

# المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

إعداد الأستاذ فرقاني فارس  
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم - الخروب - قسنطينة  
[www.sites.google.com/site/faresfergani](http://www.sites.google.com/site/faresfergani)

## المحتوى المفاهيمي : 03

### تمارين محلولة

**التمرين (1) :** ( التمرين : 070 في بنك التمارين على الموقع ) ( بكالوريا 2009 – علوم تجريبية ) ( \*\* )

نغمر في اللحظة  $t = 0$  صفيحة من الألمنيوم Al كتلتها  $m$  في حجم  $V$  من محلول حمض كلور الماء  $(H_3O^+ + Cl^-)$  تركيزه المولي  $C_0$  فنحصل على وسط تفاعلي حجمه  $V_s = V$  ، معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول الكيميائي هي كما يلي :

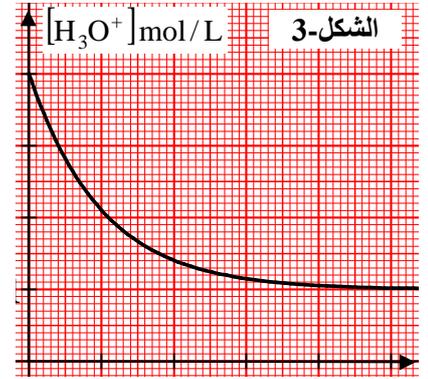
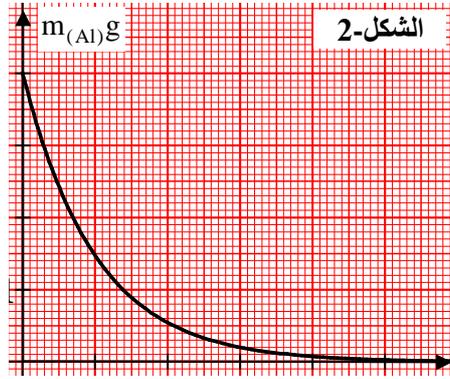
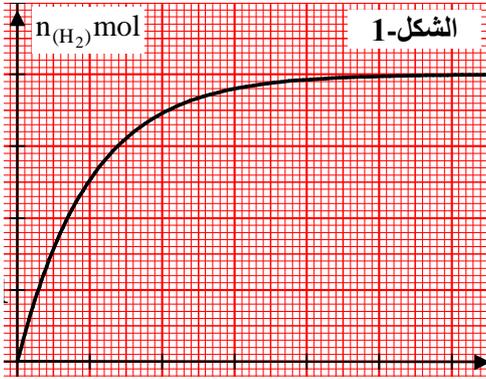


- 1- مثل جدول تقدم التفاعل .
- 2- بين أنه يمكن كتابة العبارات التالية :
  - أ- سرعة التفاعل :  $v = -\frac{V}{6} \frac{d[H_3O^+]}{dt}$
  - ب- السرعة الحجمية للتفاعل :  $v_{vol} = \frac{P}{3V_s RT} \frac{dV(H_2)}{dt}$
  - ج- سرعة التفاعل :  $v = -\frac{1}{2M} \frac{dm(Al)}{dt}$
- 3- المنحنيات التالية تمثل تطور بعض المقادير في الجملة الكيميائية :
  - أ- عرف زمن نصف التفاعل .
  - ب- أثبت ما يلي :

$$\square n_{1/2}(H_2) = \frac{n_f(H_2)}{2} \text{ . (الشكل-1) }$$

$$\bullet m_{1/2}(\text{Al}) = \frac{m_0(\text{Al})}{2} \text{ . (الشكل-2) }$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+]_{1/2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{2} \text{ . (الشكل-3) }$$



### الأجوبة :

#### 1- جدول التقدم :

		$2\text{Al} + 3\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$				
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(\text{Al})$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$	0	0	بوفرة
انتقالية	$x$	$n_0(\text{Al}) - 2x$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 3x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	$x_{\text{max}}$	$n_0(\text{Al}) - 2x_{\text{max}}$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 3x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	$3x_{\text{max}}$	بوفرة

$$2- \text{أ. أثبات } v = -\frac{V}{6} \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} \text{ حسب تعريف سرعة التفاعل :}$$

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

من جدول التقدم لدينا :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 3x}{V_s}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = \frac{1}{V_s} \frac{d(n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 3x)}{dt}$$

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = \frac{1}{V_s} \left( 0 - 3 \frac{dx}{dt} \right)$$

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = -\frac{6}{V_S} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{V_S}{6} \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة نجد :

$$v = -\frac{V_S}{6} \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt}$$

$$\therefore v_{\text{vol}} = \frac{P}{3V_S RT} \frac{dV(\text{H}_2)}{dt} \quad \text{ب- إثبات}$$

حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

من جهة و من جدول التقدم لدينا :  
من جدول التقدم :

$$n(\text{H}_2) = 3x \dots\dots\dots (2)$$

من جهة أخرى و بتطبيق قانون الغاز المثالي لدينا :

$$P.V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2).R.T$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{P.V(\text{H}_2)}{R.T} \dots\dots\dots (3)$$

من (2) ، (3) :

$$3x = \frac{P.V(\text{H}_2)}{R.T} \rightarrow x = \frac{P.V(\text{H}_2)}{3R.T}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{P}{3R.T} \frac{dV(\text{H}_2)}{dt}$$

بالتعويض في العبارة (1) :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V_S} \left( \frac{P}{3R.T} \frac{dV(\text{H}_2)}{dt} \right) \rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{P}{3V_S R.T} \frac{dV(\text{H}_2)}{dt}$$

$$\therefore v = -\frac{1}{2M} \frac{dm(\text{Al})}{dt} \quad \text{ج- إثبات}$$

حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم لدينا :

$$n(\text{Al}) = 3x \dots\dots\dots (2)$$

و من جهة أخرى :

$$n(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M} \dots\dots\dots (3)$$

من (2) و (3) :

$$3x = \frac{m(\text{Al})}{M} \rightarrow x = \frac{m(\text{Al})}{3M}$$

نشق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{3M} \frac{dm(\text{Al})}{dt}$$

بالتعويض في العلاقة (1) :

$$v = \frac{1}{3M} \frac{dm(\text{Al})}{dt}$$

3- أ- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

$$\text{ب- إثبات } n_{1/2}(\text{H}_2) = \frac{n_f(\text{H}_2)}{2}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{H}_2) = 3x$$

- عند اللحظة  $t = t_f$  نكتب :

$$n_f(\text{H}_2) = 3x_{\max} \dots\dots\dots (1)$$

- عند اللحظة  $t = t_{1/2}$  نكتب :

$$n_{1/2}(\text{H}_2) = 3x_{1/2}$$

و حسب تعريف زمن نصف التفاعل  $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$  و منه :

$$n_{1/2}(\text{H}_2) = 3 \frac{x_{\max}}{2}$$

$$n_{1/2}(\text{H}_2) = \frac{3}{2} x_{\max} \dots\dots\dots (2)$$

من العلاقة (1) :  $x_{\max} = \frac{1}{3} n_{1/2}(\text{H}_2)$  ، بالتعويض في العلاقة (2) :

$$n_{1/2}(\text{H}_2) = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{3} n_f(\text{H}_2) \right) \rightarrow n_{1/2}(\text{H}_2) = \frac{n_f(\text{H}_2)}{2}$$

$$\text{- إثبات } m_{1/2}(\text{Al}) = \frac{m_0(\text{Al})}{2}$$

من جدول التقدم لدينا :

$$n(\text{Al}) = n_0(\text{Al}) - 2x$$

$$\frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{m_0(\text{Al})}{M(\text{Al})} - 2x$$

نضرب الطرفين في  $M(\text{Al})$  :

$$m(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) - 2x.M(\text{Al})$$

- عند اللحظة  $t = t_f$  نكتب :

$$m_f(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) - 2x_{\max} \cdot M(\text{Al})$$

و حسب منحنى الشكل-2 لدينا :  $m_f(\text{Al}) = 0$  لذا يصبح :

$$0 = m_0(\text{Al}) - 2x_{\max} \cdot M(\text{Al})$$

$$m_0(\text{Al}) - 2x_{\max} \cdot M(\text{Al}) = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

- عند اللحظة  $t = t_{1/2}$  نكتب :

$$m_{1/2}(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) - 2x_{1/2} \cdot M(\text{Al})$$

و حسب تعريف  $t_{1/2}$  لدينا :  $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$  و منه :

$$m_{1/2}(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) - 2 \cdot \frac{x_{\max}}{2} \cdot M(\text{Al})$$

$$m_{1/2}(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) - x_{\max} \cdot M(\text{Al}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

من العلاقة (2) :

$$x_{\max} \cdot M(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) - m_{1/2}(\text{Al})$$

$$x_{\max} = \frac{m_0(\text{Al}) - m_{1/2}(\text{Al})}{M(\text{Al})}$$

بالتعويض في العلاقة (1) :

$$m_0(\text{Al}) - 2 \cdot \frac{m_0(\text{Al}) - m_{1/2}(\text{Al})}{M(\text{Al})} \cdot M(\text{Al}) = 0$$

$$m_0(\text{Al}) - 2(m_0(\text{Al}) - m_{1/2}(\text{Al})) = 0$$

$$m_0(\text{Al}) - 2m_0(\text{Al}) + 2m_{1/2}(\text{Al}) = 0$$

$$-m_0(\text{Al}) + 2m_{1/2}(\text{Al}) = 0$$

$$2m_{1/2}(\text{Al}) = m_0(\text{Al}) \quad \rightarrow \quad m_{1/2}(\text{Al}) = \frac{m_0(\text{Al})}{2}$$

$$\therefore \underline{\underline{[H_3O^+]_{1/2} = \frac{[H_3O^+]_0 + [H_3O^+]_f}{2} \quad \text{- إثبات -}}}$$

من جدول التقدم :

$$[H_3O^+] = \frac{n_0(H_3O^+) - 6x}{V_s} = \frac{[H_3O^+]_0 V_s - 6x}{V_s}$$

- عند اللحظة  $t = t_f$  نكتب :

$$[H_3O^+]_f = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 6x_{\max}}{V_S} \dots\dots\dots (1)$$

- عند اللحظة  $t = t_{1/2}$  نكتب :

$$[H_3O^+]_{1/2} = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 6x_{1/2}}{V_S}$$

و حسب تعريف  $t_{1/2}$  لدينا :  $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$  و منه :

$$[H_3O^+]_{1/2} = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 6 \frac{x_{\max}}{2}}{V_S}$$

$$[H_3O^+]_{1/2} = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 3x_{\max}}{V_S}$$

$$[H_3O^+]_{1/2} V_S = [H_3O^+]_0 V_S - 3x_{\max}$$

$$3x_{\max} = [H_3O^+]_0 V_S - [H_3O^+]_{1/2} V_S$$

$$x_{\max} = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - [H_3O^+]_{1/2} V_S}{3} \dots\dots\dots (2)$$

بتعويض العلاقة (2) في العلاقة (1) :

$$[H_3O^+]_f = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 6 \frac{[H_3O^+]_0 V_S - [H_3O^+]_{1/2} V_S}{3}}{V_S}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 2([H_3O^+]_0 V_S - [H_3O^+]_{1/2} V_S)}{V_S}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{[H_3O^+]_0 V_S - 2[H_3O^+]_0 V_S + 2[H_3O^+]_{1/2} V_S}{V_S}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{-[H_3O^+]_0 V_S + 2[H_3O^+]_{1/2} V_S}{V_S}$$

$$[H_3O^+]_f = -[H_3O^+]_0 + 2[H_3O^+]_{1/2}$$

$$[H_3O^+]_0 + [H_3O^+]_f = 2[H_3O^+]_{1/2} \rightarrow [H_3O^+]_{1/2} = \frac{[H_3O^+]_0 + [H_3O^+]_f}{2}$$

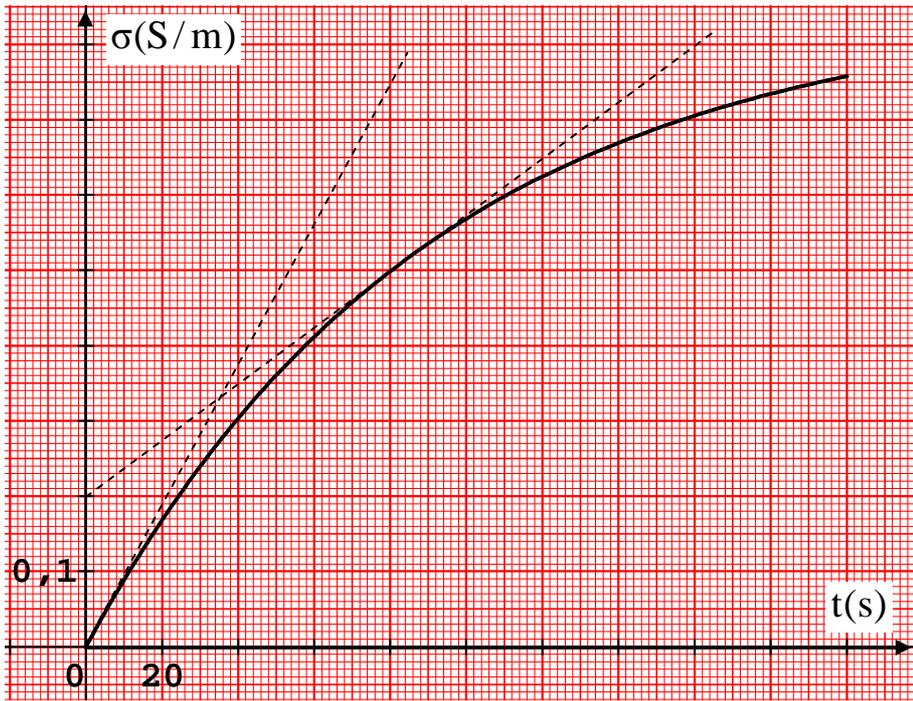
**التمرين (2) :** ( التمرين : 070 في بنك التمارين على الموقع ) ( بكالوريا 2009 - علوم تجريبية ) (\*\*)

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



نتابع التطور الزمني لهذا التحول عن طريقة قياس الناقلية النوعية  $\sigma$  . لذا ندخل عند الدرجة  $20^\circ C$  في بيشر  $V_1 = 20 \text{ mL}$  من محلول 2- كلور 2- مثيل بروبان تركيزه المولي  $C_0 = 0.10 \text{ mol/L}$  و مزيج يتكون من (ماء + acetone) حجمه  $V_2 = 80 \text{ mL}$  لنحصل في النهاية على وسط تفاعلي حجمه  $V_S = 100 \text{ mL}$  . نوصل جهاز قياس الناقلية بشكل مناسب و بعد القياس و إجراء الحساب نحصل على البيان  $\sigma = f_1(t)$  التالي :

يعطى :  $\lambda(Cl^-) = 7.6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$  ،  $\lambda(H_3O^+) = 35.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$  .



- 1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية .
- 2- مثل جدول تقدم التفاعل ثم حدد منه قيمة التقدم الأعظمي  $X_{max}$  .
- 3- أثبت أنه يمكن التعبير عن الناقلية النوعية  $\sigma$  بالعلاقة :  $\sigma(t) = 431 X(t)$  .
- 4- هل انتهى التفاعل عند اللحظة  $t = 200 \text{ s}$  ، بين ذلك .
- 5- عرف زمن نصف التفاعل و بين أهميته ثم بين  $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{max}}{2}$  . عين قيمة  $t_{1/2}$  من البيان .
- 6- أحسب سرعة التفاعل عند اللحظتين  $t = 0$  ،  $t = 80 \text{ s}$  ، فسر سبب الاختلاف في النتيجة .
- 7- نعيد التجربة السابقة عند درجة الحرارة  $60^\circ C$  ، أرسم على نفس البيان السابق المنحنى  $\sigma = f_2(t)$  عند هذه الدرجة ( $60^\circ C$ ) .

**الأجوبة :**

- 1- يمكن متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية لأن الوسط التفاعلي لأنه ناقل للتيار الكهربائي ، إذ يحتوي على شوارد موجبة و سالبة  $H_3O^+$  ،  $Cl^-$  .

## 2- جدول التقدم :

		$(\text{CH}_3)\text{CCl} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$				
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0 V_1$	بوفرة	0	0	0
انتقالية	$x$	$n_0 - x$	بوفرة	$x$	$x$	$x$
نهائية	$x_{\text{max}}$	$n_0 - x_{\text{max}}$	بوفرة	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

$$n_0 = C_0 V_1 = 0,1 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- التقدم الأعظمي  $x_{\text{max}}$  :  
الماء بوفرة و بالتالي :

$$n_0 - x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = n_0 \rightarrow x_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3- إثبات  $\sigma = 431 x$  :

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

و بالاعتماد على جدول التقدم :

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

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

$$\sigma = \frac{35,5 \cdot 10^{-3} + 7,6 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)}} x \rightarrow \sigma_{(t)} = 431 x_{(t)}$$

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

نقارن بين  $x_{(200)}$  و  $x_{\text{max}}$  :  
- من البيان :

$$\sigma_{(200)} = 7,6 \cdot 0,1 = 0,76 \text{ S/m}$$

من العبارة السابقة نكتب :

$$\sigma_{(200)} = 431 x_{(200)} \rightarrow x_{(200)} = \frac{\sigma_{(200)}}{431} \rightarrow x_{(200)} = \frac{0,76}{431} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

نلاحظ :  $x_{(200)} < x_{\text{max}}$  ، إذن التفاعل لم ينته بعد عند  $t = 200 \text{ s}$  .  
طريقة أخرى :

نقارن بين  $\sigma_{(200)}$  و  $\sigma_{\text{max}}$  :

$$\sigma_{(200)} = 0,76 \text{ S/m (من البيان)}$$

$$\sigma_{\text{max}} = 431 x_{\text{max}} = 431 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0,862 \text{ S/m}$$

نلاحظ :  $\sigma_{(200)} < \sigma_{\text{max}}$  ، إذن التفاعل لم ينته بعد عند  $t = 200 \text{ s}$  .

5- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم بلوغ التفاعل نصف قيمته الأعظمية  $x_{\text{max}}$  .

$$\therefore \sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2} \text{ إثبات أن}$$

لدينا سابقا :

$$\sigma_{(t)} = 431 x_{(t)}$$

$$\bullet t = t_f \rightarrow \sigma_{\max} = 431 x_{\max}$$

$$\bullet t = t_{1/2} \rightarrow \sigma_{1/2} = 431 x_{1/2}$$

بقسمة  $\sigma_{1/2}$  على  $\sigma_{\max}$  :

$$\frac{\sigma_{1/2}}{\sigma_{\max}} = \frac{\frac{x_{\max}}{2}}{x_{\max}} \rightarrow \frac{\sigma_{1/2}}{\sigma_{\max}} = \frac{1}{2} \rightarrow$$

قيمة  $t_{1/2}$  :

وجدنا سابقا :  $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2}$  ، و من العبارة  $\sigma_{(t)} = 431 x_{(t)}$  يكون :

$$\sigma_{\max} = 431 x_{\max} = 431 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0.862 \text{ S/m}$$

إذن :

$$\sigma_{1/2} = \frac{0.862}{2} = 0.431 \text{ S/m}$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد :  $t_{1/2} = 64 \text{ s}$

6- سرعة التفاعل عند  $t = 0$  ،  $t = 60 \text{ s}$  :

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس

- لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

مما سبق :

$$\sigma = 431 x \rightarrow x = \frac{1}{431} \sigma \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{1}{431} \frac{d\sigma}{dt}$$

إذن :

$$v = \frac{1}{431} \frac{d\sigma}{dt}$$

- من البيان عند اللحظة  $t = 0$  :

$$\bullet \frac{d\sigma}{dt} = \frac{7,5 \cdot 0,1}{80} = 9,38 \cdot 10^{-3}$$

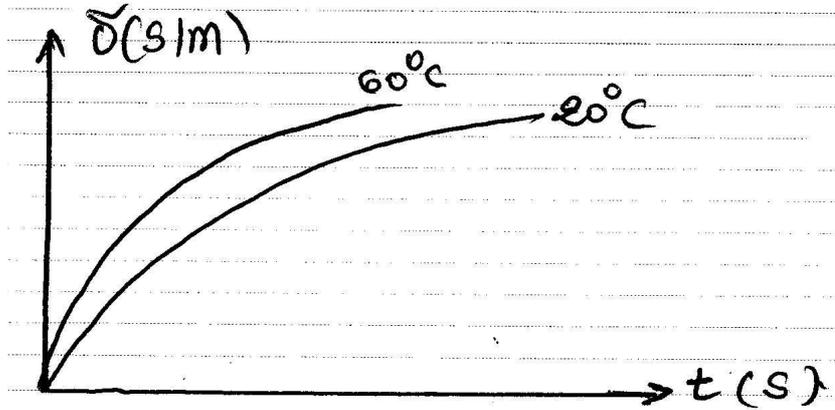
$$\bullet v = \frac{1}{431} \cdot 9,38 \cdot 10^{-3} = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

تفسير الاختلاف في النتيجة :

الاختلاف في سرعة التفاعل يعود إلى نقصان تراكيز المتفاعلات أثناء التفاعل حيث أن التفاعل يكون أسرع كلما كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .

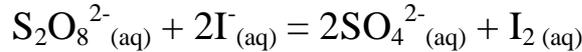
7- المنحنى البياني  $\sigma(t)$  عند  $60^\circ\text{C}$  :

تزداد سرعة التفاعل كلما ازدادت درجة الحرارة و عليه يكون المنحنى كما يلي :



### التمرين (3) : ( التمرين : 026 في بنك التمارين على الموقع ) ( بكالوريا 2009 - علوم تجريبية ) (\*\*)

ينمذج التحول الكيميائي الذي يحدث بين شوارد البيروكسوديكبريتات ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) وشوارد اليود ( $\text{I}^-$ ) في الوسط المائي بتفاعل تام معادلته :



I- لدراسة تطور هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ( $\theta = 35^\circ\text{C}$ ) بدلالة الزمن ، نمزج في اللحظة ( $t = 0$ ) حجما  $V_1 = 100 \text{ mL}$  من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ( $2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) تركيزه المولي  $C_1 = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  مع حجم  $V_2 = 100 \text{ mL}$  من محلول مائي ليود البوتاسيوم ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) تركيزه المولي  $C_2 = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  فنحصل على مزيج حجمه  $V_S = 200 \text{ mL}$  .  
أ- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل الحاصل .

ب- أكتب عبارة التركيز المولي  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  لشوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج خلال التفاعل بدلالة :  $C_1$  ،  $V_1$  ،  $V_2$  و  $[\text{I}_2]$  التركيز المولي لثنائي اليود ( $\text{I}_2$ ) في المزيج .

ج/ أحسب قيمة  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكبريتات في اللحظة ( $t = 0$ ) لحظة انطلاق التفاعل بين شوارد ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) و شوارد ( $\text{I}^-$ ) .

II- لمتابعة التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن . نأخذ في أزمنة مختلفة  $t_1$  ،  $t_2$  ،  $t_3$  ، ..... ،  $t_i$  عينات من المزيج حجم كل عينة  $V_0 = 10 \text{ mL}$  و نبردها مباشرة بالماء البارد و الجليد و بعدها نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال المدة  $t_i$  بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) تركيزه المولي  $C' = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  و في كل مرة نسجل حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لاختفاء ثنائي اليود فنحصل على جدول القياسات التالي :

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	30	45	60
$V'(\text{mL})$	0	4,0	6,7	8,7	10,4	13,1	15,3	16,7
$[\text{I}_2](\text{mmol/L})$								

- أ- لماذا نبرد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج .  
 ب- في تفاعل المعايرة تتدخل الثنائيتان :  $(S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq))$  و  $(I_2(aq)/I^-(aq))$  . أكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة - إرجاع الحاصل بين الثنائيتين .  
 ج/ بين مستعينا بجدول التقدم لتفاعل المعايرة أن التركيز المولي لثنائي اليود في العينة عند التكافؤ يعطى بالعلاقة :

$$[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$$

د/ أكمل جدول القياسات .

هـ/ أرسم على ورقة مليمتريية البيان  $[I_2] = f(t)$

و/ أحسب بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة  $(t = 20 \text{ min})$  .

### الأجوبة :

1- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2S_2O_4^{2-} + I_2$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_1(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1$	$n(I) = C_2 V_2$	0	0
انتقالية	$x$	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - 2x$	$x$	$x$
نهائية	$x_{\max}$	$C_1 V_1 - x_{\max}$	$C_2 V_2 - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

▪  $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

▪  $n_0(I) = C_2 V_2 = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

ب- عبارة  $[S_2O_8^{2-}]$  في المزيج بدلالة :  $C_1, V_1, V_2$  و  $[I_2]$  :

من جدول التقدم :

▪  $n(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 - x \dots\dots\dots (1)$

▪  $n(I_2) = x \dots\dots\dots (2)$

من (1) و (2) نكتب :

$$n(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 - n(I_2)$$

$$[S_2O_8^{2-}] V_S = C_1 V_1 - [I_2] V_S$$

نقسم الطرفين على  $V_S$  فنجد :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_S} - [I_2]$$

ج- قيمة  $[S_2O_8^{2-}]$  عند اللحظة  $t = 0$  :

من العلاقة السابقة و عند اللحظة  $t = 0$  يكون :

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1 V_1}{V_S} - [I_2]_{(t=0)}$$

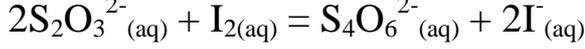
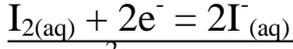
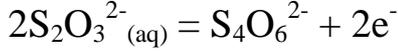
عند اللحظة  $t = 0$  لم يتشكل  $I_2$  بعد و عليه  $[I_2]_{(t=0)} = 0$  و منه يصبح :

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1 V_1}{V_S}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1}{0.1 + 0.1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

II- أ- الغرض من تبريد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج هو توقيف التفاعل .

ب- المعادلة الإجمالية لتفاعل الأوكسدة – إرجاع الحاصل :



$$ج- إثبات أن  $[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$$$

نمثل جدول تقدم تفاعل المعايرة :

الحالة	التقدم	$2S_2O_3^{2-} (aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-} (aq) + 2I^-(aq)$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(S_2O_3^{2-})$	$n_0(I_2)$	0	0
انتقالية	$x$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x$	$n_0(I_2) - x$	$x$	$2x$
التكافؤ	$x_f$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$n_0(I_2) - x_E$	$x_E$	$2x_E$

من جدول التقدم و عند التكافؤ أين يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية يكون :

$$\bullet n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$\bullet n_0(I_2) - x_E = 0 \rightarrow x_E = n_0(I_2)$$

ومنه :

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$[I_2]V_0 = \frac{C'V'}{2} \rightarrow [I_2] = \frac{1}{2} \frac{C'V'}{V_0}$$

د- إكمال جدول القياسات :

لدينا سابقا :  $[I_2] = \frac{1}{2} \frac{C'V'}{V_0}$  و هي عبارة تركيز  $I_2$  في العينة ، و كون أن العينة هي جزء من الوسط التفاعلي ،

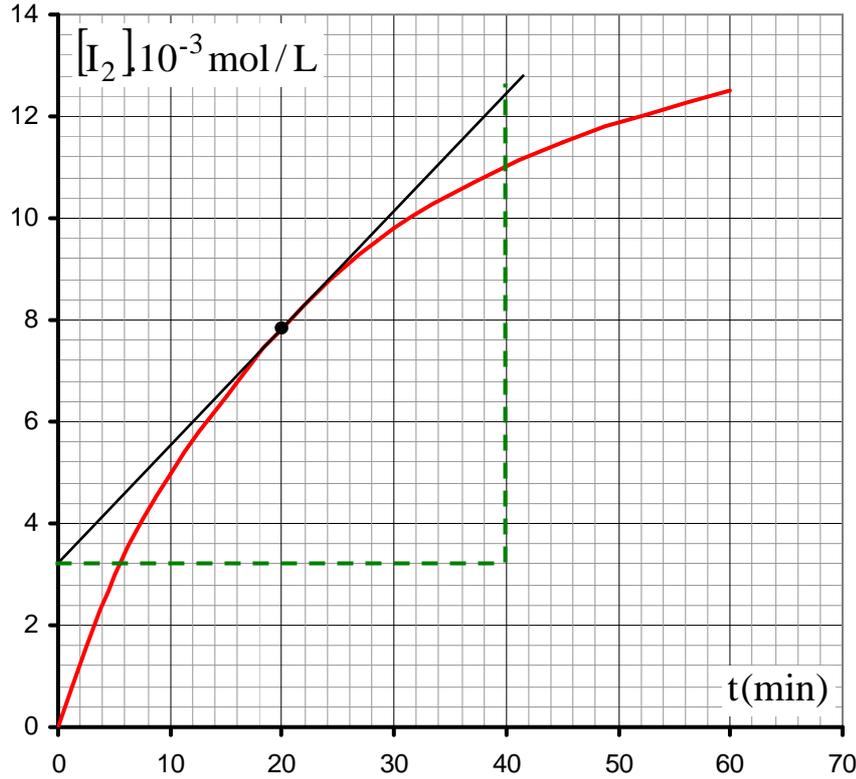
يكون تركيز  $I_2$  في الوسط التفاعلي نفسه تركيز  $I_2$  في العينة و عليه يعبر أيضا عن تركيز  $I_2$  في الوسط التفاعلي بنفس العلاقة و هي :

$$[I_2] = \frac{1}{2} \frac{C'V'}{V_0} = \frac{1}{2} \frac{1.5 \cdot 10^{-2} V'}{0.01} \rightarrow [I_2] = 0.75 V'$$

و منه نملاً الجدول حيث نحصل على النتائج التالية :

t(min)	0	5	10	15	20	30	45	60
V(mL)	0	4.0	6.7	8.7	10.4	13.1	15.3	16.7
$[I_2] \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	0	3.0	5.0	6.5	7.8	9.8	11.5	12.5

هـ- البيان  $[I_2] = f(t)$  :



و- السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة (  $t = 20 \text{ min}$  ) :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية بدلالة ميل مماس المنحى  $\frac{d[I_2]}{dt}$ .

