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 :

$$2Al + 6H_3O^+ = 2Al^{3+} + 3H_2 + 6H_2O$$

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 : $v_{vol} = \frac{P}{3V_S RT}\frac{dV(H_2)}{dt}$.

جـ- سرعة التفاعل : $v = -\frac{1}{2M}\frac{dm(Al)}{dt}$.

3- المنحنيات التالية تمثل تطور بعض المقادير في الجملة الكيميائية :

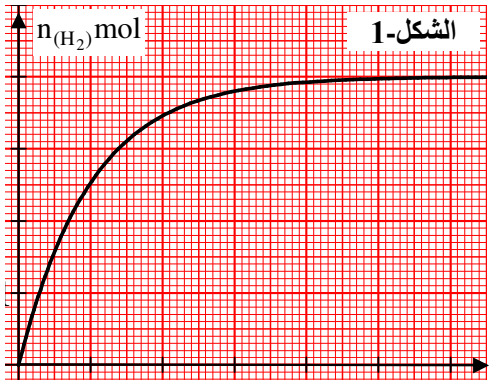
أ- عرف زمن نصف التفاعل .

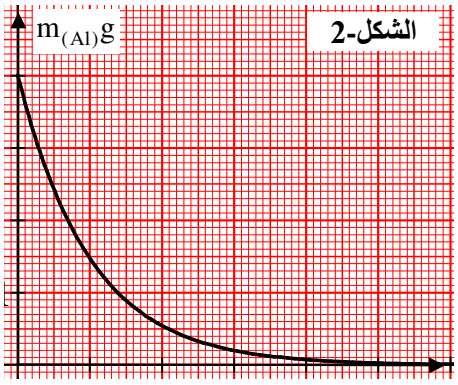
ب- أثبت ما يلي :

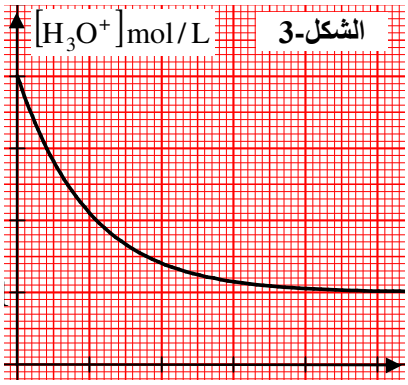
- $n_{1/2}(H_2) = \frac{n_f(H_2)}{2}$. (الشكل-1)

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- $m_{1/2}(Al) = \dfrac{m_0(Al)}{2}$. (الشكل-2)
- $[H_3O^+]_{1/2} = \dfrac{[H_3O^+]_0 + [H_3O^+]_f}{2}$. (الشكل-3)







الأجوبة :

1- جدول التقدم :

		$2Al$ +	$3H_3O^+$ =	$2Al^{3+}$ +	$3H_2$ +	$6H_2O$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Al)$	$n_0(H_3O^+)$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$	$n_0(H_3O^+) - 3x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(Al) - 2x_{max}$	$n_0(H_3O^+) - 3x_{max}$	$2x_{max}$	$3x_{max}$	بوفرة

2- أ- أثبات $v = -\dfrac{V}{6}\dfrac{d[H_3O^+]}{dt}$:

حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم لدينا :

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

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = \frac{1}{V_S}\frac{d(n_0(H_3O^+) - 6x)}{dt}$$

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = \frac{1}{V_S}(0 - 6\frac{dx}{dt})$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

بالتعويض في عبارة السرعة نجد :

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

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

حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

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

من جهة و من جدول التقدم لدينا :

من جدول التقدم :

$$n(H_2) = 3x \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

من جهة أخرى و بتطبيق قانون الغاز المثالي لدينا :

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

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

من (2) ، (3) :

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

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

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

بالتعويض في العبارة (1) :

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

جـ- إثبات : $v = -\frac{1}{2M}\frac{dm(Al)}{dt}$

حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم لدينا :

$$n(Al) = 3x \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

و من جهة أخرى :

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

من (2) و (3) :

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

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

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

بالتعويض في العلاقة (1) :

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

3- أ- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

ب- إثبات $n_{1/2}(H_2) = \frac{n_f(H_2)}{2}$:

من جدول التقدم :

$$n(H_2) = 3x$$

- عند اللحظة $t = t_f$ نكتب :

$$n_f(H_2) = 3x_{max} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

- عند اللحظة $t = t_{1/2}$ نكتب :

$$n_{1/2}(H_2) = 3x_{1/2}$$

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

$$n_{1/2}(H_2) = 3\frac{x_{max}}{2}$$

$$n_{1/2}(H_2) = \frac{3}{2}x_{max} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

من العلاقة (1) : $x_{max} = \frac{1}{3}n_{1/2}(H_2)$ ، بالتعويض في العلاقة (2) :

$$n_{1/2}(H_2) = \frac{3}{2}(\frac{1}{3}n_f(H_2)) \rightarrow n_{1/2}(H_2) = \frac{n_f(H_2)}{2}$$

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

من جدول التقدم لدينا :

$$n(Al) = n_0(Al) - 2x$$

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

نضرب الطرفين في M(Al) :

$$m(Al) = m_0(Al) - 2x.M(Al)$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- عند اللحظة $t = t_f$ نكتب :

$$m_f(Al) = m_0(Al) - 2x_{max}.M(Al)$$

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

$$0 = m_0(Al) - 2x_{max}.M(Al)$$

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

- عند اللحظة $t = t_{1/2}$ نكتب :

$$m_{1/2}(Al) = m_0(Al) - 2x_{1/2}.M(Al)$$

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

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

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

من العلاقة (2) :

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

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

بالتعويض في العلاقة (1) :

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

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

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

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

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

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

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 :

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

- 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 :

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

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

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

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

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

بتعويض العلاقة (2) في العلاقة (1) :

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

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

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

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

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

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

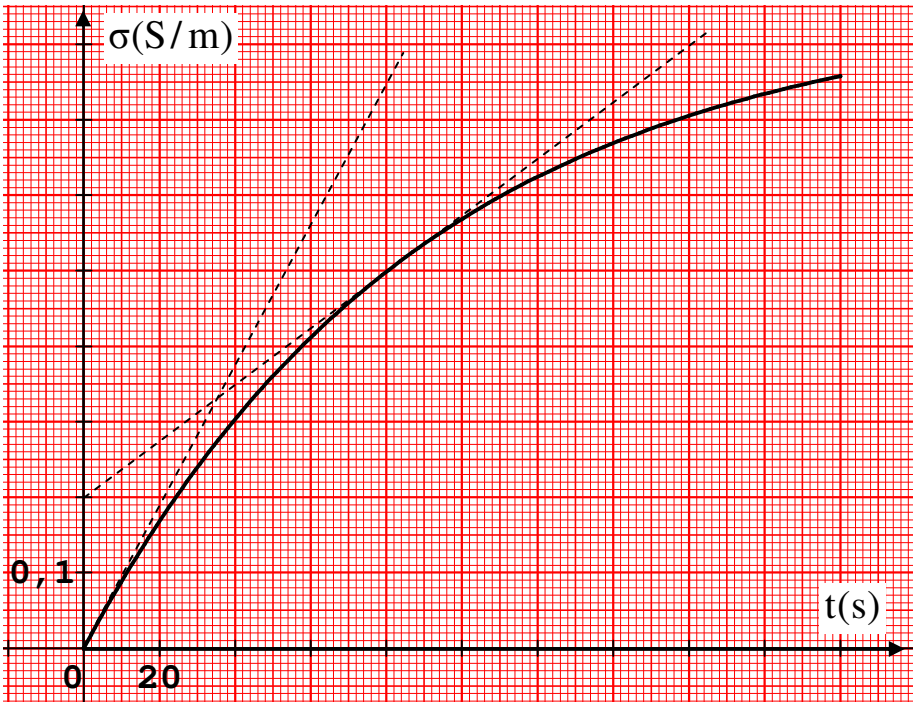
التمرين (2) : (التمرين : 070 في بنك التمارين على الموقع) (بكالوريا 2009 – علوم تجريبية) (**)

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

$$(CH3)_3C\text{-}Cl + 2\,H_2O = (CH3)_3C\text{-}OH + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

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

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



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 $t = 200\ s$ ، بين ذلك .

5- عرف زمن نصف التفاعل و بين أهميته ثم بين $\sigma_{1/2} = \dfrac{\sigma_{max}}{2}$. عين قيمة $t_{1/2}$ من البيان .

6- أحسب سرعة التفاعل عند اللحظتين $t = 0$ ، $t = 80\ s$ ، فسر سبب الاختلاف في النتيجة .

7- نعيد التجربة السابقة عند درجة الحرارة 60°C ، أرسم على نفس البيان السابق المنحنى $\sigma = f_2(t)$ عند هذه الدرجة (60°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^- .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2- جدول التقدم :

		$(CH_3)CCl$ +	$2H_2O$ =	$(CH_3)C\text{-}OH$ +	H_3O^+ +	Cl^-
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0V_1$	بوفرة	0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	بوفرة	x	x	x
نهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

$$n_0 = C_0V_1 = 0,1 \,.\, 20 \,.\, 10^{-3} = 2 \,.\, 10^{-3} \text{ mol}$$

- التقدم الأعظمي x_{max} :

الماء بوفرة و بالتالي :

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

3- إثبات $\sigma = 431\ x$:

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)[H_3O^+] + \lambda(Cl^-)[Cl^-]$$

و بالاعتماد على جدول التقدم :

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

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

$$\sigma = \frac{35,5 \,.10^{-3} + 7,6.10^{-3}}{0.1.10^{-3}\ (m^3)}x \rightarrow \sigma_{(t)} = 431\,x_{(t)}$$

4- امكانية انتهاء التفاعل عند $t = 200$ s :

نقارن بين $x_{(200)}$ و x_{max} :

- من البيان :

$$\sigma_{(200)} = 7,6 \,.\, 0,1 = 0.76 \text{ S/m}$$

من العبارة السابقة نكتب :

$$\sigma_{(200)} = 431\,x_{(200)} \rightarrow x_{(200)} = \frac{\sigma_{(200)}}{431} \rightarrow x_{(200)} = \frac{0.76}{431} = 1,76.10^{-3} \text{ mol}$$

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

طريقة أخرى :

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

- $\sigma_{(200)} = 0.76$ S/m (من البيان)
- $\sigma_{max} = 431\ x_{max} = 431 \,.\, 2 \,.\, 10^{-3} = 0.862$ S/m

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

5- تعريف زمن نصف التفاعل :

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- إثبات أن $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{max}}{2}$:

لدينا سابقا :

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

- $t = t_f \rightarrow \sigma_{max} = 431\ x_{max}$
- $t = t_{1/2} \rightarrow \sigma_{1/2} = 431\ x_{1/2}$

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 :

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

إذن :

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

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

6- سرعة التفاعل عند $t = 0$ ، $t = 60s$:

- 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 $t = 0$:

- $\frac{d\sigma}{dt} = \frac{7,5 \cdot 0,1}{80} = 9,38 \cdot 10^{-3}$
- $v = \frac{1}{431} \cdot 9,38 \cdot 10^{-3} = 1,07 \cdot 10^{-5}\ mol/L$

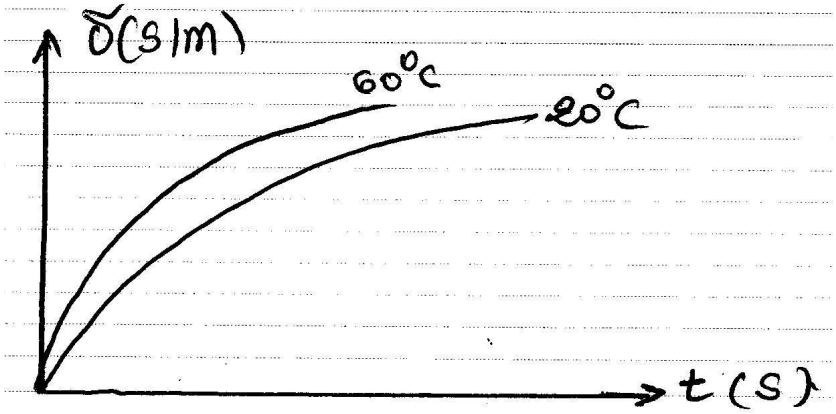
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تفسير الاختلاف في النتيجة :

الاختلاف في سرعة التفاعل يعود إلى نقصان تراكيز المتفاعلات أثناء التفاعل حيث أن التفاعل يكون أسرع كلما كانت التركيز 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 البيروكسوديكبريتات ($S_2O_8^{2-}$) وشوارد اليود (I^-) في الوسط المائي بتفاعل تام معادلته :

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\,(aq)}$$

I- لدراسة تطور هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ($\theta = 35°C$) بدلالة الزمن ، نمزج في اللحظة ($t = 0$) حجما $V_1 = 100\ mL$ من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) تركيزه المولي $C_1 = 4.0 \cdot 10^{-2}\ mol/L$ مع حجم $V_2 = 100\ mL$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم ($K^+ + I^-$) تركيزه المولي $C_2 = 8.0 \cdot 10^{-2}\ mol/L$ فنحصل على مزيج حجمه $V_S = 200\ mL$.

أ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحاصل .

ب- أكتب عبارة التركيز المولي $[S_2O_8^{-2}]$ لشوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج خلال التفاعل بدلالة : C_1 ، V_1 ، V_2 و $[I_2]$ التركيز المولي لثنائي اليود (I_2) في المزيج .

جـ/ أحسب قيمة $[S_2O_8^{-2}]_0$ التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكبريتات في اللحظة ($t = 0$) لحظة انطلاق التفاعل بين شوارد ($S_2O_8^{2-}$) 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 $V_0 = 10\ mL$ و نبردها مباشرة بالماء البارد و الجليد و بعدها نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال المدة t_i بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) تركيزه المولي $C' = 1.5 \cdot 10^{-2}\ mol/L$ و في كل مرة نسجل V' حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لاختفاء ثنائي اليود فنحصل على جدول القياسات التالي :

$t(min)$	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
$[I_2](mmol/L)$								

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 .
جـ/ 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 مليمترية البيان $[I_2]=f(t)$
و/ أحسب بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة ($t = 20\ min$) .

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}

- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 4 . 10^{-2} . 0.1 = 4 . 10^{-3}$ mol
- $n_0(I^-) = C_2V_2 = 8 . 10^{-2} . 0.1 = 8 . 10^{-3}$ mol

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

- $n(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 - x$ ..... (1)
- $n(I_2) = x$ ..... (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 :

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

جـ- 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 :

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{4.10^{-2}.0.1}{0.1+0.1} = 2.10^{-2}\ mol$$

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

ب- المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة – إرجاع الحاصل :

$$2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
$$I_{2(aq)} + 2e^- = 2I^-{}_{(aq)}$$
$$2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)}$$

جـ- 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 :

- $n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$
- $n_0(I_2) - x_E = 0 \rightarrow x_E = n_0(I_2)$

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 :

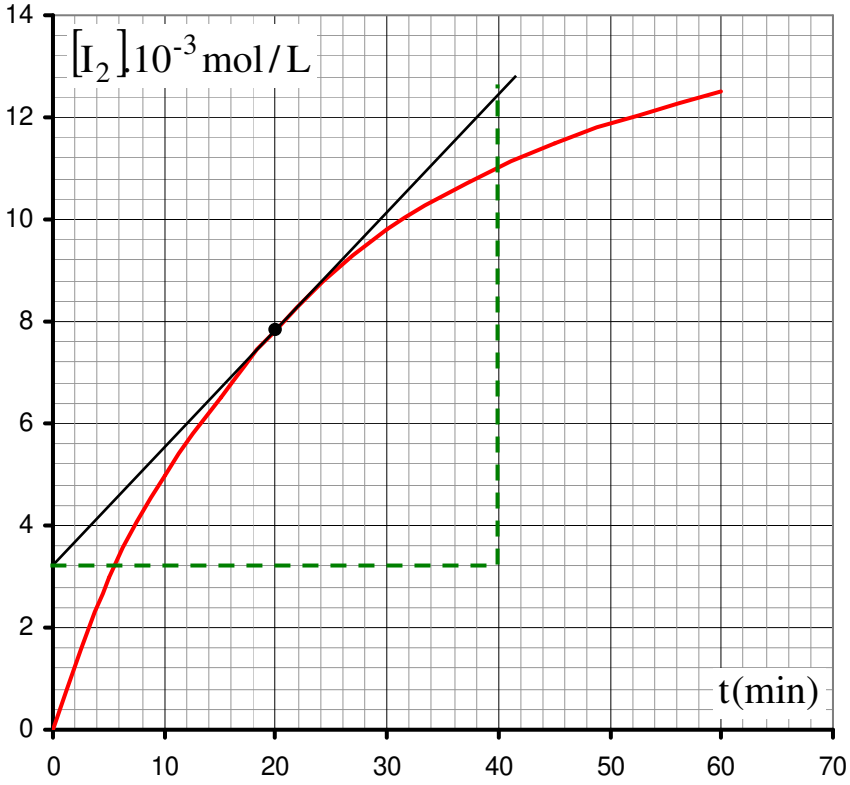
$$[I_2] = \frac{1}{2}\frac{C'V'}{V_0} = \frac{1}{2}\frac{1.5.10^{-2}V'}{0.01} \rightarrow [I_2] = 0.75V'$$

و منه نملأ 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
$[I_2] . 10^{-3}$ mol/L	0	3.0	5.0	6.5	7.8	9.8	11.5	12.5

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

هـ- البيان $[I_2] = f(t)$:



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

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

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

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

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 :

