الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

المحاضرة الثامنة

قوانين السرعة بدلالة الضغوط الجزيئية

القانون العام للغازات $PV = nRT$------- (1)

$P = nRT/V$ ---------- (2)

$$P \propto [n/V]$$

اي يتناسب الضغط طرديا مع التركيز المولاري بثبوت ال T وعلى هذا الاساس يمكننا ايجاد القانون لأي تفاعل غازي بدلالة الضغط

قانون دالتون : والذي ينص على ان الضغط الكلي حسب قانون دالتون يساوي مجموع الضغوط الجزيئية لمزيج من الغازات

a, b, c = gases

$pt= pa + pb+ pc$ ------ (3)

$dx/dt= K_n (a-x)^n$ -------- (4)

pa الضغط الجزيئي الابتدائي في زمن

t = 0

Pالضغط الجزيئي للنواتج في الزمن = x

t=t وبذلك يمكن استبدال التراكيز بالضغوط

$$a = p_o$$

$$x = p$$

فتصبح القوانين بالشكل التالي

المرتبة الصفرية :

$$X = k_o . t \text{ -------- (5)}$$

$$P = K_o.t \text{ ------- (6)}$$

للمرتبة الاولى

$$\text{Lin } p_o/p_o-p$$

للمرتبة الثانية

$$p /p_o (p_o-p) = K_2.t$$

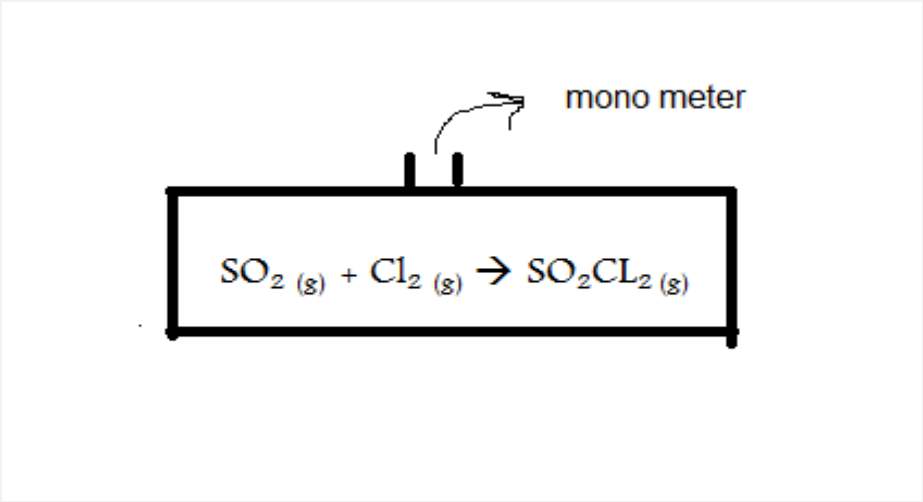
المرتبة الثالثة

$$1/ (p_o-p)^2 – 1/ p_o^2 = 2 K_3.t$$

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

سؤال / كيف يمكن قياس الضغوط الجزيئية واستخدامها بدل التراكيز المولاري

الجواب /



promo meter **يقيس الضغط الجوي**

mono meter **يقيس ضغط الغازات**

حيث ان جهاز **mono meter** يقيس القراءة الابتدائية اي الضغط الابتدائي الجزيئي

عند t = 0 ويقيس الضغط الكلي للغاز pt

الوحدات الدولية للضغط = الباسكال pa

1bar = 10^5 pa

1 atm = 101325 pa

1 atm = 760 mm Hg

1 mm Hg = 1 torr

1 atm = 760 torr

1 tor = 1 mm Hg

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

t=0	p^o	0	0
t=t	-p	+ p	+ p
t=t∞	p^o-p	p	p

زمن التوازن = t∞

اي ان التفاعل في حالة توازن

Po قراءة اولى t =0

Pt قراءة نهائية t=t

حسب قانون دالتون :

الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزيئية

$Pt = p^o - p + p + p$

مثال1 // تتفكك الامونيا حسب التفاعل التالي :

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$

جد العلاقة بين الضغط الجزيئي والضغط الكلي Pt

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$

t =	p_o	0	0
t=t	-2p	+p	+3p

الكيمياء الحركية
Kinetic chemistry

من قانون الغازات الضغط يتناسب طرديا مع n/v

$Pt = p_o - 2p + p + 3p \rightarrow Pt = p_o + 2p$

$Pt = p_o + 2p$

$2p = pt - p_o \rightarrow p = pt - p_o / 2$

مثال 2 // التفاعل التالي $2A \rightarrow 1/2\ C + 1/2\ D$ من المرتبة الثانية ضع معادلته التفاضلية بدلالة الضغوط الجزيئية وجد العلاقة بين الضغط الابتدائي P والضغط الكلي ؟

الجواب //

المعادلة التفاضلية $dp / dt = K_2 (p_o - p)^2$

المعدلة التكاملية $p / p_o (p_o - p) = K_2 .t$

حسب قانون دالتون :

الضغط الكلي = مجموع الضغوط الجزيئية

$$Pt = 2\ p_o - 2p + 1/2p + 1/2\ p$$

$$Pt = 2p_o - p$$

مثال 3// التفاعل من المرتبة الاولى

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$$

وجد ان الضغط الابتدائي 600 torr وبعد مرور 20 ثانية وجد ان الضغط pt = 800 torr جد ثابت السرعة وكم سيصبح الضغط الكلي بعد مرور ساعة كاملة ؟

الجواب //

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$

نجد قيمة p

$$Pt = p_o - p + p + 1/2\ p$$

$$Pt = p_o - 1/2\ p$$

$$p = 2\ (p_t - p_o)$$

$$\lin\ p_o / (p_o - p) = k_1 . t$$

$$\lin\ p_o / p_o - (2p_t - 2p_o) = k_1 . t$$

$$\lin\ p_o / 3p_o - 2p_t = k_1 . t$$

بعدها نعوض القيم

$$\text{Lin } 600 * 10^5 / 3*600*10^5 - 2 * 800 *10^5 = k_1 * 20$$

$$6*10^7 / 18*10^7 - 16*10^7 = k_1 *20 \rightarrow \lin 6*10^7 / 2*10^7 = k_1*20$$

$$K_1 = 0.0549\ sec^{-1}$$

الان نطبق نفس القانون لإيجاد الضغط الكلي ولكن بزمن 3600

$\ln p_o / 3p_o - 2p_t) = k_1 .t$

$6*10^7 / 18*10^7 - 2pt = 0.0549 * 3600$ →

لرفع ال ln من الطرف الاخر اخذ الدالة الاسية للطرف الايمن

$6*10^7 / 18*10^7 - 2pt = 6.82$

$18*10^7 * 6.82 - 13.64pt = 6*10^7$

$122.76*10^7 - 6*10^7 = 13.6\ pt$

$116.76*10^7 = 13.6\ pt$

$Pt = 116.76*10^7 / 13.6$

$Pt = 8.56 * 10^7\ pa$

مثال4 // لتفاعل من المرتبة الاولى وجد بعد مرور 35 دقيقة على بدء التفاعل ان 30% قد تحول الى مادة ناتجة جد النسبة المئوية للمواد غير المتفاعلة بعد مرور 5 ساعات ثم جد ثابت سرعة التفاعل بالدقائق ؟

الجواب //

$\ln a / a-x = K_1 .t$

نجد اولا قيمة ال k

$X = 30 / 100 * 100$

$a-x = 70\%$

$\ln 100 / 70 = K_1 * 35$

$K_1 = 0.35 / 35 = 0.01 min^{-1}$

لإيجاد النسبة المئوية بعد مرور 5 ساعات

$5 * 60 = 300$ min

a-x = المتبقية = المواد غير المتفاعلة

$\ln a/a-x = k_1 . t$

$\ln 100 / 100 - x = 0.01 * 300$

يجب رفع ال ln من الطرف الايسر نأخذ الدالة الاسية للطرف الاخر

$100 / 100 - x = 20.08$

$x = 95 .91$

اذا النسبة المئوية للمواد غير المتفاعلة $a-x = 100 - 95.01 = 4.99$ %

مثال5 // تتحلل مادتان بنسبة 18% عند مرور زمن قدره 25 دقيقة اوجد ثابت سرعة هذا التحلل وماهو ثابت سرعة التفاعل عند تحلل 80% من نفس المادة بعد مرور زمن قدره 203 دقيقة ؟

الجواب //

$$A + B \rightarrow Product$$

$x / a (a-x) = k_2 . t$

$x = 18 / 100 * 100 = 18$

$18 / 100 (100 - 18) = k_2 * 25$

$0.002 = k_2 * 25 \rightarrow 0.00008$ mole $^{-1}$ .L. min^{-1}

لإيجاد الثابت عند تحلل 80% من نفس المواد

$80 / 100 (100 - 80) = k_2 * 208$

$K = 0.0019$ mole^{-1}.L. sec^{-1}

مثال6 // لتفاعل من الرتبة الثانية كان التركيز الاولي للمواد المتفاعلة يساوي 0.2 مول لكل dc^3 من المحلول وجد ان 35 % من التركيز الاولي يتفاعل لكي يعطي مواد ناتجة بعد مرور 50 دقيقة على بدء التفاعل احسب ثابت هذا التفاعل ثم جد زمن عمر النصف ؟

الجواب //

$$x / a (a-x) = k_2.t$$

$$x = 35/100 * 0.2 = 0.07$$

$$0.07 / 0.2 (0.2-0.07) = k_2.50$$

$$K_2 = 0.053 \text{ ???}$$

$$t_{1/2} = 1/ak_2 = 1 / 0.2 * 0.053 = 94.33 \text{ min}$$

: Note

$1L = 1dm^3$

$1cm^3 = 1$ ml

مثال7 // جد ثابت سرعة التفاعل

$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

اذا علمت ان الضغط الكلي 5 torr التفاعل من المرتبة الاولى بعد مرور 100 ثانية على التفاعل ؟

$\ln p_o / p_o - p = k_1.t$

$\ln p_o / p_o - (p_t - p_o) = k_1 .t$

$\ln p_o / 2p_o - pt = k_1.t$

$$p_t = p_o - p + p + p$$

$$p_t = p_o + p \rightarrow p = p_t - p_o$$

مثال 8// للتفاعل الاتي

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

وجدت النتائج التالية :

t (sec)	0	1	2	3	4	5
P_t / toor	300	362	406	442	457	500

جد ثابت سرعة التفاعل :

الكيمياء الحركية

Kinetic chemistry

ملاحظة // السؤال يحل بطريقتين

1) طريقة الرسم

2) بواسطة القانون والطريقة الثانية تصح على الارقام الصحيحة فقط وليست الكسرية

$$\lin p_o / 2\ p_o - p_t = k_1 . t$$

الجواب // ملاحظة من النتائج المعطاة

نلاحظ عند $t = 0$

الضغط الكلي = 300 هذا يعني ان هذه القيمة تمثل p_o لان الجهاز يقيس الضغط الجزئي

قبل بدء التفاعل والضغط الكلي $p_o = 300$

$$\lin 300 / 2 * 300 - 362 = k_1 * 1$$

$$k_1 = 0.23\ sec^{-1}$$

$$\ln 300 / 2 * 300 - 406 = k_1 * 2 \rightarrow$$

$$k_1 = 0.21\ sec^{-1}$$

وهكذا لكل القيم بالجدول