

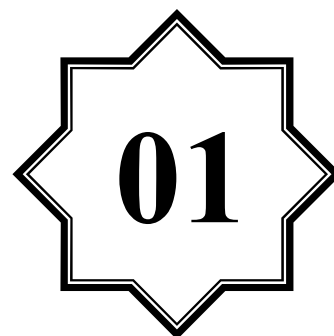
سلسلة دروس و تمارين في مادة العلوم الفيزيائية - ثالثة ثانوي

إعداد الأستاذ : فرقاني فارس

مركز نظري مختصر

التطورات الرتبية

المتابعة الزمنية لتفاعل كيميائي



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

● مفهوم المول و عدد أفوقادور :

- الكيميائيون في حياتهم اليومية يتعاملون مع أعدادا كبيرة جدا لما يتعلق الأمر بالأفراد الكيميائية (ذرات ، جزيئات ، شوارد) و لتجنب هذه الأعداد الكبيرة جدا ، فكروا في تغيير سلم التداول ، فاختاروا وحدة جديدة تدعى المول (mol) تختزل من خلالها الأرقام الكبيرة جدا للأفراد الكيميائية .
- المول هو كمية من المادة قدرها 1 mol تحتوي على العدد $6.02 \cdot 10^{23}$ من الأفراد الكيميائية لهذه المادة ، و نفس هذا العدد يمثل عدد الأفراد الكيميائية الموجودة في 12 g من الكربون ^{12}C .
- يسمى العدد $6.02 \cdot 10^{23}$ عدد أفوقادور ، يرمز له بالرمز N_A ، فالمول إذن هو كمية من المادة تحتوي على عدد أفوقادور من الأفراد الكيميائية لهذه المادة .

● الكتلة المولية الذرية لعنصر كيميائي :

- الكتلة المولية الذرية لعنصر كيميائي X التي يرمز لها بـ M و حدها الغرام على المول (g/mol) ، هي كتلة 1 مول (1mol) من ذرات هذا العنصر أي كتلة $6.02 \cdot 10^{23}$ (عدد أفوقادور) من ذرات هذا العنصر .
- جدول للكتل المولية لبعض العناصر الكيميائية :

الكتلة المولية M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	العنصر الكيميائي		
	العدد الكتلي Z	الرمز	الإسم
12	12	C	الكربون
1	1	H	الهيدروجين
16	16	O	الأكسجين
14	14	N	الآزوت
11	11	Na	الصوديوم
35.5	37 ، 35	Cl	الكلور

● الكتلة المولية الجزيئية :

- الكتلة المولية الجزيئية لنوع كيميائي هي كتلة 1 mol من جزيئات هذا النوع الكيميائي يرمز لها أيضا بـ M و حدها g/mol .

- تساوي الكتلة المولية الجزيئية لنوع كيميائي مجموع الكتل المولية للعناصر الكيميائية المكونة للنوع الكيميائي بحيث كل كتلة مولية مضروبة في عدد ذرات كل عنصر موجود في جزئ هذا النوع الكيميائي .
أمثلة :

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 M(\text{H}) + M(\text{O})$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = (2 \cdot 1) + (16) = 18 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2 M(\text{O})$$

$$M(\text{CO}_2) = (12) + (2 \cdot 16) = 44 \text{ g/mol}$$

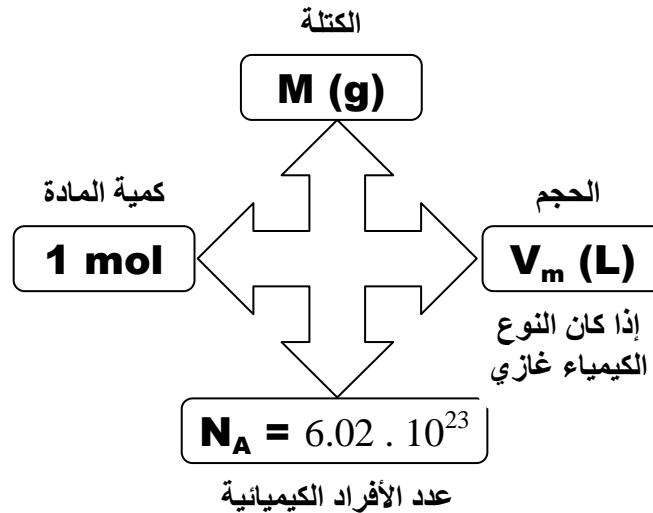
● الحجم المولي لغاز :

- يسمى حجم 1 mol من أي غاز الحجم المولي يرمز له بـ V_M و وحدته L/mol .
- في الشروط النظامية أين يكون الضغط مساوي للضغط الجوي العادي ($P = 1 \text{ atm}$) ، و درجة الحرارة المساوية 0°C يكون الحجم المولي مساوي لـ 22.4 L/mol أي :

$$V_M = 22.4 \text{ L/mol}$$

ملاحظة :

يمكن تلخيص ما قلناه سابقا في المخطط التالي :



● تعيين كمية المادة لعينة من نوع كيميائي :

- نوع كيميائي معرف بكتلته m :
نعلم أن مولا واحدا لأي عينة من نوع كيميائي X كتلتها بالغمم هي الكتلة المولية M ، و عليه لحساب كمية المادة (عدد المولات) الموجودة في كتلة معينة m من نفس النوع الكيميائي نستعمل القاعدة الثلاثية كما يلي :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol } (X) \rightarrow M_X \text{ g} \\ n \text{ mol } (X) \rightarrow m_X \text{ g} \end{cases}$$

و منه يكون :

$$n_X = \frac{m_X}{M(X)}$$

- نوع كيميائي معرف بعدد أفراده الكيميائية y :

نعلم أن مولا واحدا لأي عينة من نوع كيميائي X يحتوي على $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ جزيء من هذا النوع الكيميائي ، و عليه لحساب كمية المادة (عدد المولات) الموجودة في عدد معين y من جزيئات نفس النوع الكيميائي نستعمل القاعدة الثلاثية كما يلي :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol } (X) \rightarrow N_A \text{ جزيء} \\ n \text{ mol } (X) \rightarrow y \text{ جزيء} \end{cases}$$

و منه يكون :

$$n_X = \frac{y}{N_A}$$

- نوع كيميائي غازي معرف بحجمه V_{gaz} :

نعلم أن مولا واحدا لأي عينة من نوع كيميائي X حجمها V_M ، و عليه لحساب كمية المادة (عدد المولات) الموجودة في حجم معين V_{gaz} من نفس النوع الكيميائي نستعمل القاعدة الثلاثية كما يلي :

$$\begin{cases} 1 \text{ mol } (X) \rightarrow V_M \text{ L} \\ n \text{ mol } (X) \rightarrow V_{\text{gaz}} \text{ L} \end{cases}$$

و منه يكون :

$$n_X = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_M}$$

- نوع كيميائي سائل غازي معرف بحجمه V_ℓ :

الكتلة الحجمية لنوع كيميائي سائل X كتلة عينة منه m_ℓ و حجمها V_ℓ يعبر عنها بالعلاقة : $\rho_\ell = \frac{m_\ell}{V_\ell}$

ومنه : $m_\ell = \rho_\ell V_\ell$.

و لدينا سابقا : $n_X = \frac{m_\ell}{M}$ ومنه يصبح :

$$n_X = \frac{\rho_\ell V_\ell}{M}$$

ملاحظة :

يمكن دمج العلاقات السابقة في علاقة واحد كما يلي :

$$n_X = \frac{m_X}{M(X)} = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_M} = \frac{y}{N_A} = \frac{\rho_\ell \cdot V_\ell}{M}$$

● الكثافة الحجمية لنوع كيميائي (صلب ، سائل ، غاز) :

- الكثافة الحجمية التي يرمز لها بـ ρ لنوع كيميائي هي حاصل قسمة كتلة عينة من هذا النوع الكيميائي على حجم نفس العينة V ، و نكتب :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

- تقدر الكثافة الحجمية عادة بالغرام على اللتر (g/L) و يمكن أيضا أن تقدر بـ (kg/m³)
 - إذا أخذنا كمية من غاز قدرها 1 mol ، تكون كتلتها $m = M$ (الكتلة المولية للغاز) ، و حجمها $V = V_M$ (الحجم المولي) و عليه يمكن كتابة عبارة الكثافة الحجمية لغاز كما يلي :

$$\rho = \frac{M_{(gas)}}{V_M}$$

● كثافة جسم صلب أو سائل :

- تقاس الكثافة التي يرمز لها بـ d لنوع كيميائي X (صلب أو سائل) بالنسبة للماء ، و تساوي حاصل الكتلة الحجمية للنوع الكيميائي X على الكثافة الحجمية للماء .

$$d = \frac{\rho(X)}{\rho(H_2O)}$$

- لا تقدر الكثافة بوحدة .
 - تعرف أيضا كثافة نوع كيميائي (صلب أو سائل) بالنسبة للماء على أنها حاصل قسمة كتلة عينة من هذا النوع كيميائي على كتلة عينة أخرى من الماء لها نفس الحجم .

● كثافة نوع كيميائي غازي :

- تقاس كثافة نوع كيميائي غازي بالنسبة للهواء ، و تساوي حاصل الكتلة الحجمية للنوع الكيميائي X على الكثافة الحجمية للهواء التي تقدر بـ 1.29 g/L و نكتب :

$$d = \frac{\rho_{(gaz)}}{\rho_{(air)}}$$

- لا تقدر الكثافة بوحدة .
 - تعرف أيضا كثافة نوع كيميائي (غازي) بالنسبة للهواء بالعلاقة التالية :

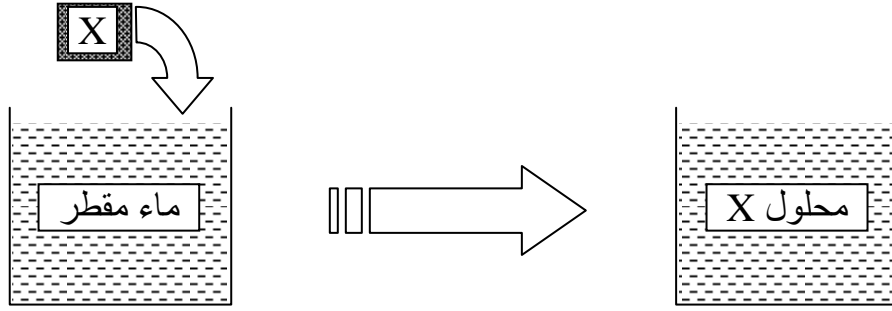
$$d = \frac{M_{gaz}}{29}$$

ملاحظة :

نتعامل مع أبخرة الأنواع الكيميائية مثلما نتعامل تماما مع الغازات .

● المحلول المائي و التركيز المولي :

- نحصل على محلول كيميائي لنوع كيميائي X بحل (إذابة) كمية من هذا النوع الكيميائي في حجم معين من الماء المقطر (مذيب).



- نعتبر أن حجم المحلول الناتج مساوي لحجم المذيب (يهمل الزيادة في الحجم بفعل الانحلال) .

- يتميز المحلول المائي المتحصل عليه بمقدار فيزيائي يدعى التركيز المولي ، يرمز له بـ C و وحدته المول على اللتر (mol/L) ، و هو يساوي حاصل قسمة كمية (عدد مولات) النوع الكيميائي X المنحل (المذاب) ، على حجم الماء المقطر (المذيب) و نكتب :

$$C = \frac{n_X}{V}$$

- يمكن قول أن التركيز المولي لمحلول مائي هو عدد مولات النوع الكيميائي المنحل في 1L من هذا المحلول .

● التركيز الكتلي لمحلول مائي :

التركيز الكتلي الذي يرمز له بـ C_m و وحدته غرام على اللتر (g /L) لمحلول مائي لنوع كيميائي X هو حاصل قسمة كتلة النوع الكيميائي X المنحل على حجم المحلول (حجم المذيب) أي :

$$C_m = \frac{m_X}{V}$$

● العلاقة بين التركيز المولي C و التركيز الكتلي C_m :

لدينا : $C_m = \frac{m_X}{V}$ و لدينا أيضا :

$$n_X = \frac{m_X}{M(X)} \rightarrow m_X = M(X).n_X$$

ومنه تصبح عبارة C_m السابقة كما يلي :

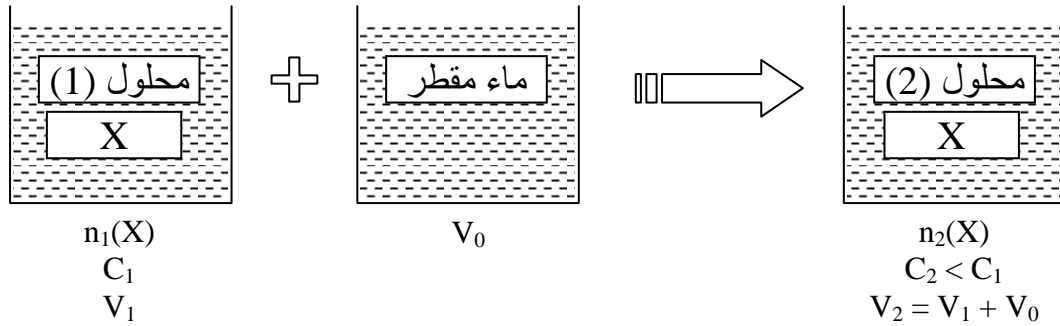
$$C_m = \frac{M(X).n_X}{V} = M(X) \frac{n_X}{V}$$

وحيث أن : $C = \frac{n_X}{V}$ يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$C_m = M(X).C \leftrightarrow C = \frac{C_m}{M(X)}$$

● تمديده أو تخفيف محلول :

- تمديد محلول تركيزه المولي C_1 أو تخفيفه هو إضافة الماء إليه للحصول على محلول جديد تركيزه المولي C_2 أقل من تركيز المحلول الأصلي أي $C_2 < C_1$.



- بعد تمديد محلول لا يحدث تغير في كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول الأصلي ، بمعنى إذا كانت كمية مادة النوع الكيميائي في المحلول الأصلي هي n_1 ، و كانت كمية مادة نفس النوع الكيميائي في المحلول الممدد هي n_2 يكون :

$$n_1 = n_2 \rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2$$

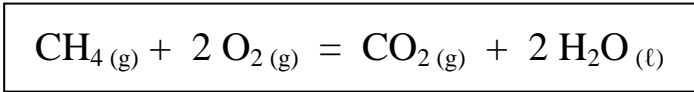
● ملاحظة :

عندما يكون لدينا محلول حجمه V_1 و تركيزه المولي C_1 ، و نريد تمديده f مرة (f معامل التمديد) لنحصل على محلول حجمه V_2 و تركيزه المولي C_2 يكون :

$$V_2 = f V_1 , C_2 = \frac{C_1}{f}$$

● مفهوم تقدم التفاعل :

من أجل متابعة تحول كيميائي لجملة في المستوى العياني من حالة ابتدائية إلى نهائية يقترح الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية " IUPAC " وسيلة تدعى تقدم التفاعل x (مقدارا بالمول mol) والذي يمكن توضيحه كالتالي:
- نعتبر التحول الكيميائي المتمثل احتراق الميثان بغاز الأوكسجين المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



من هذه المعادلة يمكن قول ما يلي :

- على المستوى المجهرى :

■ لو حدث التفاعل مرة : يختفي 1 جزيء من CH_4 ، 2 جزيء من O_2 ، ليتشكل 1 جزيء من CO_2 ، 2 جزيء من الماء .

■ لو حدث التفاعل 2 مرة : يختفي 2 جزيء من CH_4 ، 4 جزيء من O_2 ، ليتشكل 2 جزيء من CO_2 ، 4 جزيء من الماء .

■ لو حدث التفاعل 3 مرة : يختفي 3 جزيء من CH_4 ، 6 جزيء من O_2 ، ليتشكل 3 جزيء من CO_2 ، 6 جزيء من الماء .

- على المستوى العياني :

■ لو حدث التفاعل N_A مرة : يختفي (N_A) جزيء من CH_4 ، $(2N_A)$ جزيء من O_2 ، ليتشكل (N_A) جزيء من CO_2 ، $(2N_A)$ جزيء من الماء .

أو : يختفي (1 mol) جزئ من CH_4 ، (2 mol) جزئ من O_2 ليتشكل (1 mol) جزئ من CO_2 ، (2 mol) جزئ من الماء .

▪ لو حدث التفاعل ($2 N_A$) مرة : يختفي (2 mol) جزئ من CH_4 ، (4 mol) جزئ من O_2 ليتشكل (2 mol) جزئ من CO_2 ، (4 mol) جزئ من الماء .

▪ لو حدث التفاعل ($3 N_A$) مرة : يختفي (3 mol) جزئ من CH_4 ، (6 mol) جزئ من O_2 ليتشكل (3 mol) جزئ من CO_2 ، (6 mol) جزئ من الماء .



▪ لو حدث التفاعل ($x N_A$) مرة : يختفي (x mol) جزئ من CH_4 ، (2x mol) جزئ من O_2 ، ليتشكل (x mol) جزئ من CO_2 ، (2x mol) جزئ من الماء .

يدعى المقدار x تقدم التفاعل

و هو يمثل عدد مرات حدوث التفاعل السابق مقدرا بالمول (mol) و يستعمل في المستوى العياني فقط .

• جدول التقدم و التقدم النهائي :

- جدول التقدم هو عبارة عن جدول وصفي للجملة يمكن من خلاله تناول الحصيلة الكمية من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية ، مروراً بحالة انتقالية لحظية كما موضح في المثال التالي :

حالة الجملة	التقدم x (mol)	$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$		
الحالة الابتدائية $t = 0$	0	1	4	0
الحالة الانتقالية t	x	1 - x	4 - 3x	2x
الحالة النهائية t_f	X_f	1 - X_f	4 - 3 X_f	2 X_f

- يعبر جدول التقدم على كميات المادة للأنواع الكيميائية المتواجدة في الجملة الكيميائية (متفاعلات و نواتج) في لحظة معينة من التحول الكيميائي .

- يسمى العدد الأعظمي لمرات حدوث التفاعل مقدر بأفوقادرو مرة (أو بالمول) بالتقدم الأعظمي ، يرمز له بـ X_{max} ، و يسمى المتفاعل الذي اختفى كلياً و الذي كان سبب في توقف تطور التفاعل بالمتفاعل المحدد .

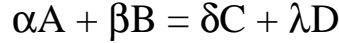
- إذا توقف تطور التفاعل بسبب اختفاء كلي لأحد المتفاعلات يكون التقدم النهائي X_f مساوي للتقدم الأعظمي X_{max} و يقال عن هذا التفاعل أنه تام ، بينما إذا لم يختفي أحد من المتفاعلات كلياً عندما يتوقف تطور التفاعل يكون التقدم النهائي X_f أقل من التقدم الأعظمي X_{max} ، و يقال عن هذا التفاعل أنه غير تام ، يمكن اختصار هذا القول فيما يلي :

• تفاعل تام $\leftarrow X_f = X_{max}$.

• تفاعل غير تام $\leftarrow X_f < X_{max}$.

- إذا كل المتفاعلات كلياً في نهاية التفاعل يقال عن التفاعل أنه في الشروط الستوكيومترية .

- في التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



يمكن إثبات أن هذا التحول الكيميائي المنمذج بهذا التفاعل يكون في الشروط الستوكيومترية إذا تحقق :

$$\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$$

• تعريف التركيز المولي للمحلول بشوارده :

نعتبر نوع كيميائي من الشكل $A_\alpha B_\beta$ ، ينحل في حجم V من الماء المقدر ، التفاعل الكيميائي المنمذج لهذا الانحلال يعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية :



إذا كانت n_0 هي كمية المادة للنوع الكيميائي $A_\alpha B_\beta$ المنحلة في حجم V من الماء المقطر يعبر عن التركيز المولي للمحلول الناتج بالعلاقة :

$$C = \frac{n_0}{V}$$

- يعرف التركيز المولي للمحلول الناتج بالشوارد A^{n+} ، B^{m-} ، والذي يرمز له على الترتيب بـ $[A^{n+}]$ ، $[B^{m-}]$ ، بالعلاقة :

$$[A^{n+}] = \frac{n(A^{n+})}{V} \quad , \quad [B^{m-}] = \frac{n(B^{m-})}{V}$$

حيث $n(A^{n+})$ ، $n(B^{m-})$ هي كمية المادة لكل من A^{n+} و B^{m-} في المحلول الناتج .

• العلاقة بين التركيز المولي للمحلول بالتركيز المولي للمحلول بشوارده :

في محلول مائي تركيزه المولي C و صيغة الشاردية $(\alpha A^{n+} + \beta B^{m-})$ يكون :

$$[A^{n+}] = \alpha C \quad , \quad [B^{m-}] = \beta C$$

$$[A^{n+}] = \frac{\alpha}{\beta} [B^{m-}]$$

مثال :

- لدينا محلول كبريتات الحديد الثلاثي $(2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-})$ تركيزه $C = 0.2 \text{ mol/L}$ ، في هذا المحلول يكون :

$$[Fe^{3+}] = 2 C = 2 \cdot 0.2 = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = 3 C = 3 \cdot 0.2 = 0.6 \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{2}{3} [SO_4^{2-}]$$

● قانون الغاز المثالي :

إذا شغل غاز حجم V تحت ضغط P و درجة حرارة مطلقة T ، و كانت كمية مادة هذا الغاز هي n فإنه يعبر عن هذه المقادير بالعلاقة :

$$P V = n R T$$

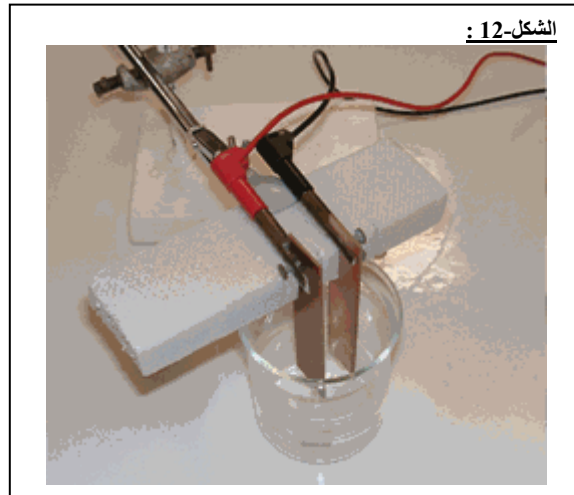
تسمى هذه العلاقة بقانون الغاز المثالي ، حيث R الثابت العام للغازات المثالية و المقدر بـ 8.31 .

● ناقلية محلول مائي شاردي :

- يكون المحلول المائي ناقل للتيار الكهربائي إذا كان يحتوي على شوارد موجبة و شوارد سالبة ، و تزداد ناقلية هذا المحلول للتيار الكهربائي كلما كان تركيزه بهذه الشوارد أكبر .
- يعبر عن ناقلية المحلول للتيار الكهربائي بمقدار يدعى **الناقلية** يرمز لها بـ G ووحدتها في نظام الوحدات الدولية السيمنس (S) ، حيث يكون المحلول ناقل للتيار الكهربائي أكثر كلما كان G أكبر
- لقياس الناقلية G لمحلول ما نقوم بحصر جزء (حجم) من هذا المحلول بين صفيحتين معدنيتين متماثلتين مساحة سطح كل منها S وتفصل بينهما مسافة L ، ثم نطبق عليهما بواسطة مولد من نوع GBF توترا كهربائيا .



الشكل-12 :



الشكل-12 :

- نسمي جملة الصفيحتين المذكورتين و الفضاء (الحجم) المحدد بينهما **خلية** قياس ناقلية (الشكل-12) و تدعى هاتين الصفيحتين بلبوسي الخلية .

- نعرف ثابت الخلية الذي يرمز له بـ K وحدته المتر (m) بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{S}{L}$$

حيث S مساحة سطح أحد لبوسي الخلية تقدر بـ (m^2) ، و L البعد بين لبوسي الخلية يقدر بـ (m) .
 - إذا كانت U هي قيمة التوتر التي يشير إليه مقياس الفولط الموصول على التفرع مع خلية قياس الناقلية ، و I هي قيمة شدة التيار التي يشير إليها مقياس الأمبير الموصول على التسلسل مع خلية قياس الناقلية ، يعبر عن ناقلية المحلول بالعلاقة التالية :

$$G = \frac{I}{U}$$

- حيث : I شدة التيار المار بالمحلول يقدر بالأمبير (A) ، و U التوتر بين طرفي لبوسي الخلية يقدر بالفولط (V) .
- تتناسب ناقلية محلول مائي شاردي G طرديا مع S مساحة سطح لبوسي خلية قياس الناقلية ، و عكسيا مع البعد L بين لبوسي هذه الخلية .
 - لا تتغير ناقلية محلول مائي شاردي بالتوتر المطبق من طرفي المولد GBF .
 - تتغير ناقلية محلول مائي شاردي بتغير طبيعة المحلول .
 - تتناسب ناقلية محلول طرديا مع تركيزه المولي .

● المقاومة R :

- تعرف مقاومة محلول مائي شاردي و التي يرمز لها بـ R ووحدتها الأوم (Ω) على أنها مقلوب الناقلية G لهذا المحلول أي :

$$R = \frac{1}{G} = \frac{U}{I}$$

- I : شدة التيار المار بالمحلول يقدر بالأمبير (A) .
- U: التوتر بين طرفي لبوسي الخلية يقدر بالفولط (V) .

● الناقلية النوعية σ لمحلول شاردي :

- ناقلية محلول G تتناسب طرديا مع ثابت الخلية K أي : $G = a K$ ، ثابت التناسب a هو ثابت يميز المحلول يدعى الناقلية النوعية للمحلول يرمز لها بـ σ ووحدتها السيمنس على المتر (S/m) و نكتب :

$$G = \delta K$$

● الناقلية النوعية المولية λ :

- الناقلية النوعية لمحلول δ تتناسب طرديا مع التركيز المولي للمحلول C أي $\sigma = a C$ ، ثابت التناسب a هو ثابت يميز المحلول يدعى الناقلية النوعية المولية للنوع الكيميائي المنحل في المحلول يرمز له بـ λ و وحدته $S.m^2/mol$ و نكتب :

$$\sigma = \lambda C$$

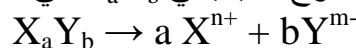
حيث C التركيز المولي للمحلول و يقدر بـ (mol/m^3) .

● الناقلية النوعية المولية للشاردة الموجبة $\lambda(X^{n+})$ و للشاردة السالبة $\lambda(Y^{m-})$:

في محلول شاردي يحتوي على الشوارد X^{n+} ، Y^{m-} سواء دخلت التفاعل (موجودة في المعادلة الكيميائية) أم لم تدخل إلى التفاعل (لا توجد في المعادلة الكيميائية) تعطى عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول بعلاقة أخرى بدلالة الناقلية النوعية المولية الشاردية $\lambda(X^{n+})$ ، $\lambda(Y^{m-})$ للشوارد (X^{n+}) ، (Y^{m-}) كما يلي :

$$\sigma = \lambda C = \lambda(X^{n+}) [X^{n+}] + \lambda(Y^{m-}) [Y^{m-}] + \dots\dots\dots$$

- إذا كان لدينا محلول مائي ناتج عن انحلال النوع الكيميائي $X_a Y_b$ في الماء و وفق المعادلة :



فإنه يعبر عن الناقلية النوعية المولية λ بدلالة الناقلية النوعية المولية الشاردية $\lambda(X^{n+})$ ، $\lambda(Y^{m-})$ كما يلي :

$$\lambda = a\lambda(X^{n+}) + b\lambda(Y^{m-})$$

مثال :

$Fe_2(SO_4)_3(s) = 2Fe^{3+}_{(aq)} + 3SO_4^{2-}_{(aq)}$	$NaCl(s) = Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
$\lambda = 2\lambda(Fe^{3+}) + 3\lambda(SO_4^{2-})$	$\lambda = \lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)$

• جدول قيم الناقلية النوعية المولية لبعض الشوارد في درجة الحرارة العادية $25^{\circ}C$:

شوارد سالبة		شوارد موجبة	
$\lambda(mS.m^2/mol)$	الصيغة	$\lambda(mS.m^2/mol)$	الصيغة
19.9	OH^-	35.0	H_3O^+
7.63	Cl^-	5.01	Na^+
7.81	Br^-	7.35	K^+
7.70	I^-	6.19	Ag^+
7.14	NO_3^-	11.9	Ca^{2+}

• مفهوم تفاعل الأكسدة و الإرجاع و الأكسدة الإرجاعية :

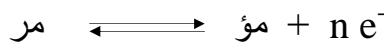
- الأكسدة : هو كل تفاعل كيميائي يحدث فيه فقدان إلكترون أو أكثر من طرف فرد كيميائي .
- الإرجاع : هو كل تفاعل كيميائي يحدث فيه إكتساب إلكترون أو أكثر من طرف فرد كيميائي .
- المرجع : هو الفرد الكيميائي الذي يفقد الإلكترونات في تفاعل الأكسدة .
- المؤكسد : هو الفرد الكيميائي الذي يكتسب الإلكترونات في تفاعل الإرجاع .
- الأكسدة الإرجاعية : هو كل تفاعل كيميائي يحدث فيه تبادل إلكتروني بين المرجع و المؤكسد حيث يفقد المرجع إلكترون أو أكثر ليلتقطه المؤكسد .

ملاحظة :

تفاعل الأكسدة و الإرجاع يحدثان في آن واحد و لا يحدث تفاعل أكسدة بدون إرجاع و لا يحدث تفاعل إرجاع دون تفاعل أكسدة .

• مفهوم الثنائية مؤكسد - مرجع (مر/مؤ) :

في الحالة العامة يرمز للثنائية مؤكسد - مرجع بالرمز (مؤ / مر) حيث مر هو المرجع ، و مؤ هو المؤكسد وهذه الثنائية توافقها معادلة نصفية إلكترونية تكون من الشكل :



• أمثلة عن الثنائيات (مر/مؤ) :

$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$	(Mg^{2+}/Mg)
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	(Na^+/Na)
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	(Fe^{2+}/Fe)
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	(Fe^{3+}/Fe^{2+})
$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	(Cl_2/Cl^-)
$H_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$	(H_3O^+/H_2)
$H_2 + 2HO^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$	(H_2O/H_2)
$Mn^{2+} + 12H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^-$	(MnO_4^-/Mn^{2+})

ملاحظة :

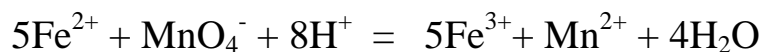
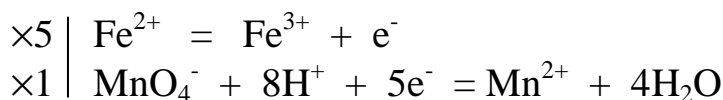
- إن حدوث الأكسدة الإرجاعية الواردة في المثالين الأخيرين لا تتم وفق ذلك إلا في وجود وسط حمضي لذا ظهرت في المعادلة النصفية الإلكترونية الشاردة H_3O^+ .

• كيفية كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية :

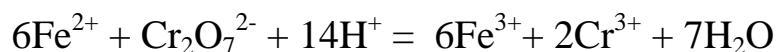
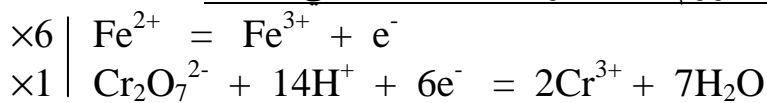
- كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية في وسط حمضي تتبع الخطوات التالية :
- نقسم معادلة الأكسدة الإرجاعية إلى معادلتين نصفيتين إحداها أكسدة و الأخرى إرجاع
- نوازن الذرات التي عانت الأكسدة و الذرات التي عانت الإرجاع
- نوازن في كل معادلة نصفية ذرات الأكسجين و ذلك بإضافة جزيء ماء واحد مقابل ذرة أكسجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على العدد الأصغر من ذرات الأوكسجين.
- نوازن في كل معادلة نصفية ذرات الهيدروجين و ذلك بإضافة شاردة هيدرونيوم (H_3O^+) واحدة، مقابل كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على العدد الأصغر من ذرات الهيدروجين. و في نفس الوقت نضيف جزيئات الماء إلى الطرف الآخر بحيث يكون عدد جزيئات الماء المضافة في المرة الأخيرة مساويا لعدد شوارد الهيدرونيوم المضافة قبل قليل ، يمكننا أيضا موازنة ذرات الهيدروجين بإضافة شوارد الهيدرونيوم H^+ مقابل كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على عدد أقل من ذرات الهيدروجين .
- يمكن أيضا إضافة شاردة H_3O^+ مقابل كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف المناسب ، و نضيف نفس العدد من جزيئات الماء في الطرف الآخر .
- نوازن في كل معادلة نصفية الشحنات و ذلك بإضافة الإلكترونات في الطرف المناسب .
- بهدف الحصول على عدد الإلكترونات المفقودة في تفاعل الأكسدة مساوي لعدد الإلكترونات المكتسبة في تفاعل الإرجاع نضرب طرفي معادلة الأكسدة في عدد مناسب و طرفي معادلة الإرجاع في عدد مناسب آخر.
- نجمع المعادلتين الناتجتين طرفا إلى طرف و نكون بذلك قد حصلنا على معادلة الأكسدة الإرجاعية .

أمثلة :

- إرجاع شاردة فوق المنغنات MnO_4^- بواسطة شاردة الحديد الثلاثي Fe^{3+} :



- إرجاع شوارد ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، إلى شاردة الكروم Cr^{3+} ، بواسطة الحديد الثنائي Fe^{2+} :

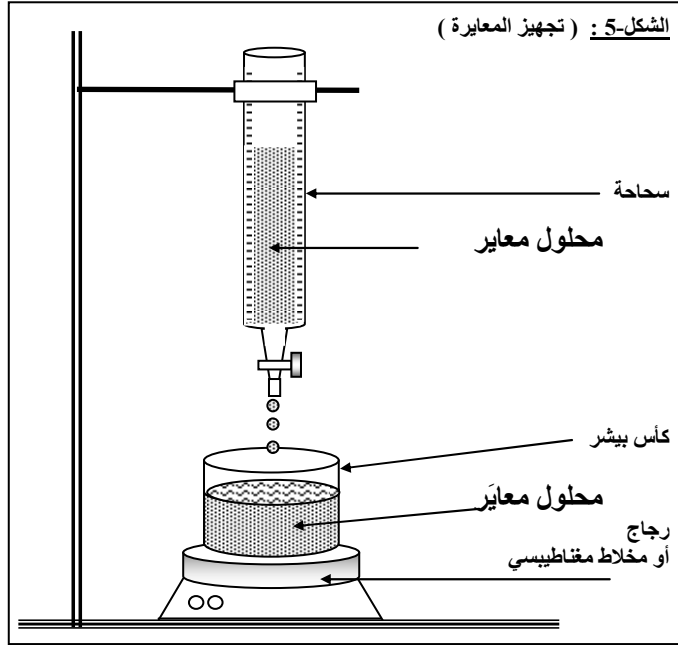


• الهدف من المعايرة اللونية :

- تهدف طريقة المعايرة بصفة عامة إلى تحديد التركيز المولي لأحد المحاليل التالية : محلول حمضي ، محلول أساسي ، محلول مؤكسد ، محلول مرجع ، و بتحديد التركيز المولي لأحد هذه المحاليل يمكننا تحديد كمية مادة النوع الكيميائي (حمض ، أساس ، مؤكسد ، مرجع) المنحل في هذا المحلول (هدف الدرس) .

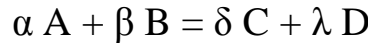
● تقنية المعايرة :

- يوضح (الشكل-5) التجهيز المستعمل للمعايرة ، و المتكون أساسا من :
- كأس بيشر يحتوي على المحلول المراد معايرة و الذي يسمى **محلول معاير** .
- سحاحة تحتوي على المحلول المستعمل في المعايرة و الذي يسمى **محلول معاير** .
- رجاج أو مخلوط مغناطيسي يستعمل لخلط المزيج المتحصل عليه في كأس بيشر .



- أثناء المعايرة نضيف تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول **المعاير** إلى المحلول **المعاير** الموجود بالبشير إلى غاية بلوغ ما يسمى نقطة التكافؤ ، و عند التكافؤ يكون التفاعل المنمذج للمعايرة في الشروط الستوكيوتية ، أي تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول المعاير المضاف .

- نعتبر أن التفاعل المنمذج للمعايرة من الشكل :



نمثل جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

المرحلة	التقدم	$\alpha A + \beta B = \delta C + \lambda D$			
ابتدائية	$x = 0$	n_{0A}	n_{0B}	0	0
انتقالية	x	$n_{0A} - \alpha x$	$n_{0B} - \beta x$	δx	λx
تكافؤ	$x = x_E$	$n_{0A} - \alpha x_E$	$n_{0B} - \beta x_E$	δx_E	λx_E

حيث : x_E هو مقدار التقدم عند حدوث التكافؤ ، n_{0A} هي كمية مادة النوع الكيميائي المنحلة في المحلول المعاير ، n_{0B} هي كمية مادة النوع الكيميائي المنحلة في المحلول المعاير .
- بما أن عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومتريية يكون :

$$n_{0A} - \alpha x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{0A}}{\alpha}$$

$$n_{0B} - \beta x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{0B}}{\beta}$$

بالمطابقة نجد :

$$\frac{n_{0A}}{\alpha} = \frac{n_{0B}}{\beta} \rightarrow \frac{[A]_0 V_A}{\alpha} = \frac{[B]_0 V_{BE}}{\beta}$$

حيث : V_A هو حجم المحلول المعايير ، و V_{BE} هو حجم المحلول المعايير المضاف عند التكافؤ .

● التحويلات الكيميائية السريعة و البطيئة :

- يكون التحول الكيميائي لحظياً أو سريعاً إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية مباشرة عند التلامس بين المتفاعلات .
- يكون التحول الكيميائي بطيئاً إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد عدة ثواني أو عدة دقائق أو عدة ساعات كأقصى حد .
- يكون التحول الكيميائي بطيئاً جداً (لا متناهي في البطء) إذا كانت تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد عدة أيام أو أشهر أو حتى بعد سنوات .

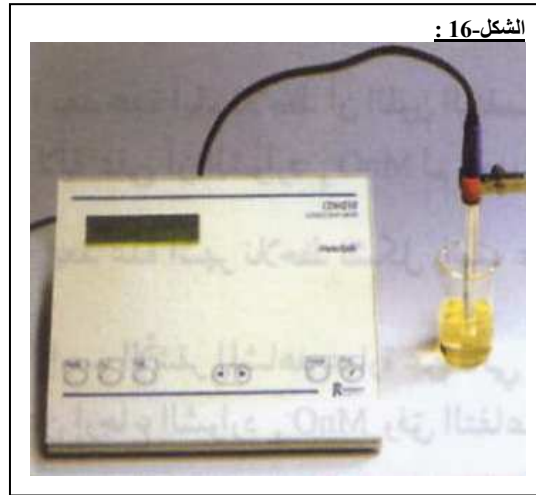
● المتابعة الزمنية عن طريق قياس الناقلية النوعية :

نضيف إلى مزيج يتكون من الماء و الإيثانول ، كمية من 2- كلور 2- مثيل بروبان $(CH_3)_3CCl$ و الذي يمكن أن نرسم له اختصاراً بـ RCI ، نلاحظ أنه يحدث تفاعل إمارة للنوع الكيميائي RCI وفق المعادلة التالية :



هذا التفاعل ينتج الشوارد $H^+_{(aq)}$ و الشوارد $Cl^-_{(aq)}$ و التي تتحكم في قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول (الوسط التفاعلي) .

- من أجل متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية نضع في بيشر 50mL من مزيج يتألف من 30mL من الماء و 20mL من الإيثانول ثم نغمس مسبار (Sonde) جهاز قياس الناقلية (الشكل-16) .



