

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

إعداد الأستاذ فرقاني فارس
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم - الخروب - قسنطينة
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 :

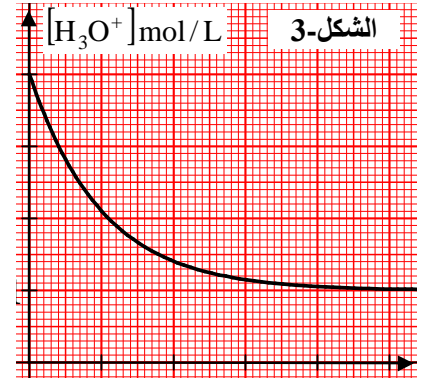
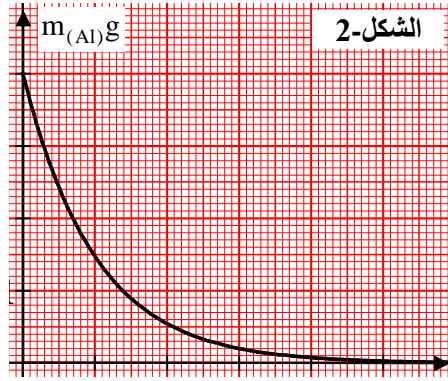
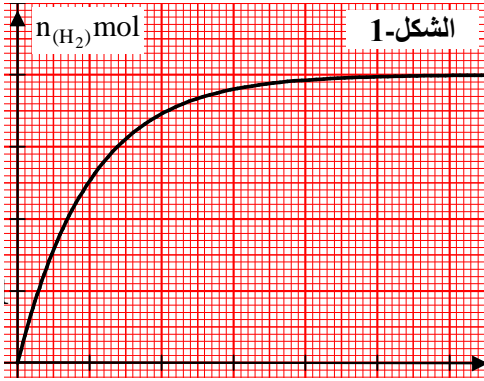
أ- عرف زمن نصف التفاعل .

ب- أثبت ما يلي :

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

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

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



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_{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

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

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

من جدول التقدم لدينا :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 6x}{V_s}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = \frac{1}{V_s} \frac{d(n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 6x)}{dt}$$

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = \frac{1}{V_s} (0 - 6 \frac{dx}{dt})$$

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = -\frac{6}{V_S} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{V_S}{6} \frac{d[H_3O^+]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة نجد :

$$v = -\frac{V_S}{6} \frac{d[H_3O^+]}{dt}$$

$$\therefore v_{vol} = \frac{P}{3V_S RT} \frac{dV(H_2)}{dt} \quad \text{ب- إثبات}$$

حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

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

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

$$n(H_2) = 3x \dots\dots\dots (2)$$

من جهة أخرى و بتطبيق قانون الغاز المثالي لدينا :

$$P.V(H_2) = n(H_2).R.T$$

$$n(H_2) = \frac{P.V(H_2)}{R.T} \dots\dots\dots (3)$$

من (2) ، (3) :

$$3x = \frac{P.V(H_2)}{R.T} \rightarrow x = \frac{P.V(H_2)}{3R.T}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{P}{3R.T} \frac{dV(H_2)}{dt}$$

بالتعويض في العبارة (1) :

$$v_{vol} = \frac{1}{V_S} \left(\frac{P}{3R.T} \frac{dV(H_2)}{dt} \right) \rightarrow v_{vol} = \frac{P}{3V_S R.T} \frac{dV(H_2)}{dt}$$

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

حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم لدينا :

$$n(Al) = 3x \dots\dots\dots (2)$$

و من جهة أخرى :

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

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 .

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

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) :

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

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

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) :

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

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

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

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

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

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

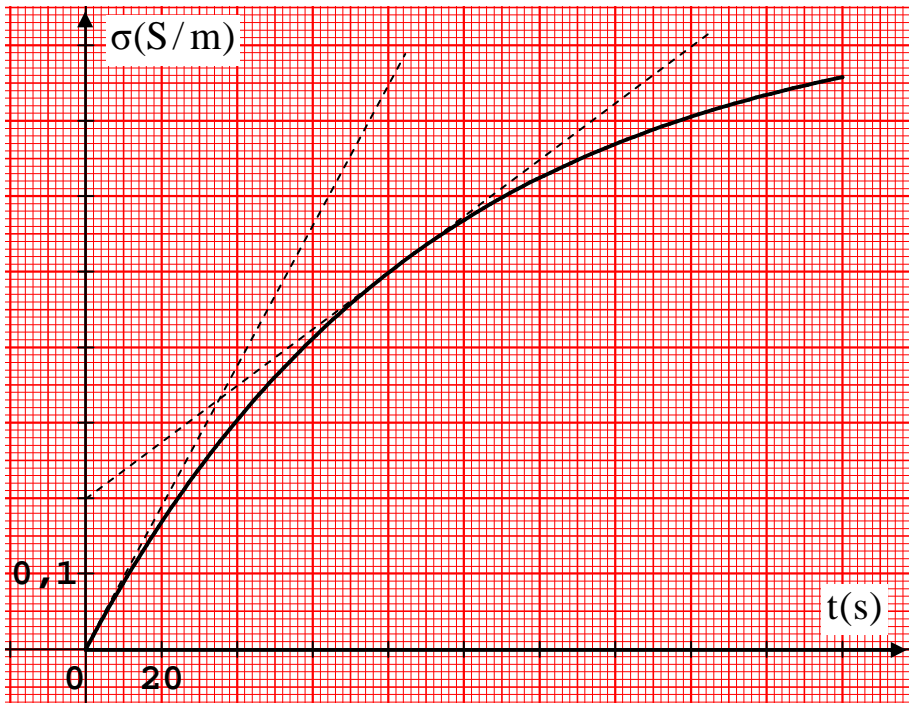
التمرين (2) : (التمرين : 070 في بنك التمارين على الموقع) (بكالوريا 2009 - علوم تجريبية) (**)

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



نتابع التطور الزمني لهذا التحول عن طريقة قياس الناقلية النوعية σ . 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 σ 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_{max}	$n_0 - x_{\text{max}}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

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

- التقدم الأعظمي x_{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_{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 σ_{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_{max} .

- إثبات أن $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2}$:
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 σ_{\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 $\frac{d\sigma}{dt}$

- 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 $t = 0$:

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

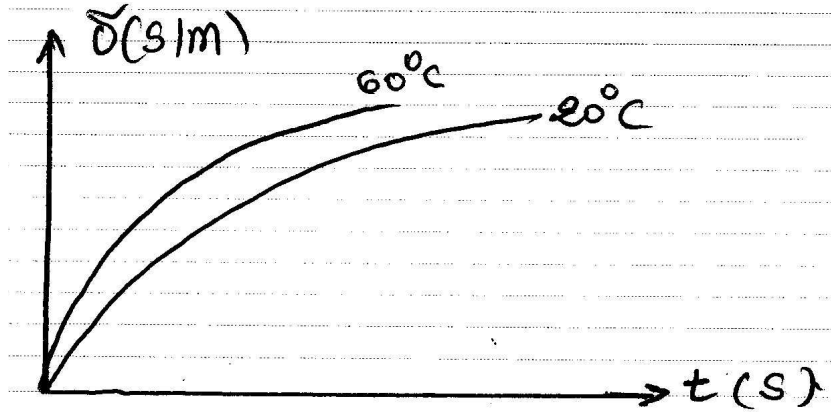
$$\bullet v = \frac{1}{431} \cdot 9,38 \cdot 10^{-3} = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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 .

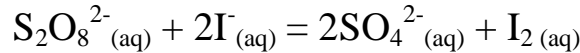
7- المنحنى البياني $\sigma(t)$ عند 60°C :

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 البيروكسوديكرينات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) وشوارد اليود (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 لبيروكسوديكرينات 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 البيروكسوديكرينات في المزيج خلال التفاعل بدلالة : C_1 ، V_1 ، V_2 و $[\text{I}_2]$ التركيز المولي لثنائي اليود (I_2) في المزيج .

ج/ أحسب قيمة $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكرينات في اللحظة ($t = 0$) لحظة انطلاق التفاعل بين شوارد ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) و شوارد (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	$x = 0$	$n_1(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1$	$n(I^-) = C_2V_2$	0	0
انتقالية	x	$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - 2x$	x	x
نهائية	x_{\max}	$C_1V_1 - x_{\max}$	$C_2V_2 - 2x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}

▪ $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

▪ $n_0(I^-) = C_2V_2 = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

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

من جدول التقدم :

▪ $n(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 - x \dots\dots\dots (1)$

▪ $n(I_2) = x \dots\dots\dots (2)$

من (1) و (2) نكتب :

$$n(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 - n(I_2)$$

$$[S_2O_8^{2-}]V_S = C_1V_1 - [I_2]V_S$$

نقسم الطرفين على V_S فنجد :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1V_1}{V_S} - [I_2]$$

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

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

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1V_1}{V_S} - [I_2]_{(t=0)}$$

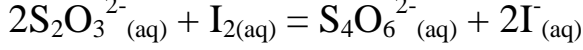
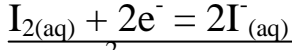
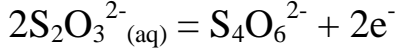
عند اللحظة $t = 0$ لم يتشكل I_2 بعد و عليه $[I_2]_{(t=0)} = 0$ و منه يصبح :

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1V_1}{V_S}$$

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

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 ،

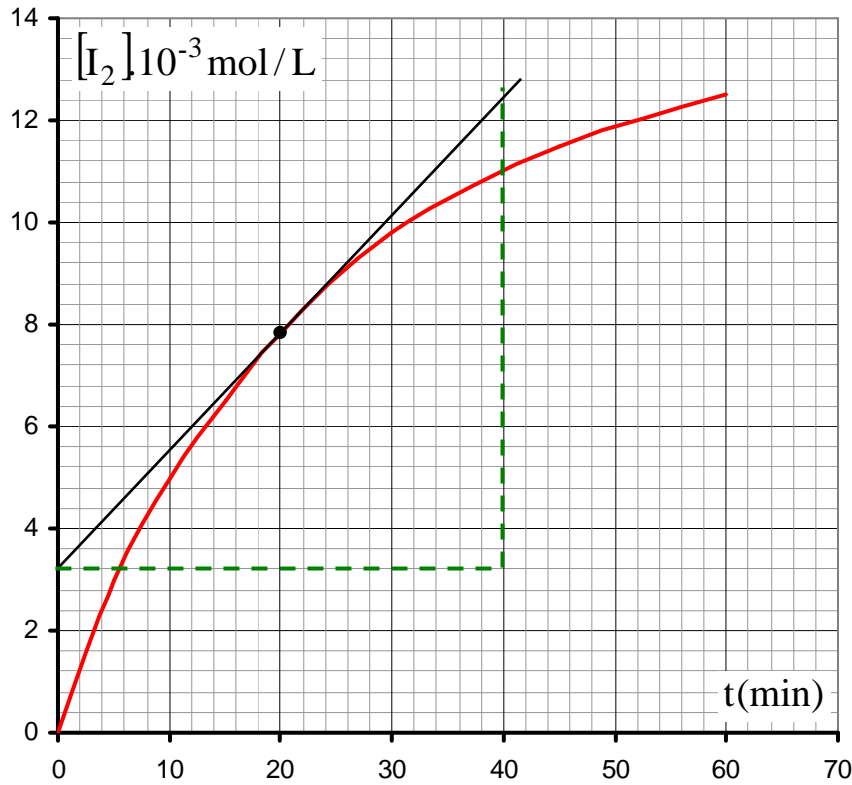
يكون تركيز I_2 في الوسط التفاعلي نفسه تركيز I_2 في العينة و عليه يعبر أيضا عن تركيز I_2 في الوسط التفاعلي بنفس العلاقة و هي :