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم الخاص بالتفاعل المدروس لدينا :

$$n(I_2) = x \rightarrow [I_2] = \frac{x}{V} \rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = V \frac{d[I_2]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية نجد :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} V \frac{d[I_2]}{dt} \rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

من البيان و عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  يكون :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{12.4 \cdot 10^{-3} - 3.2 \cdot 10^{-3}}{40 - 0} = 2.3 \cdot 10^{-4}$$

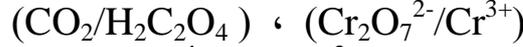
و منه :

$$v_{\text{vol}} = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.min}$$

## التمرين (4) : ( التمرين : 022 في بنك التمارين على الموقع )

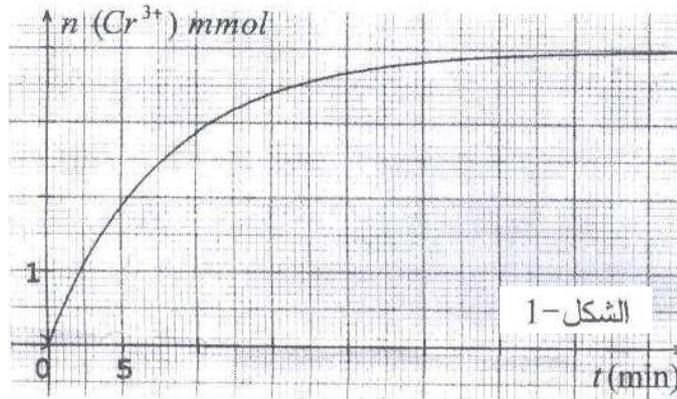
لدراسة تطور حركية التحول بين محلول حمض الأوكساليك  $H_2C_2O_4(aq)$  و شوارد البيكرومات  $Cr_2O_7^{2-}(aq)$  ، نمزج في اللحظة  $t = 0s$  عند الدرجة  $12^\circ C$  حجما  $V_1 = 60 mL$  من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول  $C_1$  مع حجم  $V_2 = 40 mL$  من محلول بيكرومات البوتاسيوم  $(2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq))$  تركيزه المولي  $C_2 = 0.2 mol.L^{-1}$  .

1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث ، علما أنه تفاعل أكسدة إرجاعية تشارك فيه الثنائيتان :



2- أحسب الكمية الابتدائية لشوارد البيكرومات  $Cr_2O_7^{2-}(aq)$  ثم أنشئ تقدم التفاعل المذكور .

3- يمثل (الشكل-1) المنحنى البياني لتطور كمية مادة  $Cr^{3+}(aq)$  بدلالة الزمن .



- كيف نصنف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه ؟ فسر على المستوى المجهري تناقص السرعة خلال التفاعل .

4- اعتمادا على المنحنى أحسب :

أ- السرعة المتوسطة لتشكّل شوارد الكروم  $Cr^{3+}$  بين اللحظتين  $t = 5 min$  ،  $t = 20 min$  .

ب- السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة  $t = 10 min$  ، ثم استنتج السرعة الحجمية لتشكّل ثنائي أكسيد الكربون  $CO_2$  في نفس اللحظة .

5- أوجد من البيان :

أ- التقدم النهائي النهائي  $X_{max}$  .

ب- التحول الكيميائي الحادث تماما عين المتفاعل المحد علما أن  $H^+$  بوفرة .

ج- أوجد التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض الأوكساليك  $C_1$  .

د- عرف زمن نصف التفاعل .

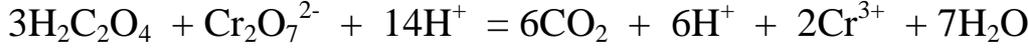
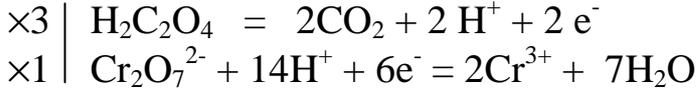
هـ- أثبت أن عند اللحظة  $t_{1/2}$  يكون :  $n_{1/2}(Cr^{3+}) = \frac{n_f(Cr^{3+})}{2}$  . أحسب قيمة  $t_{1/2}$  من البيان .

6- إذا أجريت التجربة السابقة في الدرجة  $\theta = 35^\circ C$  ، أرسم كيفيا شكل منحنى تغير  $n(Cr^{3+})$  بدلالة الزمن على

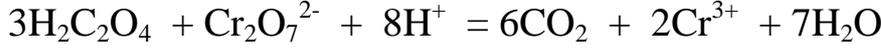
البيان السابق مع التبرير .

### الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



و باختزال  $\text{H}^+$  نجد :



2- حساب  $n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  :

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_2 V_2 = 0.2 \cdot 0.04 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

▪ جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ = 6\text{CO}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$					
ابتدائية	$x = 0$	$n_{01}$	$n_{02}$	ت ق د	0	0	ت ق د
انتقالية	$x$	$n_{01} - 3x$	$n_{02} - x$		$6x$	$2x$	
نهائية	$x_f = x_{\max}$	$n_{01} - 3x_{\max}$	$n_{02} - x_{\max}$		$6x_{\max}$	$2x_{\max}$	

3- تصنيف التفاعل :

من البيان بلغ التفاعل حده بعد حوالي 20 دقيقة إذن يمكن القول أن التفاعل الحادث بطيء .

- التفسير المجهرى لتناقص السرعة :

أثناء التفاعل تتناقص تراكيز المتفاعلات ، و هذا يؤدي إلى تناقص التصادمات الفعالة بين الجزيئات المتفاعلة و بالتالي تتناقص سرعة التفاعل .

4- أ- السرعة المتوسطة لتشكل  $\text{Cr}^{3+}$  :

$$v_m(\text{Cr}^{3+}) = \frac{\Delta n(\text{Cr}^{3+})}{\Delta t} = \frac{n_2(\text{Cr}^{3+})}{\Delta t} = \frac{n_2(\text{Cr}^{3+}) - n_1(\text{Cr}^{3+})}{t_2 - t_1}$$

و اعتمادا على البيان يكون :

$$v_m(\text{Cr}^{3+}) = \frac{3.7 \cdot 10^{-3} - 1.9 \cdot 10^{-3}}{20 - 5} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ب- السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة ميل المماس

$$\frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt}$$

- حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{Cr}^{3+}) = 2x$$

$$\frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt}$$

و منه يصبح :

$$V_{\text{vol}} = \frac{1}{2V} \frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt}$$

من البيان عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  :

$$\frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt} = \frac{1.6 \cdot 10^{-3}}{10} = 1.6 \cdot 10^{-4}$$

إذن :

$$V_{\text{vol}} = \frac{1}{2(0.06 + 0.04)} \cdot 1.6 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

- السرعة الحجمية لتشكل  $\text{CO}_2$  :  
من معادلة التفاعل :

$$V_{\text{vol}}(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{vol}}(\text{Cr}^{3+})}{2} \rightarrow \frac{V_{\text{vol}}(\text{CO}_2)}{6} = 3V_{\text{vol}}(\text{Cr}^{3+})$$

$$V_{\text{vol}}(\text{CO}_2) = 3 \cdot (8 \cdot 10^{-4}) = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

5- أ- قيمة  $x_{\text{max}}$  :  
من البيان :

$$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

و من جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 2x_{\text{max}} \rightarrow x_{\text{max}} = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2}$$

$$x_{\text{max}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ب- المتفاعل المحد :

نحسب  $n_f(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  بالاعتماد على جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 8 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}} = 8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

نلاحظ أن  $n_f(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \neq 0$  ، نستنتج أن المتفاعل المحد هو  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  .

ج- قيمة  $C_1$  :

بما أن  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  متفاعل محد يكون بالاعتماد على جدول التقدم :

$$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 3x_{\text{max}} = 0$$

$$C_1 V_1 - 3x_{\text{max}} = 0 \rightarrow C_1 = \frac{3x_{\text{max}}}{V}$$

$$C_1 = \frac{3(2 \cdot 10^{-3})}{60 \cdot 10^{-3}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

د- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

هـ- أثبات أن 
$$\underline{n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2}}$$

لدينا بالاعتماد على جدول التقدم :

$n(\text{Cr}^{3+}) = 2 x$

▪  $t = t_f \rightarrow n_f(\text{Cr}^{3+}) = 2 x_{\max} \dots\dots\dots (1)$

▪  $t = t_{1/2} \rightarrow n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) = 2 x_{1/2}$

- حسب تعريف  $t_{1/2}$  :  $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$  و منه :

$n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) = 2 \frac{x_{\max}}{2}$

$n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) = x_{\max} \dots\dots\dots (2)$

من (1) ، (2) :

$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 2n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) \rightarrow n_{1/2}(\text{Cr}^{3+}) = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2}$

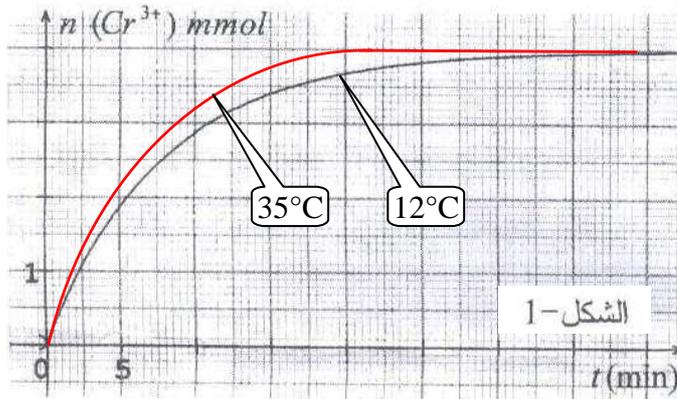
قيمة  $t_{1/2}$  :  
مما سبق :

$t = t_{1/2} \rightarrow n_{1/2} = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2}$

بالاسقاط :

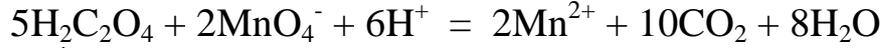
$t_{1/2} = 1,1 \cdot 5 \rightarrow t_{1/2} = 5,5 \text{ min}$

6- المنحنى  $n(\text{Cr}^{3+}) = f(t)$  عند  $38^\circ\text{C}$  :  
بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل لذا يكون :



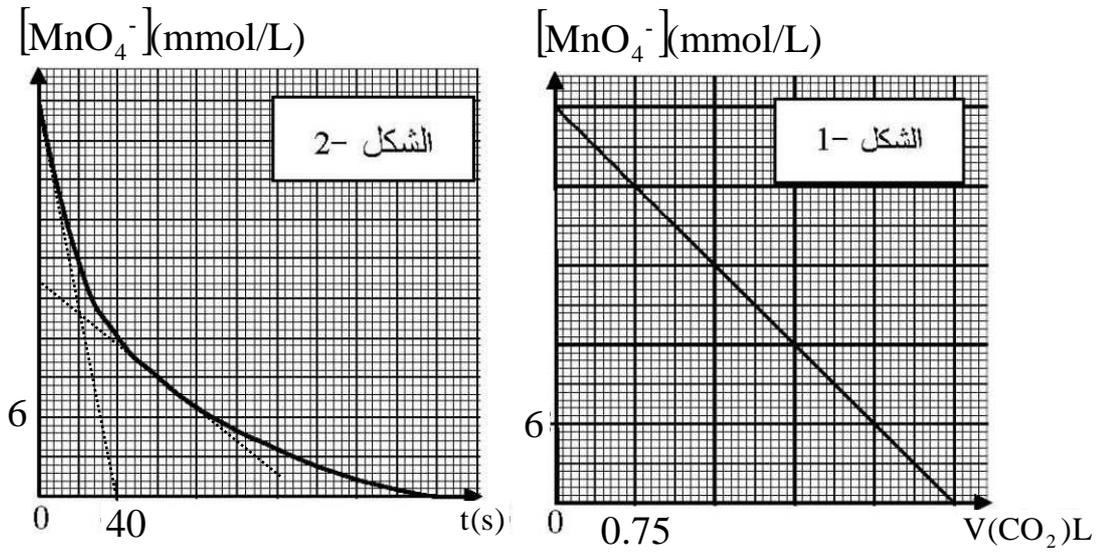
**تمرين (5) :** ( التمرين : 024 في بنك التمارين على الموقع )

من أجل المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بين حمض الأوكزاليك  $H_2C_2O_4$  مع محلول برمنغنات البوتاسيوم  $(K^+ + MnO_4^-)$  و في وسط حمضي ، الذي ينمذج بمعادلة التفاعل التالية :



نمزج في اللحظة  $t = 0$  عند الدرجة  $25^\circ C$  حجم  $V_1 = 100 \text{ mL}$  محلول حمض الأوكزاليك  $H_2C_2O_4$  تركيزه المولي  $C_1$  (مجهول) مع  $V_2 = 100 \text{ mL}$  من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي  $C_2$  (مجهول) في وسط حمضي ، نحصل على وسط تفاعلي حجمه  $V_S = 1 \text{ L}$  .

1- أنجز جدولاً لتقدم التفاعل .  
2- يسمح تجهيز مناسب بقياس حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون  $V(CO_2)$  المنطلق عند لحظات مختلفة ، تمت معالجة النتائج المحصل عليها بواسطة برمجية خاصة ، فأعطت المنحنيين المبينين في الشكلين (1) ، (2) التاليين :



أ- أكتب عبارة  $[MnO_4^-]$  في أية لحظة بدلالة  $V_S$  ،  $V_2$  ،  $C_2$  ،  $V_M$  ،  $V(CO_2)$  .  
ب- بالإعتماد على منحنى (الشكل-1) ، أوجد : الحجم المولي  $V_M$  في شروط التجربة و التركيز المولي الابتدائي  $C_2$  لمحلول برمنغنات البوتاسيوم .

3- اعتماداً على المنحنى الموضح في (الشكل-2) أوجد :

أ- التقدم الأعظمي  $x_{max}$  للتحويل الكيميائي ، ثم استنتج قيمة  $C_1$  علماً أن :  $[H_2C_2O_4]_f = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  .  
ب- سرعة التفاعل في اللحظتين  $t = 0$  ،  $t = 60 \text{ s}$  ، فسر تناقص السرعة .  
ج- زمن نصف التفاعل محدداً أهميته .

4- نعيد التجربة السابقة عند الدرجة  $60^\circ C$  ، أرسم على نفس البيان السابق المنحنى  $[MnO_4^-] = f(t)$  عند درجة الحرارة  $60^\circ$  .

**الأجوبة :**

1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_1 = C_1 V_1$	$n_2 = C_2 V_2$	0	0
انتقالية	$x$	$C_1 V_1 - 5x$	$C_2 V_2 - 2x$	$2x$	$10x$
نهائية	$x_f = x_{max}$	$C_1 V_1 - 5x_{max}$	$C_2 V_2 - 2x_{max}$	$2x_{max}$	$10x_{max}$

2- أ- عبارة  $[MnO_4^-]$  بدلالة  $V_S, V_2, C_2, V_M, V(CO_2)$  من جدول التقدم :

$$n(MnO_4^-) = C_2 V_2 - 2x \dots\dots\dots (1)$$

$$n(CO_2) = 10x \dots\dots\dots (2)$$

من (2) :  $x = \frac{n(CO_2)}{2}$  ، بالتعويض في (1) نجد :

$$n(MnO_4^-) = C_2 V_2 - \frac{2n(CO_2)}{10} \rightarrow n(MnO_4^-) = C_2 V_2 - \frac{1}{5} n(CO_2)$$

$$[MnO_4^-] V_S = C_2 V_2 - \frac{1}{5} \frac{V(CO_2)}{V_M} \rightarrow [MnO_4^-] = \frac{C_2 V_2}{V_S} - \frac{1}{5} \frac{V(CO_2)}{V_M \cdot V_S}$$

ب- قيمة  $C_2, V_M$  :  
- بيانيا (الشكل-1) :

$$[MnO_4^-] = aV(CO_2) + b$$

- نظريا و مما سبق :

$$[MnO_4^-] = -\frac{1}{5V_M \cdot V_S} V(CO_2) + \frac{C_2 V_2}{V_S}$$

- بالمطابقة :

$$\square -\frac{1}{5V_M \cdot V_S} = a \rightarrow V_M = -\frac{1}{5V_S \cdot a}$$

$$\square \frac{C_2 V_2}{V_S} = b \rightarrow C_2 = \frac{V_S \cdot b}{V_2}$$

- من البيان (الشكل-1) :

$$\square a = -\frac{5 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 0.75} = -8 \cdot 10^{-3}$$

$$\square b = 5 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-2}$$

إذن :

$$\square V_M = -\frac{1}{5 \cdot 1 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} = 25 \text{ L/mol} .$$

$$\square C_2 = \frac{1 \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{0.1} = 0.3 \text{ mol/L}$$

3- أ- التقدم الأعظمي  $X_{max}$  :

من منحني الشكل-2 نلاحظ أن شوارد البرمنغنات اختفت كليا في نهاية التفاعل و عليه يكون من جدول التقدم :

$$C_2 V_2 - 2X_{max} = 0 \rightarrow X_{max} = \frac{C_2 V_2}{2}$$

$$X_{max} = \frac{0.3 \cdot 0.1}{2} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- قيمة  $C_1$  :لدينا :  $[H_2C_2O_4]_f = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  و من جدول التقدم :

$$[H_2C_2O_4]_f = \frac{C_1 V_1 - 5 x_{\max}}{V_S}$$

$$[H_2C_2O_4]_f \cdot V_S = C_1 V_1 - 5 x_{\max}$$

$$[H_2C_2O_4]_f \cdot V_S + 5 x_{\max} = C_1 V_1 \rightarrow C_1 = \frac{([H_2C_2O_4]_f \cdot V_S) + 5 x_{\max}}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{(2.5 \cdot 10^{-2} \cdot 1) + (5 \cdot 1.5 \cdot 10^{-2})}{0.1} = 1 \text{ mol/L}$$

ب- سرعة التفاعل في اللحظتين  $t = 0$  ،  $t = 60^\circ C$  :- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس  $\frac{d[MnO_4^-]}{dt}$ 

- حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم :

$$[MnO_4^-] = \frac{C_1 V_1 - 2x}{V_S}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن .

$$\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = \frac{1}{V_S} (0 - 2 \frac{dx}{dt}) \rightarrow \frac{d[MnO_4^-]}{dt} = \frac{-2}{V_S} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{-V_S}{2} \frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

و منه :

$$v = \frac{-V_S}{2} \frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

- من البيان عند اللحظة  $t = 0$  :

$$\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = - \frac{5 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{40} = -7.5 \cdot 10^{-4}$$

$$v = - \frac{(-7.5 \cdot 10^{-4})}{2} = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

- من البيان عند اللحظة  $t = 60 \text{ s}$  :

$$\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = - \frac{1.2 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{60} = -1.2 \cdot 10^{-4}$$

$$v = - \frac{(-1.2 \cdot 10^{-4})}{2} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$$

- تفسير تناقص السرعة :

تناقص السرعة يعود إلى تناقص التصادمات نتيجة تناقص التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .

ج- زمن نصف التفاعل :

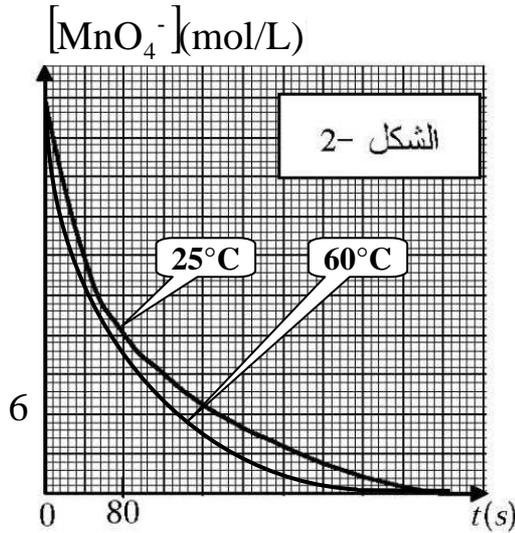
زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية أي :

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

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد :  $t_{1/2} = 28 \text{ s}$  .

4- المنحنى  $[MnO_4^-] = f(t)$  عند درجة الحرارة  $60^\circ$  :

بازدياد درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل و بالتالي يكون :



### التمرين (6) : ( بكالوريا 2011 - علوم تجريبية ) ( التمرين : 025 في بنك التمارين على الموقع )

يعرف محلول بيروكسيد الهيدروجين بالماء الأكسجيني ، الذي يستعمل في تطهير الجروح و تنظيف العدسات اللاصقة و كذلك في التبييض .

يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



1- أقترح على التلاميذ في حصة الأعمال التطبيقية دراسة حركية التحول السابق . وضع الأستاذ في متناولهم المواد و الوسائل التالية :

- قارورة تحتوي على 500 mL من الماء الأكسجيني  $S_0$  منتج حديثا كتب عليها ماء أكسجيني 10V (كل 1L من الماء الأكسجيني يحرر 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين ، الحجم

المولي  $V_M = 22.4 \text{ L/mol}$ )

- الزجاجيات :

• حوجلات عيارية : 250 mL ، 200 mL ، 100 mL ، 50 mL .

• ماصات عيارية : 1 mL ، 5 mL ، 10 mL و إجابة مص .

• سحاحة مدرجة سعتها : 50 mL .

• بيشر سعة : 250 mL .

- قارورة حمض الكبريت المركز 98% .

- حامل .

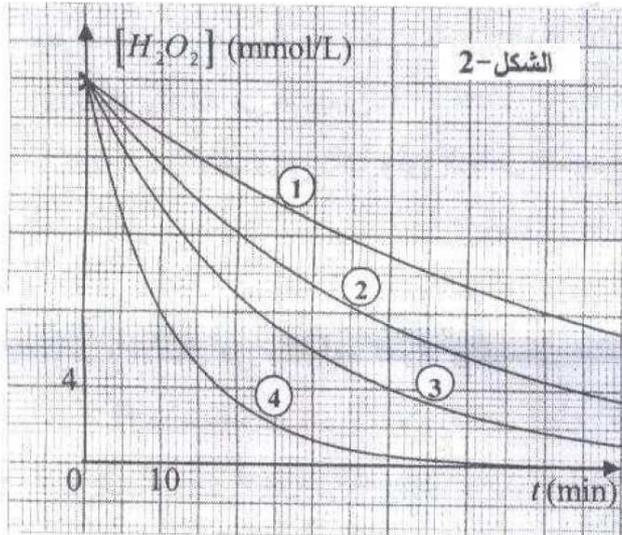
قام الأستاذ بتفويج التلاميذ إلى أربع مجموعات مصغرة (A ، B ، C ، D) ثم طلب منهم القيام بما يلي :

- أولاً :** تحضير محلول S بحجم 200 mL أي بتمديد عينة من المحلول  $S_0$  40 مرة .
- 1- ضع بروتوكولا تجريبيا لتحضير المحلول S .
  - 2- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل . (تفكك الماء الأكسجيني) .
  - 3- أحسب التركيز المولي  $S_0$  . استنتج التركيز المولي للمحلول S .
- ثانياً :** تأخذ كل مجموعة حجماً من المحلول S ، و تضيف إليه حجماً معيناً من محلول يحتوي على شوارد الحديد الثلاثي كوسيط وفق الجدول التالي :

رمز المجموعة	A	B	C	D
حجم الوسيط المضاف (mL)	1	5	0	2
حجم $H_2O_2$ (mL)	49	45	50	48
حجم الوسيط التفاعلي	50	50	50	50

1- ما دور الوسيط ؟ ما نوع الوساطة ؟

2- تأخذ كل مجموعة ، في لحظات زمنية مختلفة ، حجماً مقداره 10 mL من الوسيط التفاعلي الخاص بها و يوضع في الماء البارد و الجليد و تجرى له عملية المعايرة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة (بإضافة قطرات من حمض الكبريت المركز) . ما الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد ؟



3- سمحت عملية المعايرة برسم المنحنيات البيانية (الشكل-2) أ- حدد البيان الخاص بكل مجموعة . ب- أوجد من البيان التركيز المولي S للمحلول المعايير . استنتج التركيز المولي للمحلول  $S_0$  . ج- هل النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل على القارورة ؟

### الأجوبة :

#### أولاً :

1- البروتوكول التجريبي :

- نحسب أولاً حجم المحلول  $S_0$  الواجب أخذه بالمصاصة .
- باعتبار  $V_0$  حجم المحلول  $S_0$  قبل التمديد و  $V$  حجم المحلول الناتج بعد التمديد ، و حيث أن معامل التمديد هو  $f = 40$  يكون :

$$V = 40 V_0 \rightarrow V_0 = \frac{V}{40} = \frac{200}{40} = 5 \text{ mL}$$

- نأخذ 5 mL من المحلول  $S_0$  بواسطة ماصة سعتها 5 mL و نضعها في حوجة سعتها 200 mL ثم نضيف الماء المقطر حتى خط العيار مع الرج للحصول على محلول متجانس .

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O$	=	$O_2$	+	$2H_2O$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0$		0		بزيادة
انتقالية	$x$	$n_0 - 2x$		$x$		بزيادة
نهائية	$x_{max}$	$n_0 - 2x_{max}$		$x_{max}$		بزيادة

3- التركيز المولي للمحلول  $S_0$  :

إذا اعتبرنا  $n(O_2)$  هي كمية مادة  $O_2$  الناتجة في كل لحظة ،  $n(H_2O_2)$  هي كمية مادة  $H_2O_2$  المختفية في كل لحظة يكون اعتمادا على جدول التقدم :

$$n(O_2) = x$$

$$n(H_2O_2) = 2x$$

و منه :

$$n(H_2O_2) = 2 n(O_2) \rightarrow C_0 V = 2 \frac{V(O_2)}{V_M}$$

و هي العلاقة بين حجم الماء الأكسجيني المتفكك و حجم غاز ثنائي الأكسجين الناتج (المتحرر) في كل لحظة .  
- حسب تعريف (10V) أين يحرق حجم  $V(O_2) = 10 L$  من غاز ثنائي الأكسجين  $O_2$  كلما تفكك  $V = 1L$  من الماء الأكسجيني ، يكون بالتعويض في العلاقة السابقة :

$$C_0 = \frac{2 \cdot 10}{22.4 \cdot 1} = 0.89 \text{ mol/L}$$

- التركيز المولي للمحلول  $S$  :

بما أن  $S_0$  مدد 40 مرة يكون :

$$C = \frac{C_0}{40} = \frac{0.89}{40} = 2.23 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

**ثانيا :**

- 1- دور الوسيط : هو تسريع التفاعل من دون أن يدخل فيه .
- نوع الوساطة : متجانسة لأن الوسيط و المحلول يشكلان طوراً واحداً (سائل) .
- 2- الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد هو إيقاف تطور التفاعل .
- 3- أ- البيان الخاص بكل مجموعة :
- يكون التفاعل أسرع كلما كان الوسيط مناسب و بزيادة كمية الوسيط يكون التفاعل أسرع و أسرع ، و حيث أن التراكيز الابتدائية للمتفاعلات نفسها في كل مجموعة يكون :

البيان (1) ← المجموعة (C)

البيان (2) ← المجموعة (A)

البيان (3) ← المجموعة (D)

البيان (4) ← المجموعة (B)

ب- التركيز المولي للمحلول المعايير :

من البيان :

$$[H_2O_2]_0 = C = 5.4 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و هو التركيز الابتدائي لمحلول الماء الأكسجيني المخفف و حيث أن  $C = \frac{C_0}{40}$  يكون :

$$C_0 = 40 C = 40 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 0.8 \text{ mol/L}$$

ج- النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل في القارورة في حدود أخطاء التجربة و القياس .

**التمرين (7) :** ( التمرين : 023 في بنك التمارين على الموقع )

يحفظ الماء الأكسجيني  $H_2O_2(aq)$  ( يسمى أيضا محلول بروكسيد الهيدروجين ) في قارورات خاصة بسبب التفكك الذاتي البطيء جدا وفق المعادلة :



تحمل الورقة الملصقة على قارورته في المختبر الكتابة ماء أكسجيني (10V) ، و تعني (1L) من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين حيث الحجم المولي  $V_M = 22.4 \text{ L.mol}^{-1}$  .  
1- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لتفكك الماء الأكسجيني .

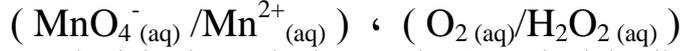
2- أثبت أن التركيز المولي للماء الأكسجيني يعبر عنه بدلالة  $V(H_2O_2)$  حجم الماء الأكسجيني المتفكك و  $V(O_2)$  حجم غاز ثنائي الأكسجين الناتج عن هذا التفكك في الشرطين النظاميين بالعلاقة التالية :

$$C = \frac{2}{V_M} \cdot \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)}$$

3- بين أن التركيز المولي للماء الأكسجيني الموافق للكتابة 10V هو :  $C_0 = 0.893 \text{ mol.L}^{-1}$  .

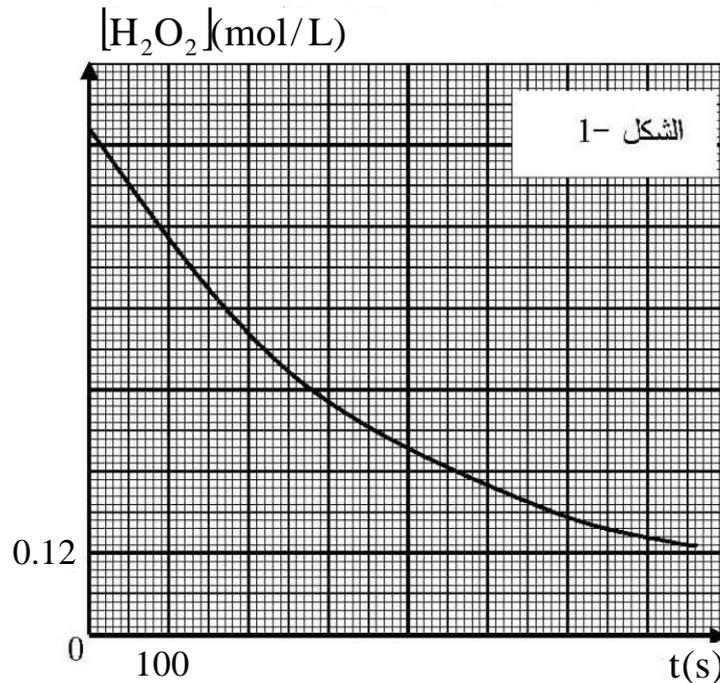
4- قارورة للماء الأكسجيني مكتوب عليها 10V ، نريد التحقق من أنها محضرة حديثا أو محضرة منذ مدة ، لهذا الغرض نأخذ من قارورة الماء الأكسجيني عينة حجمها  $V_0$  و نضعها في حوالة ثم نمددها 10 مرات ، نعاير حجم  $V_1 = 10 \text{ mL}$  من المحلول الممدد بمحلول حمض لبرمنغنات البوتاسيوم  $(K^+ + MnO_4^{2-})$  تركيزه المولي  $C_2 = 0.04 \text{ mol/L}$  نلاحظ أن الحجم المضاف عند التكافؤ هو  $V_E = 7 \text{ mL}$  .

أ- أكتب معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع المنمذج لتحول المعايرة علما أن الثنائيتين المشاركتين في هذا التفاعل هما :



ب- استنتج التركيز المولي  $C_1$  للمحلول الممدد ثم التركيز المولي  $C$  لمحلول الماء الأكسجيني الموجود بالقارورة . هل هذا المحلول محضر حديثا ؟

5- إن متابعة التفكك الذاتي لحجم  $V_0 = 100 \text{ mL}$  من الماء الأكسجيني أخذ من القارورة السابقة بعد تسريعه بواسطة وسيط مناسب مكننت من رسم بيان الشكل (1) و الممثل لتغيرات تركيز الماء الأكسجيني  $[H_2O_2]$  بدلالة الزمن .



أ- أوجد اعتمادا على البيان :

- سرعة تشكل ثنائي الأوكسجين  $O_2$  عند اللحظة  $t = 300$  s و استنتاج سرعة التفاعل عندئذ .
- زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  .

6- لو أعدنا التجربة السابقة بتمديد المحلول الابتدائي للماء الأوكسجيني قبل بداية التجربة ، أرسم كيفيا شكل المنحنى في هذه الحالة مع التبرير .

### الأجوبة :

1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_2$		
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(H_2O_2)$	زيادة	0
انتقالية	$x$	$n_0(H_2O_2) - 2x$	زيادة	$x$
نهائية	$x_{max}$	$n_0(H_2O_2) - 2x_{max}$	زيادة	$x_{max}$

$$2- \text{إثبات} \quad C = \frac{2}{V_M} \cdot \frac{V(O_2)}{V}$$

من جدول التقدم :

- كمية مادة  $H_2O_2$  المتفككة (ليس المتبقية) في كل لحظة هي :

$$\bullet n(H_2O_2) = 2x \quad (1)$$

- كمية  $O_2$  الناتجة عن التفكك هي :

$$\bullet n(O_2) = x \quad (2)$$

- بتعويض (2) في (1) نجد :

$$n(H_2O_2) = 2(O_2)$$

$$C \cdot V(H_2O_2) = 2 \frac{V(O_2)}{V_M} \rightarrow C = \frac{2}{V_M} \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)}$$

3- حساب تركيز الماء الأوكسجيني :

حسب تعريف (10V) يمكن كتابة القاعدة الثلاثية التالية :

$$\begin{cases} 1L (H_2O_2) \rightarrow 10L (O_2) \\ V(H_2O_2) L \rightarrow V(O_2) L \end{cases}$$

و منه نكتب :

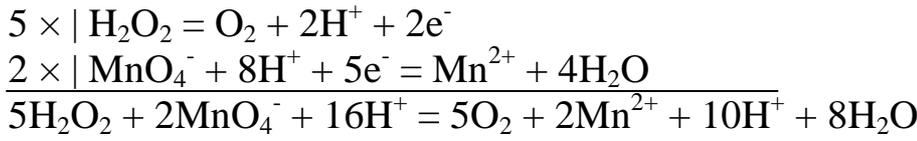
$$10 V(H_2O_2) = V(O_2) \rightarrow \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)} = 10$$

بالتعويض في عبارة C السابقة نجد :

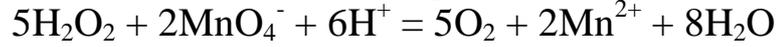
$$C = \frac{2}{V_M} \cdot 10 = \frac{2}{22.4} \cdot 10 = 0.893 \text{ mol/L}$$

ملاحظة : هناك طرق أخرى .

## 4-أ. معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج لتحويل المعايرة :



و باختزال  $\text{H}^+$  تصبح المعادلة الإجمالية للتفاعل النمذج للمعايرة كما يلي :



ب- التركيز المولي للماء الأكسجيني :

عند التكافؤ و من المعادلة يكون :

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{2} \rightarrow \frac{C_1 V_1}{5} = \frac{C_2 V_E}{2} \rightarrow C_1 = \frac{5 C_2 V_E}{2 V_1}$$

$$C_1 = \frac{5 \cdot 0,04 \cdot 7 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,01} = 0,07 \text{ mol/L}$$

و كون أن المحلول (S) تحصلنا عليه بتمديد المحلول الموجود بالقارورة 10 مرات يكون تركيز محلول الماء الأكسجيني الموجود في القارورة هو :

$$C = 10 C_1 = 10 \cdot 0,07 = 0,7 \text{ mol/L}$$

نلاحظ أن  $C < C_0$  ، أي أن التركيز المولي للماء الأكسجيني عند معايرته أقل من تركيزه عند تحضيره في المخبر لأول مرة (10V) ، نستنتج أنه غير محضر حديثا .

5- أ- سرعة تشكل ثنائي الأكسجين  $\text{O}_2$  عند اللحظة  $t = 300 \text{ s}$  :

- نكتب عبارة سرعة تشكل ثنائي الأكسجين  $\text{O}_2$  بدلالة ميل المماس

- حسب تعريف سرعة تشكل ثنائي الأكسجين  $\text{O}_2$  :

$$v(\text{O}_2) = \frac{dn(\text{O}_2)}{dt}$$

- من جدول تقدم التفكك الذاتي للماء الأكسجيني :

$$\bullet [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x}{V} \dots\dots\dots (1)$$

$$\bullet n(\text{O}_2) = x \dots\dots\dots (2)$$

من (1) ، (2) يمكن كتابة :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2n(\text{O}_2)}{V}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{V} \left( 0 - 2 \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} \right)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = - \frac{2}{V} \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} \rightarrow \frac{dn(\text{O}_2)}{dt} = \frac{-V}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

يصبح لدينا :

$$v(O_2) = \frac{-V d[H_2O_2]}{2 dt}$$

من البيان و عند اللحظة  $t = 300$  s :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{2 \cdot 0.12}{300} = 8 \cdot 10^{-4}$$

إذن :

$$v(O_2) = \frac{-0.1}{2} \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$$

- سرعة التفاعل :  
من معادلة التفكك الذاتي للماء :

$$v = \frac{v(O_2)}{1} \rightarrow v = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{1} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$$

- زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية ، أي :

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

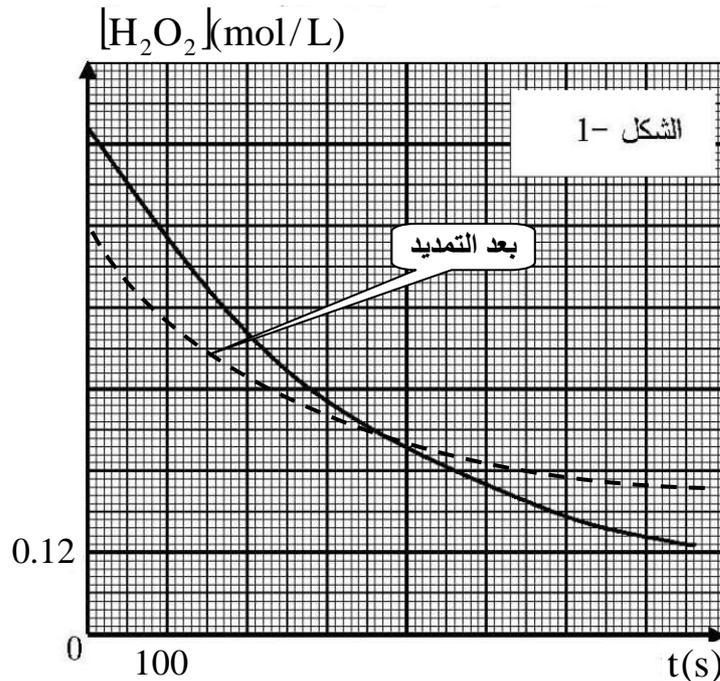
و كون أن تفكك  $H_2O_2$  تام و خو متفاعل وحيد هذا التفكك يكون حتما :  $[H_2O_2]_f = 0$  و عليه يمكن كتابة :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = [H_2O_2]_{1/2} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$$

بالاسقاط في البيان مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد :  $t_{1/2} \approx 270$  s

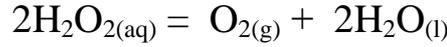
6- المنحنى  $[H_2O_2] = f(t)$  : عند تمديد المحلول الابتدائي :

عند تمديد المحلول الابتدائي يقل التركيز المولي الابتدائي للماء الأكسجيني  $[H_2O_2]$  و تقل سرعة التفاعل فيكون :

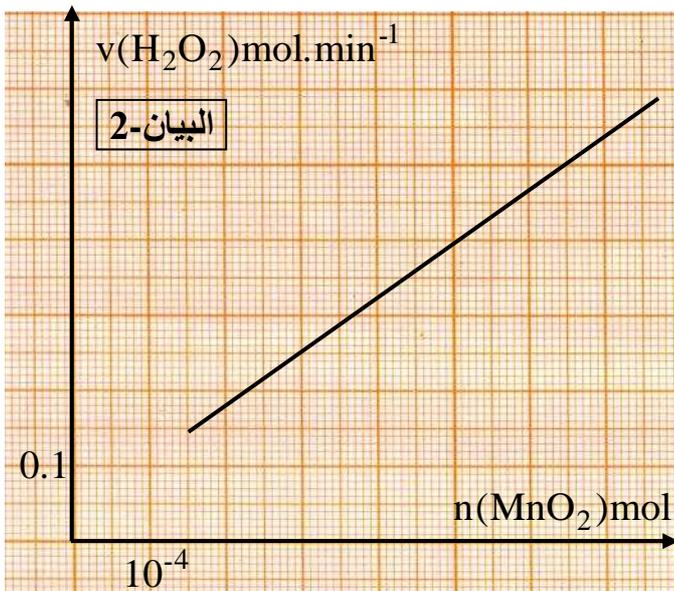
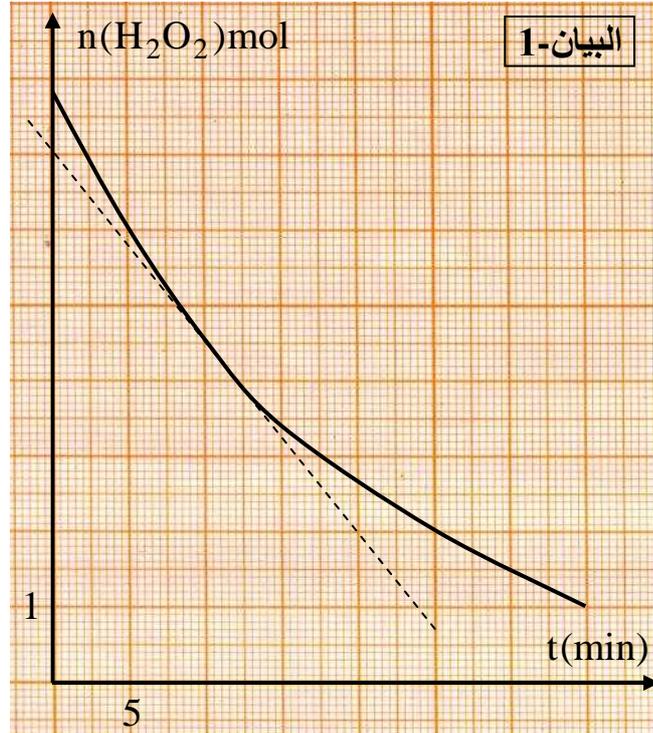


**التمرين (8) :** ( التمرين : 027 في بنك التمارين على الموقع )

يتحلل بيروكسيد ثنائي الهيدروجين (الماء الأكسجيني) وفق التفاعل ذي المعادلة التالية :



1- لدراسة تطور هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة نضيف للماء الأكسجيني عند اللحظة ( $t = 0$ ) كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنغنيز ( $\text{MnO}_2$ ) ونتابع تغيرات كمية المادة للماء الأكسجيني المتبقي في المحلول عند عدة لحظات فنحصل على النتائج الممثلة في البيان التالي :



- أ- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .  
 ب- عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  أوجد :  
 • كمية المادة لـ  $\text{H}_2\text{O}_2$  المتبقية .  
 • تقدم التفاعل .  
 • سرعة اختفاء الماء الأكسجيني .  
 2- نغير كمية مادة الوسيط  $\text{MnO}_2$  عدة مرات ونحدد في كل مرة سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  ، فنحصل على البيان التالي :  
 أ- أوجد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط .  
 ب- ما هي كمية مادة الوسيط  $\text{MnO}_4$  المستعملة في السؤال ؟  
 ج- ما هو تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل ؟

**الأجوبة :**

1- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$= \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$	0
انتقالية	$x$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x$	$x$
نهائية	$x_f$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_f$	$x_f$

ب- • كمية  $\text{H}_2\text{O}_2$  المتبقية عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  بالإسقاط في البيان نجد :

$$t = 10 \text{ min} \rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.5 \text{ mol}$$

• تقدم التفاعل :

من جدول التقدم و عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  يكون :

$$n_{(10)}(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{(10)}$$

$$2x_{(10)} = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_{(10)}(\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow x_{(10)} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_{(10)}(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

من البيان-1 :  $n_0 = 7.8 \text{ mol}$  ، و منه يكون :

$$x_{(10)} = \frac{7.8 - 4.5}{2} = 1.65 \text{ mol}$$

سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  :

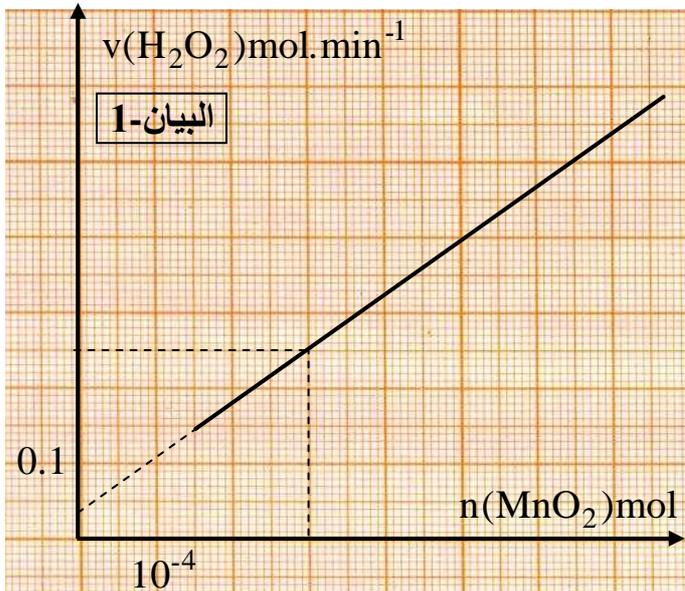
- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس  $\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$

- حسب تعريف سرعة اختفاء  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = - \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$$

يمثل المقدار  $\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$  ميل المماس .

من البيان-1 :



$$\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = - \frac{2.5 \cdot 1}{5 \cdot 2} = -0.25$$

إذن :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = - (-0.25)$$

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol/min}$$

2- أ- سرعة اختفاء  $\text{H}_2\text{O}_2$  في غياب الوسيط :

سرعة اختفاء  $\text{H}_2\text{O}_2$  في غياب الوسيط يعني :

$n(\text{MnO}_4^-) = 0$  ، بتمديد المنحنى في البيان-2 و بالإسقاط

نجد :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.3 \cdot 0.1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$$

ب- كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال-1 :

في السابق وجدنا ، سرعة تشكل  $H_2O_2$  عند اللحظة  $t = 10 \text{ min}$  هي :  $v(H_2O_2) = 0.25 \text{ mol/min}$  ، بالإسقاط في البيان-2 نجد :

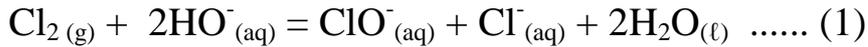
$$n(MnO_4^-) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ج- تأثير مادة الوسيط على سرعة التفاعل :

من البيان-2 و بكل وضوح تكون سرعة التفاعل أكبر كلما كانت كمية الوسيط أكبر .

### التمرين (9) : ( التمرين : 028 في بنك التمارين على الموقع )

I- ماء جافيل منتج شائع يستعمل كثيرا لقدرته على التطهير . يمكن الحصول عليه بإذابة ثنائي الكلور الغازي  $Cl_2$  في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ( $Na^+ + HO^-$ ) وفق المعادلة التالية المنمذجة للتحويل الكيميائي الحادث :



أثناء تحضير ماء جافيل ، شوارد الهيدروكسيد  $HO^-(aq)$  توجد بالزيادة ، و pH ماء جافيل يكون محصور بين 11 و 12 .

يعرف ماء جافيل غالبا بدرجةه d الكلورومتريية ( $ChI^\circ$ ) فهي توافق حجم غاز ثنائي الكلور  $Cl_2$  المقدر باللتر و المقاس في الشرطين النظاميين المنحل في 1L من ماء جافيل .

1- بين أن كمية مادة غاز الكلور  $Cl_2$  المنحلة في حجم V من ماء جافيل درجةه الكلورومتريية d يعبر عنها بالعلاقة :

$$n_0(Cl_2) = \frac{d \cdot V}{V_M}$$

2- مثل جدول تقدم التفاعل (1) .

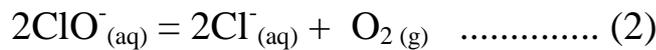
3- عبر عن  $[ClO^-]$  في حجم V من ماء جافيل بدلالة درجةه الكلورومتريية d و الحجم المولي  $V_M$  ، ثم تأكد أن التركيز المولي لشوارد الهيوكلوريت  $ClO^-$  يتناسب طرديا مع الدرجة الكلورومتريية d .

4- أحسب قيمته  $[ClO^-]$  في قارورة تحتوي على ماء جافيل ذو درجة  $48^\circ ChI$  .

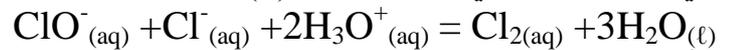
II- إن خصائص ماء جافيل تعود إلى الطبيعة المؤكسدة لشوارد الهيوكلوريت  $ClO^-(aq)$  ، هذه الشوارد تؤدي إلى عدة تفاعلات تتدخل فيها عوامل مختلفة : pH ، التركيز المولي ، درجة الحرارة ، الإشعاع فوق البنفسجي (UV) ، الوسائط (شوارد معدنية) .

تتفاعل شوارد الهيوكلوريت خاصة بحضور الماء كما يلي :

- في الوسط الأساسي وفق المعادلة :



- في الوسط الحمضي وفق المعادلة (3) التالية :

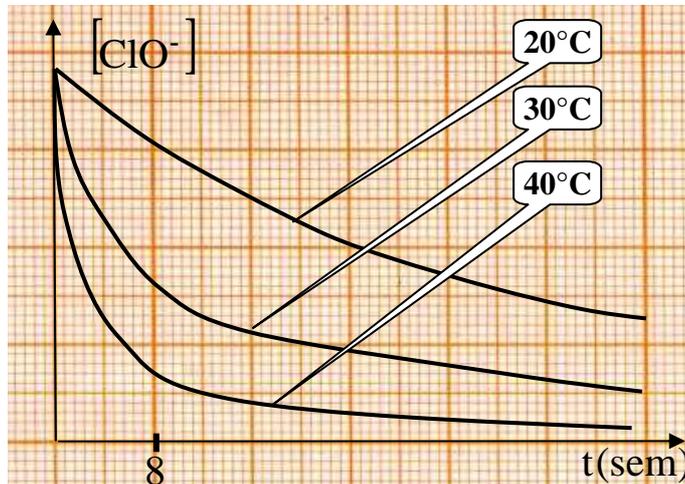


تقرأ بعض التوصيات على غلاف التعبئة لماء جافيل و هي :

- يحفظ في مكان بارد ، بعيدا عن الشمس و الضوء .
- لا يستعمل مع منتجات أخرى ، فعندما يلامس حمضا ينطلق غاز سام .

- الشكل المقابل يحدد تطور التفاعل (2) في درجات حرارة مختلفة .

1- إن تفحص الشكل يبين تأثير عاملين حركيين ، ما هما برر إجابتك .



- 2- هل التوصية يحفظ في مكان بارد محققة ؟  
 3- ما هو الغاز السام المقصود في التوصيات ؟  
 4- لا توجد مدة صلاحية الاستعمال على غلاف تعبئة قارورة ماء جافيل بخلاف الأكياس ، علل هذا الاختلاف .  
 يعطى :

تجهيز	في قارورات (1 أو 2 لتر)	في أكياس (250 mL مركز)
Chl°	12°	48°

### الأجوبة :

$$1- \text{إثبات} \quad n_0(\text{Cl}_2) = \frac{d.V}{V_M}$$

$$n_0(\text{Cl}_2) = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V_M}$$

حسب تعريف الدرجة الكلورومترية :

$$\begin{cases} d(\text{Cl}_2) \cdot L & \rightarrow 1 \text{ L (ماء جافيل)} \\ V(\text{Cl}_2) & \rightarrow V L \end{cases}$$

2- جدول تقدم التفاعل (1) :

الحالة	التقدم	$\text{Cl}_2 + 2\text{HO}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$				
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(\text{Cl}_2)$	زيادة	0	0	زيادة
انتقالية	$x$	$n_0(\text{Cl}_2) - x$	زيادة	$x$	$x$	زيادة
نهائية	$x_{\max}$	$n_0(\text{Cl}_2) - x_{\max}$	زيادة	$x_{\max}$	$x_{\max}$	زيادة

3- عبارة  $[\text{ClO}^-]$  في ماء جافيل درجته  $d$  :

$\text{HO}^-$  بزيادة و عليه في نهاية التفاعل يكون :

$$n_0(\text{Cl}_2) - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_0(\text{Cl}_2) = \frac{d.V}{V_M}$$

في نهاية التفاعل يكون أيضا :

$$[\text{ClO}^-] = \frac{x_{\max}}{V} = \frac{V_M}{V} \rightarrow [\text{ClO}^-] = \frac{d}{V_M}$$

نعم  $[\text{ClO}^-]$  يتناسب طرديا مع الدرجة الكلورومترية  $d$  .

• قيمة  $[\text{ClO}^-]$  :

بتطبيق العلاقة الأخيرة :

$$d = 48^\circ \text{Chl} \rightarrow [\text{ClO}^-] = \frac{48}{22.4} = 2.14 \text{ mol/L}$$

II - 1- العاملان الحركيان :

- درجة الحرارة : حيث نلاحظ أن شوارد  $\text{ClO}^-$  تتفكك بسرعة أكبر عند درجة حرارة أكبر ، و هذا من خلال المنحنى البياني حيث نلاحظ أن تركيز  $\text{ClO}^-$  في ماء جافيل يتناقص أكثر في درجة حرارة أكبر .

- تناقص تراكيز المتفاعلات : حيث أن دراسة كل المنحنيات تبين تناقص سرعة تفكك  $\text{ClO}^-$  (ميل المماس) كلما تناقص  $[\text{ClO}^-]$  في ماء جافيل .
- 2- التوصية (يحفظ في مكان بارد ) محققة لأن انخفاض درجة الحرارة تقلل من سرعة تفكك  $\text{ClO}^-$  و بالتالي مدة صلاحية ماء جافيل تكون أطول .
- 3- الغاز السام المقصود في التوصيات هو غاز الكلور  $\text{Cl}_2$  المنطلق عند التماس  $\text{ClO}^-$  مع شوارد  $\text{H}_3\text{O}^+$  الآتية من الأحماض .
- 4- لقوارير ماء جافيل درجة كلورومترية ضعيفة من الدرجة الكلورومترية في الأكياس كما يبينه الجدول المعطى ، و عليه تركيز  $\text{ClO}^-$  فيها يكون أقل ، و بقلتها تقل سرعة تفكك  $\text{ClO}^-$  ، و بقلتها سرعة التفاعل و تفكك  $\text{ClO}^-$  تزداد مدة وجود  $\text{ClO}^-$  المسؤولة عن التطهير في ماء جافيل و بالتالي تزداد مدة صلاحية ماء جافيل في قارورات ماء جافيل ذات درجة كلورومترية أقل ، كما هو الحال في القارورات  $12^\circ\text{C}$  المبينة في الجدول .

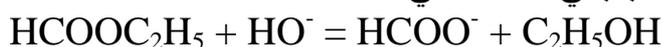
### التمرين (10) : ( التمرين : 029 في بنك التمارين على الموقع )

نحضر حجم  $V = 200 \text{ mL}$  من محلول لهيدروكسيد الصوديوم  $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$  تركيزه  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  بحل كمية  $n_0 \text{ mol}$  من هيدروكسيد الصوديوم النقي  $\text{NaOH}$  في  $200 \text{ mL}$  من الماء المقطر ، نسكب هذا المحلول في بيشر ثم نضيف له عند اللحظة  $t = 0$  كمية  $n_0 \text{ mol}$  من ميثانوات الإيثيل  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  ، لنحصل في النهاية على وسط تفاعلي حجمه  $V_S = V = 200 \text{ mL}$  ( يهمل التغير في الحجم عند إضافة ميثانوات الإيثيل ) .

نريد دراسة تطور تفاعل ميثانوات الإيثيل  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  مع محلول هيدروكسيد الصوديوم  $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$  ، و ذلك بمتابعة تغير ناقلية المزيج  $G$  خلال الزمن ، لهذا الغرض نغمر في البيشر خلية قياس الناقلية و في لحظات مختلفة نقيس 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- بين أن ناقلية الوسط التفاعلي عند اللحظة  $t = 0$  يعبر عنها بالعلاقة :

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

- أحسب قيمة  $n_0$  ثم  $G_0$  .

2- مثل جدول تقدم التفاعل .

3- بين أنه يمكن كتابة عبارة الناقلية  $G$  في اللحظة  $t$  على الشكل :  $G = ax + b$  ، حيث  $a$  و  $b$  ثابتان يطلب التعبير عنهما و حساب قيمتهما ، ماذا تمثل قيمة  $b$  و ما هي إشارة  $a$  ؟

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

5- أكمل الجدول السابق بحساب قيم  $x$  في كل لحظة .

6- مثل البيان  $x = f(t)$  .

**الأجوبة :**

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

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

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

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

- قيمة  $n_0$  :

$n_0$  هي كمية مادة NaOH المنحلة في محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تم تحضيره في البداية ، و هذه الكمية تبقى على حالها عند اللحظة  $t = 0$  قبل حدوث التفاعل عند اللحظة  $t = 0$  لذا يكون :

$$n_0 = CV = 10^{-2} \cdot 0.2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- قيمة  $G_0$  :

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

$$G_0 = \frac{10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0.2 \cdot 10^{-3}} (5.01 \cdot 10^{-3} + 19.9 \cdot 10^{-3}) = 2.49 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

2- 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	$x_{max}$	$n_0 - x_{max}$	$n_0 - x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

3- إثبات أن عبارة ناقلية المزيج عند اللحظة  $t$  هي على الشكل  $G = ax + b$  :

في لحظة  $t$  من التفاعل يحتوي الوسط التفاعلي على الشوراد :  $HCOO^-$  الناتجة ،  $HO^-$  المتبقية ، وكذلك  $Na^+$  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 :

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

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

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

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

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

هي من الشكل  $G = ax + b$  حيث :

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

- قيمتي  $a$  ،  $b$  :

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

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

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

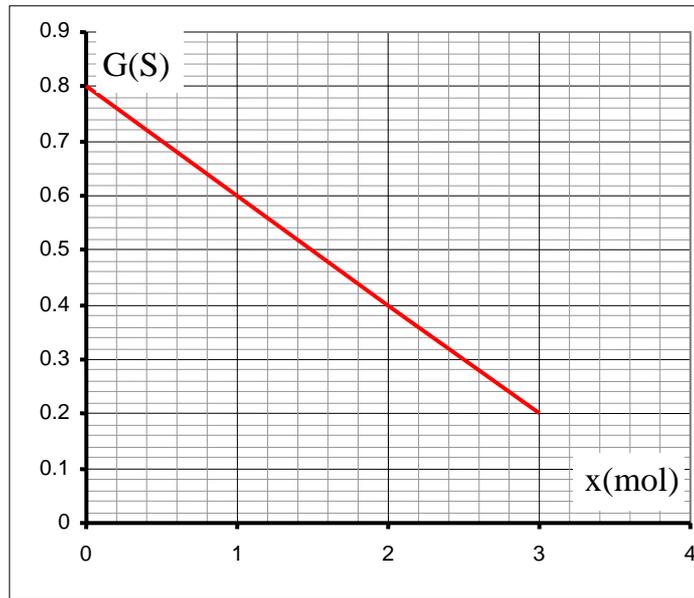
- إشارة  $a$  :

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

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

4- 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 :



4- إكمال الجدول :

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

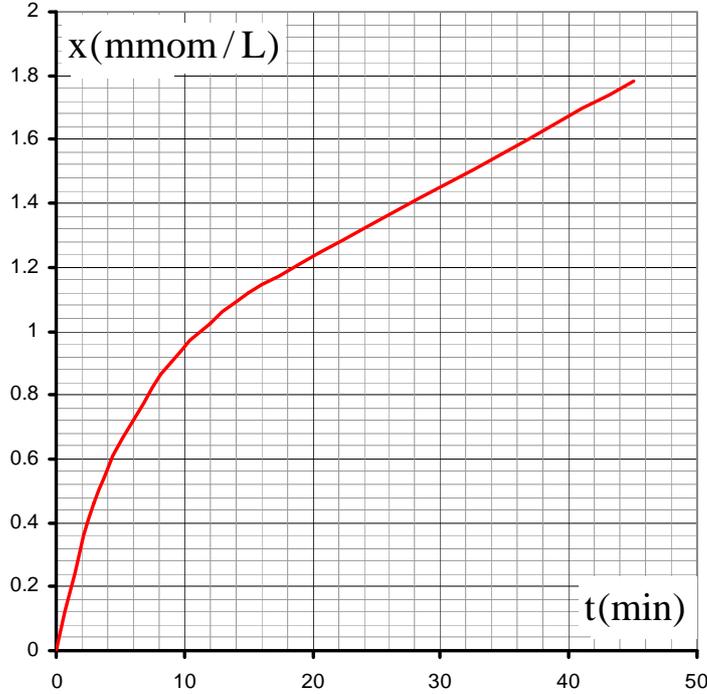
$$G = -0.722 x + 2.49 \cdot 10^{-3} \rightarrow 0.722 x = 2.49 \cdot 10^{-3} - G$$

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

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

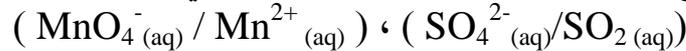
5- تمثيل البيان  $x = f(t)$  :



### التمرين (11) : ( بكالوريا 2009 - رياضيات ) ( التمرين : 030 في بنك التمارين على الموقع )

إن احتراق وقود السيارات ينتج غاز  $SO_2$  الملوث للجو من جهة و المسبب للأمطار الحامضية من جهة أخرى .  
من أجل معرفة التركيز الكتلي لغاز  $SO_2$  في الهواء ، نحل  $20 \text{ m}^3$  من الهواء في 1L من الماء لنحصل على محلول  $S_0$  ( نعتبر أن كمية  $SO_2$  تتحلل كلياً في الماء ) . نأخذ حجماً  $V = 50 \text{ mL}$  من  $S_0$  ثم نعايرها بواسطة محلول برمغنات البوتاسيوم  $(K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)})$  تركيزه المولي  $C_1 = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  .

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة علماً أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :



2- كيف تكشف تجريبياً عن حدوث التكافؤ ؟

3- إذا كان حجم محلول برمغنات البوتاسيوم  $(K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)})$  المضاف عن التكافؤ  $V_E = 9.5 \text{ mL}$  .  
أستنتج التركيز المولي (C) للمحلول المعاير .

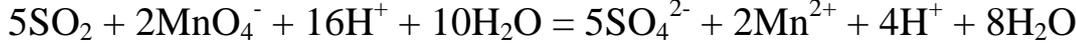
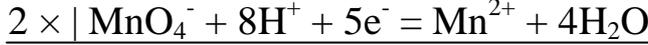
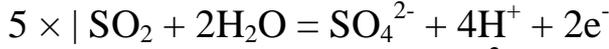
4- عين التركيز الكتلي لغاز  $SO_2$  المتواجد في الهواء المدروس .

5- إذا كانت المنظمة العالمية للصحة تشترط أن لا يتعدى تركيز  $SO_2$  في الهواء  $250 \mu\text{g.m}^{-3}$  ، هل الهواء المدروس ملوث ؟ برر .

يعطى :  $M(S) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$  ،  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$  .

## الأجوبة :

### 1- معادلة التفاعل :



و عند اختزال  $\text{H}_2\text{O}$  ،  $\text{H}^+$  تكون معادلة التفاعل المطلوبة كما يلي :



### 2- كيفية الكشف تجريبيا عن حدوث التكافؤ :

بتغيير اللون حيث يبدأ ظهور اللون البنفسجي المستقر في الوسط التفاعلي (المزيج) .

### 3- التركيز المولي للمحلول المعايير :

عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية و منه يكون اعتمادا على المعادلة :

$$\frac{n_0(\text{SO}_2)}{5} = \frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

$$\frac{CV}{5} = \frac{C_1V_E}{2} \rightarrow C = \frac{5C_1V_E}{2V}$$

$$C = \frac{5 \times 2 \cdot 10^{-4} \times 9.5 \cdot 10^{-3}}{2 \times 50 \cdot 10^{-3}} = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

### 4- التركيز الكتلي لغاز $\text{SO}_2$ في الهواء المدروس :

وجدنا سابقا :  $C = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  و هو التركيز المولي لغاز  $\text{SO}_2$  في الحجم  $V = 50 \text{ mL}$  من المحلول ( $S_0$ ) الذي قمنا بمعايرته ، و هو نفسه التركيز المولي للمحلول الأصلي الذي تحصلنا عليه بحل  $20 \text{ m}^3$  من الهواء في  $1\text{L}$  من الماء . فإذا اعتبرنا  $C_0$  هو التركيز المولي لهذا المحلول ( $S_0$ ) يكون :

$$C_0 = C = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

و عليه كمية مادة  $\text{SO}_2$  المتواجدة في المحلول ( $S_0$ ) الذي تحصلنا عليه بحل  $20 \text{ m}^3$  من الهواء في  $1\text{L}$  من الماء و المساوي لكمية مادة  $\text{SO}_2$  الموجودة في  $2 \text{ m}^3$  من الهواء المنحل هو :

$$n_0(\text{SO}_2) = C_0V = 9.5 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

و بالتالي تكون كتلة  $\text{SO}_2$  الموافقة لـ  $2 \text{ m}^3$  من الهواء التي قمنا بحلها في  $1\text{L}$  من الماء هي كما يلي :

$$n_0(\text{SO}_2) = \frac{m_0(\text{SO}_2)}{M(\text{SO}_2)} \rightarrow m_0(\text{SO}_2) = n_0(\text{SO}_2) M(\text{SO}_2)$$

$$\bullet M(\text{SO}_2) = 32 + (2 + 16) = 64 \text{ g/mol}$$

$$\bullet m_0(\text{SO}_2) = 9.5 \cdot 10^{-5} \cdot 64 = 6.08 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

و عليه يمكن حساب الآن التركيز الكتلي لـ  $\text{SO}_2$  في  $2 \text{ m}^3$  من الهواء المنحل كما يلي :

$$C_m = \frac{m_0(\text{SO}_2)}{V_{\text{air}}}$$

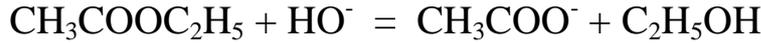
$$C_m = \frac{6.08 \cdot 10^{-3}}{2 (\text{m}^3)} = 3.04 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3 = 304 \mu\text{g/m}^3$$

## 5- طبيعة الهواء المدروس :

وجدنا سابقا  $C_m = 304 \mu\text{g}/\text{m}^3$  و هو التركيز الكتلي للهواء المدروس و حسب شروط المنظمة العالمية للصحة التي تعتبر الهواء غير ملوث عندما لا يتعدى التركيز الكتلي لـ  $\text{SO}_2$  في الهواء القيمة  $250 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  ، يمكن إذن اعتبار أن الهواء المدروس ملوث .

**التمرين (12):** ( التمرين : 059 في بنك التمارين على الموقع )

إيثانوات الإيثيل  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  سائل شفاف صيغته نصف المفصلة هي :  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  . إن التفاعل بين إيثانوات الإيثيل و محلول الصود  $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$  يسمى تفاعل التصبن و ينمذج بالمعادلة :



في لحظة  $t = 0$  ، نضيف إيثانوات الإيثيل إلى محلول موجود في بيشر هو محلول الصود  $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$  ، نحصل على مزيج حجمه  $V_0 = 1\text{L}$  و يكون التركيز المولي لكل الأنواع الكيميائية متساوية و يساوي  $C_0 = 10 \text{ mmol}/\text{L}$  .

1- مثل جدول التقدم .

2- نتابع تطور التفاعل عن طريق قياس الناقلية  $G$  بواسطة جهاز قياس الناقلية .

أ- برأيك لماذا ندرس تطور هذا التفاعل عن طريق قياس الناقلية ، و لا ندرسه عن طريق تغير الضغط ؟ .

ب- عبر عن  $G$  للمحلول بدلالة ثابت الخلية  $K$  لجهاز الناقلية ، التركيز الابتدائي  $C_0$  ، حجم الوسط التفاعلي  $V_0$  ،

الناقلية المولية الشاردية لمختلف شوارد الوسط التفاعلي و بين أنها من الشكل :  $G = \frac{K}{V_0}(\alpha \cdot x + \beta)$  مع تحديد

عبارتي الثابتين  $\alpha$  ،  $\beta$  .

ج- عبر عن التقدم الأعظمي  $x_{\text{max}}$  بدلالة  $C_0$  ،  $V_0$  علما أن التفاعل الحادث تام .

د- عبر بدلالة  $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $K$  ،  $V_0$  عن الناقلية  $G_0$  في اللحظة  $t = 0$  ، و الناقلية  $G_f$  عند انتهاء التفاعل أي في اللحظة  $t = t_f = \infty$  .

4- أ- تعطى العبارة  $y(t)$  بحيث :  $y = \frac{G}{G_0 - G_f}$  ، أثبت أنه يمكن التعبير عن التقدم  $x$  بالعلاقة :

$$x = C_0 V_0 (y_0 - y)$$

حيث  $y_0$  هي قيمة  $y$  عند اللحظة  $t = 0$  .

ب- بقياس قيمة  $y$  في لحظات مختلفة حصلنا على الجدول التالي :

t(min)	0	5	9	13	20	$\infty$
y(t)	1.560	1.315	1.193	1.107	0.923	0.560
x(mmol)						

أكمل الجدول ، ثم أرسم المنحنى البياني  $x(t)$  في المجال الزمني  $[0, 20 \text{ s}]$  .  
ج- حدد من البيان المدة الزمنية  $t_{1/2}$  اللازمة لتصبن نصف كمية الأستر الابتدائية .

**الأجوبة :****1- جدول التقدم :**

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
ابتدائية	$x = 0$	$C_0V_0$ $C_0V_0$ 0      0
انتقالية	$x$	$C_0V_0 - x$ $C_0V_0 - x$ $x$ $x$
ابتدائية	$x_{\max}$	$C_0V_0 - c_{\max}$ $C_0V_0 - x_{\max}$ $x_{\max}$ $x_{\max}$

2- أ- ندرس تطور هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأن الوسط التفاعلي يحتوي على شوارد مختلفة الشحنة ، و لا يمكن دراسة تطوره عن طريق تغير الضغط لأن الوسط التفاعلي لا يحتوي على غازات .  
ب- عبارة  $G$  :

$$G = k \delta$$

$$G = k (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-] + \lambda(\text{Na}^+) [\text{Na}^+])$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$G = k (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \frac{x}{V_0} + \lambda(\text{HO}^-) \frac{C_0V_0 - x}{V_0} + \lambda(\text{Na}^+) \frac{n(\text{Na}^+)}{V_0})$$

$\text{Na}^+$  لم تدخل في التفاعل لذا يكون :

$$n(\text{Na}^+) = N_0(\text{Na}^+) = C_0V_0$$

و منه :

$$G = k (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \frac{x}{V_0} + \lambda(\text{HO}^-) \frac{C_0V_0 - x}{V_0} + \lambda(\text{Na}^+) \frac{C_0V_0}{V_0})$$

$$G = k (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \frac{x}{V_0} + \lambda(\text{HO}^-) \frac{C_0V_0}{V_0} - \lambda(\text{HO}^-) \frac{x}{V_0} + \lambda(\text{Na}^+) \frac{C_0V_0}{V_0})$$

$$G = \frac{k}{V_0} (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) x + \lambda(\text{HO}^-) C_0V_0 - \lambda(\text{HO}^-) x + \lambda(\text{Na}^+) C_0V_0)$$

$$G = \frac{k}{V_0} ((\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) x + (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) C_0V_0)$$

هي من الشكل :  $G = \frac{k}{V_0} (\alpha x + \beta)$  حيث :

$$\alpha = (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{HO}^-))$$

$$\beta = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-) C_0V_0$$

ج- عبارة التقدم الأعظمي  $x_{\max}$  بدلالة  $C_0$  ،  $V_0$  :  
اعتمادا على جدول التقدم ، و بما أن التفاعل تام يكون :

$$C_0V_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_0V_0$$

د- عبارتي  $G_f$  ،  $G_0$  بدلالة  $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $k$  ،  $V_0$  :  
لدينا سابقا :

$$G = \frac{k}{V_0} (\alpha x + \beta)$$

$$\bullet t = 0 \rightarrow x = 0 \rightarrow G_0 = \frac{k\beta}{V_0}$$

$$\bullet t = t_f \rightarrow x = x_{\max} = C_0 V_0 \rightarrow G_f = \frac{k}{V_0} (\alpha x_{\max} + \beta) = \frac{k}{V_0} (\alpha C_0 V_0 + \beta)$$

$$G_f = \frac{k\alpha C_0 V_0}{V_0} + \frac{k\beta}{V_0} \rightarrow G_f = k\alpha C_0 + \frac{k\beta}{V_0}$$

4- أ- اثبات  $x = C_0 V_0 (y - y_0)$  :

$$y = \frac{G}{G_0 - G_f} = \frac{\frac{k}{V_0} (\alpha x + \beta)}{\frac{k\beta}{V_0} - (k\alpha C_0 + \frac{k\beta}{V_0})} = \frac{\frac{k}{V_0} (\alpha x + \beta)}{\frac{k\beta}{V_0} - k\alpha C_0 - \frac{k\beta}{V_0}} = \frac{\frac{k}{V_0} (\alpha x + \beta)}{-k\alpha C_0 V_0} \rightarrow y = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha C_0 V_0}$$

$$\bullet t = 0 \rightarrow x = 0 \rightarrow y_0 = -\frac{\beta}{\alpha C_0 V_0}$$

ب طرح  $y_0$  من  $y$  :

$$y - y_0 = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha C_0 V_0} - \left(-\frac{\beta}{\alpha C_0 V_0}\right) \rightarrow y - y_0 = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha C_0 V_0} + \frac{\beta}{\alpha C_0 V_0}$$

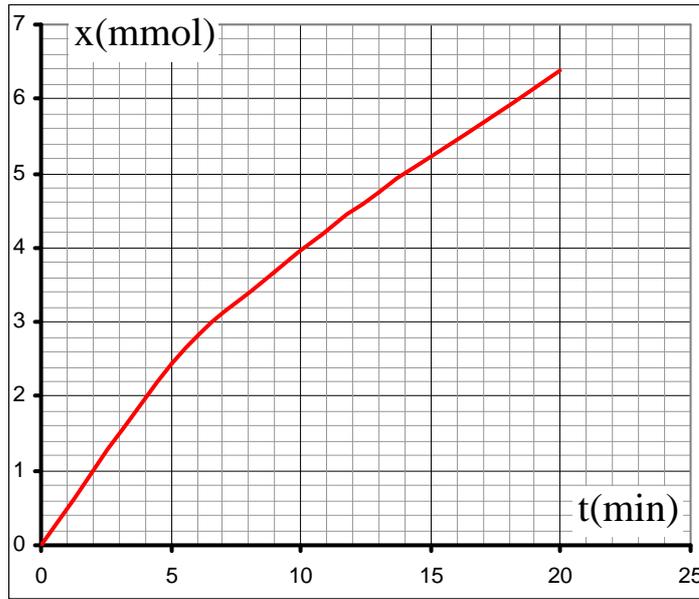
$$y - y_0 = \frac{-\alpha x - \beta + \beta}{\alpha C_0 V_0} = \frac{-\alpha x}{\alpha C_0 V_0} \rightarrow y - y_0 = \frac{-x}{C_0 V_0}$$

$$x = -C_0 V_0 (y - y_0) \rightarrow x = C_0 V_0 (y_0 - y)$$

ب- إكمال الجدول :

t (min)	0	5	9	13	20	$\infty$
y(t)	1.560	1.315	1.193	1.107	0.923	0.560
x(mmol)	0	2.45	3.67	4.53	6.37	10.00

المنحنى البياني :



ج- الزمن اللازم لتصبين نصف كمية الأستر الابتدائية :

- نبحث عن قيمة  $x$  عندما تتصبين نصف كمية الأستر الابتدائية .

- عند اللحظة  $\Delta t$  تتصبين نصف كمية الأستر الابتدائية ، أي أن كمية الأستر المتصبنة هي :

$$n_{1/2}(E) = \frac{n_0(E)}{2} \rightarrow n_{1/2}(E) = \frac{C_0 V_0}{2}$$

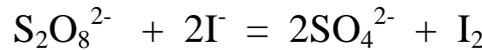
- من جدول التقدم كمية مادة الإستر المتصبنة (المتفاعلة) هي :  $x_{1/2} = n_{1/2}(E)$  و منه :

$$x_{1/2} = \frac{C_0 V_0}{2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5 \text{ mmol}$$

بالإسقاط في البيان مع الأخذ بعين الاعتبار سلم الرسم نجد :  $\Delta t \approx 14 \text{ min}$

### التمرين (13) : ( التمرين : 060 في بنك التمارين على الموقع )

نعتبر التفاعل الكيميائي بين شوارد البيروكسوديكبريتات  $S_2O_8^{2-}$  مع شوارد اليود  $I^-$  تفاعل تام وفق المعادلة :



لدراسة حركية هذا التفاعل نمزج عند اللحظة  $t = 0$  ، حجما  $V_1 = 500 \text{ mL}$  من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم  $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$  تركيزه المولي  $C_1 = 0.02 \text{ mol/L}$  مع حجم  $V_2 = 500 \text{ mL}$  من محلول يود البوتاسيوم  $(K^+ + I^-)$  تركيزه المولي  $C_2 = 0.03 \text{ mol/L}$  و نتابع تطور تشكل ثنائي اليود  $I_2$  بمرور الزمن .

- 1- مثل جدول تقدم هذا التفاعل .
- 2- أحسب كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات ثم عين قيمة  $x_{\max}$  و كذا المتفاعل المحد .
- 3- أحسب التركيز النهائي لثنائي اليود  $[I_2]_f$  في الوسط التفاعلي .
- 4- يمكن نمذجة تغير التركيز المولي لثنائي اليود بدلالة الزمن  $t$  وفق العلاقة الرياضية :

$$[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha k t}$$

حيث :  $\alpha$  و  $k$  ثابتان

- أ- نعتبر في الحالة النهائية يكون  $t_f = \infty$  . أحسب قيمة الثابت  $\alpha$  .  
 ب- أثبت أن عبارة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود بدلالة  $\alpha$  ،  $k$  و  $t$  تعطى بالعلاقة :

$$v(I_2) = \frac{\alpha^2 k}{(1 - \alpha k t)^2}$$

- ج- أكتب عبارة هذه السرعة عند اللحظة  $t = 0$  .  
 5- بطريقة مناسبة تمكنا من تحديد التركيز المولي لثنائي اليود في الوسط التفاعلي عند لحظات زمنية مختلفة ،  
 و حصلنا على النتائج التالية :

t (min)	0	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
$[I_2]$ ( $10^{-3}$ mol/L)	0	0.8	1.5	2.7	3.3	4.0	4.3	4.7	5.0	5.2	5.3	5.4	5.5

- أ- أرسم منحنى الدالة  $[I_2] = f(t)$  .  
 ب- أحسب بيانيا قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود  $I_2$  عند  $t = 0$  ، ثم استنتج قيمة الثابت  $k$  .

### الأجوبة :

#### 1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-}$	$+ 2I^-$	$= 2SO_4^{2-} + I_2$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	$n_0(I^-)$	0
انتقالية	$x$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	$n_0(I^-) - x$	$2x$
نهائية	$x_{max}$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	$n_0(I^-) - x_{max}$	$2x_{max}$

#### 2- كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات :

- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 = 0,02 \cdot 0,5 = 10^{-2}$  mol
- $n_0(I^-) = C_2 V_2 = 0,03 \cdot 0,5 = 1,5 \cdot 10^{-2}$  mol

• قيمة  $x_{max}$  و المتفاعل المحد :  
 - إذا اختفى  $S_2O_8^{2-}$  كليا :

$$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = n_0(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2}$$

- إذا اختفى  $I^-$  كليا :

$$n_0(I^-) - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{n_0(I^-)}{2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{2} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

إذن :  $x_{max} = 7,5 \cdot 10^{-3}$  و المتفاعل المحد  $I^-$  .

#### 3- التركيز النهائي لثنائي اليود $I_2$ في الوسط التفاعلي :

$$[I_2]_f = \frac{n_f(I_2)}{V_1 + V_2}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(I_2) = x_f = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

و منه :

$$[I_2]_f = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{0,5 + 0,5} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

4- أ- قيمة  $\alpha$  :

$$[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha kt}$$

$$t = \infty \rightarrow [I_2]_f = \alpha \rightarrow \alpha = [I_2]_f = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\therefore v(I_2) = \frac{\alpha^2 k}{(1 - \alpha k t)^2} \quad \text{ب- إثبات أن}$$

$$v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{dn(I_2)}{dt}$$

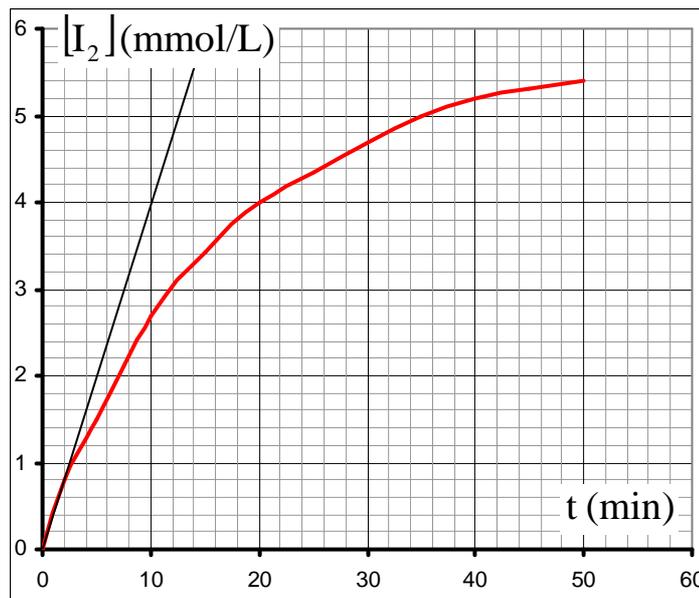
$$v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{d[I_2]V}{dt} \rightarrow v(I_2) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

و حيث أن :  $[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha kt}$  يكون :

$$v(I_2) = \frac{d}{dt} \left( \alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha kt} \right) = \left( 0 - \frac{\alpha(-\alpha k)}{(1 - \alpha kt)^2} \right) \rightarrow v(I_2) = \frac{\alpha^2 k}{(1 - \alpha kt)^2}$$

ج- عبارة السرعة الحجمية لتشكل  $I_2$  عند  $t = 0$  بتعويض  $t = 0$  في العلاقة الأخيرة :

$$v_{t=0}(I_2) = \frac{\alpha^2 k}{(1 - \alpha k(0))^2} \rightarrow v_{t=0}(I_2) = \alpha^2 k$$

5- أ- المنحنى  $[I_2] = f(t)$  :

ب- السرعة الحجمية لتشكل  $I_2$  عند  $t = 0$  بيانيا :  
حسب تعريف السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود

$$v(I_2) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

من البيان :

$$t = 0 \rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{10} = 4 \cdot 10^{-4} \rightarrow v(I_2) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.min}$$

- قيمة  $k$  :  
لدينا مما سبق :

$$v_{(t=0)}(I_2) = \alpha^2 k \rightarrow k = \frac{v_{(t=0)}(I_2)}{\alpha^2}$$

وجدنا كذلك :  $v_{t=0} = 4 \text{ mol/L.min}$  و منه :

$$k = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{(7.5 \cdot 10^{-3})^2} = 7.11$$