جامعة الشهيد حمه لخضر
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء
سنة أولى ماستر كيمياء تحليلية

السنة الجامعية 2024/2023
المادة:حركية كيمانية متقدمة
المدة :ساعة ونصف

حل امتحان في مادة الحركية الكيمانية المتقدمة

حل التمـــريـــن الأول(7):

لدينا

$$ln\frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1})t$$

ومنه :

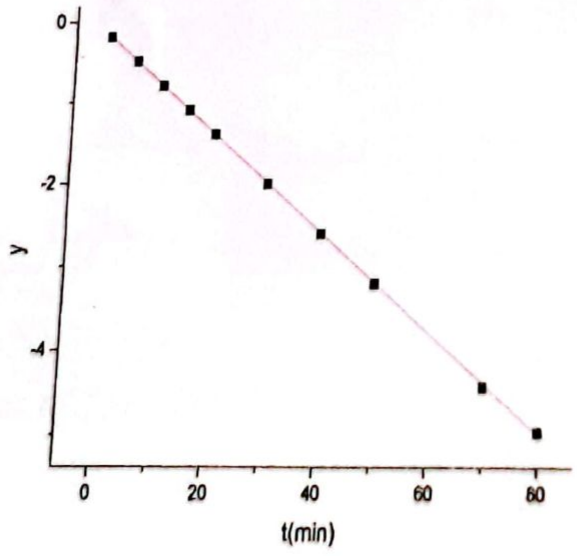
$$ln\frac{x_e}{[A]_t - [A]_{eq}} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$lnx_e - \ln([A]_t - [A]_{eq}) = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln([A]_t - [A]_{eq}) = -(k_1 + k_{-1})\,t + lnx_e$$

نرسم $\ln([A]_t - [A]_{eq})$ بدلالة الزمن

$[A]_t$ (mol/l)	1	0.784	0.624	0.505	0.418	0.304	0.242	0.208	0.189	0.179	0.174
$[A]_t - [A]_{eq}$ (mol/l)	0.833	0.617	0.457	0.338	0.251	0.137	0.075	0.041	0.022	0.012	0.007
$y = \ln([A]_t - [A]_{eq})$	-0.183	-0.483	-0.783	-1,085	-1,382	-1.988	-2.590	-3.194	- 3.817	-4.423	-4.962
t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

لدينا الميل يساوي 0.06011 - ومنه $k_{-1} + k_1 = 0.06011$

لدينا ان $\frac{k_1}{k_{-1}} = 5$ ومنه

$$k_1 = 0.050\ \text{min}^{-1}\ ,\ k_{-1} = 0.010\ \text{min}^{-1}$$

حل التمـريـــن الثاني(9.5):

1- نوع هذا التفاعل : هذا التفاعل تفاعل معقد متسلسل

لان المراكز مثلا($H^{\cdot}$) النشطة تظهر في مرحلة ثم تختفي في مرحلة ثم تتجدد في مرحلة أخرى من التفاعل.

2 - مراحل هذا التفاعل :

مرحلة الابتداء

$$H_2 \xrightarrow{k_1} 2H^{\cdot} \quad (1)$$

مرحلة الانتشار

$$H^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_2} OH^{\cdot} + {}^{\cdot}O^{\cdot} \quad (2)$$

$${}^{\cdot}O^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{k_3} OH^{\cdot} + H^{\cdot} \quad (3)$$

$$OH^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + H^{\cdot} \quad (4)$$

مرحلة الانتهاء

$$H^{\cdot} \xrightarrow{k_5} H_{adsorbé} \quad (5)$$

$$OH^{\cdot} \xrightarrow{k_6} OH_{adsorbé} \quad (6)$$

3- عبارة السرعة للتفاعل:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = v_4 = k_4[H_2][OH^{\bullet}]$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

للتبسيط نأخذ العبارات الآتية :

$v_1 = k_1[H_2]$

$v_2 = k_2[H^{\cdot}][O_2]$

$v_3 = k_3[^{\cdot}O^{\cdot}][H_2]$

$v_4 = k_4[OH^{\cdot}][H_2]$

$v_5 = k_5[H^{\cdot}]$

$v_6 = k_6[OH^{\cdot}]$

نطبق مقاربة الحالة الشبه مستقرة للمراكز النشطة

$$\frac{d[^{\bullet}O^{\bullet}]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \quad \text{.....(1}$$

$$v_2 = v_3 \quad \text{.....(1}$$

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 \quad \text{.....(2}$$

من العلاقة (1) نحصل على

$$2v_1 + v_4 - v_5 = 0 \quad \text{.....(3}$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = 0 = v_2 + v_3 - v_4 - v_6 \quad \text{.....(4}$$

من العلاقة (1)

نحصل على العلاقة 5) ....

$$2v_2 - v_4 - v_6 = 0$$

$$2v_1 + v_4 - v_5 = 0 \quad \text{... -(3}$$

$$2v_2 - v_4 - v_6 = 0 \quad \text{.... -(5}$$

$$-k_4 [OH^{\cdot}][H_2] + k_5 [H^{\cdot}] = 2k_1[H_2] \quad \text{.. -(3}$$

$$k_6 [OH^{\cdot}] + k_4 [OH^{\cdot}][H_2] - 2k_2[H^{\cdot}][O_2] = 0 \quad \text{.. -(5}$$

نضرب (3) في $2k_2\ [O_2]$ ونضرب(5) في k_5 فنحصل على :

$$-2k_2 [O_2]k_4 [OH^{\cdot}][H_2] + 2 k_2 k_5 [O_2] [H^{\cdot}] = 4 k_1 k_2 [O_2] [H_2] \quad \text{..(6}$$

$$k_5k_6 [OH^{\cdot}] + k_4 k_5 [OH^{\cdot}][H_2] - 2k_5k_2[H^{\cdot}][O_2] = 0 \quad \text{....(7}$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$k_5(k_6 + k_4[H_2])[OH^{\cdot}] - 2k_5k_2[H^{\cdot}][O_2] = 0$ نبسط العلاقة (7)

بجمع (6) و(7) نحصل على

$$[OH^{\bullet}] = \frac{4k_1k_2[O_2][H_2]}{k_5k_6 + k_4(k_5 - 2k_2[O_2])[H_2]}$$

نعوض قيمة $[OH^{\cdot}]$ في عبارة السرعة نحصل على :

عبارة السرعـــــــة :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = v_4 = k_4[H_2][OH^{\bullet}] = \frac{4k_4k_1k_2[O_2][H_2]^2}{k_5k_6 + k_4(k_5 - 2k_2[O_2])[H_2]}$$

4- يتعلق المجموع $k_4\,k_5\,[H_2] + k_5\,k_6$ بعمليات اختفاء الجذور الحرة على الحاجز فإذا ازداد الضغط فان الجذور تختفي في الطور الغازي وفي الوقت نفسه يزداد الحد 2 $k_4k_2[H_2]\,[O_2]$ ومنه يتناقص مقام العلاقة ومنه السرعة تزداد قد يصبح المقام في ضغط معين معدوم ومنه قد تصل السرعة إلى ما لا نهائية مما يسبب انفجار.

حل التمـريـــن الثالث(3.5):

عبارة سرعة التفاعل الإنزيمي المثبط تثبيطا تنافسيا وفق المعادلات التالية

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$I + E \underset{k_{-i}}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} EI$$

لدينا عبارة السرعة:

$$v_i = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

نطبق مقاربة الحالة الشبه مستقرة لـ $[EI]$ و $[ES]$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$$\frac{d[EI]}{dt} = k_i [I][E] - k_{-i}[EI] = 0 \rightarrow \frac{[E]}{[EI]} = \frac{k_{-i}}{k_i [I]} = \frac{K_i}{[I]}$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [S]_0 [E] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \rightarrow \frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 [S]_0}$$

بتطبيق قانون حفظ المادة

$$[E]_{tot} = [E] + [ES] + [EI] = [ES]\left(\frac{[E]}{[ES]} + 1 + \frac{[EI]}{[E]}\frac{[E]}{[ES]}\right)$$

ومنه

$$v_i = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_{tot}}{1 + \frac{[E]}{[ES]}\left(1 + \frac{[EI]}{[E]}\right)} = \frac{v_m}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}(1 + [I]/K_i)}$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner