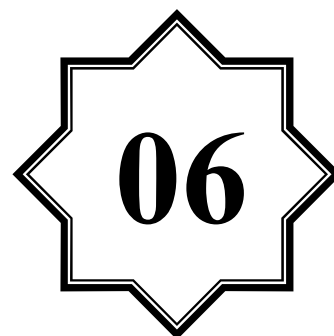


عروض نظرية و تمارين

من التطورات الرتبة ٥

مراقبة تطور جملة كيميائية



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

السنة الدراسية : 2015/2014

المحتوى المفاهيمي : 05

مراقبة تطور جملة كيميائية

يسعى الكيميائيون لبلوغ الحالة النهائية للتحويل الذي نحققه بأسرع ما يمكن و الحصول على أكبر مردود يجعل نسبة التقدم النهائي قريبة من 1 ($\tau = 1$) و لقد راينا أن تفاعلي الأسترة و الإماهة بطيئين و محدودين ، و المشكلة المطروحة هل بإمكان الكيميائي زيادة سرعة التفاعل و تحسين مردودهما ؟

• مراقبة سرعة التفاعل :

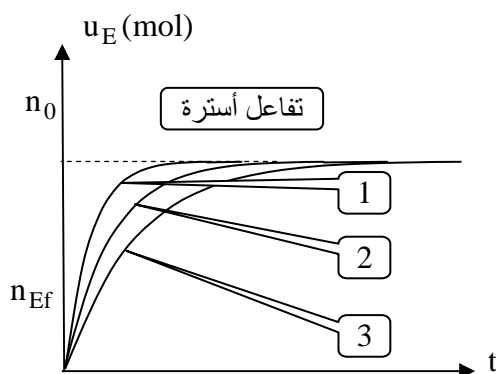
■ تأثير درجة الحرارة :

إن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعتي تفاعل الأسترة و الإماهة و يبلغان حالة التوازن في مدة أقل .
ملاحظة :

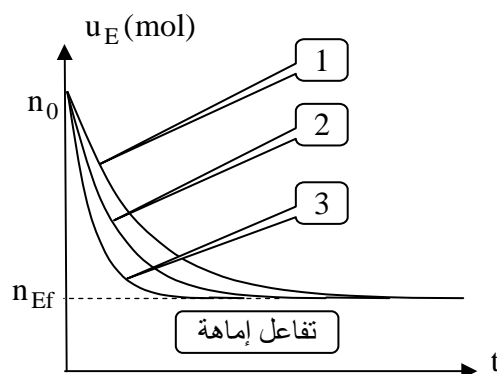
يجب أن تكون درجة الحرارة غير مرتفعة بشكل كبير حتى لا تتخرب المتفاعلات .

■ تأثير الوسيط في حالة تفاعل أسترة إماهة مستقلة عن درجة الحرارة :

تسمح إضافة وسيط مناسب من زيادة سرعتي تفاعل الأسترة و الإماهة لكنه لا يغير من حالة توازن الجملة و لا يظهر في معادلة التفاعل ، فشوارد $H^+_{(aq)}$ الآتية من إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز إلى تفاعلي الأسترة و الإماهة تسرع التفاعلين .



- (1) ← دون وسيط + درجة حرارة θ_1 .
 (2) ← دون وسيط + درجة حرارة $\theta_2 > \theta_1$.
 (3) ← وسيط + درجة حرارة θ_1 .



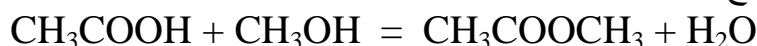
- (1) ← دون وسيط + درجة حرارة θ_1 .
 (2) ← دون وسيط + درجة حرارة $\theta_2 > \theta_1$.
 (3) ← وسيط + درجة حرارة θ_1 .

• مراقبة مردود تحول كيميائي :

- يتم تحسين مردود الأسترة بإحدى الطريقتين :
 - استعمال أحد المتفاعلات بزيادة .
 - نزع أحد نواتج التفاعل أثناء تشكله .

مثال :

- نعتبر تفاعل الأسترة النمذج بالمعادلة :



- كسر هذا التفاعل Q_r يعبر عنه بالعلاقة :

$$Q_{rf} = K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_f [\text{H}_2\text{O}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{CH}_3\text{OH}]_f}$$

- إن زيادة أحد المتفاعلات في الوسط التفاعلي (كحول أو حمض) يؤدي إلى زيادة مقام Q_r ، فتصبح أقل من K وبالتالي الجملة تصبح غير متوازنة ، و كون أن $Q_r < K$ تتطور الجملة في هذه الحالة في الاتجاه المباشر أي في جهة تشكل الأستر و الماء مما يؤدي إلى زيادة المردود .

- إن نزع أحد النواتج من الوسط التفاعلي (ماء أو أستر) يؤدي إلى نقصان بسط Q_r ، فتصبح أقل من K وبالتالي الجملة تصبح غير متوازنة ، و كون أن $Q_r < K$ تتطور الجملة في هذه الحالة في الاتجاه المباشر أي في جهة تشكل الأستر و الماء مما يؤدي إلى زيادة المردود .

التمرين (1) :

1- نضع في أرلينة ماير $V_A = 14.3 \text{ mL}$ من حمض الإيثانويك (A) و $m_B = 22.0 \text{ g}$ من كحول (B) ، نضيف قطرات من حمض الكبريت المركز و نسد الأرلينة بسدادة متصلة بمبرد ، ثم نضعها في حمام مائي درجة حرارته 100°C (الشكل) . بعد مدة زمنية من التسخين المرتد ، نسكب محتوى الأرلينة في بيشر به ماء مالح ، فنلاحظ طفو مادة عضوية .

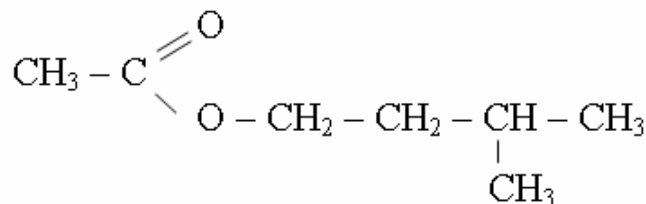
أ- ما نوع التحول الكيميائي الحادث ، أذكر مميزاته .

ب- ما دور كل من التسخين المرتد .

ج- ما هو الهدف من إضافة حمض الكبريت المركز ؟

د- لماذا نستعمل الماء المالح ؟

2- عند حدوث التوازن الكيميائي ، نحصل على كتلة $m_E = 21.7 \text{ g}$ من أستر E صيغته الجزيئية نصف المفصلة كما يلي :



أ- أكتب الصيغة نصف المفصلة للكحول B و أعط إسمه و كذلك صنفه .

ب- أوجد التركيب المولي للمزيج الابتدائي ثم أنشئ جدول تقدم التفاعل .

ج- أوجد مردود التفاعل و استنتج صنف الكحول المستعمل .

د- أكتب عبارة ثابت التوازن و احسب قيمته .

هـ- إذا قمنا بحذف الماء كلما تشكل . ماذا يحدث ؟ هل يؤثر ذلك على مردود التفاعل ، اشرح .

يعطى:

النوع الكيميائي	الكتلة المولية M (g/mol)	الكتلة الحجمية ρ (g/ml)
A : CH_3OOH	60	1.05
B : الكحول	88	0.18
E : الأستر	130	0.87

الأجوبة :

1- أ- مميزات التطور :

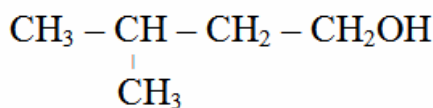
التحول الكيميائي الحادث هو أستر ، يتميز بالخواص التالية : محدود (غير تام) ، لا حراري ، بطيء جدا .

ب- دور التسخين المرتد هو تسريع التفاعل و تكثيف البخار المتصاعد و منع ضياعه فيعود إلى الأرينة .

ج- الهدف من إضافة حمض الكبريت المركز هو تسريع التفاعل .

د- نستعمل الماء المالح هو فصل المواد .

2- أ- صيغة (B) و اسمه :



3- ميثيل بوتان-1-ول .
(كحول أولي)

ب- التركيب المولي للمزيج الابتدائي وجدول التقدم :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.25		0.25		0		0
انتقالية	x	$0.25 - x$		$0.25 - x$		x		x
نهائية	x_f	$0.25 - x_f$		$0.25 - x_f$		x_f		x_f

$$\bullet n_0(A) = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho(A) \cdot V}{M_A} = \frac{1.05 \cdot 14.3}{60} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(B) = \frac{m_B}{M_A} = \frac{22}{88} = 0.25 \text{ mol}$$

ج- مردود التفاعل وصنف الكحول :

من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تام يكون :

$$0.25 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0.25 \text{ mol}$$

لدينا :

$$n_f(E) = \frac{m_f(E)}{M(E)} = \frac{21.7}{130} = 0.167 \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(E) = x_f = 0.167 \text{ mol}$$

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100 = \frac{0.167 \cdot 100}{0.25} = 67 \%$$

إذن الكحول (B) أولي .

د- عبارة ثابت التوازن الكيميائي :

$$K = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f}$$

$$K = \frac{\frac{n_f(E)}{V} \frac{n_f(H_2O)}{V}}{\frac{n_f(A)}{V} \frac{n_f(B)}{V}} = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)}$$

$$K = \frac{x_f \cdot x_f}{(0.25 - x_f)(0.25 - x_f)} = \frac{x_f^2}{(0.25 - x_f)^2}$$

$$K = \frac{(0.167)^2}{(0.25 - 0.167)^2} \approx 4$$

هـ- إذا قمنا بحذف الماء يصبح $Q_r < K$ و منه التحول يتطور في الاتجاه المباشر (1) لأن ، و عندها تزداد كمية الأستر المتشكل و بالتالي يزداد مردود التفاعل .

التمرين (2) :

نمزج 0.2 mol من حمض الايثانويك (A) مع 0.2 mol من كحول B ، فنحصل على مزيج حجمه V ، عند التوازن نقسم بالتساوي المزيج إلى 10 عينات ، نعاير أحد العينات بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 1 \text{ mol/L}$ فنجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو : $V_b = 8 \text{ mL}$.

1- استنتج الحجم V_b' اللازم لمعايرة الحمض المتبقي الكلي المتواجد في المزيج .

2- أحسب كمية الحمض المتبقي في المزيج (الوسط التفاعلي) .

3- مثل جدول التقدم للتحول الكيميائي الحادث ، ثم استنتج التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن .

- 4- أحسب قيمة ثابت التوازن الكيميائي K للتحويل الكيميائي الحادث .
 5- نضيف إلى المزيج الذي في حالة التوازن ، 0.1 mol من حمض الإيثانويك .
 أ- اشرح ماذا يحدث .
 ب- أحسب التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن من جديد .
ج- أحسب مردود التفاعل ، ماذا تستنتج ؟

الأجوبة :

1- الحجم اللازم لمعايرة الحمض المتبقي الكلي المتواجد في المزيج :
 بما أننا قسمنا المزيج إلى عشر عينات متساوية ، و الحجم اللازم لمعايرة الحمض المتبقي في العينة هو $V_{bE} = 8 \text{ mL}$ ، فإن الحجم اللازم لمعايرة الحمض المتبقي الكلي في المزيج هو :

$$V_{bE}' = 10 V_{bE} = 10 \cdot 8 = 80 \text{ mL}$$

2- كمية الحمض المتبقي الكلي في المزيج (الوسط التفاعلي) :
 نحسب كمية الحمض المتبقي في العينة :
 عند التكافؤ في العينة :

$$n_0 = C_b V_{bE} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

و هي كمية مادة الحمض المتبقي في العينة ، و كون أن المزيج قسم بالتساوي إلى 10 عينات ، تكون كمية الحمض الكلية المتبقية في المزيج هي :

$$n_f(A) = 10 n_0 = 10 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$$

ملاحظة :

يمكن حساب كمية الحمض المتبقية الكلية في المزيج بالاعتماد على الحجم اللازم للتكافؤ الكلي V_{bA}' حيث يكون :

$$n_f(A) = C_b V_{bE}' = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.2		0.2		0		0
انتقالية	x	$0.2 - x$		$0.2 - x$		x		x
نهائية	x_f	$0.2 - x_f$		$0.2 - x_f$		x_f		x_f

التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن :
 من جدول التقدم :

$$n_f(A) = 0.2 - x_f$$

وجدنا سابقا : $n_{fA} = 0.08 \text{ mol}$ و منه :

$$0.2 - x_f = 0.08 \rightarrow x_f = 0.2 - 0.08 = 0.12 \text{ mol}$$

و منه يكون التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن كما يلي :

- $n_f(A) = n_f(B) = 0.2 - x_f = 0.08 \text{ mol}$
- $n_f(E) = n_f(H_2O) = x_f = 0.12 \text{ mol}$

4- قيمة ثابت التوازن الكيميائي K :

$$K = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f}$$

$$K = \frac{\frac{n_f(E)}{V} \frac{n_f(H_2O)}{V}}{\frac{n_f(A)}{V} \frac{n_f(B)}{V}} = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)}$$

$$K = \frac{(0.12)^2 \cdot (0.12)^2}{(0.08)^2 (0.08)^2} = 2.25$$

4- أ- ماذا يحدث :

عند إضافة الحمض إلى المزيج المتوازن يصبح $Q_r < K$ (أن تركيز الحمض في مقام K) ، و عليه يحدث تطور للجملة الكيميائية في الإتجاه المباشر أي جهة تحول الأسترة .

ب- التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي من جديد :

عند إضافة 0.1 mol من الحمض إلى المزيج المتوازن ، يصبح التركيب المولي للمزيج كما يلي :

- $n_0(A) = 0.08 + 0.1 = 0.18 \text{ mol}$
- $n_0(B) = 0.08 \text{ mol}$
- $n_0(E) = n_0(H_2O) = x_f = 0.12 \text{ mol}$

نمثل جدول التقدم في هذه الحالة :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.18		0.08		0.12		0.12
انتقالية	x	$0.18 - x$		$0.08 - x$		$0.12 + x$		$0.12 + x$
نهائية	x_f	$0.18 - x_f$		$0.08 - x_f$		$0.12 + x_f$		$0.12 + x_f$

ثابت التوازن لا يتعلق بالتراكيز الابتدائية و عليه يبقى على حالة مساوي $K = 4$ و عليه :

$$K = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)} \rightarrow \frac{(0.12 + x_f) \cdot (0.12 + x_f)}{(0.18 - x_f) \cdot (0.08 - x_f)} = 2.25$$

$$\frac{0.0144 + 0.24 x_f + x_f^2}{0.0144 - 0.26 x_f + x_f^2} = 2.25$$

$$0.0144 + 0.24 x_f + x_f^2 = 0.0324 - 0.585 x_f + 2.25 x_f^2$$

$$1.25 x_f^2 - 0.825 x_f + 0.018 = 0$$

$$\Delta = 0.59$$

بعد حل المعادلة نجد :

- $x_{f1} = 0.64 \text{ mol} > x_{\max} \quad (x_{\max} = 0.08 \text{ mol}) \rightarrow \text{مرفوض}$
- $x_{f2} = 0.057 \text{ mol} \rightarrow \text{مقبول}$

إذن التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن من جديد يكون كما يلي :

- $n_f(A) = 0.18 - 0.022 = 0.158 \text{ mol}$
- $n_f(B) = 0.08 - 0.022 = 0.058 \text{ mol}$
- $n_f(E) = 0.12 + 0.022 = 0.142 \text{ mol}$
- $n_f(H_2O) = 0.12 + 0.022 = 0.142 \text{ mol}$