السرعة الحجمية للتفاعل مع الزمن علل جوابك مستعينا بالمبيان.
 (ج) عرف زمن نصف التفاعل و احسب قيمته.

3- نعيد نفس التجربة السابقة لكن في درجة حرارة أصغر من 25°C .

3-1- ما تأثير خفض درجة الحرارة على السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t=0$ ؟

3-2- مثل على نفس المبيان السابق شكل منحنى تغيرات تقدم التفاعل عند درجة حرارة أصغر من 25°C .

4- يمكننا تتبع هذا التفاعل بقياس الموصلية σ خلال فترات زمنية مختلفة.

4-1- اجد الأيونات المتواجدة بالمحلول.

4-2- نلاحظ تجريبيا أن موصلية المحلول تتناقص تدريجيا مع الزمن. علل هذه الملاحظة دون إنجاز أي حساب علما أن الموصلية المولية الأيونية عند 25°C هي:

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 12,0 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,5 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

4-3- احسب موصلية المحلول عند اللحظة $t = 0 \text{ s}$.

4-4- بين أن موصلية المحلول σ تتعلق بتقدم التفاعل x وفق هذه العلاقة :

$$\sigma = 4,25 - 580x \text{ (SI)}$$

4-5- احسب موصلية المحلول بالنسبة للحالة النهائية لتطور التفاعل.



الأجوبة

التمرين الأول:

-1

$S_2O_{3(aq)}^{2-} + 2H_3O_{(aq)}^+ \rightarrow S_{(s)} + SO_{2(aq)} + 3H_2O_{(l)}$						معادلة التفاعل	
كمية المادة (mol)						التقدم x(mol)	الحالة
$n_{01}=C_1V_1$ 2.10^{-2}	$n_{02}=C_2V_2$ 5.10^{-2}		0	0	بوفرة	0	الحالة البدئية
$n_{01} - x$ $2.10^{-2} - x$	$n_{02} - 2x$ $5.10^{-2} - 2x$		x	x	بوفرة	x	خلال التحول
$2.10^{-2} - x_{\max}$	$5.10^{-2} - 2 x_{\max}$		$x_{\max}$	$x_{\max}$	بوفرة	$x_{\max}$	الحالة النهائية

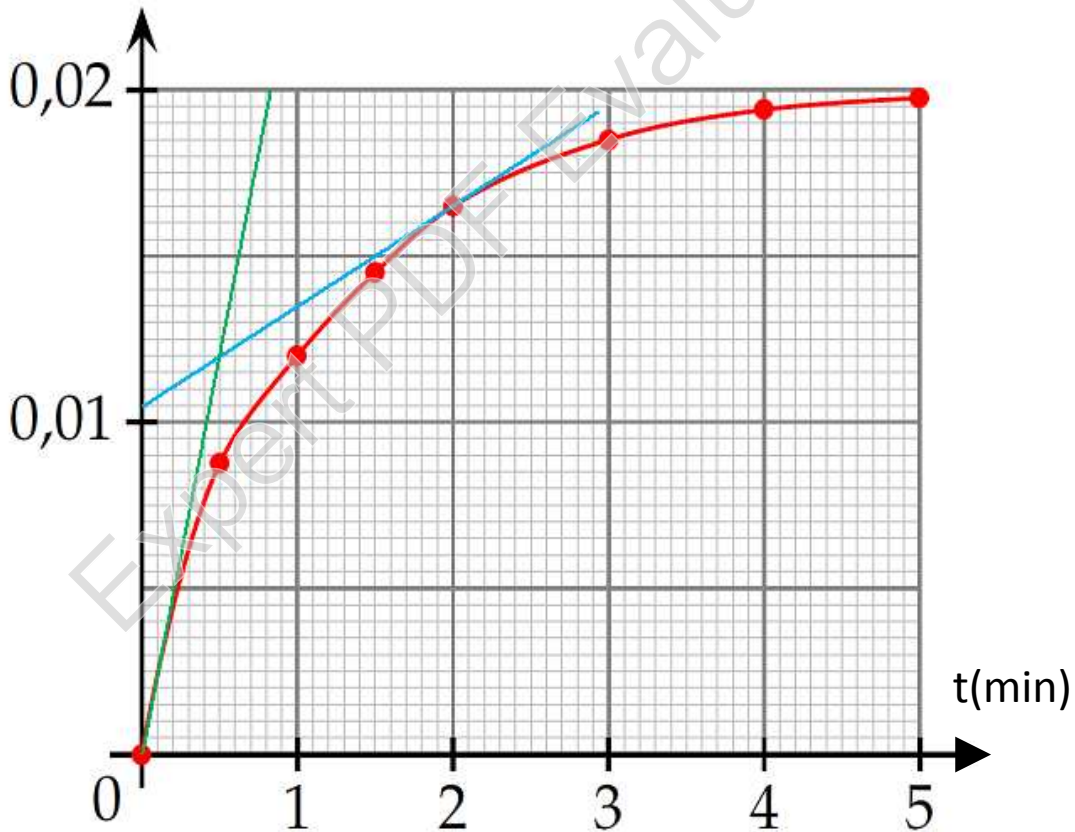
لدينا حسب الجدول $n_{smax} = 2.10^{-2} mol$
و بما أن $n_{smax} = x_{smax}$ و هذا يعني أن المتفاعل المحد هو أيون ثيوكبريتات:

$$x_{max} = 2.10^{-2} mol$$

$$n_f(S_2O_3^{2-}) = 0$$

$$n_f(H_3O^+) = 5.10^{-2} - 4.10^{-2} = 10^{-2} mol$$

-2



لدينا تعبير السرعة الحجمية للتفاعل:

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx(t)}{dt}$$

و بما أن: $x = n_s$ إذن:

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_s(t)}{dt} = \frac{1}{0,05} \frac{dn_s(t)}{dt}$$

نمثل مماسي منحنى تطور n_s بدلالة الزمن عند اللحظتين 0min و 2min و نختار نقطتين من كل مماس:

$$v(t = 0 \text{ min}) = \frac{1}{0,05} \frac{\Delta n_s}{\Delta t} = \frac{1}{0,05} \frac{(0,02 - 0)}{(0,8 - 0)} \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v(t = 2 \text{ min}) = \frac{1}{0,05} \frac{\Delta n_s}{\Delta t} = \frac{1}{0,05} \frac{(16,5 - 10,5) \cdot 10^{-3}}{(2 - 0)} \approx 0,06 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

سرعة التفاعل تتناقص مع تطور المجموعة لأن تراكيز المتفاعلات باعتبارها عامل حركي تتناقص تدريجيا نتيجة تفاعلها.

-3

-1-3

في هذه الحالة ستكون كمية مادة أيون الأوكسونيوم البدئية هي:

$$n'_{02} = C'_2 V_2 = 3,0,01 = 0,03 \text{ mol}$$

نفترض أن المتفاعل المحد هو أيون ثيوكبريتات

$$2 \cdot 10^{-2} - x_{\max 1} = 0$$

$$x_{\max 1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

و بافتراض أن أيون الأوكسونيوم هو المتفاعل المحد نحصل على:

$$3 \cdot 10^{-2} - 2 x_{\max 2} = 0$$

$$x_{\max 2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

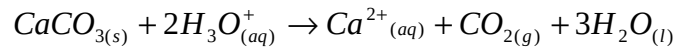
و بما أن $x_{\max 2} < x_{\max 1}$ إذن المتفاعل المحد هو أيون الأوكسونيوم، حيث ستصبح كمية مادة الكبريت النهائية تساوي $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ و بالتالي فإن القيمة النهائية لكمية مادة الكبريت ستتغير.

2-3- بما أن تراكيز المتفاعلات البدئية عامل حركي فإن سرعة التفاعل ستتغير كيفما كانت اللحظة الزمنية بتغيير أحد أو كل تراكيز المتفاعلات.



التمرين الثاني:

-1



-2

-1-2

$$n_0(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)}$$

ت ع:

$$n_0(CaCO_3) = \frac{2,0}{100} = 2.10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(CaCO_3) = 2.10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(H_3O^+) = C.V_s$$

ت ع:

$$n_0(H_3O^+) = 10^{-1}.10^{-1} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(H_3O^+) = 10^{-2} \text{ mol}$$

2-2

معادلة التفاعل							
$CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$						التقدم x(mol)	الحالة
كمية المادة (mol)							
$n_{01}=2.10^{-2}$	$n_{02}=10^{-2}$		0	0	بوفرة	0	الحالة البدئية
$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$		x	x	بوفرة	x	خلال التحول
$2.10^{-2} - x$	$10^{-2} - 2x$						
$2.10^{-2} - x_{\max}$	$10^{-2} - 2x_{\max}$		$x_{\max}$	$x_{\max}$	بوفرة	$x_{\max}$	الحالة النهائية

3-2

نفترض أن المتفاعل المحد هو كربونات الكالسيوم:

$$2.10^{-2} - x_{\max 1} = 0$$

$$x_{\max 1} = 2.10^{-2} \text{ mol.}$$

نفترض أن المتفاعل المحد هو أيون الأوكسونيوم:

$$10^{-2} - 2x_{\max 2} = 0$$

$$x_{\max 2} = 5.10^{-3} \text{ mol.}$$

بما أن:

$$x_{\max 2} < x_{\max 1}$$

إذن المتفاعل المحد هو أيون الأوكسونيوم.

و بالتالي قيمة التقدم القصوي هي: $x_{\max} = x_{\max 2} = 5.10^{-3} \text{ mol}$



4-2

لدينا معادلة الغازات الكاملة:

$$PV = nRT$$

إذن:

$$x = n(\text{CO}_2) = \frac{P_{\text{atm}} V(\text{CO}_2)}{RT}$$

$$x(t = 20\text{s}) = \frac{1,020.10^5.29.10^{-6}}{8,314.298} \approx 1,2.10^{-3} \text{ mol}$$

5-2

كمية مادة ثنائي أوكسيد الكربون الممكن إنتاجها:

$$n_{\text{max}} x(\text{CO}_2) = n_{\text{max}} = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

إذن:

$$V_{\text{max}}(\text{CO}_2) = \frac{n_{\text{max}}(\text{CO}_2).RT}{P_{\text{atm}}}$$

ت ع:

$$V_{\text{max}}(\text{CO}_2) = \frac{5.10^{-3}.8,314.298}{1,020.10^5} \approx 121.10^{-6} \text{ m}^3 = 121 \text{ mL}$$

$$V_{\text{max}}(\text{CO}_2) = 121 \text{ mL}$$

6-2

أ- لدينا:

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx(t)}{dt}$$

ب- تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل مع مرور الزمن لأن تغيرات تقدم التفاعل x تتناقص تدريجيا مع الزمن.

ج-

نسمي زمن نصف التفاعل المدة الزمنية التي يكون عند تمامها تقدم التفاعل مساو لنصف التقدم النهائي.
لدينا حسب المبيان:

$$x_f = x_{\text{max}} = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

إذن:

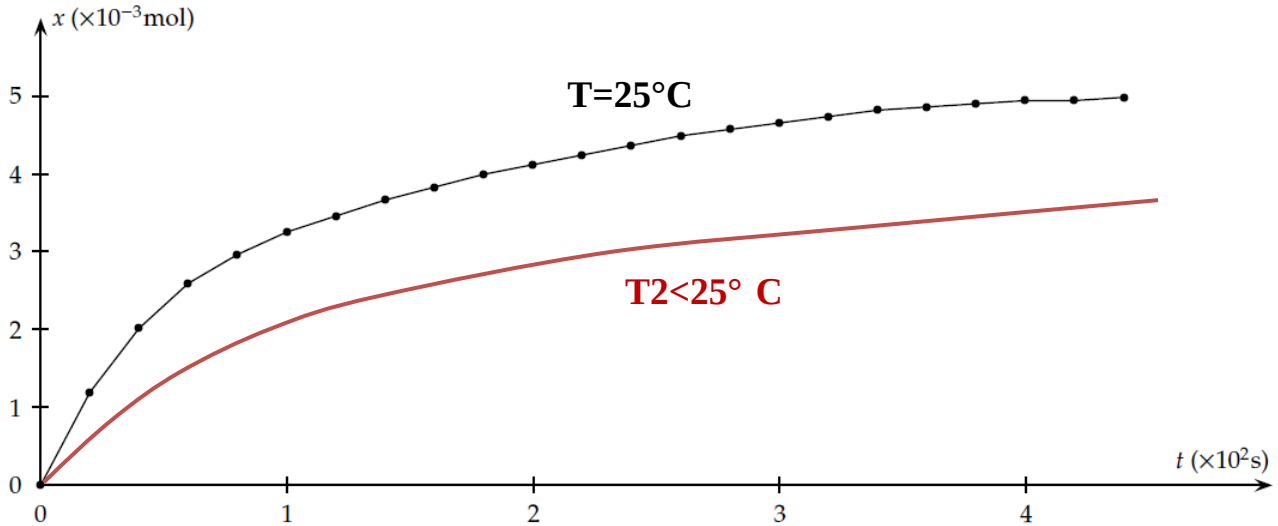
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 2,5.10^{-3} \text{ mol}$$

و باعتماد المبيان نجد أن اللحظة $t_{1/2}$ الموافقة للتقدم $x(t_{1/2}) = 2,5.10^{-3} \text{ mol}$ هي:

$$t_{1/2} \approx 50\text{s}$$

3-

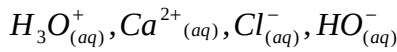
3-1- بما أن درجة الحرارة عامل حركي، حيث كلما انخفضت درجة الحرارة كلما انخفضت سرعة التفاعل الحجمية كيفما كان تاريخ اللحظة الزمنية بما فيها اللحظة البدئية ($t=0\text{s}$).



-4

-1-4

الأنواع الكيميائية المتواجدة بالمحلول:



-2-4

لدينا كمية مادة HO^- مهملة و كمية مادة Cl^- ثابتة حيث أنه لا يشارك في التفاعل. عند اختفاء أيوني أوكسونيوم أثناء تطور التفاعل يظهر أيون كالسيوم و هكذا فعدد الأيونات ينقص أثناء تطور التفاعل كما أن الموصلية المولية الأيونية لأيون الأوكسونيوم أكبر من الموصلية المولية الأيونية لأيون الكالسيوم $2\lambda(H_3O^+) > \lambda(Ca^{2+})$ و بالتالي فالموصلية ستتناقص تدريجيا مع تطور التفاعل الكيميائي.

-3-4

$$\sigma_0 = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+]_0 + \lambda_{(Cl^-)} [Cl^-] + \lambda_{(Ca^{2+})} [Ca^{2+}]_0$$

$$= \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+]_0 + \lambda_{(Cl^-)} [Cl^-]$$

$$= \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right) [H_3O^+]_0$$

ت ع:

$$= (35 + 7,5) \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 10^3 = 4,25 \text{ S.m}^{-1}$$



-4-4
لدينا:

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(Cl^-)} [Cl^-] + \lambda_{(Ca^{2+})} [Ca^{2+}] \\ &= 35.10^{-3} \cdot \frac{10^{-2} - 2x}{V_s} + 7,5.10^{-3} \cdot 10^2 + 12.10^{-3} \cdot \frac{x}{V_s} \\ &= 35.10^{-3} \cdot \frac{10^{-2} - 2x}{10^{-4}} + 7,5.10^{-3} \cdot 10^2 + 12.10^{-3} \cdot \frac{x}{10^{-4}} \\ &= 3,5 - 700x + 0,75 + 120x \\ &= 4,25 - 580x (S.m^{-1})\end{aligned}$$

-5-4

$$\sigma_f = 4,25 - 580x_{\max}$$

ت ع:

$$\sigma_f = 4,25 - 580.5.10^{-3} = 1,35 S.m^{-1}$$

PCtaroudant
2010