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

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 :

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

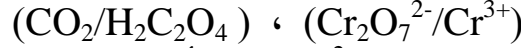
و منه :

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

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

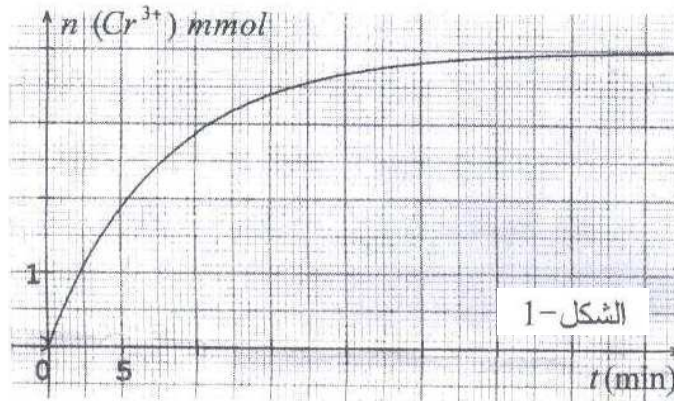
لدراسة تطور حركية التحول بين محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4(aq)$ و شوارد البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ ، نمزج في اللحظة $t = 0s$ عند الدرجة $12^\circ C$ حجما $V_1 = 60 mL$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول C_1 مع حجم $V_2 = 40 mL$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq))$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

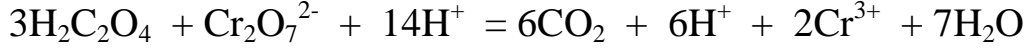
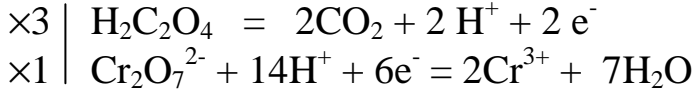
هـ- أثبت أن عند اللحظة $t_{1/2}$ يكون : $n_{1/2}(Cr^{3+}) = \frac{n_f(Cr^{3+})}{2}$. أحسب قيمة $t_{1/2}$ من البيان .

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

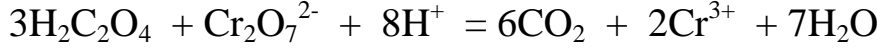
البيان السابق مع التبرير .

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



و باختزال 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 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 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_{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 محدد يكون بالاعتماد على جدول التقدم :

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

$$C_1V_1 - 3x_{\text{max}} = 0 \rightarrow C_1 = \frac{3x_{\text{max}}}{V}$$

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

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) :

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

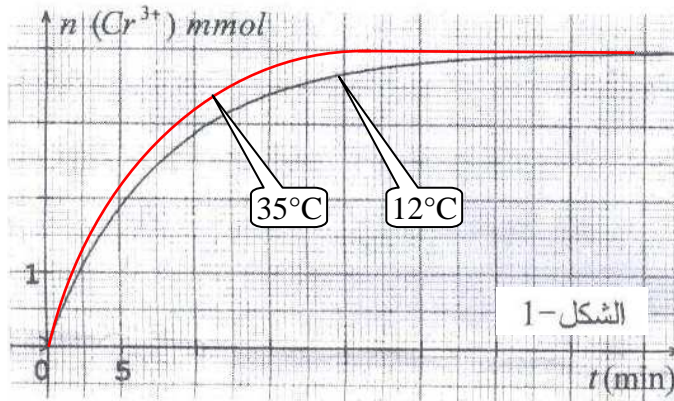
قيمة $t_{1/2}$:
مما سبق :

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

بالاسقاط :

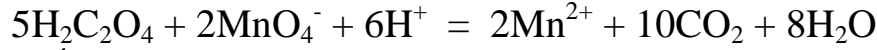
$t_{1/2} = 1,1 \cdot 5 \rightarrow t_{1/2} = 5,5 \text{ min}$

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



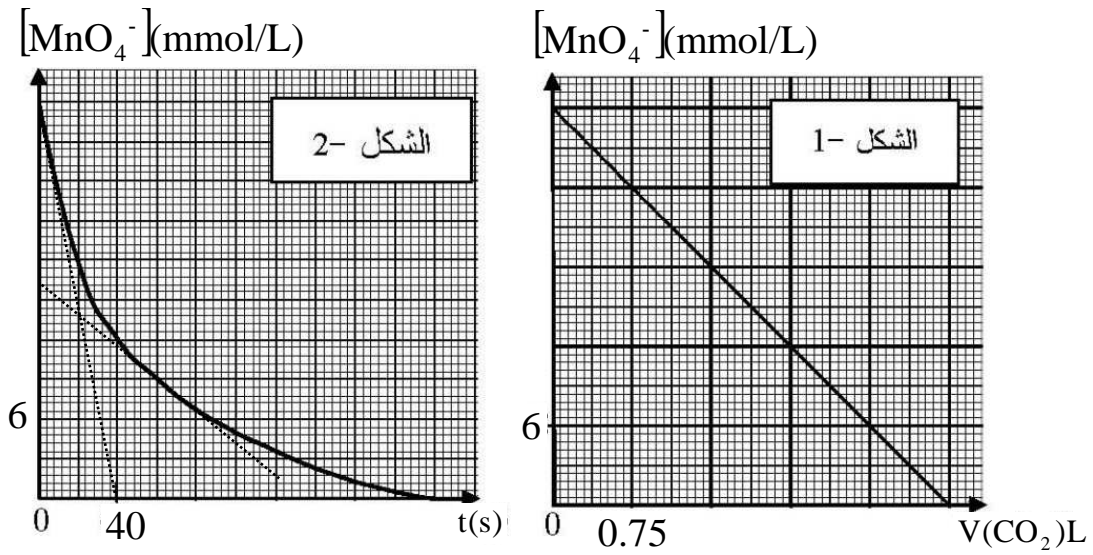
تمرين (5) : (التمرين : 024 في بنك التمارين على الموقع)

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° .

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 V_M, C_2 :
- بيانها (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 :

$$\square V_M = -\frac{1}{5 \cdot 1.8 \cdot 10^{-3}} = 25 \text{ L/mol} .$$

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

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 :

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

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

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 :

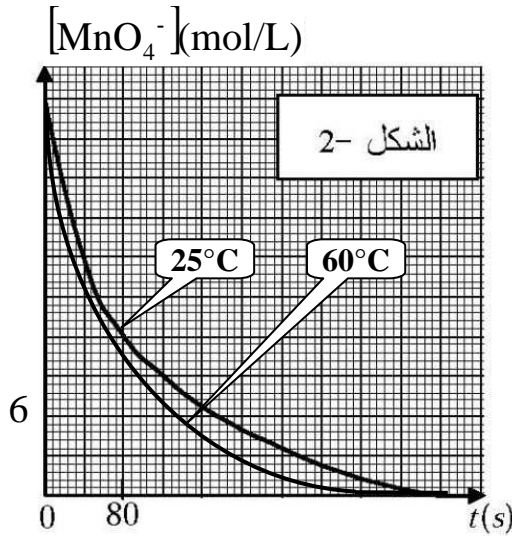
زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية أي :

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

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

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

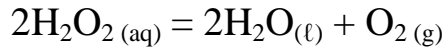
بازدياد درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل و بالتالي يكون :



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- أقتراح 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 سعتة : 250 mL .

- قارورة حمض الكبريت المركز 98% .

- حامل .

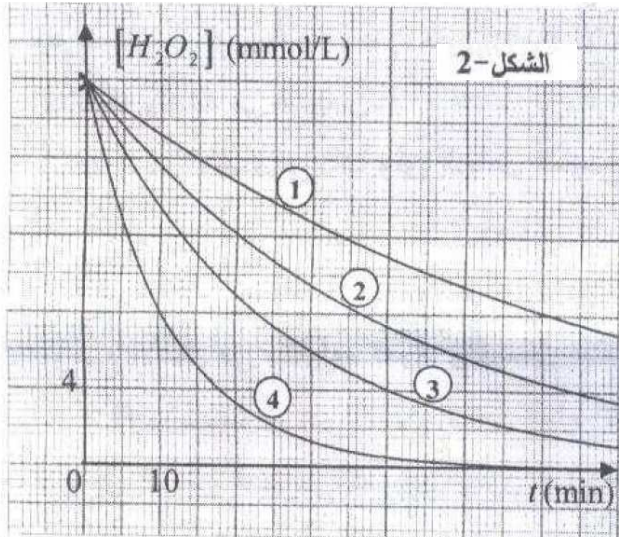
قام الأستاذ بتفويج التلاميذ إلى أربع مجموعات مصغرة (A ، B ، C ، D) ثم طلب منهم القيام بما يلي :

- 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 :



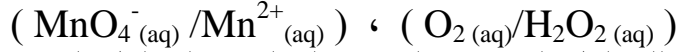
تحمل الورقة الملصقة على قارورته في المختبر الكتابة ماء أكسجيني (10V) ، و تعني (1L) من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين حيث الحجم المولي $V_M = 22.4 \text{ L.mol}^{-1}$.

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 :

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

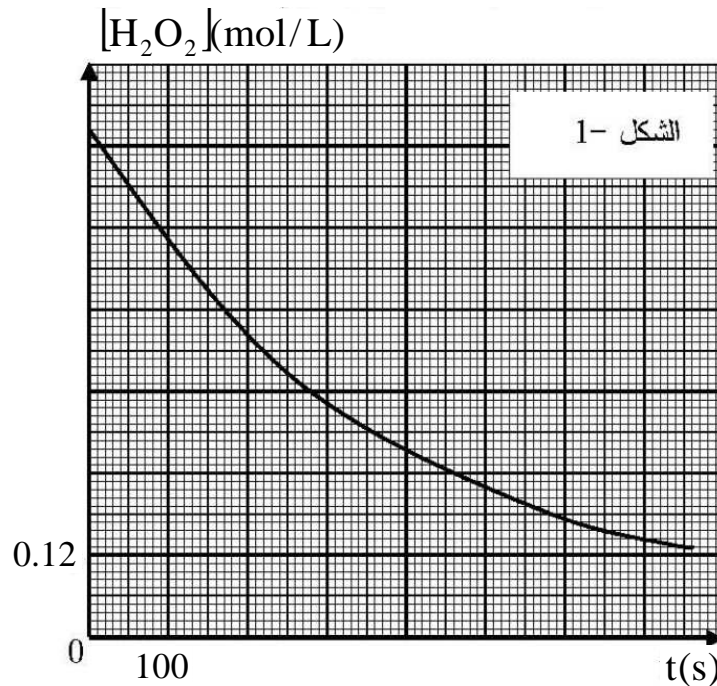
3- بين أن التركيز المولي للماء الأكسجيني الموافق للكتابة 10V هو : $C_0 = 0.893 \text{ mol.L}^{-1}$.
4- قارورة للماء الأكسجيني مكتوب عليها 10V ، نريد التحقق من أنها محضرة حديثا أو محضرة منذ مدة ، لهذا الغرض نأخذ من قارورة الماء الأكسجيني عينة حجمها V_0 و نضعها في حوالة ثم نمددها 10 مرات ، نعاير حجم $V_1 = 10 \text{ mL}$ 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 مكنت 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 استنتج 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 :

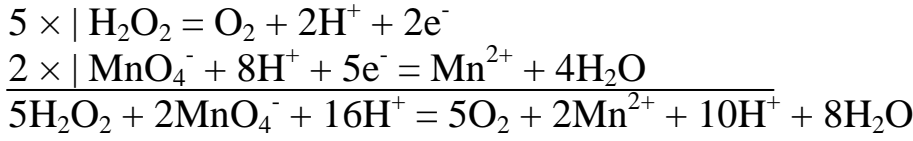
$$10 V(H_2O_2) = V(O_2) \rightarrow \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)} = 10$$

بالتعويض في عبارة C السابقة نجد :

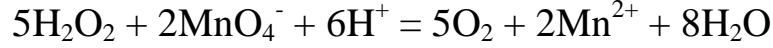
$$C = \frac{2}{V_M} \cdot 10 = \frac{2}{22.4} \cdot 10 = 0.893 \text{ mol/L}$$

ملاحظة : هناك طرق أخرى .

4-أ. معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج لتحول المعايرة :



و باختزال 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 حديثاً .

5- أ- سرعة تشكل ثنائي الأكسجين O_2 عند اللحظة $t = 300 \text{ s}$:

- نكتب عبارة سرعة تشكل ثنائي الأكسجين O_2 بدلالة ميل المماس

- حسب تعريف سرعة تشكل ثنائي الأكسجين 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 :

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

نشق 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 :

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

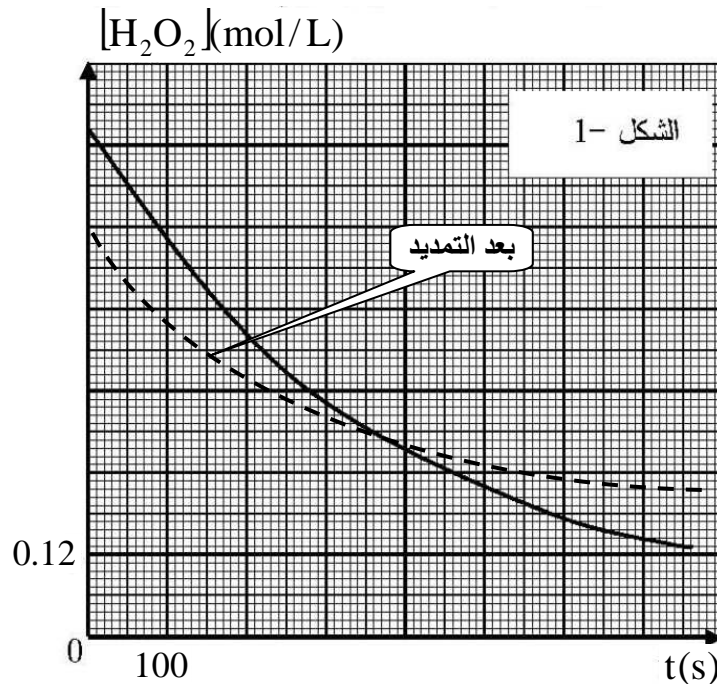
و كون أن تفكك H_2O_2 تام و خو متفاعل وحيد هذا التفكك يكون حتما : $[H_2O_2]_f = 0$ و عليه يمكن كتابة :

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

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

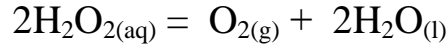
6- المنحنى $[H_2O_2] = f(t)$: عند تمديد المحلول الابتدائي :

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

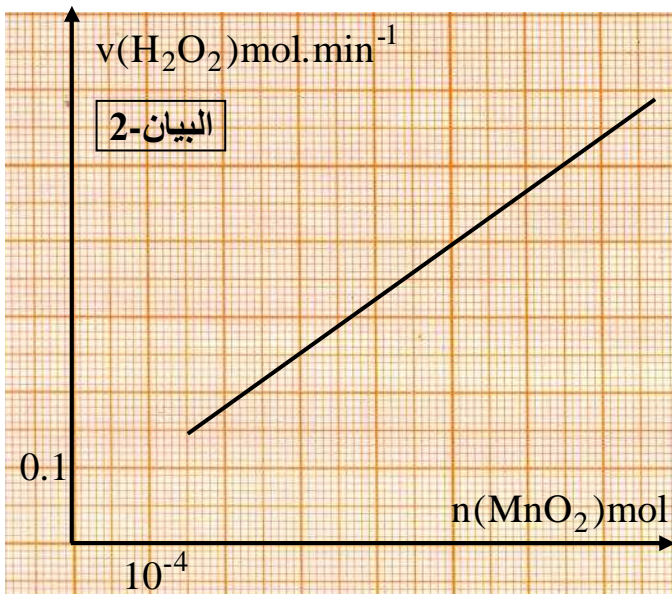
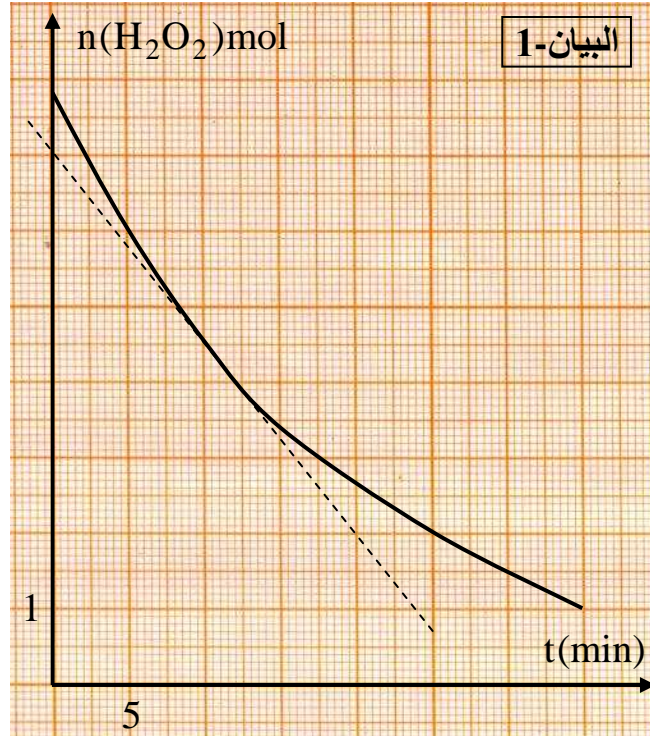


التمرين (8) : (التمرين : 027 في بنك التمارين على الموقع)

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 (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 H_2O_2 المتبقية .
 • تقدم التفاعل .
 • سرعة اختفاء الماء الأكسجيني .
 2- نغير كمية مادة الوسيط 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 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 H_2O_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 $t = 10 \text{ min}$:

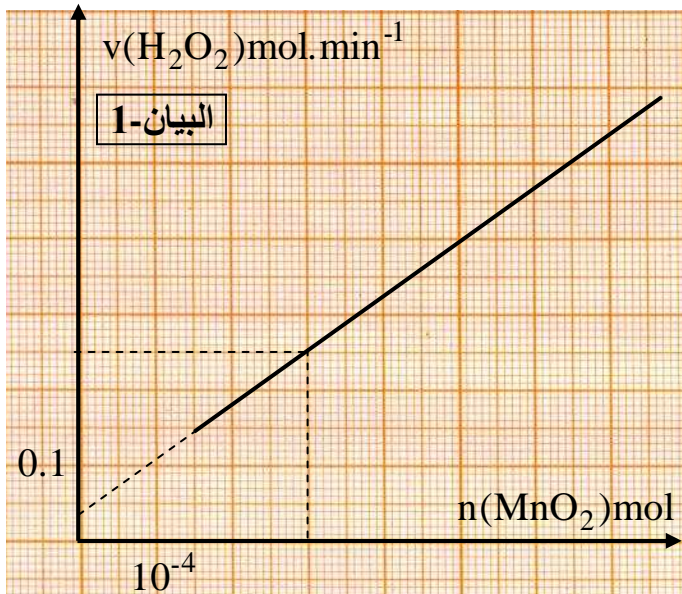
- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$.

- حسب تعريف سرعة اختفاء H_2O_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 H_2O_2 في غياب الوسيط :

سرعة اختفاء H_2O_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 :

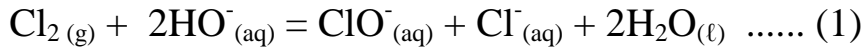
$$n(MnO_4^-) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

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°) 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) .

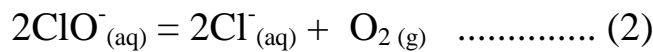
3- عبر عن $[ClO^-]$ في حجم V من ماء جافيل بدلالة درجةه الكلورومتريية d و الحجم المولي V_M ، ثم تأكد أن التركيز المولي لشوارد الهيوكلوريت ClO^- يتناسب طرديا مع الدرجة الكلورومتريية d .

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

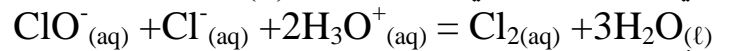
II- إن خصائص ماء جافيل تعود إلى الطبيعة المؤكسدة لشوارد الهيوكلوريت $ClO^-(aq)$ ، هذه الشوارد تؤدي إلى عدة تفاعلات تتدخل فيها عوامل مختلفة : pH ، التركيز المولي ، درجة الحرارة ، الإشعاع فوق البنفسجي (UV) ، الوسائط (شوارد معدنية) .

تتفاعل شوارد الهيوكلوريت خاصة بحضور الماء كما يلي :

- في الوسط الأساسي وفق المعادلة :



- في الوسط الحمضي وفق المعادلة (3) التالية :

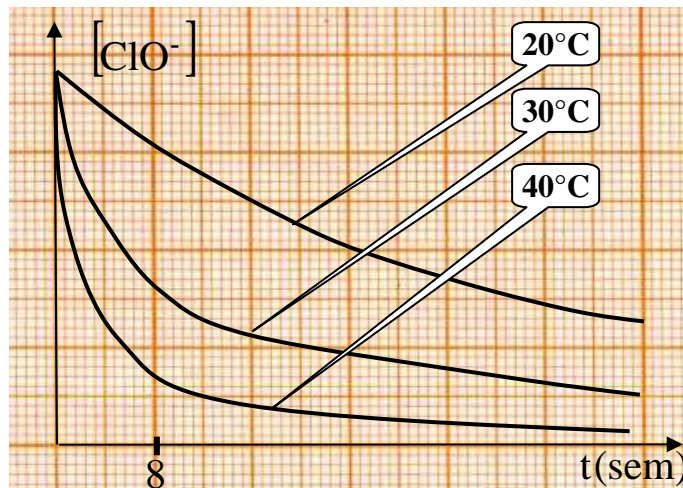


تقرأ بعض التوصيات على غلاف التعبئة لماء جافيل و هي :

- 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	Cl_2	+	2HO^-	=	ClO^-	+	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 :

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 :

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

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 ClO^- تتفكك بسرعة أكبر عند درجة حرارة أكبر ، و هذا من خلال المنحنى البياني حيث نلاحظ أن تركيز ClO^- في ماء جافيل يتناقص أكثر في درجة حرارة أكبر .

- تناقص تراكيز المتفاعلات : حيث أن دراسة كل المنحنيات تبين تناقص سرعة تفكك 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 ClO^- و بالتالي مدة صلاحية ماء جافيل تكون أطول .
- 3- الغاز السام المقصود في التوصيات هو غاز الكلور Cl_2 المنطلق عند التماس ClO^- مع شوارد H_3O^+ الآتية من الأحماض .
- 4- لقوارير ماء جافيل درجة كلورومترية ضعيفة من الدرجة الكلورومترية في الأكياس كما يبينه الجدول المعطى ، و عليه تركيز ClO^- فيها يكون أقل ، و بقلتها تقل سرعة تفكك ClO^- ، و بقلتها سرعة التفاعل و تفكك ClO^- تزداد مدة وجود 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°C المبينة في الجدول .

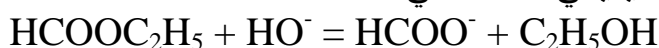
التمرين (10) : (التمرين : 029 في بنك التمارين على الموقع)

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 NaOH في 200 mL من الماء المقطر ، نسكب هذا المحلول في بيشر ثم نضيف له عند اللحظة $t = 0$ كمية $n_0 \text{ mol}$ من ميثانوات الإيثيل HCOOC_2H_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 HCOOC_2H_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 ، 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 :

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

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

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

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

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

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 $t = 0$ ($b = G_0$) .

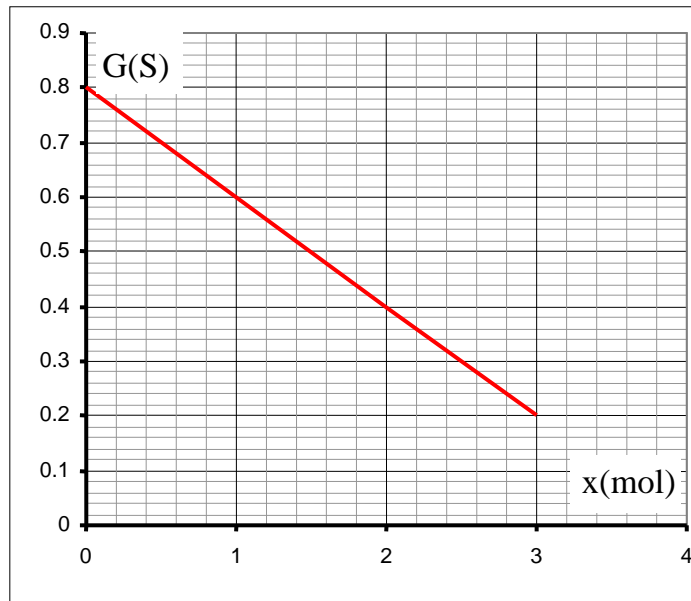
- إشارة a :

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 :

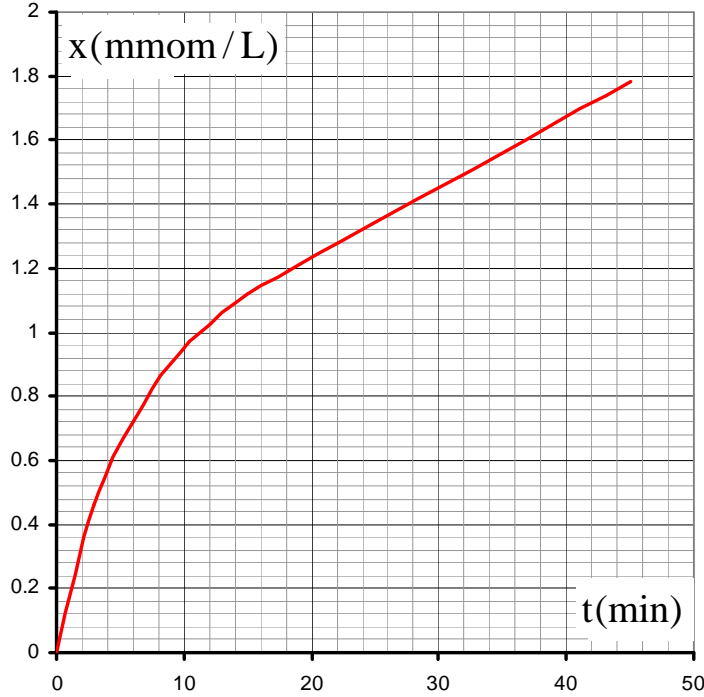
$$G = -0.722 x + 2.49 \cdot 10^{-3} \rightarrow 0.722 x = 2.49 \cdot 10^{-3} - G$$

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

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

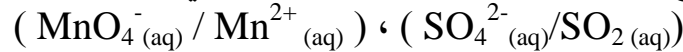
5- تمثيل البيان $x = f(t)$:



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 m^3 من الهواء في 1L من الماء لنحصل على محلول S_0 (نعتبر أن كمية SO_2 تتحل كليا في الماء) . نأخذ حجما $V = 50 \text{ mL}$ 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 علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :



2- كيف تكشف تجريبيا 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 .

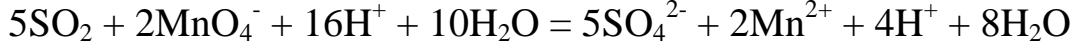
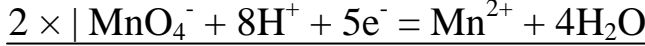
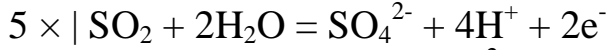
4- عين التركيز الكتلي لغاز SO_2 المتواجد في الهواء المدروس .

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 .

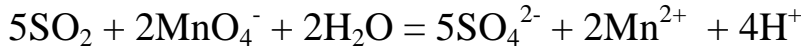
يعطى : $M(S) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(O) = 16 \text{ g/mol}$.

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



و عند اختزال H_2O ، 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 المعاير :

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

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

$$\frac{CV}{5} = \frac{C_1 V_E}{2} \rightarrow C = \frac{5 C_1 V_E}{2V}$$

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

4- التركيز الكتلي لغاز SO_2 في الهواء المدروس :

وجدنا سابقا : $C = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ و هو التركيز المولي لغاز 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 m^3 من الهواء في 1L 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 SO_2 المتواجدة في المحلول (S_0) الذي تحصلنا عليه بحل 20 m^3 من الهواء في 1L من الماء و المساوي لكمية مادة SO_2 الموجودة في 2 m^3 من الهواء المنحل هو :

$$n_0(\text{SO}_2) = C_0 V = 9.5 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

و بالتالي تكون كتلة SO_2 الموافقة لـ 2 m^3 من الهواء التي قمنا بحلها في 1L 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 SO_2 في 2 m^3 من الهواء المنحل كما يلي :

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

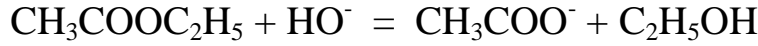
$$C_m = \frac{6.08 \cdot 10^{-3}}{2 (\text{m}^3)} = 3.04 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3 = 304 \mu\text{g/m}^3$$

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

عبارتي الثابتين α ، β .

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

د- عبر بدلالة α ، β ، 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	∞
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 :

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

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 α ، β ، 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 :

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

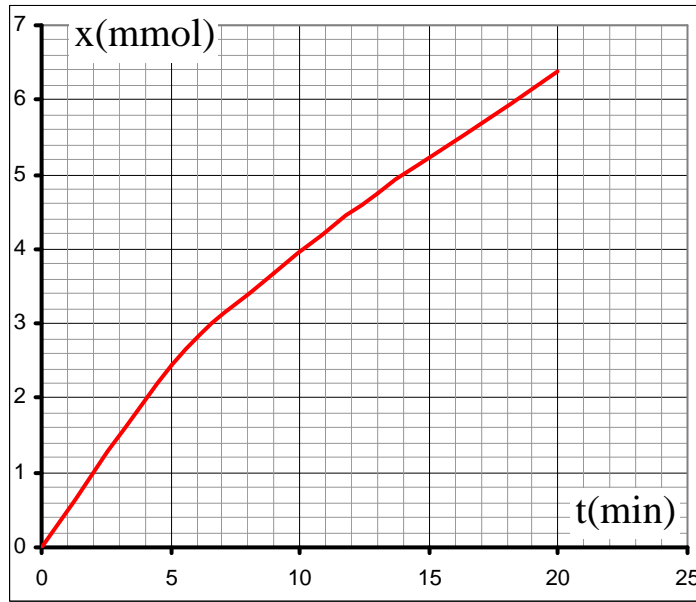
$$y - y_0 = \frac{-\alpha x - \beta + \beta}{\alpha C_0 V_0} = \frac{-\alpha x}{\alpha C_0 V_0} \rightarrow y - y_0 = \frac{-x}{C_0 V_0}$$

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

ب- إكمال الجدول :

t (min)	0	5	9	13	20	∞
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 Δt تتصبين نصف كمية الأستر الابتدائية ، أي أن كمية الأستر المتصبنة هي :

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

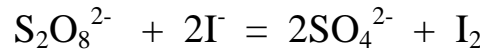
- من جدول التقدم كمية مادة الإستر المتصبنة (المتفاعلة) هي : $x_{1/2} = n_{1/2}(E)$ و منه :

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

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 : α و k ثابتان

- أ- نعتبر في الحالة النهائية يكون $t_f = \infty$. أحسب قيمة الثابت α .
 ب- أثبت أن عبارة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود بدلالة α ، 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		0
انتقالية	x	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$		$n_0(I^-) - x$		$2x$		x
نهائية	x_{max}	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$		$n_0(I^-) - x_{max}$		$2x_{max}$		x_{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 :

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

- إذا اختفى I^- كليا :

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

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 :

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

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 α :

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

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

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

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

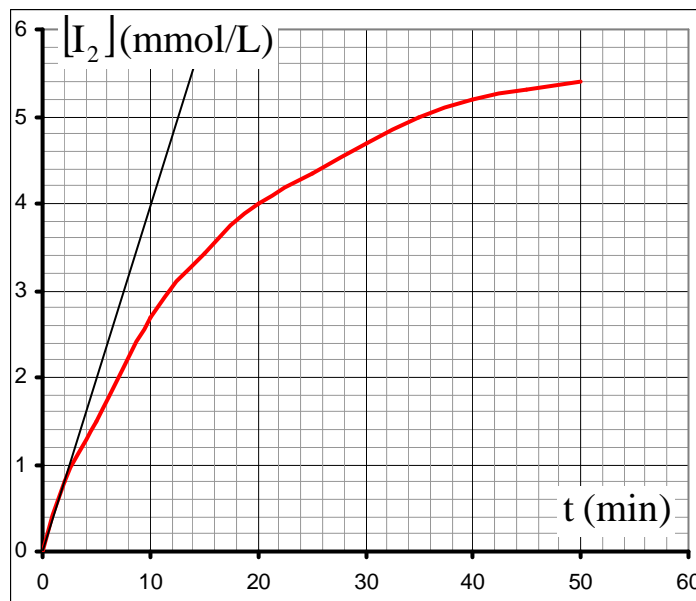
$$v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{d[I_2]V}{dt} \rightarrow v(I_2) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

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 :

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