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

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

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{12.4.10^{-3} - 3.2.10^{-3}}{40 - 0} = 2.3.10^{-4}$$

و منه :

$$v_{vol} = 2.3.10^{-4}\ mol/L.min$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

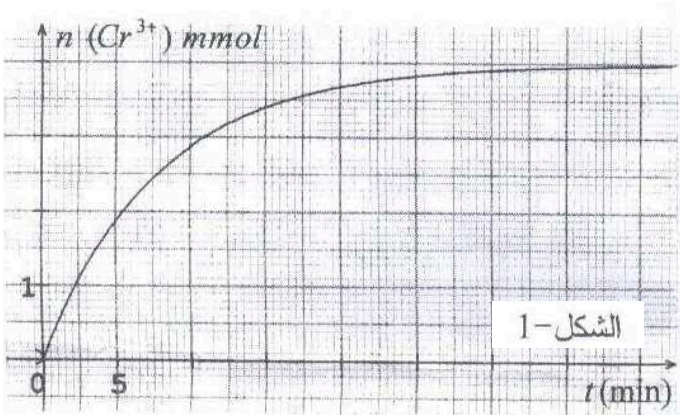
لدراسة تطور حركية التحول بين محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_{4\,(aq)}$ و شوارد البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$ ، نمزج في اللحظة $t = 0s$ عند الدرجة $12°C$ حجما $V_1 = 60\ mL$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول C_1 مع حجم $V_2 = 40\ mL$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 0.2\ mol.L^{-1}$.

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

$(CO_2/H_2C_2O_4)$ ، $(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$

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 لتشكل 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 لتشكل ثنائي أكسيد الكربون CO_2 في نفس اللحظة .

5- أوجد من البيان :

أ- التقدم النهائي x_{max} .

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

جـ- أوجد التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض الأوكساليك C_1 .

د- عرف زمن نصف التفاعل .

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

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :

$$\begin{array}{l|l} \times 3 & H_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \\ \times 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$

$$3H_2C_2O_4 + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6CO_2 + 6H^+ + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

و باختزال H^+ نجد :

$$3H_2C_2O_4 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 6CO_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

2- حساب $n_0(Cr_2O_7^{2-})$:

$$n_0(Cr_2O_7^{2-}) = C_2V_2 = 0.2 \ . 0.04 \ = 8 \ . \ 10^{-3} \ mol$$

▪ جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$3H_2C_2O_4$ +	$Cr_2O_7^{2-}$ +	$8H^+$ =	$6CO_2$ +	$2Cr^{3+}$ +	$7H_2O$
ابتدائية	$x = 0$	n_{01}	n_{02}	وفرة	0	0	وفرة
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 المجهري 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+} :

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

و اعتمادا على البيان يكون :

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

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

- نكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{dn(Cr^{3+})}{dt}$.

- حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

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

من جدول التقدم :

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

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

و منه يصبح :

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

من البيان عند اللحظة t = 10 min :

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

إذن :

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

- السرعة الحجمية لتشكل CO_2 :

من معادلة التفاعل :

$$v_{vol}(CO_2) = \frac{v_{vol}(Cr^{3+})}{2} \rightarrow \frac{v_{vol}(CO_2)}{6} = 3v_{vol}(Cr^{3+})$$

$$v_{vol}(CO_2) = 3\ .\ (8.\ 10^{-4}) = 2.4.10^{-4}\ mol/min$$

5- أ- قيمة x_{max} :

من البيان :

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

و من جدول التقدم :

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

$$x_{max} = \frac{4\ .\ 10^{-3}}{2} = 2.10^{-3}\ mol$$

ب- المتفاعل المحد :

نحسب $n_f(Cr_2O_7^{2-})$ بالاعتماد على جدول التقدم :

$$n_f(Cr_2O_7^{2-}) = 8\ .\ 10^{-3} - x_{max} = 8\ .\ 10^{-3} - 2\ .\ 10^{-3} = 6\ .\ 10^{-3}\ mol$$

نلاحظ أن $n_f(Cr_2O_7^{2-}) \neq 0$ ، نستنتج أن المتفاعل المحد هو $H_2C_2O_4$.

جـ- قيمة C_1 :

بما أن $H_2C_2O_4$ متفاعل محد يكون بالاعتماد على جدول التقدم :

$$n_0(H_2C_2O_4) - 3\ x_{max} = 0$$

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

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

د- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

لدينا بالاعتماد على جدول التقدم :

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

- $t = t_f \rightarrow n_f(Cr^{3+}) = 2\ x_{max}$ ..... (1)
- $t = t_{1/2} \rightarrow n_{1/2}(Cr^{3+}) = 2\ x_{1/2}$

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

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

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

من (1) ، (2) :

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

قيمة $t_{1/2}$:

مما سبق :

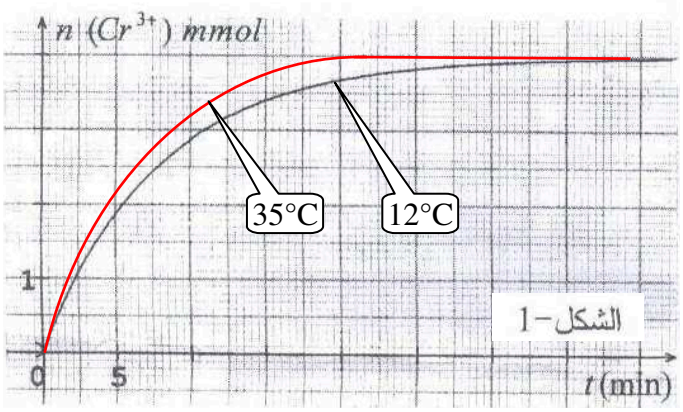
$$t = t_{1/2} \rightarrow n_{1/2} = \frac{n_f(Cr^{3+})}{2}$$

بالاسقاط :

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

6- المنحنى $n(Cr^{3+}) = f(t)$ عند 38°C :

بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل لذا يكون :



الشكل-1

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

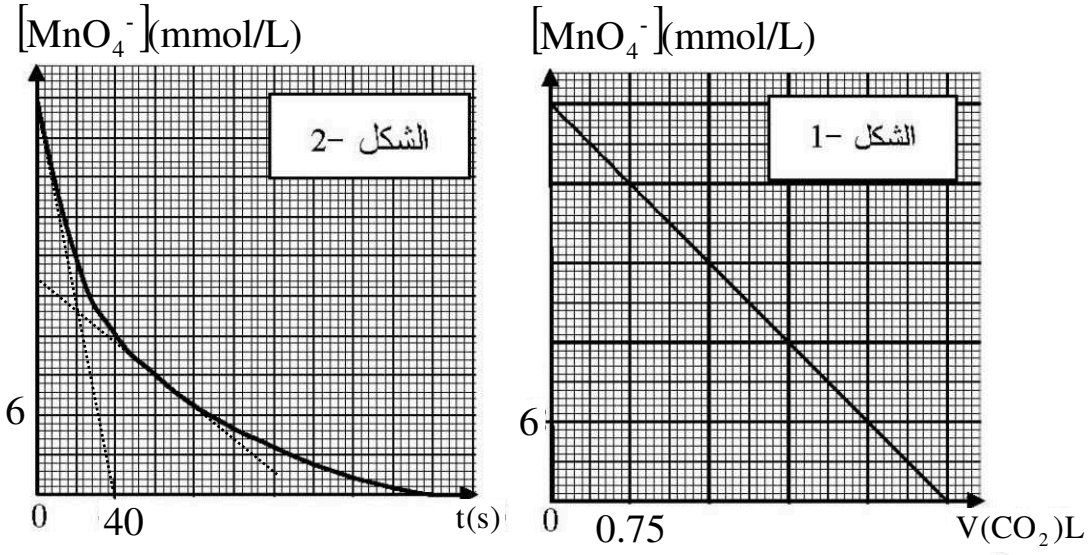
من أجل المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بين حمض الأكزاليك $H_2C_2O_4$ مع محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)$ و في وسط حمضي ، الذي ينمذج بمعادلة التفاعل التالية :

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

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

1- أنجز جدولا 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 المنحنين المبينين في الشكلين (1) ، (2) التاليين :



أ- أكتب عبارة $[M_nO_4^-]$ في أية لحظة بدلالة $V(CO_2)$ ، V_M ، C_2 ، V_2 ، V_S .

ب- بالإعتماد على منحنى (الشكل-1) ، أوجد : الحجم المولي V_M في شروط التجربة و التركيز المولي الابتدائي C_2 لمحلول برمنغنات البوتاسيوم .

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

أ- التقدم الأعظمي x_{max} للتحول الكيميائي ، ثم استنتج قيمة C_1 علما أن : $[H_2C_2O_4]_f = 2.5 .10^{-2}\ mol/L$

ب- سرعة التفاعل في اللحظتين $t = 0$ ، $t = 60\ s$ ، فسر تناقص السرعة .

جـ- زمن نصف التفاعل محددا أهميته .