- يمكن متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية لأن في المزيج (الوسط التفاعلي) توجد الشوارد H_3O^+ ، Cl^- ونحن نعلم أن الشوارد الموجبة و السالبة هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية في المحاليل .
- اعتماداً على عبارة الناقلية النوعية δ و جدول تقدم التفاعل يمكننا الحصول على العلاقة التالية :

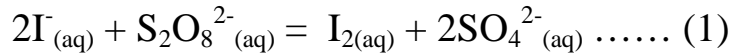
$$\sigma = \frac{\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)}{V_S} \times$$

● المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة :

نمزج $V_1 = 100\text{mL}$ من محلول يود البوتاسيوم ذو الصيغة $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ و التركيز $C_1 = 0.8 \text{ mol/L}$ مع $V_2 = 100\text{mL}$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ذو الصيغة $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ و التركيز $C_2 = 0.5 \text{ mol/L}$ لتتصل على وسط تفاعلي نعتبره (A) .

- نلاحظ تغير اللون ببطء فهو يدل على تحول بطيء .

- التفاعل الكيميائي الحادث (1) هو عبارة عن أكسدة إرجاعية تحدث بين شوارد اليود I^- و شوارد البيروكسوديكبريتات $(S_2O_8^{2-})$ وفق المعادلة التالية :



- لتعيين كمية ثنائي اليود I_2 المتشكل في اللحظة t في المحلول (A) نأخذ 10 عينات منه حجم الواحدة منها $V_0 = 20\text{mL}$ ثم نعاير في لحظات مختلفة هذه العينات بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-})$ تركيزه $C_3 = 0.4 \text{ mol/L}$.

- قبل كل معايرة نضيف في اللحظة المناسبة كمية من الماء البارد ، ثم نضع قطرات من صبغ النشأ حيث يصبح المحلول أزرقا ، و بعدها نضيف تدريجيا محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى بلوغ التكافؤ أين يزول اللون الأزرق دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا . نسجل قيمة

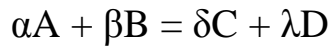
الحجم V_E المضاف عند التكافؤ بالنسبة لكل العينات و ندون النتائج في جدول .
- الغرض من إضافة الماء البارد قبل بداية كل معايرة هو توقيف التفاعل .

- اعتمادا على جدول تفاعل المعايرة و جدول تقدم التفاعل الذي بصدد متابعته يمكن الحصول على العلاقة :

$$x = 5C_3V_E$$

● سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل:

- نعتبر التحول الكيميائي النمذج بمعادلة التفاعل التالية :



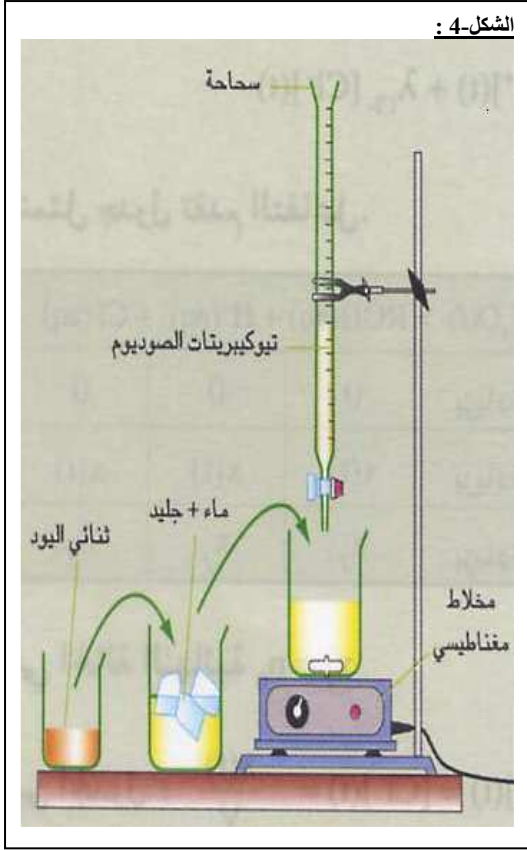
- تعرف السرعة اللحظية لتشكل نوع كيميائي عند اللحظة t و ليكن C على أنها قيمة مشتقة الدالة $n_C = f(t)$ عند اللحظة t أي :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt}$$

- تعرف السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي و ليكن C عند اللحظة t في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

$$v'_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = \frac{d[n_C]}{dt}$$

حيث V هو حجم الوسط التفاعلي وحدته L .



الشكل-4 :

- تعرف السرعة اللحظية لاختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند لحظة t على أنها قيمة مشتقة التابع $n_A = f(t)$ عند اللحظة t مسبوقة بالإشارة (-) أي :

$$v_A = - \frac{dn_A}{dt}$$

- تعرف السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند اللحظة t في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

$$v = - \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = - \frac{d[n_C]}{dt}$$

- تعرف سرعة التفاعل عند لحظة t بالعلاقة التالية :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

حيث x هو تقدم التفاعل .
- تعرف السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

حيث V هو حجم الوسط التفاعلي وحدته L .

- يمكن حاسب السرعة المتوسطة أو السرعة الحجمية (لتشكل C ، اختفاء A ، التفاعل) بين لحظتين فقط بتعويض المشتقة d بـ التغير Δ مثلا : تعرف السرعة المتوسطة لتشكل نوع كيميائي و ليكن C بين اللحظتين t_1 و t_2 بحاصل قسمة كمية المادة المتشكلة $\Delta n = n_2 - n_1$ على المدة الزمنية $\Delta t = t_2 - t_1$ أي :

$$v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

- في برنامجنا لا نتعامل مع المشتقة بطريقة حسابية و إنما نتعامل معها فقط بطريقة هندسية ، أي لحساب قيمة المشتقة في لحظة ما نعتمد على الطريقة الهندسية ، التي فيها تكون قيمة المشتقة في لحظة ما مساوي لميل هذا المماس ، فإذا اعتبرنا $\tan \alpha$ هو ميل مماس البيان $y = f(x)$ يعبر عن ميل المماس بالعلاقة :

$$\tan \alpha = \frac{dy}{dx}$$

أمثلة :

- في البيان $n_C = f(t)$ يكون : $\tan \alpha = \frac{dn_C}{dt}$.

- في البيان $n_A = f(t)$ يكون : $\tan\alpha = \frac{dn_A}{dt}$.

- في البيان $x = f(t)$ يكون : $\tan\alpha = \frac{dx}{dt}$.

- في البيان $[A] = f(t)$ يكون : $\tan\alpha = \frac{d[A]}{dt}$. إلخ

ملاحظة-1 :

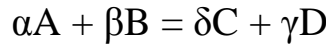
- سرعة التفاعل تكون دوما موجبة .

- وحدة سرعة التفاعل و كذا سرعة اختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/min و هكذا

- وحدة سرعة الحجمية للتفاعل و كذا سرعة اختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/L.s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/L.min و هكذا

ملاحظة-2 :

في التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية :



يمكن إيجاد علاقة بين سرعات اختفاء المتفاعل ، و تشكل النواتج حيث نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\delta} = \frac{v_D}{\gamma}$$

حيث : v_A ، v_B ، v_C ، v_D تمثل على الترتيب : سرعة اختفاء A ، سرعة اختفاء B ، سرعة تشكل C ، سرعة تشكل D ، أما إذا كانت : v'_A ، v'_B ، v'_C ، v'_D تمثل على الترتيب : السرعة الحجمية لاختفاء A ، السرعة الحجمية لاختفاء B ، السرعة الحجمية لتشكل C ، السرعة الحجمية لتشكل D يمكن كذلك كتابة العلاقة التالية :

$$\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{v'_A}{\alpha} = \frac{v'_B}{\beta} = \frac{v'_C}{\delta} = \frac{v'_D}{\gamma}$$

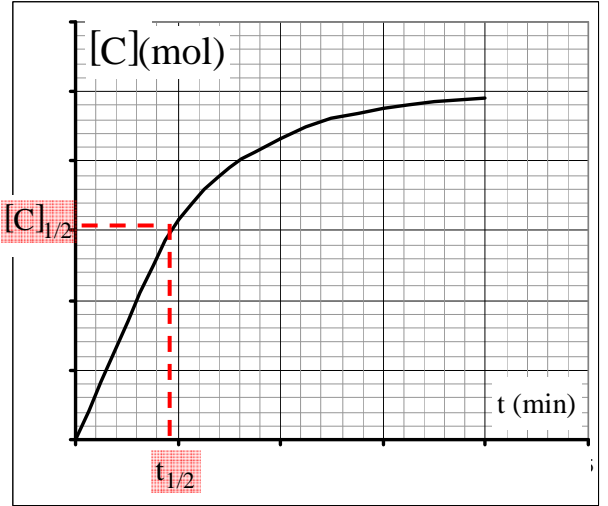
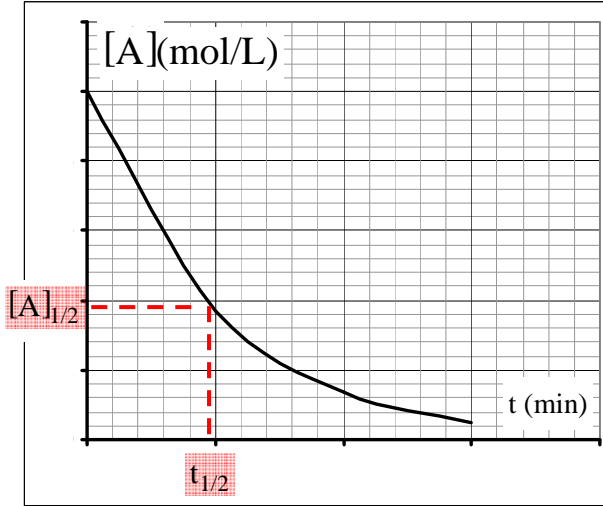
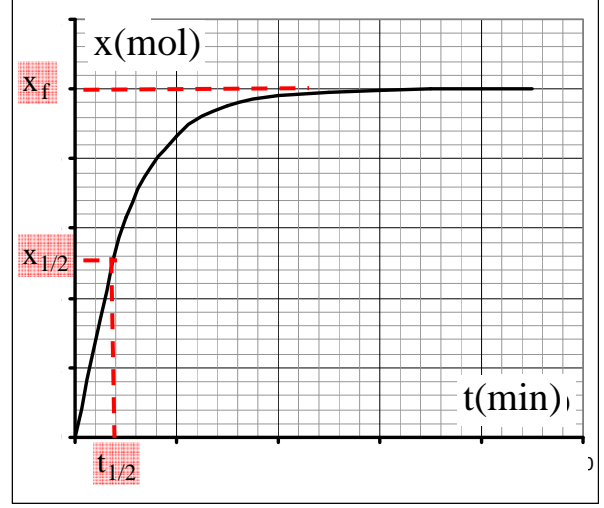
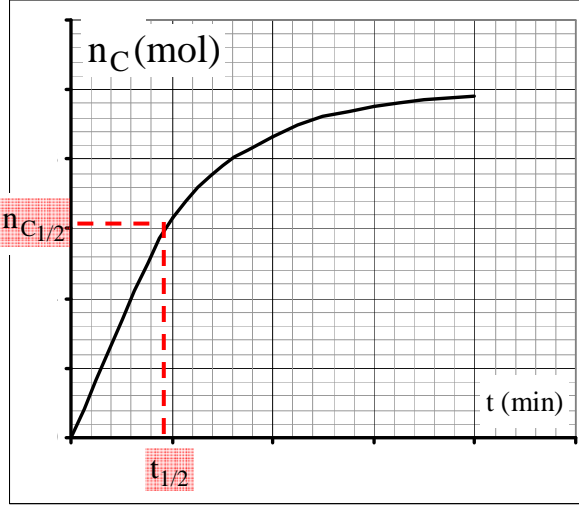
علما أن V هو حجم الوسط التفاعلي .

* زمن نصف التفاعل :

- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل المدة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي : $x = \frac{x_f}{2}$ أي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

و لحساب زمن نصف التفاعل هندسيا نحسب المقدار المتغير بدلالة الزمن أي نحسب : $n_{1/2}(C)$ ، $n_{1/2}(A)$ ، x ، $[n_A]_{1/2}$ ، $[n_C]_{1/2}$ ، $n_{1/2}(A)$ عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم نقوم بالإسقاط في البيان ، نحصل مباشرة على قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ مع الأخذ بعين الاعتبار سلم الرسم :
أمثلة :



ملاحظة :

- إن معرفة زمن نصف التفاعل يمكن من مقارنة تفاعلين من حيث السرعة و كذلك التحكم في التحول الكيميائي الموافق .

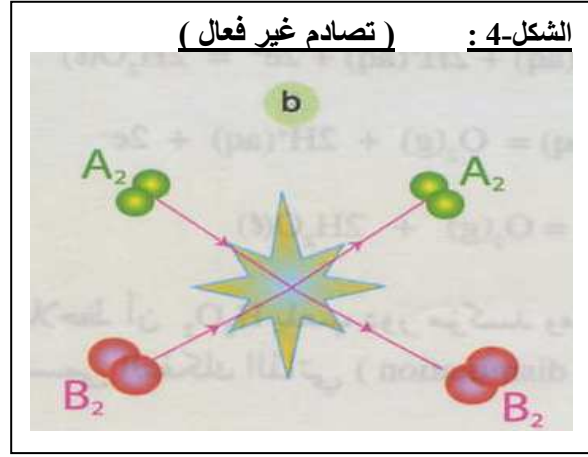
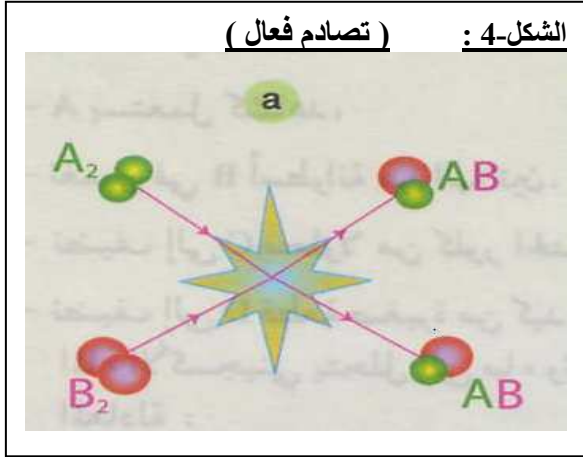
● تعريف العامل الحركي و الوساطة:

- العامل الحركي لتفاعل كيميائي هو كل عامل يمكن من تغيير سرعة التفاعل .
- من أهم العوامل الحركية نذكر :
 - درجة الحرارة .
 - التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .
 - الوسيط .
- تطور الجملة يكون أسرع كلما :
 - ✓ كانت درجة الحرارة أكبر .
 - ✓ كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .
 - ✓ كان الوسيط مناسباً .

- الوسيط هو كل نوع كيميائي يسرع التفاعل دون أن يظهر في معادلة التفاعل و لا يغير الحالة النهائية للجلمة الكيميائية .
- عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي تسمى **الوساطة** .
- تصنف الوساطة إلى ثلاث أصناف حسب طبيعة المتفاعلات و الوسائط المستعملة : وساطة متجانسة ، وساطة غير متجانسة ، وساطة أنزيمية .

● التفسير المجهرى لتأثير درجة الحرارة و التركيز الابتدائية للمتفاعلات :

- حدوث تفاعل كيميائي في جملة كيميائية ينتج إثر تصادمات فعالة ، و التصادم الفعال هو التصادم الذي ينتج عنه تغيير في بنية الأفراد الكيميائية للمتفاعلات كتفكك فرد كيميائي أو اندماج فردين كيميائيين .



- يكون التفاعل أسرع كلما كانت عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن و في وحدة الحجم أكثر .
- بازدياد درجة الحرارة تزداد سرعة حركة الأفراد الكيميائية للمتفاعلات ، و بازدياد سرعة حركة الأفراد الكيميائية للمتفاعلات يزداد عدد التصادمات و التصادمات الفعالة و بالتالي تزداد سرعة التفاعل .
- بازدياد التراكيز المولية الابتدائية للمتفاعلات يزداد عدد الأفراد الكيميائية المتفاعلة في وحدة الحجم و بازدياد عدد الأفراد الكيميائية تزداد عدد التصادمات و التصادمات الفعالة و بالتالي تزداد سرعة التفاعل .

**** الأستاذ : فرقاني فارس ****

ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم

الخروب - قسنطينة

Fares_Fergani@yahoo.Fr

Tel : 0771998109

نرجو إبلاغنا عن طريق البريد الإلكتروني بأي خلل في الدروس أو التمارين و حلولها .
وشكرا مسبقا

لتحميل نسخة من هذه الوثيقة و للمزيد . أدخل موقع الأستاذ ذو العنوان التالي :

www.sites.google.com/site/faresfergani

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

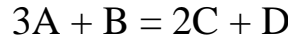
3AS U01 - E3 - Exercice 001

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

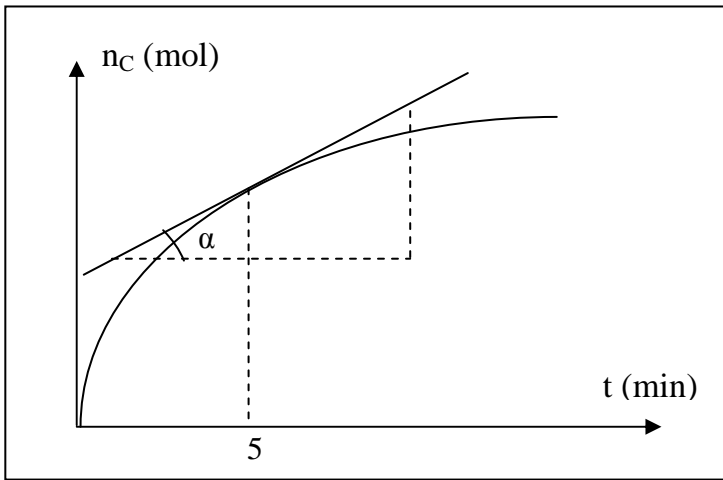
تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

نص التمرين :

نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



المنحنى المرفق يمثل تغيرات كمية المادة للنوع الكيميائي C بدلالة الزمن :



إذا علمت أن ميل المنحنى $n_C = f(t)$ عند اللحظة $t = 5 \text{ min}$ هو $(\tan \alpha = 0.2)$ وأن حجم الوسط التفاعلي هو $V = 0.25 \text{ L}$ ، مثل جدول تقدم التفاعل ثم أوجد :

- 1- سرعة تشكل النوع الكيميائي C .
- 2- السرعة الحجمية لتشكيل النوع الكيميائي C .
- 3- سرعة التفاعل .
- 4- السرعة الحجمية للتفاعل .
- 5- سرعة اختفاء النوع الكيميائي A .
- 6- السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي A .

الأجوبة :

جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	3A	+	B	=	2C	+	D
ابتدائية	$x = 0$	n_{0A}		n_{0B}		0		0
انتقالية	x	$n_{0A} - 3x$		$n_{0B} - x$		$2x$		x
نهائية	x_f	$n_{0A} - 3x_f$		$n_{0B} - x_f$		$2x_f$		x_f

1- سرعة تشكل النوع الكيميائي C :

من البيان $n_C(t)$ و باعتبار $\tan \alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan \alpha = \frac{dn_C}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف سرعة تشكل (C) :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقتين (1) ، (2) يكون :

$$v_C = \tan \alpha = 0.2 \text{ mol/min}$$

2- السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C :
من البيان $n_C(t)$ و باعتبار $\tan\alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan\alpha = \frac{dn_C}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية لتشكل (C) :

$$v'_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقتين (1) ، (2) يكون :

$$v'_C = \frac{1}{V} \tan\alpha = \frac{0.2}{0.25} = 0.8 \text{ mol/L.min}$$

3- سرعة التفاعل :

من البيان $n_C(t)$ و باعتبار $\tan\alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan\alpha = \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم : $n_C = 2x$ و منه يصبح لدينا :

$$\tan\alpha = \frac{d(2x)}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقتين (1) ، (2) يكون :

$$\tan\alpha = 2v \rightarrow v = \frac{\tan\alpha}{2} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol/min}$$

4- السرعة الحجمية للتفاعل :

من البيان $n_C(t)$ و باعتبار $\tan\alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan\alpha = \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم : $n_C = 2x$ و منه يصبح لدينا :

$$\tan\alpha = \frac{d(2x)}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

بقسمة العلاقة (2) على العلاقة (1) يكون :

$$\frac{v'}{\tan\alpha} = \frac{1 \frac{dx}{dt}}{2 \frac{dx}{dt}} = \frac{1}{2V} \rightarrow v' = \frac{\tan\alpha}{2V}$$

$$v' = \frac{0.2}{2 \cdot 0.25} = 0.4 \text{ mol/L.min}$$

5- سرعة اختفاء A :

من البيان $n_C(t)$ و باعتبار $\tan\alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan\alpha = \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم : $n_C = 2x$ و منه يصبح لدينا :

$$\tan\alpha = \frac{d(2x)}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف سرعة اختفاء (A) :

$$v_A = - \frac{dn_A}{dt}$$

من جدول التقدم : $n_A = n_{0A} - 3x$ و منه يصبح :

$$v_A = - \frac{d(n_{0A} - 3x)}{dt} = - (0 - (3 \frac{dx}{dt})) = 3 \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

بقسمة العلاقة (2) على العلاقة (1) يكون :

$$\frac{v_A}{\tan\alpha} = \frac{3 \frac{dx}{dt}}{2 \frac{dx}{dt}} = \frac{3}{2} \rightarrow v_A = \frac{3}{2} \tan\alpha$$

$$v_A = \frac{3}{2} \cdot 0.2 = 0.3 \text{ mol/min}$$

6- السرعة الحجمية لاختفاء A :

من البيان $n_C(t)$ و باعتبار $\tan\alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan\alpha = \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم : $n_C = 2x$ و منه يصبح لدينا :

$$\tan\alpha = \frac{d(2x)}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية لاختفاء (A) :

$$v'_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

من جدول التقدم : $n_A = n_{0A} - 3x$ و منه يصبح :

$$v'_A = -\frac{1}{V} \frac{d(n_{0A} - 3x)}{dt} = -\frac{1}{V} \left(0 - \left(3 \frac{dx}{dt} \right) \right) = \frac{3}{V} \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

بقسمة العلاقة (2) على العلاقة (1) يكون :

$$\frac{v'_A}{\tan\alpha} = \frac{\frac{3}{V} \frac{dx}{dt}}{2 \frac{dx}{dt}} = \frac{3}{2V} \rightarrow v'_A = \frac{3}{2V} \tan\alpha$$

$$v'_A = \frac{3}{2 \cdot 0.25} \cdot 0.2 = 1.2 \text{ mol/L.min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - E3 - Exercice 002

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

نص التمرين : (فرض الثلاثي الأول – 2009/2008)

النوع الكيميائي : 2- كلور 2- مثيل بروبان يتميه حسب المعادلة التالية :



نتابع التطور الزمني لهذا التحول بطريقة قياس الناقلية النوعية . لذا ندخل في بيشر $V_1 = 20 \text{ mL}$ من محلول 2- كلور 2- مثيل بروبان تركيزه المولي : $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ و مزيج يتكون من (ماء + acetone) حجمه $V_2 = 80 \text{ mL}$. نوصل جهاز الناقلية بشكل مناسب و بعد القياس و إجراء الحساب نحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(\text{S/m})$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760
x (mmol)								

- 1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية .
- 2- شكل جدول تقدم التفاعل .
- 3- استنتج أن عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x للتفاعل هي : $\sigma = 426 x$.
- 4- شكل جدول يعطي قيمة التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن .
- 5- هل انتهى التفاعل عند اللحظة $t = 200 \text{ s}$. بين ذلك .
- 6- أ رسم البيان $x = f(t)$.
- 7- استنتج من المنحنى $x = f(t)$:
 - سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 50 \text{ s}$.
 - قيمة زمن نصف التفاعل .
- 8- بين أنه بمعرفة قيمة σ_f يمكن كتابة العلاقة بين σ و x من دون الاستعانة $\lambda(\text{Cl}^-)$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ يعطى : $\lambda(\text{Cl}^-) = 7.6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

الأجوبة :

- 1- يمكن متابعة التحول عن طريق الناقلية لأن في المزيج (الوسط التفاعلي) توجد الشوارد Cl^- ، H_3O^+ ، ونحن نعلم أن الشوارد الموجبة و السالبة هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية في المحاليل .
- 2- جدول التقدم :

نرمز اختصارا لـ $(\text{CH}_3)_3\text{-CCl}$ بـ (R-Cl) و لـ $(\text{CH}_3)_3\text{-COH}$ بـ (R-OH) .

حالة الجملة	التقدم	$\text{R-Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{R-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$				
ابتدائية	$x = 0$	$2 \cdot 10^{-3}$	زيادة	0	0	0
انتقالية	x	$2 \cdot 10^{-3} - x$	زيادة	x	x	x
نهائية	x_f	$2 \cdot 10^{-3} - x_f$	زيادة	x_f	x_f	x_f

$$n_0(\text{R-Cl}) = CV = 0.1 \cdot 0.02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3- استنتاج العلاقة $\sigma = 426 x$:

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]$$

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_s} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_s}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x$$

$$n(\text{Cl}^-) = x$$

ومنه يصبح :

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{x}{V_s} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{x}{V_s}$$

$$\sigma = \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_s} x$$

$$\sigma = \frac{35.0 \cdot 10^{-3} + 7.6 \cdot 10^{-3}}{(20 + 80) \cdot 10^{-6}} x$$

$$\sigma = 426 x$$

نذكر أنه في حساب التاقلية يقدر الحجم بـ m^3 .
4- جدول لقيم x بدلالة الزمن :

من العلاقة السابقة $\sigma = \frac{\sigma}{426} x$ و اعتمادا على هذه العلاقة نملأ الجدول :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(\text{S/m})$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760
x (mmol)	0	0.577	0.967	1.178	1.354	1.471	1.615	1.784

5- امكانية انتهاء التفاعل عند اللحظة $t = 200 \text{ s}$:

نقارن بين x_f و $x_{(200\text{s})}$ ، فإذا كان $x_{(200\text{s})} = x_f$ فالتفاعل انتهى عند اللحظة 200 s ، أما إذا كان $x_{(200\text{s})} < x_f$ فالتفاعل لم ينته عند هذه اللحظة .

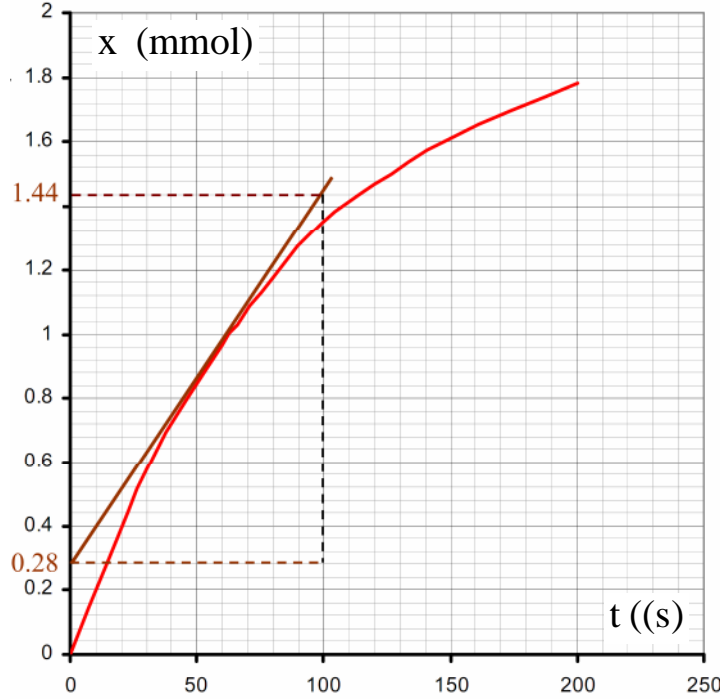
- عند نهاية التفاعل تتفاعل كل كمية (R-Cl) (الماء بزيادة) و عليه :

$$2 \cdot 10^{-3} - x_f = 0 \rightarrow x_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- من العلاقة $\sigma = 426 x$ نكتب : $\sigma_{(200\text{s})} = 426 x_{(200\text{s})}$ و منه :

$$x_{(200\text{s})} = \frac{\sigma_{(200\text{s})}}{426} = \frac{0.760}{426} = 1.784 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

نلاحظ $x_{(200\text{s})} < x_f$ و منه التفاعل لم ينته عند اللحظة $t = 100 \text{ s}$.

6- المنحنى البياني $x = f(t)$:7- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 50$ s :من البيان $x(t)$ و باعتبار $\tan\alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan\alpha = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقتين (1) ، (2) يكون :

$$v = \tan\alpha$$

$$\tan\alpha = \frac{1.44 \cdot 10^{-3} - 0.28 \cdot 10^{-3}}{100 - 0} = 1.16 \cdot 10^{-5} \rightarrow v = 1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$$

زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = \frac{x_f}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} = 10^{-3} \text{ mol}$$

بالإسقاط في البيان و بالاستعانة بالسلم نجد : $t_{1/2} = 62$ s .

8- إثبات أنه بمعرفة قيمة σ_f يمكن كتابة العلاقة بين x و σ من دون اللجوء إلى $\lambda(\text{Cl}^-)$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$:
لدينا سابقا :

$$\sigma = \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_S} x$$

عند نهاية التفاعل :

$$x = x_f \rightarrow \sigma = \sigma_f$$

و عليه يمكن كتابة :

$$\sigma_f = \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_S} x_f$$

بقسمة عبارة σ على σ_f نجد :

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} = \frac{\frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_S} x}{\frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_S} x_f} = \frac{x}{x_f} \rightarrow \sigma = \frac{\sigma_f}{x} x$$

و منه يمكن إيجاد العبارة σ بدلالة x بمعرفة σ_f من دون الاستعانة بـ $\lambda(\text{Cl}^-)$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$.

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

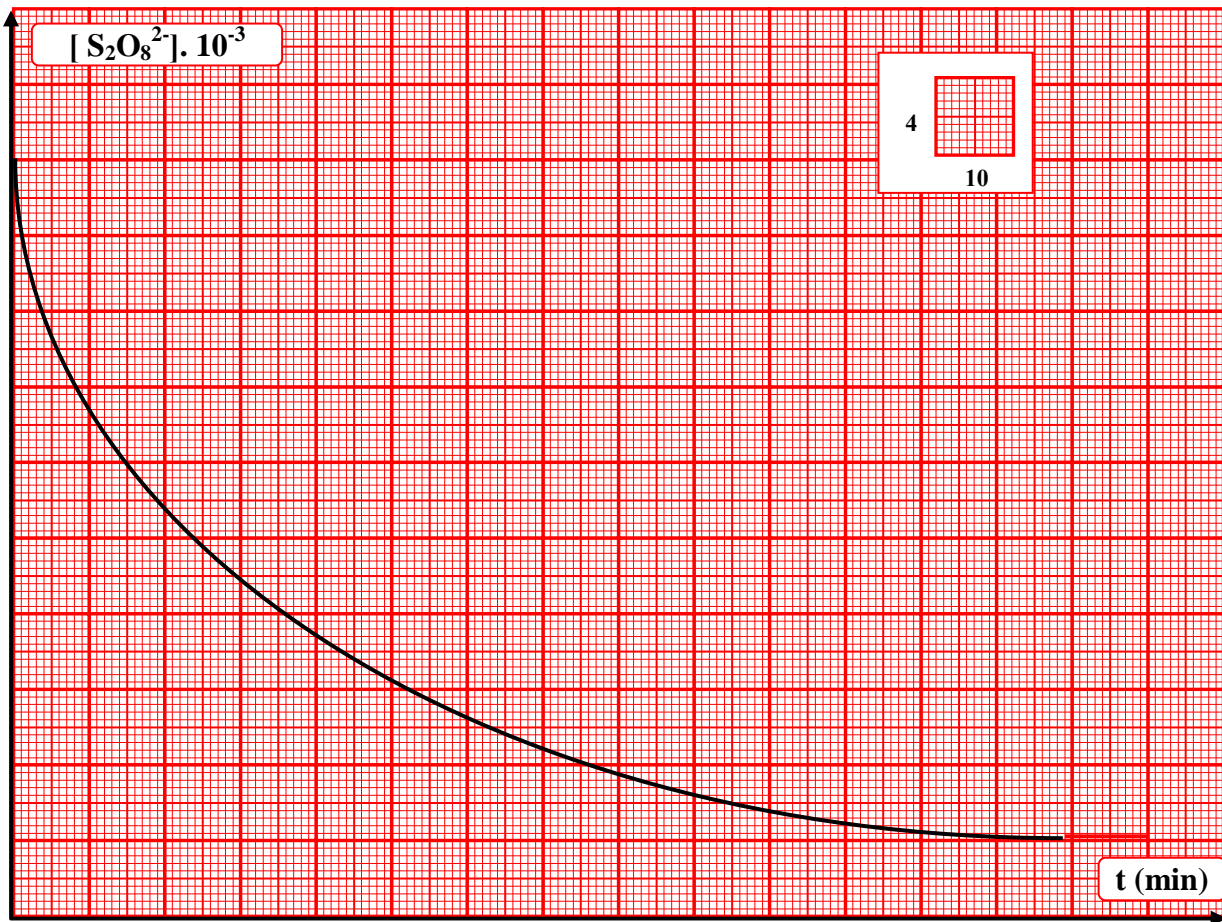
3AS U01 - E3 - Exercice 003

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

نص التمرين : (فرض الثلاثي الأول – 2008/2007)

لدراسة تطور التفاعل بين شوارد اليود I^- و شوارد البروكسوديكريرات $S_2O_8^{2-}$ ، نضيف عند اللحظة $t = 0$ حجما قدره $V_1 = 150 \text{ mL}$ من محلول (S_1) ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه المولي $C_1 = 0.06 \text{ mol.L}^{-1}$ إلى حجما قدره $V_2 = 100 \text{ mL}$ من محلول (S_2) لبروكسوديكريرات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي بالشوارد $K^+ : [K^+] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$.
الشكل التالي يمثل تغيرات تركيز $S_2O_8^{2-}$ المتواجدة في الوسط التفاعلي (S) بدلالة الزمن .

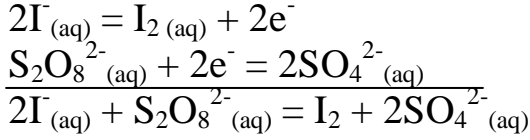


- 1- أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث . يعطى : $(I_2(aq) / I^-(aq))$ ، $(S_2O_8^{2-}(aq) / SO_4^{2-}(aq))$.
- 2- عين كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات و كذا تراكيزها في الوسط التفاعلي .
- 3- أنشئ جدول تقدم التفاعل و استنتج منه :
 - مقدار التقدم النهائي X_F .
 - كميات المادة لأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل) .

- 4- استنتج من البيان :
- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 40 \text{ min}$
 - زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



2- كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات :

- $n_0(\text{I}^-) = C_1 V_1 = 0.06 \cdot 0.15 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] V_2$

في محلول بروكسوديبيكبريتات البوتاسيوم ذو الصيغة الشاردية $(2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ يكون :

$$\begin{aligned} [\text{K}^+] &= 2C \\ [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] &= 2C \end{aligned}$$

ومنه :

$$\frac{[\text{K}^+]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = 2 \rightarrow [\text{K}^+] = 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{[\text{K}^+]}{2} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol/L}$$

و منه :

$$n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \frac{[\text{K}^+]}{2} V_2 = 0.1 \cdot 0.1 = 10^{-2} \text{ mol}$$

3- جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$2\text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$			
ابتدائية	$x = 0$	$9 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0	0
انتقالية	x	$9 \cdot 10^{-3} - 2x$	$10^{-2} - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$9 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	$10^{-2} - x_f$	x_f	$2x_f$

- التقدم الأعظمي :

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$9 \cdot 10^{-3} - 2x = 0 \rightarrow x = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- إذا اختفى $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ كلياً :

$$10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 10^{-2} \text{ mol}$$

إذن $x_f = x_{\text{max}} = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- كميات المادة للمتفاعلات و النواتج عند $t_{1/2}$:

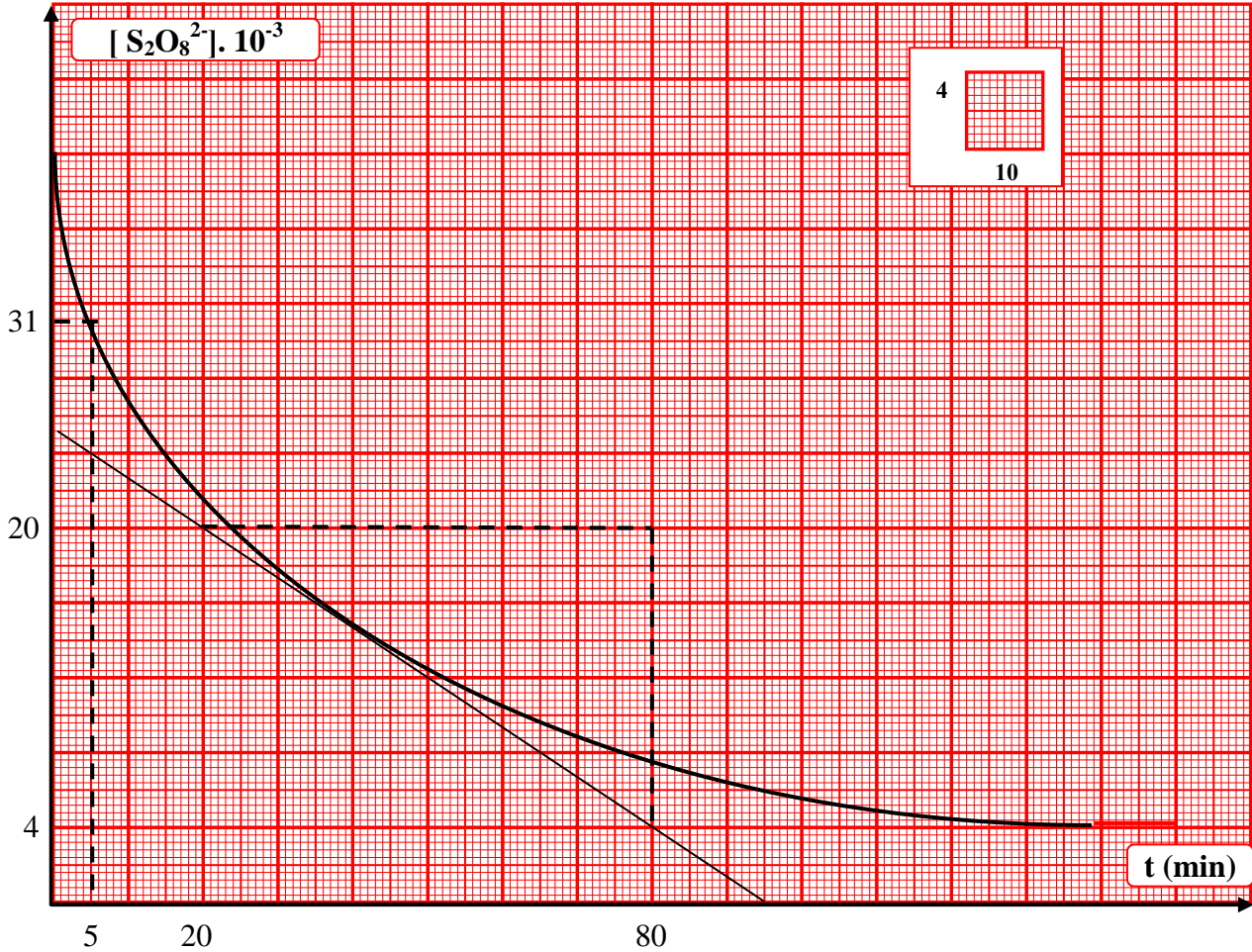
$$t = t_{1/2} \rightarrow x = \frac{x_f}{2} = 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

و اعتماداً على جدول التقدم :

- $n_{1/2}(\text{I}^-) = 9 \cdot 10^{-3} - (2 \cdot 2.25 \cdot 10^{-3}) = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- $n_{1/2}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 10^{-2} - 2.25 \cdot 10^{-3} = 7.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \cdot 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(\text{I}_2) = 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

4- سرعة التفاعل عند $t = 40 \text{ min}$:



من البيان $x(t)$ و باعتبار $\tan \alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan \alpha = \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 10^{-2} - x$$

ومنه يصبح :

$$\tan \alpha = \frac{1}{V} \frac{d(10^{-2} - x)}{dt} = \frac{1}{V} \left(0 - \frac{dx}{dt} \right) = -\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (1)$$

لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (2)$$

بقسمة (2) على (1) :

$$\frac{v}{\tan\alpha} = \frac{\frac{dx}{dt}}{1 \frac{dx}{dt} - V \frac{dx}{dt}} = -V \rightarrow v = -V \tan\alpha$$

من البيان عند اللحظة $t = 40 \text{ min}$

$$\tan\alpha = -\frac{4 \times 4.10^{-3}}{6 \times 10} = -2.67.10^{-4}$$

$$v = - (0.15 + 0.1) (-2.67.10^{-4}) = 6.67.10^{-5} \text{ mol/min}$$

- زمن نصف التفاعل :

نحسب $[S_2O_8^{2-}]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
لدينا سابقا :

$$t = t_{1/2} \rightarrow n(S_2O_8^{2-}) = 7.75.10^{-3} \text{ mol}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(S_2O_8^{2-})}{V_1 + V_2} \rightarrow [S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{7.75.10^{-3}}{0.25} = 3.1.10^{-2} \text{ mol/L}$$

بالاسقاط في البيان و بالاستعانة بسلم الرسم نجد : $t_{1/2} = 5 \text{ min}$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

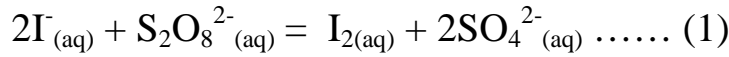
3AS U01 - E3 - Exercice 004

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

نص التمرين : (امتحان الثلاثي الثالث 2009/2008)

نمزج $V_1 = 100\text{mL}$ من محلول يود البوتاسيوم ذو الصيغة $(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})})$ و التركيز $C_1 = 0.8 \text{ mol/L}$ مع $V_2 = 100\text{mL}$ من محلول بيروكسوديكتات البوتاسيوم ذو الصيغة $(2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})})$ و التركيز $C_2 = 0.5 \text{ mol/L}$ لنحصل على وسط تفاعلي نعتبره (A) . نلاحظ تغير اللون ببطء فهو يدل على تحول بطيء .
التفاعل المنمذج لهذا التحول عبارة عن أكسدة إرجاعية تحدث بين شوارد اليود I^- و شوارد البيروكسوديكتات $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ و الثنائيتين الداخلتين في هذا التفاعل هما $(\text{I}_2_{(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})})$ ، $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})})$.
1- أكتب معادلة الأكسدة و معادلة الإرجاع ثم بين أن معادلة التفاعل الإجمالي تكون من الشكل :



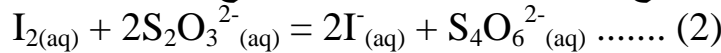
2- لتعيين كمية ثنائي اليود I_2 المتشكل في اللحظة t في المحلول (A) نأخذ 10 عينات منه حجم الواحدة منها $V_0 = 20\text{mL}$ ثم نعاير في لحظات مختلفة هذه العينات بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ تركيزه $C_3 = 0.4 \text{ mol/L}$.

- قبل معايرة كل عينة نضيف في اللحظة المناسبة كمية من الماء البارد ، ثم نضع قطرات من صبغ النشاء حيث يصبح المحلول أزرقا ، و بعدها نضيف تدريجيا محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى بلوغ التكافؤ أين يزول اللون الأزرق دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا . سجلنا قيمة الحجم V_E المضاف عند التكافؤ بالنسبة لكل العينات فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول التالي :

t(min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$V_E(\text{mL})$	0.0	2.5	5.1	6.9	8.4	10.2	11.4	14.1	15.6	16.1	16.4
$x(\text{mmoL})$											

أ- ما هو الغرض من إضافة الماء البارد قبل كل معايرة .

ب- أنشئ جدول تقدم التفاعل المنمذج للمعايرة علما أن التفاعل المنمذج للمعايرة هو كما يلي :



ج- أثبت أن عدد مولات ثنائي اليود I_2 المتشكل عند اللحظة t في الوسط التفاعلي يعبر عنه بدلالة الحجم المضاف عند التكافؤ في نفس اللحظة t بالعلاقة : $n(\text{I}_2) = 2 V_E$.

د- أنشئ جدول التقدم للتفاعل (1) . و اعتمادا عليه أوجد مقدار التقدم النهائي ، و كذلك علاقة التقدم x بدلالة الحجم المضاف عند التكافؤ .

3- أكمل الجدول القياسات .

4- أرسم المنحنى البياني $x = f(t)$.

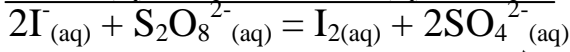
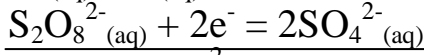
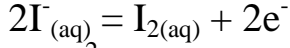
5- اعتمادا على المنحنى البياني $x = f(t)$ ، أوجد :

أ- زمن نصف التفاعل .

ب- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$.

الأجوبة :

1- معادلة الأكسدة و معادلة الإرجاع :



2- أ- الغرض من إضافة الماء البارد قبل بداية كل معايرة هو توقيف التفاعل .

ب- جدول تقدم التفاعل المنمذج للمعايرة :

حالة الجملة	التقدم	$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$			
ابتدائية	$x = 0$	n_{01}	n_{02}	0	0
انتقالية	x	$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$	$2x$	x
تكافؤ	x_E	$n_{01} - x_E$	$n_{02} - 2x_E$	$2x_E$	x_E

ج- إثبات أن $n(I_2) = 2V_E$:

عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية أي :

$$n_{01} - x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{01}}{1} = n_{01}$$

$$n_{02} - 2x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{02}}{2}$$

ومنه يكون :

$$n_{01} = \frac{n_{02}}{2}$$

$$n_0(I_2) = \frac{n_2(S_2O_8^{2-})}{2} \rightarrow n_0(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$$

و هي كمية I_2 المتواجدة في كل عينة ، فإذا كان $n(I_2)$ هي كمية I_2 المتواجدة في المحلول الأصلي ، و علما أن تركيز I_2 في العينة هو نفسه تركيز I_2 في المحلول الأصلي يكون :

$$\frac{n(I_2)}{V_S} = \frac{n_0(I_2)}{V_0}$$

$$\frac{n(I_2)}{V_S} = \frac{C_3 V_E}{2V_0}$$

$$\frac{n(I_2)}{V_1 + V_2} = \frac{C_3 V_E}{2V_0}$$

$$\frac{n(I_2)}{0.2} = \frac{0.4 V_E}{2 \cdot 0.02} \quad (V_1 + V_2) = 200 \text{ mL} = 0.2 \text{ L}$$

$$n(I_2) = \frac{0.2 \cdot 0.4 \cdot V_E}{2 \cdot 0.02} \rightarrow n(I_2) = 2V_E$$

د- جدول تقدم التفاعل (1) :

حالة الجملة	التقدم	$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$			
ابتدائية	$x = 0$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0	0
انتقالية	x	$8 \cdot 10^{-2} - 2x$	$5 \cdot 10^{-2} - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$8 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	$5 \cdot 10^{-2} - x_f$	x_f	$2x_f$

- $n_0(I^-) = C_1 V_1 = 0.8 \cdot 0.1 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_2 V_2 = 0.5 \cdot 0.1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

التقدم النهائي :

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$8 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى $S_2O_8^{2-}$ كلياً :

$$5 \cdot 10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = x_f = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

- العلاقة بين x و V_E :

من جدول التقدم :

$$n(I_2) = x$$

و لدينا سابقاً :

$$n(I_2) = 2V_E$$

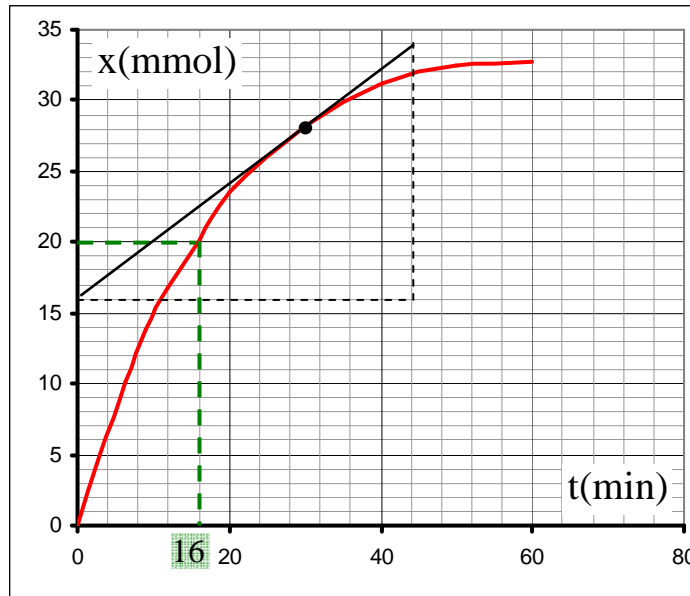
بالمطابقة يكون :

$$x = 2V_E$$

3- إكمال الجدول :

t(min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
V_E (mL)	0.0	2.5	5.1	6.9	8.4	10.2	11.4	14.1	15.6	16.1	16.4
x(mmol)	0.0	5.0	10.2	13.8	16.8	20.4	22.8	28.2	31.2	32.2	32.8

4- المنحنى البياني $x = f(t)$:



5 - أ- زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو الزمن الذي يكون فيه التقدم مساوي للتقدم النهائي :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol}$$

بالاسقاط في البيان $V_E = f(t)$ نجد : $t_{1/2} = 16 \text{ min}$ ب- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$:من البيان $x(t)$ و باعتبار $\tan \alpha$ ميل المنحنى عند اللحظة t يمكن كتابة :

$$\tan \alpha = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

و لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

من (1) ، (2) يكون :

$$v = \tan \alpha$$

من البيان :

$$\tan \alpha = \frac{34 \cdot 10^{-3} - 16 \cdot 10^{-3}}{44 - 0} = 4.1 \cdot 10^{-4} \rightarrow v = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

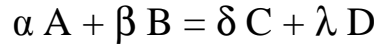
3AS U01 - E3 - Exercice 005

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

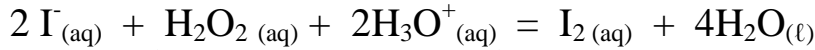
نص التمرين : (امتحان الثلاثي الأول – 2008/2007)

1- نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



أثبت أن سرعة اختفاء النوع الكيميائي A يعبر عنها بدلالة سرعة تشكل C كما يلي : $\frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(C)}{\delta}$

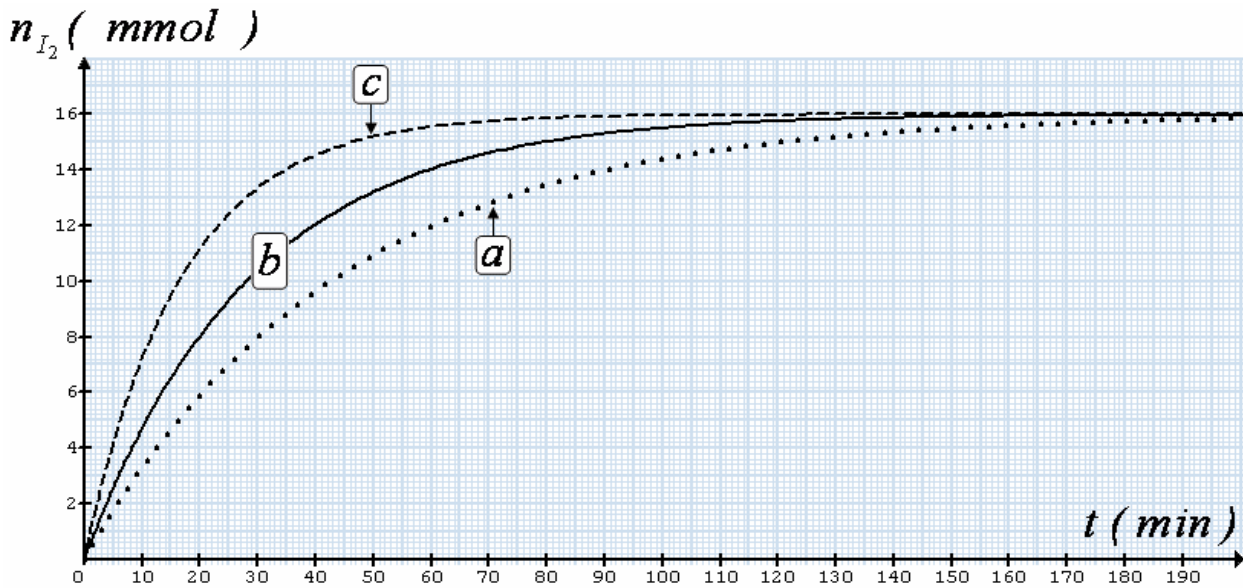
2- تتأكسد شوارد اليود I^- بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2 في وسط حمضي H_3O^+ وفق التفاعل ذي المعادلة :



نحقق 3 تجارب في أحجام متساوية حسب شروط كل تجربة كما يوضحه الجدول التالي :

رقم التجربة	1	2	3
كمية المادة الابتدائية من H_2O_2 (mmol)	n_0	n_0	n_0
كمية المادة الابتدائية من I^- (mmol)	40	80	80
كمية المادة الابتدائية من H_3O^+ .	زيادة	زيادة	زيادة
درجة حرارة الوسط التفاعلي	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$20^\circ C$

بعد متابعة تطور تشكل عدد مولات ثنائي اليود I_2 في التجارب الثلاث حصلنا على المنحنيات الثلاثة التالية (a) ، (b) و (c) .



أ- هل شوارد H_3O^+ تلعب دور وسيط أم متفاعل في التجارب الثلاث ؟ علل .

- ب- أنسب رقم التجربة 1 , 2 , 3 لكل منحنى a ، b ، c مع التعليل .
 ج- انطلاقاً من البيان ، عيّن السرعة المتوسطة لتشكل ثنائي اليود I₂ . بين اللحظة t = 20 min و اللحظة t = 60 min بالنسبة للتجربة (b) .
 د- إذا كانت سرعة اختفاء I⁻ هي v(I) = 0.4 mmol/min أحسب سرعة تشكل H₂O التي نعتبرها v(H₂O) .

الأجوبة :

$$1- \text{ إثبات أن } \frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(C)}{\sigma}$$

حالة الجملة	التقدم	$\alpha A + \beta B = \delta C + \lambda D$			
ابتدائية	x = 0	n _{0A}	n _{0B}	0	0
انتقالية	x	n _{0A} - αx	n _{0B} - βx	δx	λx
نهائية	x _f	n _{0B} - αx _f	n _{0B} - βx _f	δx _f	λx _f

لدينا :

$$\bullet v(A) = - \frac{dn_A}{dt}$$

$$\bullet v(C) = - \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n_A = n_{0A} - \alpha x$$

$$n_C = \delta x$$

و منه يصبح لدينا :

$$\bullet v(A) = - \frac{d(n_{0A} - \alpha x)}{dt} = - (0 - (\alpha \frac{dx}{dt})) = \alpha \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

$$\bullet v(C) = \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(\delta x)}{dt} = \delta \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

بقسمة العلاقة (1) على (2) :

$$\frac{v(A)}{v(C)} = \frac{\alpha}{\delta} \rightarrow \alpha v(C) = \delta v(A) \rightarrow \frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(C)}{\delta}$$

2- أ- الشوارد H₃O⁺ تلعب دور متفاعل لأنها ظهرت في معادلة التفاعل الكيميائي و ما يظهر في المعادلة إلا كل نوع كيميائي دخل في التفاعل أو نتج .

ب- المنحنى الموافق لكل تجربة :

- تزداد سرعة التفاعل كلما ازدادت درجة حرارة التفاعل ، و كلما كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر ، و على هذا الأساس فالتفاعل (2) يكون أسرع من التفاعل في التجربة (3) و هذا الأخير أي التفاعل في التجربة (3) يكون أسرع من التفاعل في التجربة (1) .

- يكون التفاعل أسرع كلما بلغ نهايته في أقل وقت ممكن ، و عليه فالتفاعل الموافق للمنحنى (C) يكون أسرع من التفاعل الموافق للمنحنى (b) ، و هذا الأخير أي التفاعل الموافق للمنحنى (b) يكون أسرع من التفاعل الموافق

للمنحنى (a) . بالمطابقة يكون :

التجربة (1) ← المنحنى (a) .

- التجربة (2) ← المنحنى (c) .
التجربة (3) ← المنحنى (b) .

ج- السرعة المتوسطة لتشكل I_2 بين $t = 20 \text{ min}$ و $t = 60 \text{ min}$ بالنسبة للمنحنى b :

$$v_m(I_2) = \frac{\Delta n(I_2)}{\Delta t} = \frac{n_2(I_2) - n_1(I_2)}{t_2 - t_1}$$

$$v_m(I_2) = \frac{14 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}}{60 - 20} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

■ سرعة اختفاء H_2O :
من معادلة التفاعل :

$$\frac{v(H_2O)}{4} = \frac{v(I)}{2} \rightarrow v(H_2O) = \frac{4}{2} v(I) \rightarrow v(H_2O) = 2v(I)$$

$$v(H_2O) = 2 \cdot 0.4 \cdot 10^{-3} = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min} = 0.8 \text{ mmol/min}$$

www.sites.google.com/site/faresfergani
Fares_Fergani@yahoo.Fr

تمارين مقترحة

3AS U01 - E3 - Exercice 006

المحتوى المعرفي : المتابعة الزمنية لتحول كيميائي .

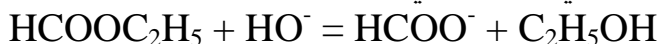
تاريخ آخر تحديث : 2013/07/01

نص التمرين : (امتحان الثلاثي الأول – 2010/2009)

نريد دراسة تطور تفاعل ميثانوات الإيثيل HCOOC_2H_5 مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ ، وذلك بمتابعة تغير ناقلية المزيج G خلال الزمن .
نسكب في بيشر حجم V من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نغمر خلية قياس الناقلية في المحلول في اللحظة $t = 0$ ، نعتبر G_0 هي قيمة ناقلية المحلول في هذه اللحظة $(t = 0)$.
نضيف كمية من ميثانوات الإيثيل إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم الموجود في البيشر لنحصل على وسط تفاعلي حجمه $V_S = V = 200 \text{ mL}$ (يهمل التغير في الحجم عند إضافة ميثانوات الإيثيل) ، نقيس في لحظات مختلفة ناقلية المزيج مع الرج المغناطيسي المتواصل ، الجدول التالي يمثل النتائج المتحصل عليها :

t (min)	0	3	6	9	12	15	45	t_f
G(mS)	G_0	2.16	1.97	1.84	1.75	1.68	1.20	1.05
x(mmol)								

معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث هي :



يعطى : ثابت الخلية : $K = 1 \text{ cm}$ ، و الناقلية النوعية الشاردية المولية للشوارد المعدنية كما يلي :

$$\lambda(\text{HCOO}^-) = 5.46 \text{ ms.m}^2.\text{mol}^{-1} , \lambda(\text{HO}^-) = 19.9 \text{ ms.m}^2.\text{mol}^{-1} , \lambda(\text{Na}^+) = 5.01 \text{ ms.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

1- نعتبر n_0 هي كمية مادة ميثانوات الإيثيل عند اللحظة $t = 0$ و هي نفسها كمية مادة هيدروكسيد الصوديوم في نفس اللحظة $t = 0$ ، نعتبر كذلك عند هذه اللحظة $t = 0$ أن حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم هو V .

أ- بين أن ناقلية الوسط التفاعلي عند اللحظة $t = 0$ يعبر عنها بالعلاقة :

$$G_0 = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-))$$

ب- أحسب قيمة G_0 .

2- مثل جدول تقدم التفاعل .

3- ندرس ناقلية الوسط التفاعلي (المزيج) بدلالة الزمن .

أ- بين أنه يمكن كتابة عبارة الناقلية G في اللحظة t بالعلاقة التالية :

$$G = \frac{K}{V} (\lambda(\text{Na}^+).n_0 + \lambda(\text{OH}^-).(n_0 - x) + \lambda(\text{HCOO}^-).x)$$

ب- اختصر هذه العبارة و اكتبها على الشكل : $G = ax + b$ ، حيث a و b ثابتان يطلب التعبير عنهما . ماذا تمثل قيمة b .

ج- ما هي إشارة a ؟

د- أرسم شكلا بيانيا تقريبا للعلاقة $G = f(x)$.

- هـ- أحسب قيمة كل من a و b .
 4- أكمل الجدول السابق بحساب قيم x في كل لحظة .
 5- مثل البيان $x = f(t)$.

الأجوبة :

1- أ- إثبات : $G_0 = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(Na^+) + \lambda(HO^-))$

$$G_0 = K\delta_0 = K(\lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(HO^-)[HO^-])$$

$$G_0 = K(\lambda(Na^+)C + \lambda(HO^-)C)$$

$$G_0 = KC(\lambda(Na^+) + \lambda(HO^-))$$

$$G_0 = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(Na^+) + \lambda(HO^-))$$

ب- حساب G_0 :

$$C = 10^{-2} \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3 = \frac{n_0}{V}$$

$$G_0 = 10^{-2} \cdot 10 (5.01 \cdot 10^{-3} + 19.9 \cdot 10^{-3}) = 2.49 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

2- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$HCOOC_2H_5 + HO^- = HCOO^- + C_2H_5OH$			
ابتدائية	$x = 0$	n_0	n_0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

3- أ- إثبات العلاقة $G = \frac{K}{V} (\lambda(Na^+)n_0 + \lambda(OH^-)(n_0 - x) + \lambda(HCOO^-)x)$

في هذه الحالة المحلول يحتوي على الشوراد : $HCOO^-$ الناتجة ، HO^- المتبقية ، و كذلك Na^+ التي لم تدخل إلى التفاعل و لم تظهر في المعادلة لذا يكون :

$$G = K\delta = K(\lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(OH^-)[OH^-] + \lambda(HCOO^-)[HCOO^-])$$

و اعتمادا على جدول التقدم يمكن كتابة :

$$G = K(\lambda(Na^+) \frac{n_0}{V} + \lambda(HO^-) \frac{n_0 - x}{V} + \lambda(HCOO^-) \frac{x}{V})$$

$$G = \frac{K}{V} = K(\lambda(Na^+)n_0 + \lambda(HO^-)(n_0 - x) + \lambda(HCOO^-)x)$$

ب- كتابة العلاقة على الشكل $G = ax + b$ اعتمادا على العلاقة السابقة :

$$G = \frac{K}{V} (\lambda(Na^+)n_0 + \lambda(OH^-)n_0 - \lambda(HO^-)x + \lambda(HCOO^-)x)$$

$$G = \frac{K}{V} ((\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{OH}^-)) x + (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) n_0)$$

$$G = \frac{K}{V} (\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{OH}^-)) x + \frac{Kn_0}{V} (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))$$

هي من الشكل : $G = ax + b$ حيث :

$$a = \frac{K}{V} (\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \quad , \quad b = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))$$

• تمثل قيمة b الناقلية عند اللحظة $t = 0$ ($b = G_0$).

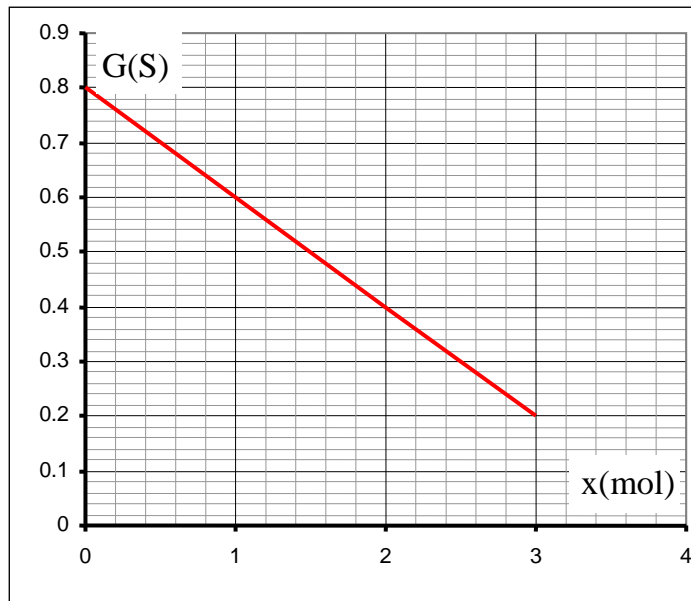
ج- إشارة a :

تعتمد إشارة a على إشارة الفرق $(\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{HO}^-))$ و حيث أن : $\lambda(\text{HCOO}^-) < \lambda(\text{HO}^-)$ يكون :

$$\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{HO}^-) < 0 \rightarrow a < 0$$

د- البيان $G = f(x)$:

بما أن عبارة G من الشكل $G = ax + b$ ، و حيث أن $a < 0$ (الميل سالب) يكون البيان $G = f(x)$ عبارة عن مستقيم كما يلي :



ه- قيمة a ، b :

$$a = \frac{10^{-2}}{0.2 \cdot 10^{-3}} (5.46 \cdot 10^{-3} + 19.9 \cdot 10^{-3}) = -0.722$$

$$b = G_0 = 2.49 \cdot 10^{-3}$$

(نذكر أن الحجم V يقدر بـ m^3).

4- إكمال الجدول :

مما سبق لدينا : $G = ax + b$ حيث $a = -0.722$ ، $b = 2.49 \cdot 10^{-3}$ و منه :

$$G = -0.722x + 2.49 \cdot 10^{-3} \rightarrow 0.722x = 2.49 \cdot 10^{-3} - G$$

$$x = \frac{2.49 \cdot 10^{-3} - G}{0.722}$$

و نملاً الجدول اعتماداً على هذه العلاقة :

t (min)	0	3	6	9	12	15	45	t_f
G(mS)	G_0	2.16	1.97	1.84	1.75	1.68	1.20	1.05
x(mmol)	0	0.46	0.72	0.90	1.00	1.12	1.78	2.00

5- تمثيل البيان $x = f(t)$: