جامعة البصرة

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

مسائل محلولة في الكيمياء الحركية / المرحلة الثالثة

السؤال الاول : أذا علمت بأن ثابت التحلل المشع للراديوم يساوي **1.25×10^{-4}** دقيقة$^{-1}$ ، ما الكسر من المادة الاصلية الذي يتبقى بعد زمن مقداره **5.33** يوماً ؟

الحل : **1.** من وحدات ثابت السرعة نجد بأن التفاعل من الرتبة الاولى .
2. حساب قيمة المادة الناتجة نسبة للمادة المتفاعلة والكسر يمثل نسبة المتبقي المادة الاصلية .
3. يتم تحويل وحدات الزمن من يوم الى ساعة الى دقيقة لان وحدات ثابت السرعة بالدقيقة .
4. نستخدم العلاقة الاتية :

$$K = 2.303/ t \log a / a-x$$
$$1.25 \times 10^{-4} = 2.303 / 5.33 \times 24 \times 60 \log a / a-x$$
$$\log a / a-x = 0.4$$
$$a / a-x = 2.511$$
$$a = 2.511\ a - 2.511\ x$$
$$2.511\ x = 2.511\ a - a$$
$$2.511\ x = 1.511\ a$$
$$x = (1.511/2.511)\ a$$
$$x = 60\%\ a$$

……..

السؤال الثاني : اثبت بأن الزمن اللازم لاتمام **99.9 %** من أي تفاعل من الرتبة الاولى يساوي **عشرة** اضعاف الزمن اللازم لاتمام نصف التفاعل .

الحل : **1.** نستخدم معادلة عمر النصف للرتبة الاولى $t_{1/2} = 0.693/ K$ و تقرب الى $t_{1/2} = 0.69/ K$ **.... (1)**
2. حساب الزمن لنسبة 99.9% من المعادلة الاتية .

$$K = 2.303/ t \log a / a-x$$

عند زمن $t = 1/2$ فأن $a-x = a/2$ نعوض بالمعادلة اعلاه ..

$$K = 2.303 / t_{99.9} \log a /(a/2)$$
$$K = 2.303 / t_{99.9} \log 2$$
$$K = 2.303 / t_{99.9} \times 0.3$$
$$t_{99.9} = 6.909 / K \approx t_{99.9} = 6.9 / K \ldots. (2)$$

اذن الزمن اللازم لإتمام 99.9% من اي تفاعل للرتبة الاولى يساوي حاصل قسمة المعادلة (2) على المعادلة (1) :

$$t_{99.9} / t_{1/2} = (6.9/K) / (0.69/K) = 6.9/0.69 = 10$$

……

السؤال الثالث : في التحلل الغازي للاسيتالديهايد تمت متابعة التفاعل بقياس الزيادة في الضغط في وعاء مغلق وكانت النتائج كالاتي :

t (sec)	45	105	242	300
P (mm)	34	74	134	154

اذا كان الضغط الابتدائي داخل الوعاء يساوي 363 ملم. زئبق ، اثبت بأن التفاعل من الرتبة الثانية .

الحل : **1.** نستخدم معادلة الرتبة الثانية الحالة الخاصة (الحالة المتجانسة) لحساب قيمة ثابت السرعة ، اذا كانت القيم المحسوبة متساوية او متقاربة فأن التفاعل من الرتبة الثانية .
2. من معطيات السؤال فأن الضغط الابتدائي يساوي 363 ملم. زئبق وهو يساوي التركيز الابتدائي (a) .
3. القيم الخاصة بالضغط وعند فترات زمنية معينة والمثبتة في الجدول اعلاه تمثل تركيز المادة الناتجة (x) .

$$K = 1/t\,(1/a-x - 1/a)$$
$$K_1 = 1/45\,(1/363-34 - 1/363)$$
$$K_1 = 1/45 \times 0.003$$
$$K_1 = 6.66 \times 10^{-6}\ s^{-1}.mm^{-1}$$

$$K_2 = 1/105\,(1/363-74 - 1/363)$$
$$K_2 = 6.66 \times 10^{-6}\ s^{-1}.mm^{-1}$$

$$K_3 = 1/242\,(1/363-134 - 1/363)$$
$$K_3 = 6.66 \times 10^{-6}\ s^{-1}.mm^{-1}$$

$$K_4 = 1/300\,(1/363-154 - 1/363)$$
$$K_4 = 6.66 \times 10^{-6}\ s^{-1}.mm^{-1}$$

بما ان قيم ثابت السرعة متساوية .. اذن التفاعل من الرتبة الثانية .

.....

السؤال الرابع : لوحظ في تفاعل معين ثنائي الجزيئية فيه (a=b=1 mole/L) انه يلزم **10** دقائق لكي يتم منه **10%** ، ما الزمن اللازم لنفس التفاعل لكي يتم **5%** منه .

الحل : **1.** نستخدم معادلة الرتبة الثانية الحالة الخاصة (الحالة المتجانسة) لان التراكيز لكل من a , b متساوية لذا يتم حساب قيمة ثابت السرعة .
2. حساب الزمن لنسبة 5% بعد استخراج قيمة ثابت السرعة من الخطوة الاولى نستخدم معادلة عمر النصف.

$$a = 100\% \quad , \quad x = 10\% \quad , \quad a-x = 100-10 = 90\%$$
$$K = 1/t\,(1/a-x - 1/a)$$
$$= 1/10\,(1/90 - 1/100)$$
$$= 1/10\,(10-9/900)$$
$$= 1/9000\ min^{-1}.\ L\ .\ mol^{-1}$$

$$a = 100\% \quad , \quad x = 5\% \quad , \quad a-x = 100-5 = 95\%$$
$$K = 1/t\,(1/a-x - 1/a)$$
$$1/9000 = 1/t\,(1/95 - 1/100)$$
$$t = 9000\,(0.0105-0.01)$$
$$t = 9000 \times 0.0005$$
$$t = 4.5\ min$$

.....

السؤال الخامس : اذا علمت بأن ثابت السرعة لتحلل خامس اوكسيد النتروجين عند درجة 25°م يساوي 3.46×10^{-5} دقيقة$^{-1}$ وعند درجة 65 °م يساوي 4.87×10^{-3} دقيقة$^{-1}$ ، احسب طاقة التنشيط للتفاعل .

الحل : **1.** نستخدم معادلة ارهينوس لدرجتين حراريتين لحساب طاقة التنشيط .
2. نستخدم قيمة 1.987 سعرة.مول$^{-1}$. مطلقة$^{-1}$.
3. تحويل قيم درجات الحرارة الى المطلقة (كلفن) ,

$$\log K_2/K_1 = E_a/2.303\ R\,(T_2-T_1 / T_2 \times T_1)$$

log $4.87\times10^{-3}/3.46\times10^{-5}$ = $E_a/2.303 \times 1.987$ (338-298 / 338×298)

log 2.14 = 0.0039 E_a / 4.576

0.330 = 0.0039 E_a / 4.576

E_a = 0.330 × 4.576/ 0.0039

= 387 cal/mol

= 38.7 kcal/mol

……