4- نعيد التجربة السابقة عند الدرجة $60°C$ ، أرسم على نفس البيان السابق المنحنى $[M_nO_4^-] = f(t)$ عند درجة الحرارة $60°$.

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$5H_2C_2O_4$	+ $2MnO_4^-$	$+ 6H^+$	$= 2Mn^{2+}$	+ $10CO_2$	+ $8H_2O$
ابتدائية	$x = 0$	$n_1 = C_1V_1$	$n_2 = C_2V_2$	كثير	0	0	كثير
انتقالية	x	$C_1V_1 - 5x$	$C_2V_2 - 2x$		$2x$	$10x$	
نهائية	$x_f = x_{max}$	$C_1V_1 - 5x_{max}$	$C_2V_2 - 2x_{max}$		$2x_{max}$	$10x_{max}$	

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2- أ- عبارة $[M_nO_4^-]$ بدلالة $V(CO_2)$ ، V_M ، C_2 ، V_2 ، V_S :

من جدول التقدم :

$n(MnO_4^-) = C_{1=2}V_2 - 2x$ ..... (1)

$n(CO_2) = 10x$ ..... (2)

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

$$n(MnO_4^-) = C_2V_2 - \frac{2n(CO_2)}{10} \rightarrow n(MnO_4^-) = C_2V_2 - \frac{1}{5}n(CO_2)$$

$$[MnO_4^-]V_S = C_2V_2 - \frac{1}{5}\frac{V(CO_2)}{V_M} \rightarrow [MnO_4^-] = \frac{C_2V_2}{V_S} - \frac{1}{5}\frac{V(CO_2)}{V_M.V_S}$$

ب- قيمة C_2 ، V_M :

- بيانيا (الشكل-1) :

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

- نظريا و مما سبق :

$$[MnO_4^-] = -\frac{1}{5V_M.V_S}V(CO_2) + \frac{C_2V_2}{V_S}$$

- بالمطابقة :

- $-\frac{1}{5V_M.V_S} = a \rightarrow V_M = -\frac{1}{5V_S.a}$
- $\frac{C_2V_2}{V_S} = b \rightarrow C_2 = \frac{V_S.b}{V_2}$

- من البيان (الشكل-1) :

- $a = -\frac{5 . 6 . 10^{-3}}{5 . 0.75} = -8 . 10^{-3}$
- $b = 5 . 6 . 10^{-3} = 3 . 10^{-2}$

إذن :

- $V_M = -\frac{1}{5 . 1 . 8 . 10^{-3}} = 25\ L/mol$.
- $C_2 = \frac{1 . 3 . 10^{-2}}{0.1} = 0.3\ mol/L$

3- أ- التقدم الأعظمي x_{max} :

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

$$C_2V_2 - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{C_2V_2}{2}$$

$$x_{max} = \frac{0.3 . 0.1}{2} = 1.5 . 10^{-2}\ mol$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- قيمة C_1 :

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

$$[H_2C_2O_4]_f = \frac{C_1V_1 - 5\,x_{max}}{V_S}$$

$$[H_2C_2O_4]_f.V_S = C_1V_1 - 5\,x_{max}$$

$$[H_2C_2O_4]_f.V_S + 5x_{max} = C_1V_1 \rightarrow C_1 = \frac{([H_2C_2O_4]_f.V_S) + 5x_{max}}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{(2.5.10^{-2}.1) + (5 . 1.5.10^{-2})}{0.1} = 1\,mol/L$$

ب- سرعة التفاعل في اللحظتين $t = 0$ ، $t = 60^0C$:

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{d[MnO_4^-]}{dt}$.

- حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم :

$$[MnO_4^-] = \frac{C_1V_1 - 2x}{V_S}$$

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 $t = 0$:

- $\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = -\frac{5 .6.10^{-3}}{40} = -7.5. 10^{-4}$
- $v = -\frac{(-7,5 .10^{-4})}{2} = 3,75 . 10^{-4}\ mol/min$

- من البيان عند اللحظة $t = 60\ s$:

- $\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = -\frac{1.2 .6.10^{-3}}{60} = -1.2. 10^{-4}$
- $v = -\frac{(-1,2 .10^{-4})}{2} = 6 . 10^{-5}\ mol/min$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- تفسير تناقص السرعة :

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

جـ- زمن نصف التفاعل :

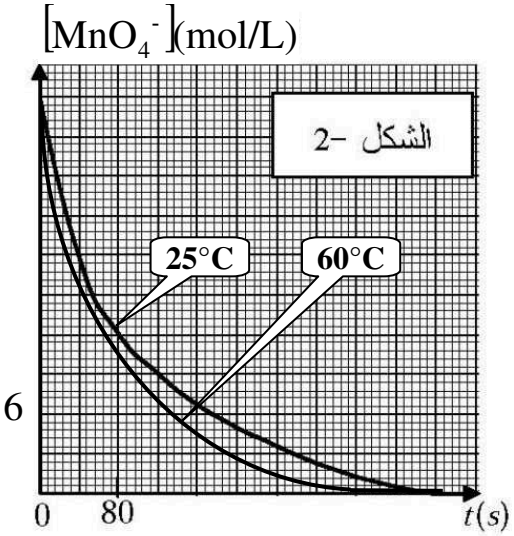
زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية أي :

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

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

4- المنحنى $[M_nO_4^-] = f(t)$ 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 :

$$2H_2O_{2\,(aq)} = 2H_2O_{(\ell)} + O_{2\,(g)}$$

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 $V_M = 22.4\ L/mol$)

- الزجاجيات :

- حوجلات عيارية : 50 mL ، 100 mL ، 200 mL ، 250 mL .
- ماصات عيارية : 1 mL ، 5 mL ، 10 mL و إجاصة مص .
- سحاحة مدرجة سعتها : 50 mL .
- بيشر سعته : 250 mL .

- قارورة حمض الكبريت المركز 98% .

- حامل .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

أولا : تحضير محلول S بحجم 200 mL أي بتمديد عينة من المحلول S_0 40 مرة .

1- ضع بروتوكولا تجريبيا لتحضير المحلول S .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . (تفكك الماء الأكسجيني) .

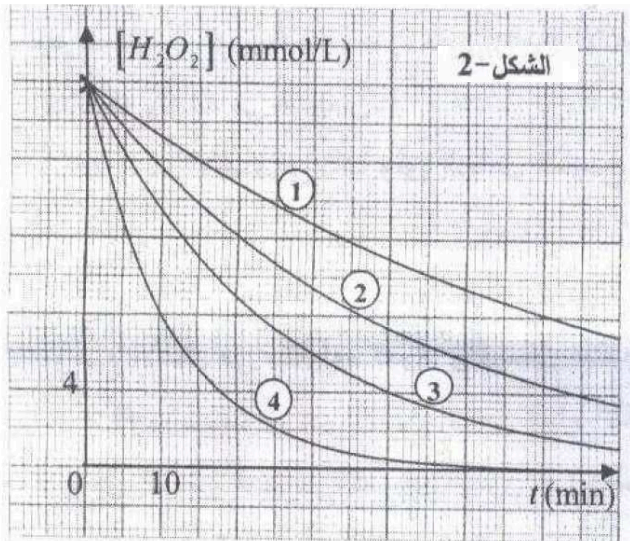
3- أحسب التركيز المولي S_0 . استنتج التركيز المولي للمحلول S .

ثانيا : تأخذ كل مجموعة حجما من المحلول S ، و تضيف إليه حجما معينا 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 الوسط التفاعلي	50	50	50	50

1- ما دور الوسيط ؟ ما نوع الوساطة ؟

2- تأخذ كل مجموعة ، في لحظات زمنية مختلفة ، حجما مقداره 10 mL من الوسط 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 ؟



الشكل-2

3- سمحت عملية المعايرة برسم المنحنيات االبيانية (الشكل-2)

أ- حدد البيان الخاص بكل مجموعة .

ب- أوجد من البيان التركيز المولي S للمحلول المعايَر . استنتج التركيز المولي للمحلول S_0 .

جـ- هل النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل على القارورة ؟

الأجوبة :

أولا :

1- البروتوكول التجريبي :

- نحسب أولا حجم المحلول S_0 الواجب أخذه بالماصة .

- 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 :

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

- نأخذ 5 mL من المحلول S_0 بواسطة ماصة سعتها 5 mL و نضعها في حوجلة 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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 :

$$n(H_2O_2) = 2\, n(O_2) \rightarrow C_0V = 2\frac{V(O_2)}{V_M}$$

و هي العلاقة بين حجم الماء الأكسجيني المتفكك و حجم غاز ثنائي الأكسجين الناتج (المتحرر) في كل لحظة .

- حسب تعريف (10V) أين يحرر حجم $V(O_2) = 10\ L$ من غاز ثنائي الأكسجين O_2 كلما تفكك $V = 1L$ من الماء الأكسجيني ، يكون بالتعويض في العلاقة السابقة :

$$C_0 = \frac{2.10}{22.4.1} = 0.89\ mol/L$$

- التركيز المولي للمحلول S :

بما أن S_0 مدد 40 مرة يكون :

$$C = \frac{C_0}{40} = \frac{0.89}{40} = 2.23.10^{-2}\ mol/L$$

ثانيا :

1- دور الوسيط : هو تسريع التفاعل من دون أن يدخل فيه .

- نوع الوساطة : متجانسة لأن الوسيط و المحلول يشكلان طورا واحد (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 بازدياد 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 المعايَر :

من البيان :

$$[H_2O_2]_0 = C = 5.4.10^{-3} = 2.10^{-2}\ mol/L$$

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

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

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 :

$$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(\ell)} + O_{2(g)}$$

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 $V_M = 22.4\ L.mol^{-1}$.

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 : $C_0 = 0.893\ mol.L^{-1}$.

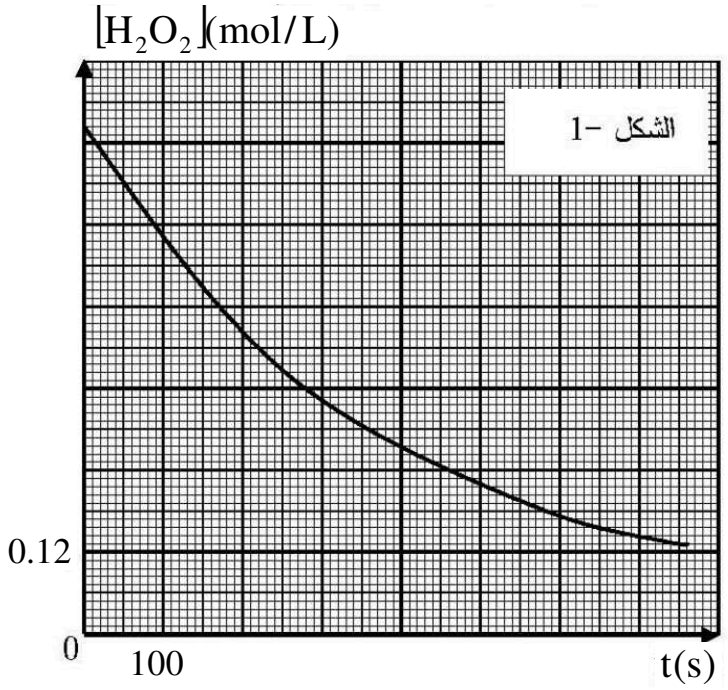
4- قارورة للماء الأكسجيني مكتوب عليها 10V ، نريد التحقق من أنها محضرة حديثا أو محضرة منذ مدة ، لهذا الغرض نأخذ من قارورة الماء الأكسجيني عينة حجمها V_0 و نضعها في حوجلة ثم نمددها 10 مرات ، نعاير حجم $V_1 = 10\ mL$ من المحلول الممدد بمحلول محمض لبرمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^{2-})$ تركيزه المولي $C_2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

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

$$(MnO_{4\,(aq)}^- / Mn_{(aq)}^{2+}) \quad ، \quad (O_{2\,(aq)} / H_2O_{2\,(aq)})$$

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 $V_0 = 100\ mL$ من الماء الأكسجيني أخذ من القارورة السابقة بعد تسريعه بواسطة وسيط مناسب مكنت من رسم بيان الشكل (1) و الممثل لتغيرات تركيز الماء الأكجسيني $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن .



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

أ- أوجد اعتمادا على البيان :

• سرعة تشكل ثنائي الأكسجين 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 الأكسجيني قبل بداية التجربة ، أرسم كيفيا شكل المنحنى في هذه الحالة مع التبرير .

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

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

2- إثبات $C = \frac{2}{V_M}.\frac{V(O_2)}{V}$:

من جدول التقدم :

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

▪ $n(H_2O_2) = 2x$ ..... (1)

- كمية O_2 الناتجة عن التفكك هي :

▪ $n(O_2) = x$ ..... (2)

- بتعويض (2) في (1) نجد :

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

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

3- حساب تركيز الماء الأكسجيني :

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 :

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

ملاحظة : هناك طرق أخرى .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4-أ- معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع المنمذج لتحول المعايرة :

$$5 \times \left| H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^- \right.$$
$$2 \times \left| MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \right.$$
$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5O_2 + 2Mn^{2+} + 10H^+ + 8H_2O$$

و باختزال H^+ تصبح المعادلة الإجمالية للتفاعل المنمذج للمعايرة كما يلي :

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

ب- التركيز المولي للماء الأكسجيني :

عند التكافؤ و من المعادلة يكون :

$$\frac{n_0(H_2O_2)}{5} = \frac{n_0(MnO_4^-)}{2} \quad \rightarrow \frac{C_1V_1}{5} = \frac{C_2V_E}{2} \rightarrow C_1 = \frac{5\,C_2V_E}{2V_1}$$

$$C_1 = \frac{5\ .0{,}04\ .7.10^{-3}}{2\ .\ 0{,}01} = 0{,}07\ mol/L$$

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

$$C = 10\ C_1 = 10\ .\ 0{,}07 = 0.7\ mol/L$$

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 O_2 عند اللحظة $t = 300\ s$:

- نكتب عبارة سرعة تشكل ثنائي الأكسجين O_2 بدلالة ميل المماس $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$.

- حسب تعريف سرعة تشكل ثنائي الأكسجين O_2 :

$$v(O_2) = \frac{dn(O_2)}{dt}$$

- من جدول تقدم التفكك الذاتي للماء الأكسجيني :

- $[H_2O_2] = \frac{n_0(H_2O_2) - 2x}{V}$ ..... (1)
- $n(O_2) = x$ ..... (2)

من (1) ، (2) يمكن كتابة :

$$[H_2O_2] = \frac{n_0(H_2O_2) - 2\,n(O_2)}{V}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{V}(0 - 2\frac{dn(O_2)}{dt})$$
$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{2}{V}\frac{dn(O_2)}{dt} \rightarrow \frac{dn(O_2)}{dt} = \frac{-V}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

يصبح لدينا :

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

من البيان و عند اللحظة $t = 300\ s$:

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

إذن :

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

- سرعة التفاعل :

من معادلة التفكك الذاتي للماء :

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

- زمن نصف التفاعل :

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

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

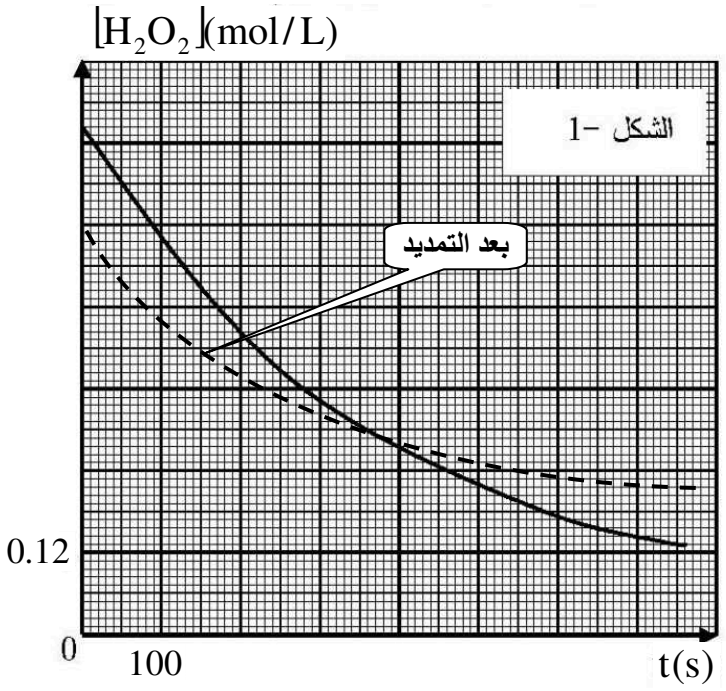
و كون أن تفكك H_2O_2 تام و خو متفاعل وحيد هذا التفكك يكون حتما : $[H_2O_2]_f = 0$ و عليه يمكن كتابة :

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

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 :



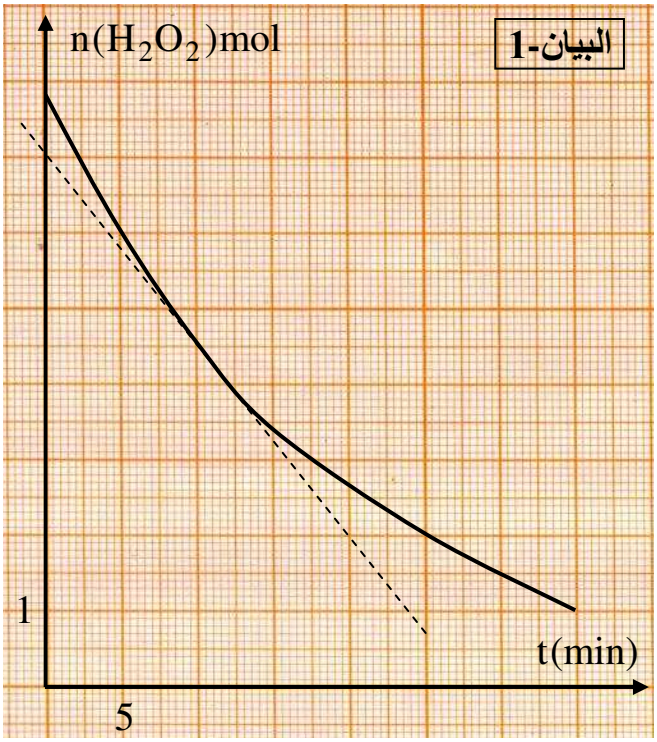
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

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

$$2H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

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 فنتحصل على النتائج الممثلة في البيان التالي :

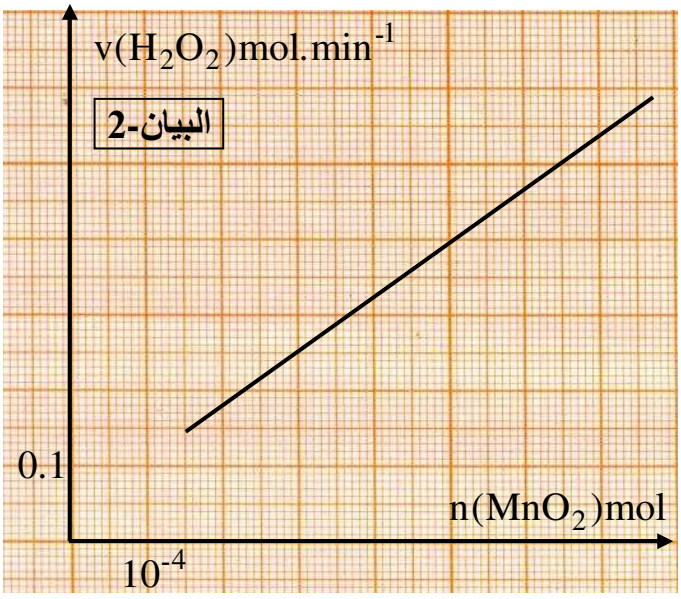


أ- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .

ب- عند اللحظة $t = 10\ min$ 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 $t = 10\ min$ ، فنتحصل على البيان التالي :



أ- أوجد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط .

ب- ما هي كمية مادة الوسيط MnO_4 المستعملة في السؤال 1 ؟

جـ- ما هو تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل ؟

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الأجوبة :

1- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O_{2\,(aq)}$	= $O_{2\,(g)}$	+ $H_2O_{(\ell)}$
ابتدائية	x = 0	$n_0(H_2O_2)$	0	0
انتقالية	x	$n_0(H_2O_2) - 2x$	x	x
نهائية	x_f	$n_0(H_2O_2) - 2x_f$	x_f	x_f

ب- • كمية H_2O_2 المتبقية عند اللحظة t = 10 min :

بالإسقاط في البيان نجد :

$t = 10\ min \rightarrow n(H_2O_2) = 4.5\ mol$

• تقدم التفاعل :

من جدول التقدم و عند اللحظة t = 10 min يكون :

$$n_{(10)}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2x_{(10)}$$

$$2x_{(10)} = n_0(H_2O_2) - n_{(10)}(H_2O_2) \rightarrow x_{(10)} = \frac{n_0(H_2O_2) - n_{(10)}(H_2O_2)}{2}$$

من البيان-1 : $n_{(0)} = 7.8\ mol$ ، و منه يكون :

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

سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظة t = 10 min :

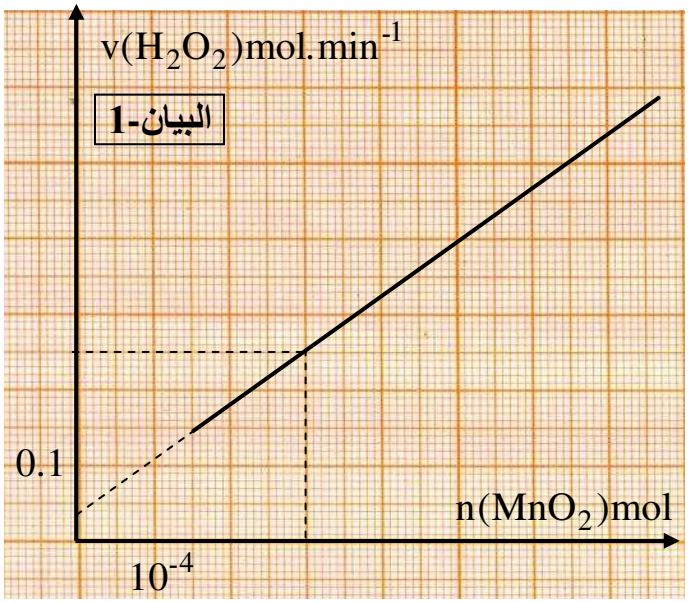
- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$.

- حسب تعريف سرعة اختفاء H_2O_2 :

$$v(H_2O_2) = -\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$$

يمثل المقدار $\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$ ميل المماس .

من البيان-1 :



$$\frac{d\,n(H_2O_2)}{dt} = -\frac{2.5.1}{5\ .\ 2} = -0.25$$

إذن :

$v(H_2O_2) = -(-0.25)$

$v(H_2O_2) = 0.25 mol/min$

2- أ- سرعة اختفاء H_2O_2 في غياب الوسيط :

سرعة اختفاء H_2O_2 في غياب الوسيط يعني : $n(MnO_4^-) = 0$ ، بتمديد المنحنى في البيان-2 و بالإسقاط نجد :

$v(H_2O_2) = 0.3\ .\ 0.1 = 3\ .\ 10^{-2}\ mol/min$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ب- كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال-1 :

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

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

جـ- 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 منتوج 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 للتحول الكيميائي الحادث :

$$Cl_{2\,(g)} + 2HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad ..... (1)$$

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

يعرف ماء جافيل غالبا بدرجته d الكلورومترية $(Chl°)$ 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 درجته الكلورومترية d يعبر عنها بالعلاقة :

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

2- مثل جدول تقدم التفاعل (1) .

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

4- أحسب قيمته $[ClO^-]$ في قارورة تحتوي على ماء جافيل ذو درجة 48°Chl .

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

تتفاعل شوارد الهيبوكلوريت خاصة بحضور الماء كما يلي :

- في الوسط الأساسي وفق المعادلة :

$$2ClO^-_{(aq)} = 2Cl^-_{(aq)} + O_{2\,(g)} \quad ..... (2)$$

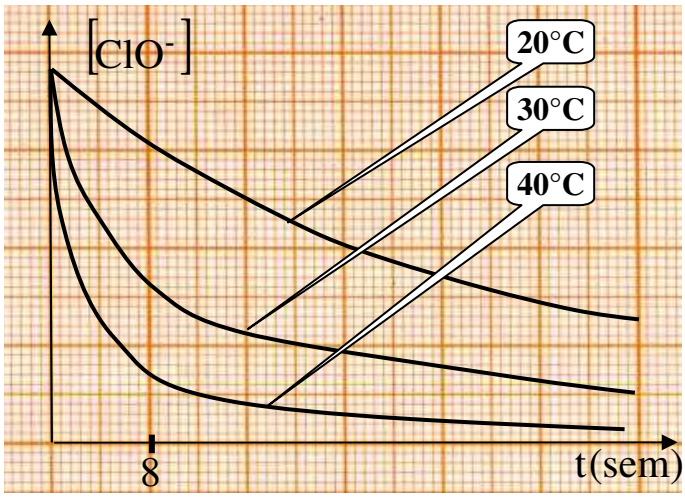
- في الوسط الحمضي وفق المعادلة (3) التالية :

$$ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = Cl_{2(aq)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

تقرأ بعض التوصيات على غلاف التعبئة لماء جافيل و هي :

- يحفظ في مكان بارد ، بعيدا عن الشمس و الضوء .
- لا يستعمل مع منتوجات 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 .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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- إثبات : $n_0(Cl_2) = \frac{d.V}{V_M}$

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

حسب تعريف الدرجة الكلورومترية :

$$\begin{cases} d\,(Cl_2)\,.\,L & \rightarrow & 1\ L\ \text{(ماء جافيل)} \\ V\,(Cl_2) & \rightarrow & V\ L \end{cases}$$

2- جدول تقدم التفاعل (1) :

الحالة	التقدم	Cl_2	+ $2HO^-$	= ClO^-	+ Cl^-	+ $2H_2O$
ابتدائية	x = 0	$n_0(Cl_2)$	بزيادة	0	0	بزيادة
انتقالية	x	$n_0(Cl_2) - x$	بزيادة	x	x	بزيادة
نهائية	x_{max}	$n_0(Cl_2) - x_{max}$	بزيادة	x_{max}	x_{max}	بزيادة

3- عبارة $[ClO^-]$ في ماء جافيل درجته d :

HO^- بزيادة و عليه في نهاية التفاعل يكون :

$$n_0(Cl_2) - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = n_0(Cl_2) = \frac{d.V}{V_M}$$

في نهاية التفاعل يكون أيضا :

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

نعم $[ClO^-]$ يتناسب طرديا مع الدرجة الكلورومترية d .

• قيمة $[ClO^-]$:

بتطبيق العلاقة الأخيرة :

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

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 .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- تناقص تراكيز المتفاعلات : حيث أن دراسة كل المنحنيات تبين تناقص سرعة تفكك ClO^- (ميل المماس) كلما تناقص $[ClO^-]$ في ماء جافيل .

2- التوصية (يحفظ في مكان بارد) محققة لأن انخفاظ 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 بقلة 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°Chl المبينة في الجدول .

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

نحضر حجم $V = 200\ mL$ من محلول لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه $C = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ بحل كمية $n_0\ mol$ من هيدروكسيد الصوديوم النقي NaOH في $200\ mL$ من الماء المقطر ، نسكب هذا المحلول في بيشر ثم نضيف له عند اللحظة $t = 0$ كمية $n_0\ mol$ من ميثانوات الإيثيل $HCOOC_2H_5$ ، لنحصل في النهاية على وسط تفاعلي حجمه $V_S = V = 200\ mL$ (يهمل التغير في الحجم عند إضافة ميثانوات الإيثيل) .

نريد دراسة تطور تفاعل ميثانوات الإيثيل $HCOOC_2H_5$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ ، 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 للتحول الكيميائي الحادث هي :

$$HCOOC_2H_5 + HO^- = HCOO^- + C_2H_5OH$$

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

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

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

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

- 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 تقريبيا للعلاقة $G = f(x)$.

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

6- مثل البيان $x = f(t)$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 البادية ، و هذه الكمية تبقى على حالها عند اللحظة $t = 0$ قبل حدوث التفاعل عند اللحظة $t = 0$ لذا يكون :

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

- قيمة G_0 :

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

$$G_0 = \frac{10^{-2} \ . 2 . 10^{-3}}{0.2 \ . \ 10^{-3}}(5.01.10^{-3} + 19.9.10^{-3}) = 2.49.10^{-3} s$$

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 الشوارد : $HCOO^-$ 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 :

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

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

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

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

هي من الشكل : $G = ax + b$ حيث :

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

- قيمتي a ، b :

- $a = \frac{10^{-2}}{0.2.10^{-3}}(5.46.10^{-3} + 19.9.10^{-3}) = -0.722$
- $b = G_0 = 2.49.10^{-3}$

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

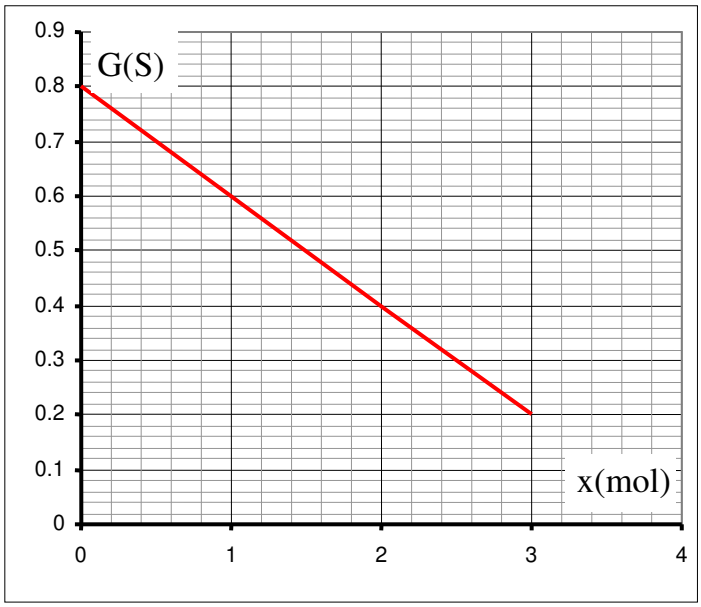
- إشارة a :

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

$$\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-) < 0 \quad \rightarrow \quad a < 0$$

4- البيان $G = f(x)$:

بما أن عبارة G من الشكل $G = a\,x + b$ ، 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 $a = -0.722$ ، $b = 2.49 \,.\, 10^{-3}$ و منه :

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

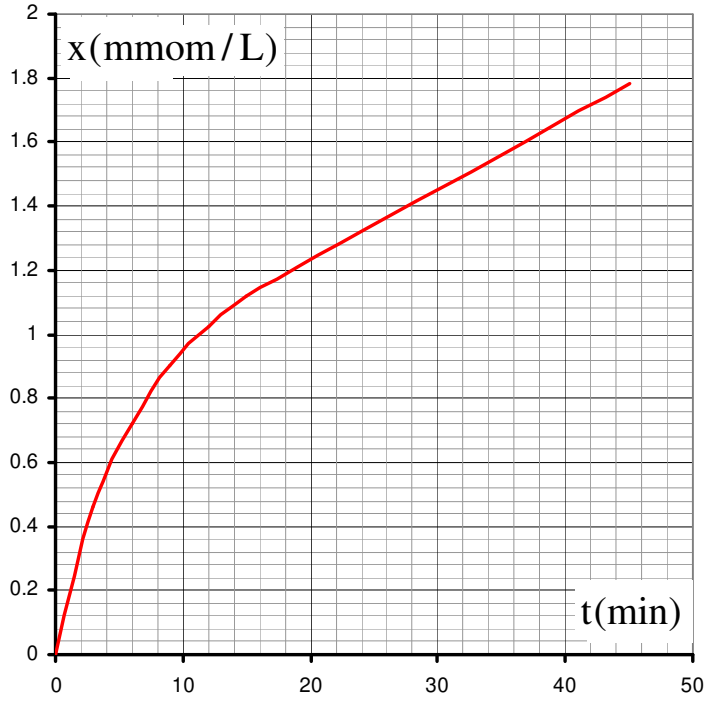
$$x = \frac{2.49.10^{-3} - G}{0.722}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

و نملأ الجدول اعتمادا 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 تنحل كليا في الماء) . نأخذ حجما $V = 50\ mL$ من (S_0) ثم نعايرها بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)}$) تركيزه المولي $C_1 = 2.0 . 10^{-4} mol.L^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :
($MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$) ، ($SO_4^{2-}{}_{(aq)}/SO_{2\,(aq)}$)

2- كيف تكشف تجريبيا عن حدوث التكافؤ ؟

3- إذا كان حجم محلول برمنغنات البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)}$) المضاف عن التكافؤ $V_E = 9.5\ mL$.
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 $250\ \mu g.m^{-3}$ ، هل الهواء المدروس ملوث ؟ برر .

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :

$$5 \times \left| SO_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \right.$$
$$2 \times \left| MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \right.$$
$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ + 10H_2O = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+ + 8H_2O$$

و عند اختزال H_2O ، H^+ تكون معادلة التفاعل المطلوبة كما يلي :

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

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 :

$$\frac{n_0(SO_2)}{5} = \frac{n_0(MnO_4^-)}{2}$$
$$\frac{CV}{5} = \frac{C_1 V_E}{2} \rightarrow C = \frac{5 C_1 V_E}{2V}$$
$$C = \frac{5 \times 2.10^{-4} \times 9.5.10^{-3}}{2 \times 50.10^{-3}} = 9.5.10^{-5} \text{ mol/L}$$

4- التركيز الكتلي لغاز SO_2 في الهواء المدروس :

وجدنا سابقا : $C = 9.5 . 10^{-5}$ mol/L و هو التركيز المولي لغاز SO_2 في الحجم $V = 50$ 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 :

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

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 :

$$n_0(SO_2) = C_0 V = 9.5 . 10^{-5} . 1 = 9.5 . 10^{-5} \text{ mol}$$

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

$$n_0(SO_2) = \frac{m_0(SO_2)}{M(SO_2)} \rightarrow m_0(SO_2) = n_0(SO_2)\, M(SO_2)$$

- $M(SO_2) = 32 + (2 + 16) = 64$ g/mol
- $m_0(SO_2) = 9.5 . 10^{-5} . 64 = 6.08 . 10^{-3}$ g

و عليه يمكن حساب الآن التركيز الكتلي لـ SO_2 في $2\ m^3$ من الهواء المنحل كما يلي :

$$C_m = \frac{m_0(SO_2)}{V_{air}}$$
$$C_m = \frac{6.08.10^{-3}}{2\,(m^3)} = 3.04.10^{-4} \text{ g/m}^3 = 304\,\mu\text{g/m}^3$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

5- طبيعة الهواء المدروس :

وجدنا سابقا $C_m = 304\ \mu g/m^3$ 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 $250\ \mu g.m^{-3}$ ، يمكن إذن اعتبار أن الهواء المدروس ملوث .

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

إيثانوات الإيثيل $C_4H_8O_2$ سائل شفاف صيغته نصف المفصلة هي : $CH_3COOC_2H_5$. إن التفاعل بين إيثانوات الإيثيل و محلول الصود $(Na^+ + HO^-)$ يسمى تفاعل التصبن و ينمذج بالمعادلة :

$$CH_3COOC_2H_5 + HO^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

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

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 : $G = \frac{K}{V_0}(\alpha.x + \beta)$ مع تحديد عبارتي الثابتين α ، β .

جـ- 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 :

$$x = C_0V_0(y_0 - y)$$

حيث y_0 هي قيمة y عند اللحظة $t = 0$.

ب- بقياس قيمة y في لحظات مختلفة تحصلنا 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 s] .

جـ- حدد من البيان المدة الزمنية $t_{1/2}$ اللازمة لتصبن نصف كمية الأستر الابتدائية .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$CH_3COOC_2H_5$ +	HO^- =	CH_3COO^- +	C_2H_5OH
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 :

$$G = k\,\delta$$

$$G = k\,(\lambda(CH_3COO^-)[CH_3COO^-] + \lambda(HO^-)[HO^-] + \lambda(Na^+)[Na^+]$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$G = k\,(\lambda(CH_3COO^-)\frac{x}{V_0} + \lambda(HO^-)\frac{C_0V_0 - x}{V_0} + \lambda(Na^+)\frac{n(Na^+)}{V_0}$$

Na^+ لم تدخل في التفاعل لذا يكون :

$$n(Na^+) = N_0(Na^+) = C_0V_0$$

و منه :

$$G = k\,(\lambda(CH_3COO^-)\frac{x}{V_0} + \lambda(HO^-)\frac{C_0V_0 - x}{V_0} + \lambda(Na^+)\frac{C_0V_0}{V_0})$$

$$G = k\,(\lambda(CH_3COO^-)\frac{x}{V_0} + \lambda(HO^-)\frac{C_0V_0}{V_0} - \lambda(HO^-)\frac{x}{V_0} + \lambda(Na^+)\frac{C_0V_0}{V_0})$$

$$G = \frac{k}{V_0}(\lambda(CH_3COO^-)\,x + \lambda(HO^-)\,C_0V_0 - \lambda(HO^-)\,x + \lambda(Na^+)\,C_0V_0)$$

$$G = \frac{k}{V_0}((\lambda(CH_3COO^-) - \lambda(HO^-))\,x + (\lambda(Na^+) + \lambda(HO^-))\,C_0V_0)$$

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

- $\alpha = (\lambda(CH_3COO^-) - \lambda(HO^-)$
- $\beta = \lambda(Na^+) + \lambda(HO^-)\,C_0V_0$

جـ- 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_0 ، G_f بدلالة α، β ، k ، V_0 :

لدينا سابقا :

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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

- $t = 0 \rightarrow x = 0 \rightarrow G_0 = \frac{k\beta}{V_0}$
- $t = t_f \rightarrow x = x_{max} = C_0V_0 \rightarrow G_f = \frac{k}{V_0}(\alpha x_{max} + \beta) = \frac{k}{V_0}(\alpha C_0V_0 + \beta)$

$$G_f = \frac{k\alpha C_0V_0}{V_0} + \frac{k\beta}{V_0} \rightarrow G_f = k\alpha C_0 + \frac{k\beta}{V_0}$$

4- أ- اثبات $x = C_0V_0(y - y_0)$:

$$y = \frac{G}{G_0 - G_f} = \frac{\frac{k}{V_0}(\alpha x + \beta)}{\frac{k\beta}{V_0} - (k\alpha C_0 + \frac{k\beta}{V_0})} = \frac{\frac{k}{V_0}(\alpha x + \beta)}{\frac{k\beta}{V_0} - k\alpha C_0 - \frac{k\beta}{V_0}} = \frac{\frac{k}{V_0}(\alpha x + \beta)}{-k\alpha C_0V_0} \rightarrow y = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha C_0V_0}$$

- $t = 0 \rightarrow x = 0 \rightarrow y_0 = -\frac{\beta}{\alpha C_0V_0}$

بطرح y_0 من y :

$$y - y_0 = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha C_0V_0} - (-\frac{\beta}{\alpha C_0V_0}) \rightarrow y - y_0 = -\frac{\alpha x + \beta}{\alpha C_0V_0} + \frac{\beta}{\alpha C_0V_0}$$

$$y - y_0 = \frac{-\alpha x - \beta + \beta}{\alpha C_0V_0} = \frac{-\alpha x}{\alpha C_0V_0} \rightarrow y - y_0 = \frac{-x}{C_0V_0}$$

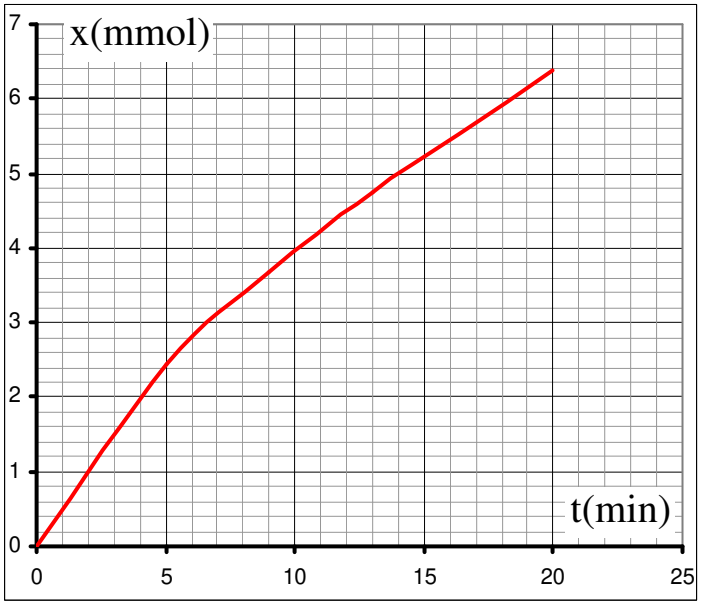
$$x = -C_0V_0(y - y_0) \rightarrow x = C_0V_0(y_0 - y)$$

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المنحنى البياني :



جـ- الزمن اللازم لتصبن نصف كمية الأستر الابتدائية :

- نبحث عن قيمة x عندما تتصبن نصف كمية الأستر الابتدائية .

- عند اللحظة Δt تتصبن 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 : $n_{1/2}(E) = x_{1/2}$ و منه :

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

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

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 :

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$$

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 :

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

جـ- 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 تحصلنا 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 :

- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 0{,}02 \cdot 0{,}5 = 10^{-2}$ mol
- $n_0(I^-) = C_2V_2 = 0{,}03 \cdot 0{,}5 = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ 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 :

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 :

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

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

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

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

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

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

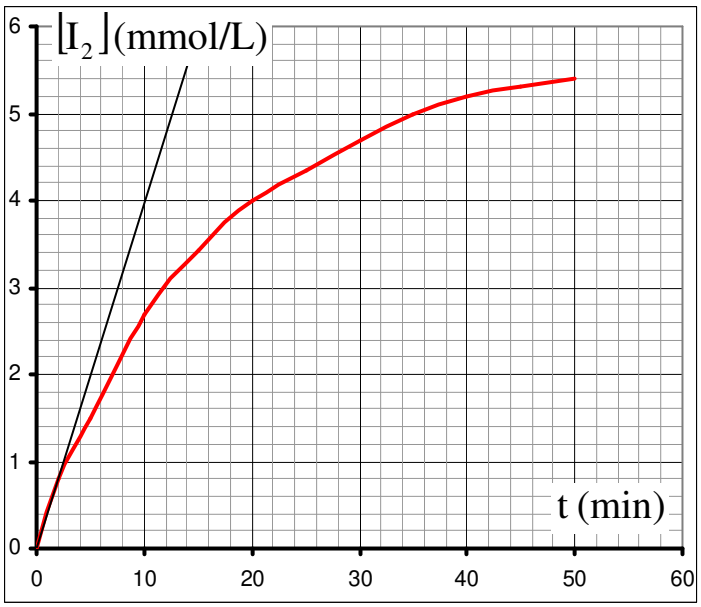
$$v(I_2) = \frac{d}{dt}(\alpha - \frac{\alpha}{1 - \alpha k t}) = (0 - \frac{\alpha(-\alpha k)}{(1 - \alpha k t)^2}) \rightarrow v(I_2) = \frac{\alpha^2 k}{(1 - \alpha k t)^2}$$

جـ- 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 $[I_2] = f(t)$:



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

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 :

$$t = 0 \rightarrow \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{4.10^{-3}}{10} = 4.10^{-4} \rightarrow v(I_2) = 4.10^{-4}\ mol/L.min$$

- 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 : $v_{t=0} = 4\ mol/L.min$ و منه :

$$k = \frac{4.10^{-4}}{(7.5.10^{-3})^2} = 7.11$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM