الجزء الثالث (حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي المعتمدة من طرف المعهد الوطني للبحث في التربية)

التمرين 17

1 – جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$C_{12}H_{22}O_{11\,(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$ = $C_6H_{12}O_{6\,(aq)}$ + $C_6H_{12}O_{6\,(aq)}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	n_0	بزيادة	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_0 - x$	بزيادة	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	بزيادة	x_{max}	x_{max}

2 - سرعة التفاعل مفهوم يتجانس مع كميّة مادة مقسومة على زمن . وتمثّل في كل لحظة مشتق التقدّم بالنسبة للزمن ، وهو ميل المماس في اللحظة t .

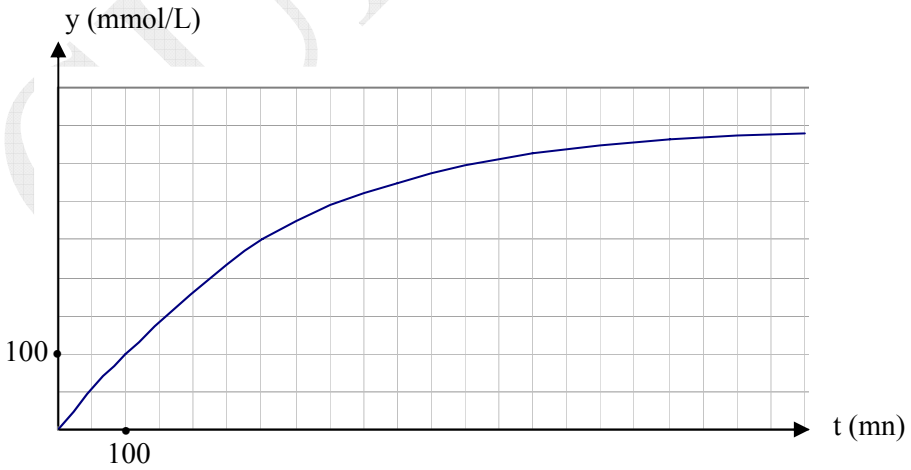
المطلوب هنا أن نبيّن أن السرعة الحجمية للتفاعل هي $\frac{dy}{dt}$.

لدينا $[S_i]=\frac{n_0}{V}$ و $[S]=\frac{n_0-x}{V}$ ، ولدينا كذلك $y = [S_i] - [S]$ ، و بالتالي : $y=\frac{n_0}{V}-\frac{n_0-x}{V}=\frac{x}{V}$

ومنه $\frac{dy}{dt}=\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ ، إذن $\frac{dy}{dt}$ هي السرعة **الحجمية** للتفاعل .

3 – الجدول :

t (mn)	0	100	300	500	700	900	1100
y (mmol/L)	0	100	250	325	363	381	390



4 -

لدينا $y=\frac{x}{V}$ ، أي $x(t)=V\,y(t)$

ازدياد $y(t)$ يؤدّي إلى ازدياد $x(t)$

نلاحظ أنه كلما يزداد تقدم التفاعل تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 18

معادلة التفاعل : $5Br^- + BrO_3^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$

للمزيد : الثنائيتان هما : BrO_3^-/Br_2 و Br_2/Br^-

المعادلتان النصفيتان: $2\,BrO_3^-{}_{(aq)} + 12\,H^+{}_{(aq)} + 10\,e^- = Br_{2\,(aq)} + 6\,H_2O_{(l)}$

$2\,Br^-{}_{(aq)} = Br_{2\,(aq)} + 2\,e^-$

1 - جدول التقدّم

معادلة التفاعل	$5\,Br^-{}_{(aq)} + BrO_3^-{}_{(aq)} + 6\,H^+ = 3\,Br_{2\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}$					
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)				
الحالة الابتدائية	0	$n_0\,(Br^-)$	$n_0(BrO_3^-)$	$n_0(H^+)$	0	زيادة
الحالة الانتقالية	x	$n_0\,(Br^-) - 5\,x$	$n_0(BrO_3^-) - x$	$n_0(H^+) - 6\,x$	$3\,x$	زيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0\,(Br^-) - 5\,x_{max}$	$n_0(BrO_3^-) - x_{max}$	$n_0(H^+) - 6\,x_{max}$	$3\,x_{max}$	زيادة

حصيلة المادة معناه التركيب المولي للمزيج (كمية المادة لكل متفاعل ولكل ناتج)

عند اللحظة $t = 0$

الفرد الكيميائي	Br^-	BrO_3^-	H^+	Br_2	H_2O
كمية المادة (mol)	12	2	12	0	زيادة

عند اللحظة $t = t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل)

نبحث أولا عن المتفاعل المحدّ ، بحيث نعدم عدد مولات كل متفاعل ونأخذ أصغر قيمة لـ x .

$n_0\,(Br^-) - 5\,x = 0 \quad \Rightarrow x = 2{,}4\,mol$

$n_0(BrO_3^-) - x = 0 \quad \Rightarrow x = 2\,mol$

$n_0(H^+) - 6\,x = 0 \quad \Rightarrow x = 2\,mol$

المتفاعلان المحدّان هما : BrO_3^- و H^+ ، ومنه $x_{max} = 2\,mol$

عند زمن نصف التفاعل تكون لدينا نصف قيمة x_{max} ، أي : $\frac{x_{max}}{2} = 1\,mol$ ، وبالتالي يكون التركيب المولي للمزيج :

الفرد الكيميائي	Br^-	BrO_3^-	H^+	Br_2	H_2O
كمية المادة (mol)	$12 - 5 = 7$	$2 - 1 = 1$	$12 - 6 = 6$	$3 \times 1 = 3$	زيادة

$t \to \infty$

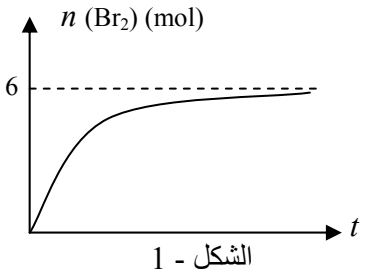
عند نهاية التفاعل يكون $x = x_{max}$ ، ويكون حينئذ التركيب المولي للمزيج :

الفرد الكيميائي	Br^-	BrO_3^-	H^+	Br_2	H_2O
كمية المادة (mol)	$12 - 10 = 2$	0	0	$3 \times 2 = 6$	زيادة

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 - أ) عند اللحظة t يكون $n(Br_2) = 3x$ ، وعندما ينتهي t نحو ∞ يكون $x = x_{max}$ ، وبالتالي يكون السلم في الشكل - 1 :

ب) تمثيل $g(t)$ ، $h(t)$ ، $k(t)$ (الشكل – 2)

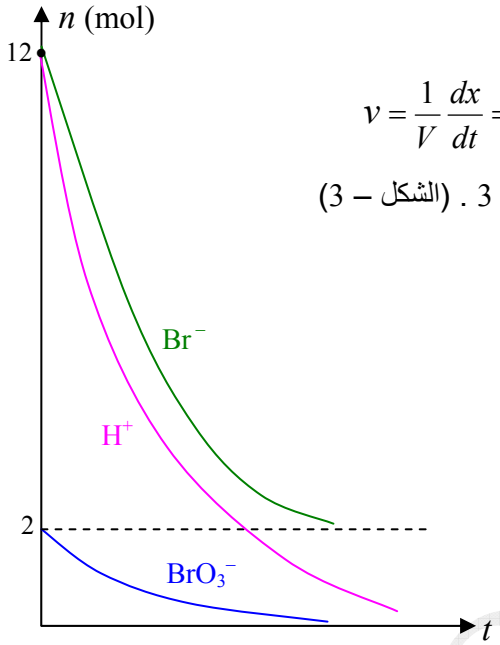


الشكل - 1

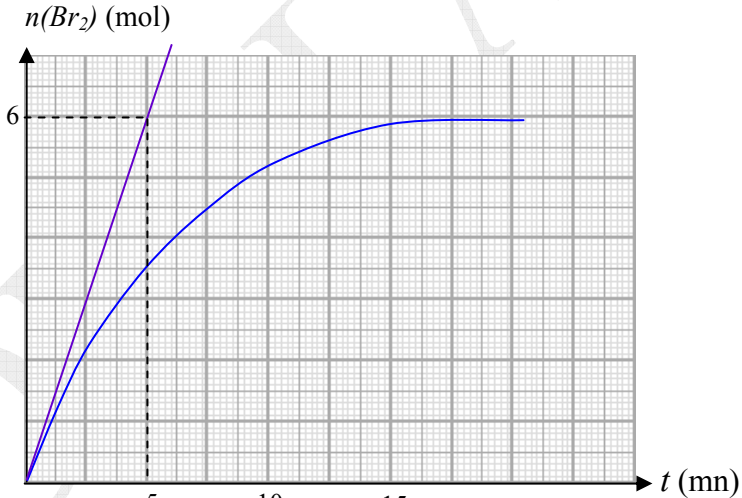
جـ) لدينا السرعة الحجمية التفاعل :

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d\frac{n(Br_2)}{3}}{dt} = \frac{1}{3V}\frac{d\,n(Br_2)}{dt}$$

إذن لحساب سرعة التفاعل ، نحسب ميل البيان $n(Br_2) = f(t)$ ونقسمه على 3 V . (الشكل – 3)



الشكل – 2 (تقريبي)



الشكل – 3

ميل المماس عند اللحظة $t = 0$ هو : $\frac{6}{5} = 1,2$ ، ومنه السرعة الحجمية للتفاعل هي : $v = \frac{1,2}{0,3} = 4\ mol.L^{-1}mn^{-1}$

التمرين 19

1- النواتج هي : شوارد المغنيزيوم (Mg^{2+}) وثنائي الهيدروجين (H_2) .

– 2

كمية مـادة حمض كلور الهيدروجين : $n\,(HCl) = n\,(H^+) = C\,V' = 0,1 \times 0,2 = 2,0 \times 10^{-2}$ mol

كمية مـادة المغنيزيوم : (حتى تكون النتائج متطابقة نأخذ كتلة المغنيزيوم $m = 8,6\,cg$

$$n(Mg) = \frac{m}{M} = \frac{8,6\times10^{-2}}{24,3} = 3,54\times10^{-3}\,mol$$

3 – المتفاعل المحد :

المعادلة	$Mg_{(S)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$Mg^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2\,(g)}$
$t = 0$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	0	0
t	$3,7\times10^{-3} - x$	$2,0\times10^{-2} - 2x$	x	x

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نعدم عدد مولات كل متفاعل في اللحظة t ونحسب قيمة x في كل معادلة .

$$3,54\times10^{-3}-x=0 \quad \Rightarrow \quad x=3,54\times10^{-3}\,mol$$

$$2,0\times10^{-2}-2x=0 \quad \Rightarrow \quad x=1,0\times10^{-2}\,mol$$

المتفاعل المحد هو المغنيزيوم لأن $3,54\times10^{-3} < 10\times10^{-3}$

4 - العبارة الحرفية للتقدم بدلالة P_{H_2} :

لدينا $P_{H_2}=P-P_{atm}$ ، ولدينا قانون الغازات المثالية $P_{H_2}V=n\,RT$ ، حيث n كمية مادة ثنائي الهيدروجين في اللحظة t والذي يساوي التقدم x . وبالتالي نكتب : $(P-P_{atm})V=x\,RT$ ، مع العلم أن V هو حجم غاز الهيدروجين في اللحظة t .

العبارة هي : $x=P_{H_2}.V\dfrac{1}{RT}$ (1)

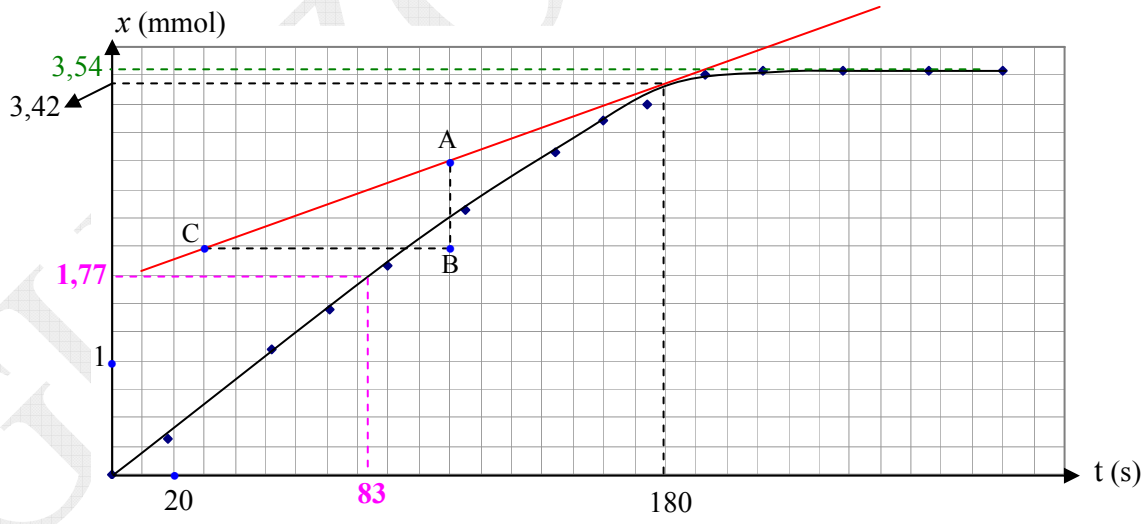
5 – ننشئ جدولا به قيم التقدم والزمن ، بالتعويض في العبارة (1) ، علما أن $V = 500 - 200 = 300\ mL = 3,0\times10^{-4}\ m^3$.

ودرجة الحرارة المطلقة $T = 20 + 273 = 293°K$ وبالتالي $x=(P-P_{atm})\times1,23\times10^{-7}$

من أجل القيمة الأولى لدينا $P = P_{atm}$ ، وبالتالي $x=0$

من أجل القيمة الثانية لدينا $P - P_{atm} = 2,5\times10^{3}\ Pa$ ، وبالتالي $x=3,1\times10^{-4}\,mol$ ، وهكذا بالنسبة للقيم الباقية .

t (s)	0	18	52	71	90	115	144	160	174	193	212	238	266	290
$x\,(mmol)$	0	0,31	1,10	1,45	1,84	2,32	2 ,83	3,10	3,24	3,50	3,54	3,54	3,54	3,54



6 – من البيان أو من الجدول لدينا $x_{max}\approx 3,54\ mmol$ ، وبالتالي $\dfrac{x_{max}}{2}=1,77\ mmol$ ، وهذه القيمة توافق الزمن $t_{1/2}=83\ s$

7 - السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 180\ s$:

$$v=\frac{1}{V}\frac{AB}{CB}=\frac{1}{0,2}\frac{0,75\times10^{-3}}{80}=4,7\times10^{-5}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

8 - إذا كان المقصود هو حساب حجم غاز الهيدروجين في الشرطين $\left(T = 293°K \ ; \ P = 1,009\times10^{5}\,Pa\right)$

من البيان لدينا عند $t = 180\ s$ تكون $x = 3,42\ mmol$ ، ونعلم أن $n\,(H_2) = x$.

نحسب الحجم المولي للغازات في درجة الحرارة $293°K$ ، أي حجم $1\ mol$.

$$PV_0 = n\,RT \Rightarrow V_0 = \frac{n\,RT}{P} = \frac{1\times8.31\times293}{1,009\times10^{5}} = 2413\times10^{-5}\,m^3 = 24,13L$$

حجم ثنائي الهيدروجين هو V_{H_2} حيث : $n\,(H_2) = \dfrac{V_{H_2}}{V_0}$ ، وبالتالي : $V_{H_2} = 24,13\times3,4\times10^{-3} = 82\times10^{-3}\,L$

$n\,(Mg^{2+}) = x = 3,42\ mmol$ ، ويكون التركيز المولي $\left[Mg^{2+}\right] = \dfrac{3,42\times10^{-3}}{0,2} = 1,71\times10^{-2}\,mol.L^{-1}$

التمرين 20

ملاحظة : في البيـان المرفق مع التمرين ،لدينا على التراتيب $[I_2]\ (mmol/L)$ وليس mol/L .

1 - نبرّد الجزء الذي نريد معايرته من أجل إيقاف التفاعل فيه (أي إيقاف تكوّن ثنائي اليود) ، وذلك للتمكن من معايرة فقط الكمية التي تكون موجودة في لحظة التبريد .

2 – الثنائيتان هما : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ و I_2 / I^-

3 – النوع الكيميـائي المرجع هو شاردة اليود I^-

التعليل : رقم تأكسد عنصر اليود ارتفع من (-1) في I^- إلى (0) في I_2

4 – النوع الكيميـائي المؤكسد هو شاردة البيروكسوثنائي كبريتات $S_2O_8^{2-}$.

التعليل : رقم تأكسد عنصر الكبريت في $S_2O_8^{2-}$ هو x حيث : $2x - 16 = -2$ ، ومنه : $x = 7$

رقم تأكسد عنصر الكبريت في SO_4^{-2} هو x' حيث : $x' - 8 = -2$ ، ومنه : $x' = 6$ (رقم التأكسد انخفض)

5 – المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما : $S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$ معادلة الإرجـاع

$2\,I^- = I_2 + 2\,e^-$ معادلة الأكسدة

6 – كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات :

$$n\,(S_2O_8^{2-}) = n\,(K_2S_2O_8) = C_1\,V_1 = 1,5\times10^{-2}\times0,5 = 7,5\times10^{-3}\ \ mol$$

$$n\,(I^-) = n\,(KI) = C_2\,V_2 = 0,5\,C_2$$

7 – جدول التقدم

معادلة التفاعل	$2\,I^-_{(aq)}$	+	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	=	$I_{2(aq)}$	+	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)					
الابتدائية	0	$n\,(I^-)$	$n\,(S_2O_8^{2-})$		0		0
الانتقالية	x	$n\,(I^-) - 2x$	$n\,(S_2O_8^{2-}) - x$		x		$2x$
النهائية	x_{max}	$n\,(I^-) - 2x_{max}$	$n\,(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$		x_{max}		$2x_{max}$

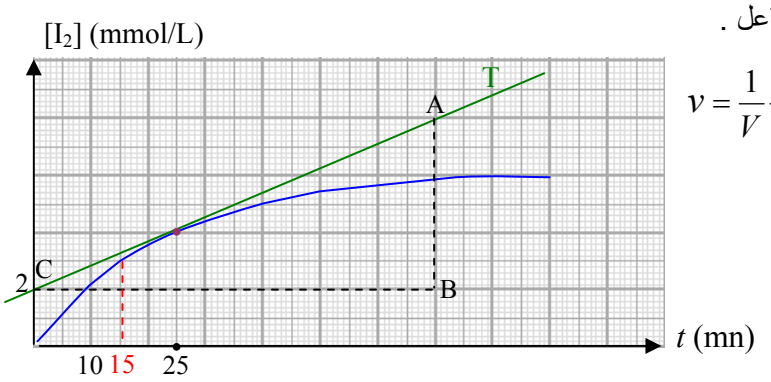
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

لكي نتأكد أن x يتغيّر بنفس الطريقة التي يتغيّر بها $[I_2]$ بدلالة الزمن ، نجد العلاقة بين x و $[I_2]$.

لدينا من جدول التقدم : $n(I_2) = x$ ، ومنه : $[I_2]\,V = x$ ، حيث V هو حجم المزيج وقيمته 1L ، وبالتالي $[I_2] = x$

إذن التقدم والتركيز المولي لثنائي اليود يتطوران بنفس الكيفية .

8 – نحسب ميل المماس T والذي يمثل السرعة الحجمية للتفاعل .



$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{2\times 3\times 10^{-3}}{7\times 10} = 8{,}5\times 10^{-5}\, mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

9 – من البيان نستنتج التركيز المولي النهائي لثنائي اليود ، وهو $[I_2] = 6 \times 10^{-3}$ mol/L ،

ومنه كمية مـادة ثنائي اليود: $n(I_2) = [I_2]\,.\,V = 6 \times 10^{-3} \times 1 = 6 \times 10^{-3}$ mol

لو كان المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}$ لكنا وجدنا كمية مادة ثنائي اليود $7{,}5 \times 10^{-3}$ mol ، أي عدد مولات $S_2O_8^{2-}$ التي حسبناها سابقا .

إذن المتفاعل المحد هو شوارد اليـود .

ملاحظة : في مثل هذا التحول يجب أن تكون شوارد اليود دائما بزيادة ، والسبب مذكور في الدرس ، ومع ذلك نتابع حل التمرين .

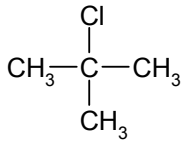
10 – زمن نصف التفاعل هو الزمن الموافق لنصف قيمة التقدم النهائي .

من البيان التقدم الأعظمي $x_{max} = 6\times 10^{-3}\, mol$ ومنه $\frac{x_{max}}{2} = 3\times 10^{-3}\, mol$. الزمن الموافق على البيان هو $t_{1/2} = 15mn$

11 – بما أن المتفاعل المحد هو شاردة اليود فإن $n(I^-) - 2x_{max} = 0$ ، ومنه $n(I^-) = 2 \times 6 \times 10^{-3} = 1{,}2 \times 10^{-2}$ mol

ولدينا $n(I^-) = 0{,}5\ C_2$ ، ومنه : $C_2 = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol/L

التمرين 21

المركب العضوي 2- كلور – 2 – ميثيل بروبان هو  . من أجل اختصار الكتابة نمثله بـ $R - Cl$ ، حيث الجذر الألكيلي R هو $-C(CH_3)_3$

نكتب المعادلة إذن : $R - Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = R - OH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

1 – يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قيـاس الناقلية لأن في المزيج المتفاعل توجد الشوارد ، وهي Cl^- و H^+ ، ونعلم أن الشوارد هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية للمحـاليل .

2 – التركيز الكتلي لـ $R - Cl$ هو $S = 4$ g/L

التركيز المولي هو التركيز الكتلي مقسوم على الكتلة الجزيئية المولية ، أي $C = \frac{S}{M}$

كمية مادة $R - Cl$ هي : $n(R - Cl) = [R - Cl]\,.\,V = \frac{S}{M}\,.\,V = 2 \times 10^{-3} \times \frac{4}{92{,}5} = 8{,}6 \times 10^{-5}$ mol

الماء موجود بزيـادة ، حيث لدينا الحجم المضاف هو $80\times\frac{95}{100} = 76\, mL$. ونعلم أن الكتلة الحجمية للماء هي 1 g/mL

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
GUEZOURI Aek

إذن كتلة الماء المضافة هي 76 g ، وهذا يوافق $n(H_2O) = \frac{76}{18} = 4{,}22\ mol$ ، وهي كمية كبيرة بالنسبة لكمية R – Cl

3 – جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$R\text{-}Cl_{(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$ = $R\text{-}OH_{(aq)}$ + $H^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$				
حالة الجملة الكيميائية	التقدم	كمية المـــادة بـ *(mol)*				
الحالة الابتدائية	0	$8{,}6\times10^{-5}$	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$8{,}6\times10^{-5} - x$	زيادة	x	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$8{,}6\times10^{-5} - x_{max}$	زيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

4 - تُعطى الناقلية النوعية بالعلاقة $\sigma = \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{H^+}[H^+]$ ، ولدينا : $[Cl^-] = \frac{n(Cl^-)}{V}$ و $[H^+] = \frac{n(H^+)}{V}$.

ومن جدول التقدم نستنتج $n(Cl^-) = n(H^+) = x$ ، ومنه : $\sigma = \frac{(\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H^+})}{V} x$ (1)

5 – تكون الناقلية النوعية معدومة في اللحظة $t = 0$ ، لأن المزيج يكون خاليا من الشوارد (يتواجد نوعان كيميائيان جزيئيان هما R- Cl و H_2O ، مع الإشارة إلى أننا أهملنا شوارد $H^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ في الماء لأن تركيزهما حوالي 10^{-7} mol/L)

6 – في نهاية التفاعل يكون $x = x_{max}$ ، وبالتالي تكون الناقلية النوعية : $\sigma_f = \frac{(\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H^+})}{V} x_{max}$ (2)

7 – التقدم الأعظمي يساوي كمية مادة 2 – كلور-2- ميثيل بروبان ، أي $x_{max} = 8{,}6\times10^{-5}\ mol$

8 – بتقسيم العلاقتين (1) و (2) طرفا لطرف نجد $\frac{\sigma_f}{\sigma} = \frac{x_{max}}{x}$ ، ومنه $x = x_{max} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_f}$ (3)

9 - نستعمل العلاقة (3) لحساب التقدم في كل لحظة ، مع العلم أن $\sigma_f = 298{,}1\ \mu S.cm^{-1}$ (من الجدول) .

من أجل كل لحظة نقسم $\sigma(t)$ على σ_f ونضرب الناتج في x_{max} ، مع ترك الناقليتين النوعيتين بنفس الوحدة .

t (s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
x (µ *mol*)	0	15,2	21,5	28,6	34,9	41,2	46,6	49,3	55,5	59,1
t (s)	100	110	120	140	160	190	220	240	285	315
x (µ *mol*)	61,8	65,4	67,2	71,6	75,2	78,8	80,6	82,4	84,2	85,1
t (s)	365	375	380	450						
x (µ *mol*)	86,0	86,0	86,0	86,0						

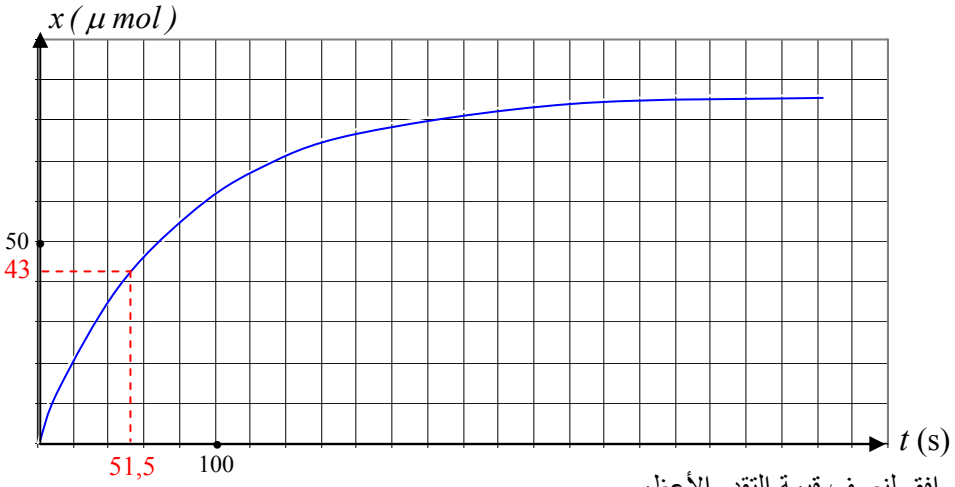
GUEZOURI Aek

10 - تمثيل التقدم بدلالة الزمن :

على محور التراتيب غيّرت السلم

بـ: 1 cm → 10 µ mol

للتذكير : ($1\mu\ mol = 10^{-6}\ mol$)

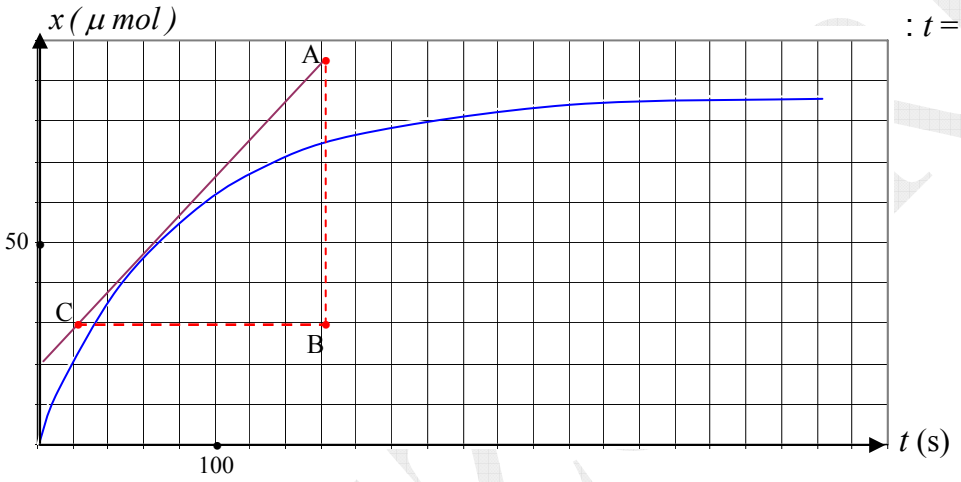


11 – زمن نصف التفاعل هو الزمن الموافق لنصف قيمة التقدم الأعظمي .

لدينا التقدم الأعظمي $x_{max} = 86\ \mu\ mol$ ، ومنه $\frac{x_{max}}{2} = 43\mu\ mol$. الزمن الموافق على البيان $t_{1/2} \approx 51{,}5\ s$

12 –

السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 60\ s$:

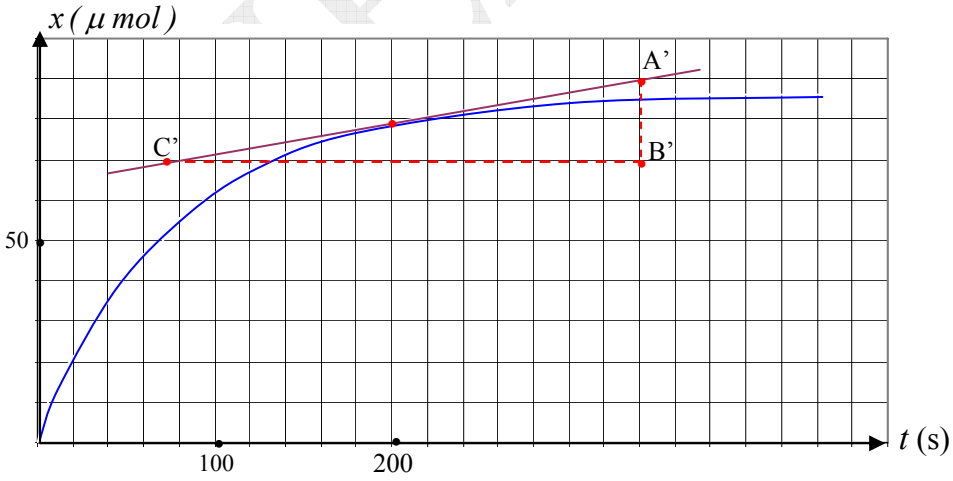


$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{AB}{CB}$$

$$v = \frac{1}{82\times10^{-3}}\frac{66\times10^{-6}}{140}$$

$$v = 5{,}7\times10^{-6}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t' = 200\ s$:



$$v' = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{A'B'}{C'B'}$$

$$v' = \frac{1}{82\times10^{-3}}\frac{20\times10^{-6}}{270}$$

$$v' = 9{,}0\times10^{-7}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

13 - السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 200\ s$ أصغر من السرعة في اللحظة $t' = 60\ s$. تناقص السرعة سببه تناقص تراكيز المتفاعلات خلال الزمن .

الذي يوضح ذلك بيانيا هو تناقص ميل المماس كلما زاد الزمن ، إلى أن يصبح هذا الميل معدوما عندما يصبح المماس أفقيا .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 22

معادلة التحوّل الكيميـائي : $3\ HNO_{2\,(aq)} = 2\ NO_{(g)} + H_3O^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$

1 – جدول التقدم

معادلة التفاعل		$3\ HNO_{2\,(aq)}$ =	$NO_{(g)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ +	$NO_3^-{}_{(aq)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة بـ *(mol)*			
الحالة الابتدائية	0	$n_0\,(HNO_2)$	0	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_0\,(HNO_2) - 3\ x$	x	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0\,(HNO_2) - 3\ x_{max}$	x_{max}	x_{max}	x_{max}

لدينا في اللحظة t كمية مادة حمض الأزوتيد هي : $n\left(HNO_2\right) = n_0\ (HNO_2) - 3x$ ، ومنه تركيزه المولي هو :

$[HNO_2] = \dfrac{n\left(HNO_2\right)}{V} = \dfrac{n_0(HNO_2)}{V} - \dfrac{3x}{V}$ ، حيث V هو حجم المحلـول .

$$(1) \qquad [HNO_2] = C_0 - \frac{3x}{V}$$

أما كمية مادة شاردة النترات (NO_3^-) فهي : $n\,(NO_3^-) = x$ ، ومنه التركيز المولي لهذه الشاردة :

$$(2) \qquad \left[NO_3^-\right] = \frac{x}{V}$$

2 – السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير التقدم في مجال زمني صغير dt ، وتتمثل مشتق التقدّم بالنسبة للزمن في لتر من المزيج المتفاعل . أي : $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$

- بالنسبة للمنحني $f\,(t)$ ، فهو يمثل اختفاء حمض الأزوتيد HNO_2 خلال الزمن . نرمز لسرعة الاختفاء بـ v_d ، ونكتب :

$v_d = -\dfrac{d\,[HNO_2]}{dt}$ ، وباستعمال العلاقة (1) تصبح السرعة : $v_d = -\dfrac{dC_0}{dt} + \dfrac{3}{V}\dfrac{dx}{dt} = \dfrac{3}{V}\dfrac{dx}{dt}$ (مشتق عدد ثابت يساوي 0)

وبالتالي نكتب $v_d = 3v_x$ ، حيث v_x هي السرعة الحجمية للتفاعل ، ومنه $v_x = \dfrac{v_d}{3}$ (3)

إذن يمكن معرفة السرعة الحجمية للتفاعل من البيان $f\,(t)$.

- بالنسبة للمنحني $g\,(t)$ ، فهو يمثل تشكل شاردة النترات خلال الزمن . نرمز لسرعة التشكل بـ v_a ، ونكتب :

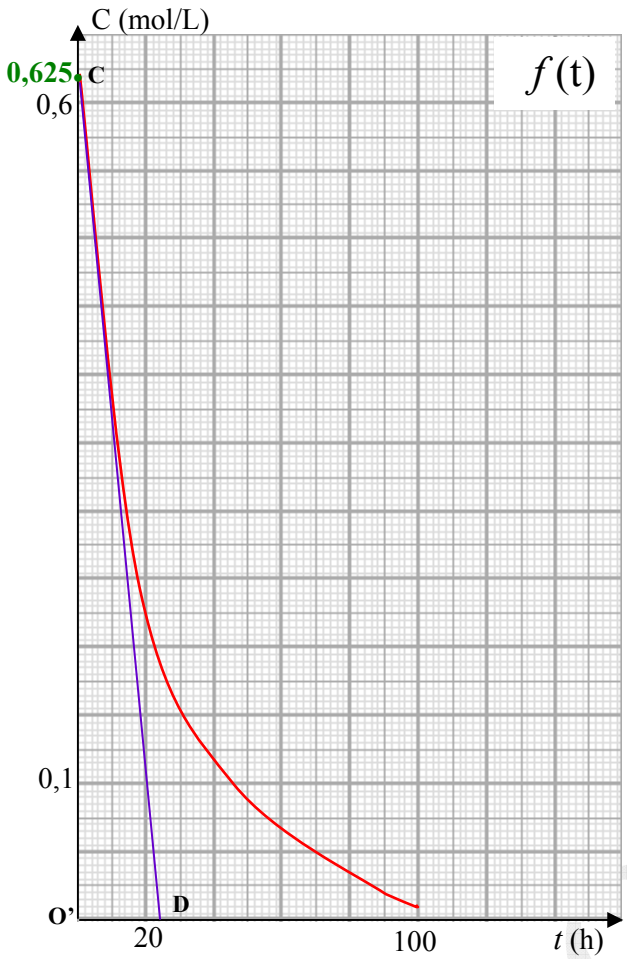
$v_a = \dfrac{d\left[NO_3^-\right]}{dt}$ ، وباستعمال العلاقة (2) تصبح السرعة : $v_a = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$

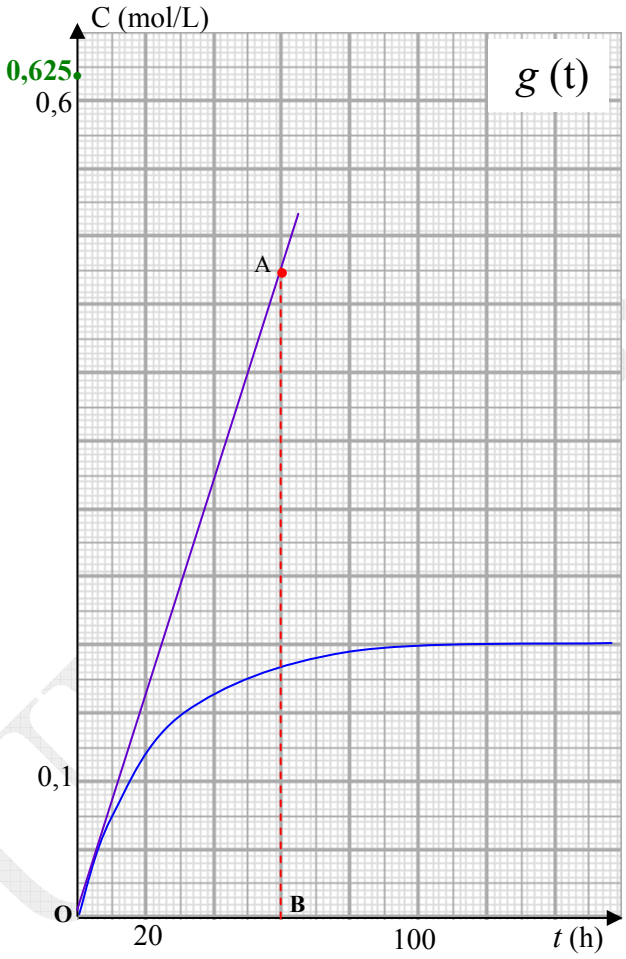
وبالتالي نكتب $v_x = v_a$ (4)

إذن يمكن معرفة السرعة الحجمية للتفاعل من البيان $g\,(t)$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
GUEZOURI Aek

3 - السرعة الحجمية الإبتدائية للتفاعل (v_0) : نحسبها بيانيا في اللحظة $t = 0$ إما من البيان f (t) أو g (t)





من البيان g (t) :

سرعة ظهور شاردة النترات هي :

$$v_a = \frac{d\left[NO_3^-\right]}{dt} = \frac{AB}{OB} = \frac{9,6 \times 0,05}{60} = 8,0 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$$

باستعمال العلاقة (4) نجد السرعة الحجمية للتفاعل $v_0 = v_x = 8,0 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$

من البيان f (t) :

سرعة اختفاء حمض الأزوتيد هي :

$$v_a = -\frac{d\left[HNO_2\right]}{dt} = -\left(-\frac{O'C}{O'D}\right) = +\frac{0,625}{25} = 2,5 \times 10^{-2}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$$

باستعمال العلاقة (3) نجد السرعة الحجمية للتفاعل $v_0 = v_x = \frac{2,5 \times 10^{-2}}{3} = 8,3 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$

السرعتان متساويتان في حدود دقة التمثيل البياني .

4 - نقطة تقاطع البيانين توافق : $[HNO_2] = [NO_3^-] = 0,15\ mol.L^{-1}$

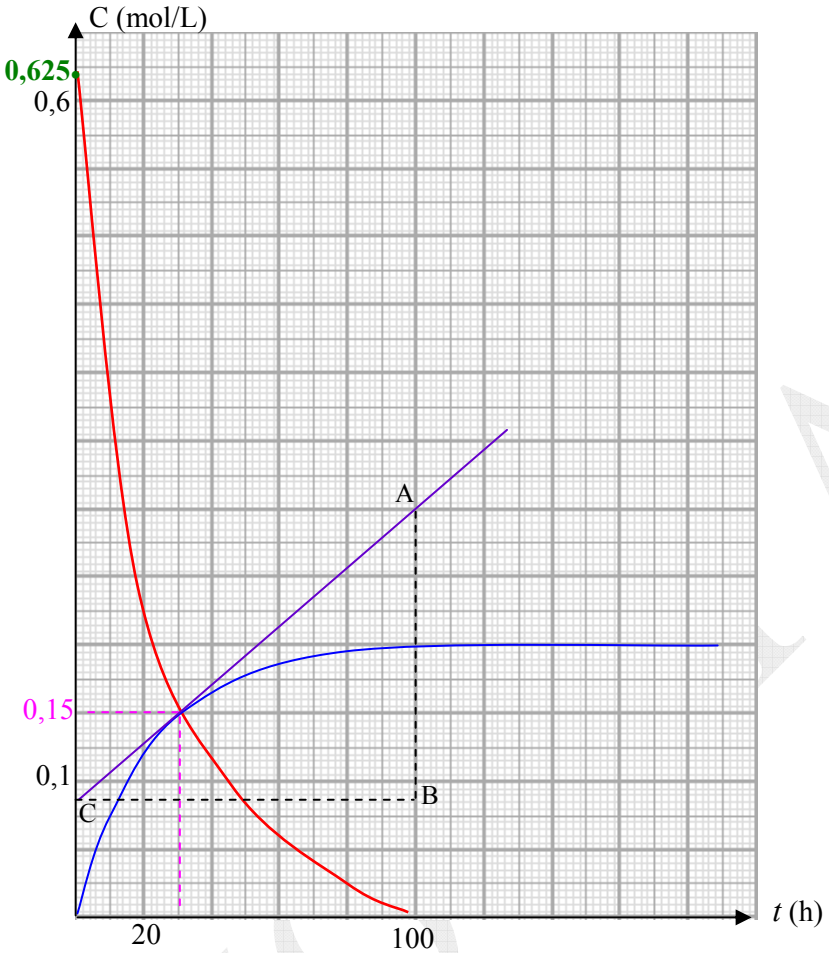
ومن معادلة التحول نستنتج : $[H_3O^+] = 0,15\ mol.L^{-1}$

حجم المحلول غير معروف .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t_1 :

$$v'_x = v'_a = \frac{AB}{CB} = \frac{4{,}3 \times 0{,}05}{100} = 2{,}1 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$$



5 - السرعة تتناقص ، والعامل الحركي هو التركيز المولي لحمض الأزوتيد .

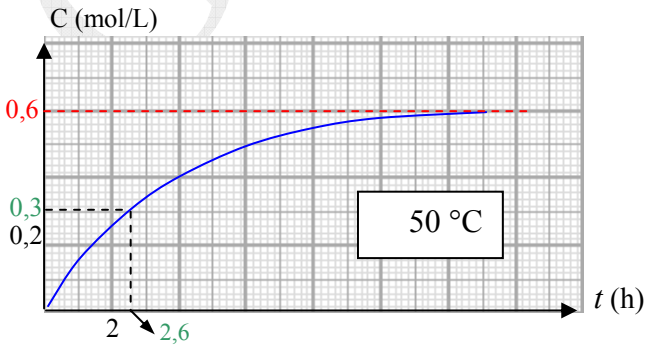
6 – نعتبر التحول قد انتهى في اللحظة $t = 100$ h ، وعندها تنعدم السرعة الحجمية للتفاعل . ميل المماس معدوم بدءا من $t = 100h$

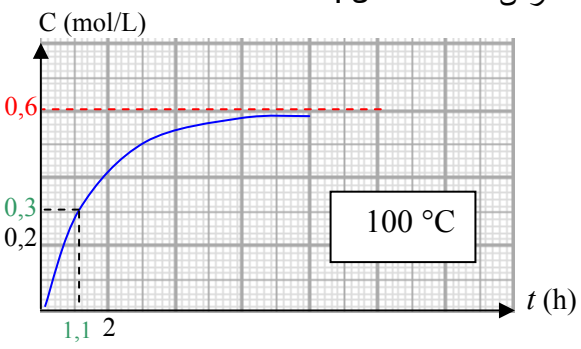
(مع تصحيح البيان الأزرق بالنسبة للأحمر)

التمرين 23

معادلة التحول : A + B = C + D

1 – زمن نصف التفاعل :





C : معناه التركيز المولي للفرد الكيميائي C الذي ينتج في التحوّل الكيميائي .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

A	+	B	=	C	+	D
n_A				0		
$n_A - x$				x		

لدينا في اللحظة t : $x = [C].V$ ، فمن أجل قيمتين لـ x ، x_1 و x_2 نكتب : $x_1 = [C_1]V$ ، $x_2 = [C_2]V$

فإذا كان $x_2 = \frac{x_1}{2}$ ، فإن كذلك بتقسيم العلاقتين طرفا لطرف يكون $[C_2] = \frac{[C_1]}{2}$.

إذن لكي نحسب زمن نصف التفاعل يكفي أن نقسم التركيز الأعظمي للنوع الكيميائي C على 2 ونستنتج $t_{1/2}$ من بيان التركيز .

2 – كلما كان زمن نصف التفاعل أقل تكون سرعة التفاعل عند $t = 0$ أكبر ، أي أن كلما كانت درجة حرارة المزيج أكبر كلما كان التحول أسرع . (درجة الحرارة عامل حركي)

التمرين 24

1 - أ) سبب تحول اللون البنفسجي لعديم اللون هو تفاعل شاردة البرمنغنات وتحولها لشاردة المنغنيز Mn^{2+} عديمة اللون . **أما سبب زوال اللون** ، فيجب أن نبيّن أن شاردة البرمنغنات هي المتفاعل المحدّ .

كمية مادة البرمنغنات :

$n\,(MnO_4^-) = [MnO_4^-]\,V_1 = 0{,}2 \times 0{,}2 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-5}$ mol ، حيث V_1 هو حجم برمنغنات البوتاسيوم .

$1\ cm^3 = 1mL = 10^{-3}\ L$

كمية مادة حمض الأكساليك :

$n\,(H_2C_2O_4) = [H_2C_2O_4]\,V_2 = 0{,}2 \times 0{,}005 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol ، حيث V_2 هو حجم حمض الأوكساليك .

معادلة التحوّل الكيميائي هي :

$$2\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\ H^+{}_{(aq)} + 5\ H_2C_2O_4{}_{(aq)} = 2\ Mn^{2+}{}_{(aq)} + 10\ CO_2{}_{(g)} + 8\ H_2O_{(l)}$$

المتفاعلان	$2\ MnO_4^-{}_{(aq)}$	+ $5\ H_2C_2O_4{}_{(aq)}$
$t = 0$	$4{,}0 \times 10^{-5}$	10^{-3}
t	$4\times10^{-5} - 2x$	$10^{-3} - 5x$

$4\times10^{-5} - 2x = 0 \Rightarrow x = 2\times10^{-5}\,mol$

$10^{-3} - 5x = 0 \Rightarrow x = 2\times10^{-4}\,mol$

إذن المتفاعل المحد هو برمنغنات البوتاسيوم (أصغر قيمة للتقدم)

ونستنتج من هذا أن الكمية المضافة (0,2 mL) تختفي كلها عند إضافتها

أو نقول كمية مادة حمض الأوكساليك يلزمها لكي تختفي كلها كمية من البرمنغنات قدرها $n\left(MnO_4^-\right) = \frac{2}{5}\times10^{-3} = 4\times10^{-4}\,mol$

وهذه القيمة أكبر من $4\times10^{-5}\,mol$.

ب) السرعة الحجمية الوسطية (المتوسطة) المقصودة هي : $v = \frac{1}{V}\frac{\Delta x}{\Delta t}$ (1)

لدينا $n\,(MnO_4^-) = 4\times10^{-5} - 2x = 0$ ، يمكن أن نكتب $\frac{\Delta n\left(MnO_4^-\right)}{\Delta t} = 0 - 2\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ، وبالتالي

$$(2)\quad \frac{\Delta x}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta n\left(MnO_4^-\right)}{\Delta t}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

بتقسيم طرفي المعادلة (2) على V (حجم المزيج) نكتب : $\frac{1}{V}\times\frac{\Delta x}{\Delta t}=-\frac{1}{2V}\frac{\Delta n(MnO_4^-)}{\Delta t}$ ، ومنه السرعة الحجمية المتوسطة

$v=-\frac{1}{2\times0,2}\left(\frac{0-4\times10^{-5}}{45-0}\right)=2,2\times10^{-6}mol.L^{-1}s^{-1}$ (أهملنا 0,2 mL أمام 200 mL)

2 – بعد زوال اللون البنفسجي وجدنا $x=2\times10^{-5}mol$ وهي نفسها التقدم الأعظمي ، حينئذ تكون كمية مادة حمض الأكساليك الباقية في المزيج : $n(H_2C_2O_4)=10^{-3}-5x=10^{-3}-5\times2\times10^{-5}=9,0\times10^{-4}mol$ ، أما التركيز المولي للحمض هو :

$$[H_2C_2O_4]=\frac{9\times10^{-4}}{0,2}=4,5\times10^{-3}mol/L$$

3 - أ) $v'=-\frac{1}{2\times0,2}\left(\frac{0-4\times10^{-5}}{28-0}\right)=3,57\times10^{-6}mol.L^{-1}s^{-1}$

وجدنا السرعة الثانية أكبر من الأولى .

في التجربة الأولى نلاحظ أن الكمية 0,2 mL من البرمنغنات نفذت في المدة 45 s ، أما في التجربة الثانية نلاحظ أن نفس الكمية نفذت في مدة أقل (28 s) . وكأننا أضفنا 0,4 mL من البرمنغنات جملة واحدة والسرعة شرعت في التزايد ، وهذا غير منطقي في تفاعل عادي ، لأن تناقص التركيز يؤدّي إلى تناقص السرعة ، لكن في هذا التحول حدث ما يلي : في التجربة الثانية (الإضافة الثانية) كانت هناك كمية من شوارد المنغنيز Mn^{2+} الناتجة عن الإضافة الأولى ، وهذه الشوارد كانت سببا في تحفيز التفاعل (التحفيز الذاتي في هذه الحالة) . وهذا ما جعل السرعة في التجربة الثانية أكبر من السرعة في التجربة الأولى .

4 – في هذه الحالة (أي التجربة الثانية) يتدخّل عاملان حركيان هما التحفيز ودرجة الحرارة ، لهذا تكون السرعة أكبر ولا يدوم التحول إلا ثانية واحدة .

التمرين 25

معادلة التحلّل : $2\,H_2O_{2\,(l)} = 2\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)}$ (إضافة رقم 2 أمام H_2O_2)

1 – دون الوسيط يكون التفاعل بطيئا ، وخاصة في درجة حرارة منخفضة .

2 – في هذا التحوّل لدينا وساطة متجانسة ، أي أن الوسيط والمتفاعلات من نفس الطور (سوائل) .

للعلم فقط أن في حالة الوساطة المتجانسة يظهر الناتج في جميع أنحاء البيشر ، أما في الوساطة غير المتجانسة يظهر الناتج بجوار الوسيط .

يمكن تحفيز هذا التفاعل بواسطة سلك من البلاتين (وساطة غير متجانسة) بحيث نلاحظ انطلاق غاز الأكسجين بجوار السلك فقط .



المرحلة 3



المرحلة 4

3 – الشيء الذي يوضّح أن الوسيط قد شارك في التفاعل هو صورة المرحلة (3) - اللون البنّي والفوران

الفوران : انطلاق ثنـائي الأكسجين O_2 .

اللون البني: ناتج عن المركبات المعقدة التي يمر بها الوسيط وهو يسرّع في التفاعل ، حيث أنه يغيّر آلية (ميكانيزم) التفاعل .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
GUEZOURI Aek

4 – المعلومة المتعلقة بالوسيط التي تبرزها الصورة نرصدها في صورة المرحلة 4 ، بحيث أن هذا اللون الأصفر الصدئي هو لون شوارد الحديد الثلاثية . يدلّ هذا على أن الوسيط أنهى مهمته وعاد إلى لونه الطبيعي (الأصلي) .

التمرين 26

معادلة التحوّل الكيميـائي : $2\,H_2O_{2\,(aq)} = 2\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)}$

1 - أ) من البيان نستنتج كمية مادة الماء الأكسوجيني الموافقة لـ $t = 10\ mn$ ، $n\,(H_2O_2) = 4,5\ mol$

ب) من أجل ذلك ننشئ جدول التقدم

المعادلة	$2\,H_2O_{2\,(aq)} = 2\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)}$		
$t = 0$	$n_0\,(H_2O_2)$	بزيادة	0
t	$n_0\,(H_2O_2) - 2x$	بزيادة	x

في اللحظة $t = 10\ mn$ تكون كمية مـادة الماء الأكسوجيني:

$$n\,(H_2O_2) = 7,8 - 2x = 4,5$$

وبالتالي $x = 1,65\ mol$ ، ومنه كمية مادة ثنائي الأكسوجين هي : $n\,(O_2) = 1,65\ mol$.

الماء موجود بكثرة لأن الماء الأكسوجيني في هذه الحالة عبارة عن محلول مائي ($H_2O_{2\,(aq)}$) أي الماء موجود قبل التفاعل . ومنه التركيب المولي للمزيج : $n\,(H_2O_2) = 4,5\ mol$ ، $n\,(O_2) = 1,65\ mol$

جـ) سرعة اختفاء المـاء الأكسوجيني :

$$v = -\frac{d\,n\,(H_2O_2)}{dt} = -\left(-\frac{AB}{BC}\right) = \frac{6,3}{25} = 2,5\times10^{-1}\ mol.mn^{-1}$$

2 - أ) نقطة تقاطع بيـان سرعة اختفـاء الماء الأكسوجيني مع محور التراتيب هي السرعة في غيـاب الوسيط .

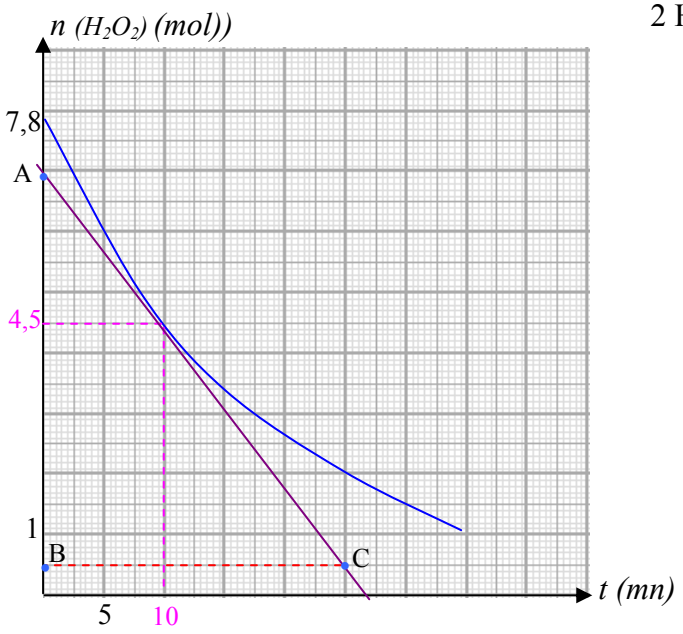
$$v = 3,3\times10^{-2}\ mol.mn^{-1}$$

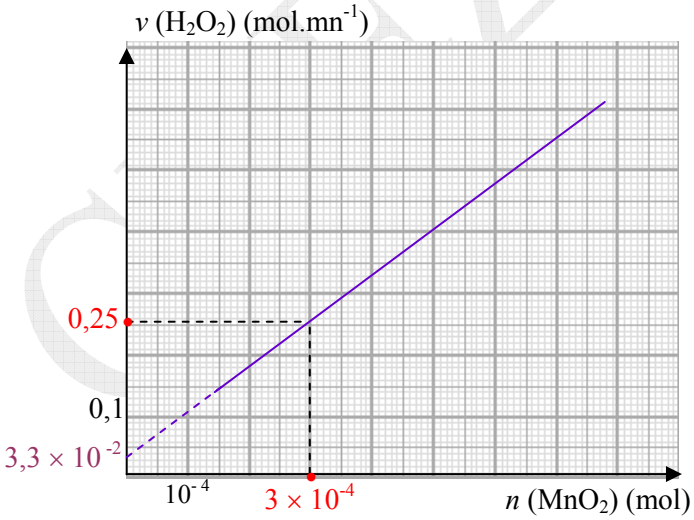
ب) لإيجاد كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال -1 ،

نستعمل بيان السرعة ونأخذ القيمة الموافقة لـ $v = 0,25\ mol.mn^{-1}$

وهي : $n\,(MnO_2) = 3 \times 10^{-4}\ mol$

جـ) كلما استعملنا كمية أكبر من الوسيط نحصل على سرعة أكبر عند اللحظة $t = 0$.





قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 27

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

1 - السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغيّر التقدّم في المدة الصغيرة dt وذلك في لتر واحد من المزيج المتفاعل ، وتتمثّل في مشتق التقدّم بالنسبة للزمن في وحدة الحجم .

أي : $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ ، ولكي نعبّر عنها بدلالة $\left[S_2O_8^{2-}\right]$ ننشئ جزءا من جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-} + I_{2\,(aq)}$	
t = 0	$n_0\,(S_2O_8^{2-})$	
t	$n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x$	

لدينا كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ في اللحظة t هي : $n\left(S_2O_8^{2-}\right) = n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x$ ، ومنه : $\left[S_2O_8^{2-}\right] = \frac{n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x}{V}$

باشتقاق طرفي هذه المعادلة بالنسبة للزمن : $\frac{d\left[S_2O_8^{2-}\right]}{dt} = \frac{1}{V}\left(\frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt}\right) = -\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ ، (مشتق عدد ثابت = 0)

وبالتالي سرعة التفاعل بدلالة تركيز شاردة البروكسوثنائي كبريتات هي : $v = -\frac{d\left[S_2O_8^{2-}\right]}{dt}$

2 - **ملاحظة خاصة بالمعطيات** : في التجارب الأربعة استعملنا الوسيط فقط في التجربة الرابعة ، وإلا كان للبيانين 1 و 4 نفس ميل المماس عند $t = 0$ ، وذلك إجلاء للغموض في نص التمرين الذي يوحي أن كل التجارب أستُعمل فيها الوسيط ، مع الإشـارة إلى أن شوارد الحديد الثنائية كافية لتحفيز هذا التفاعل .

المقصود في السؤال تعيين التركيز المولي عند اللحظة $t = 0$ لشوارد $S_2O_8^{2-}$ ،

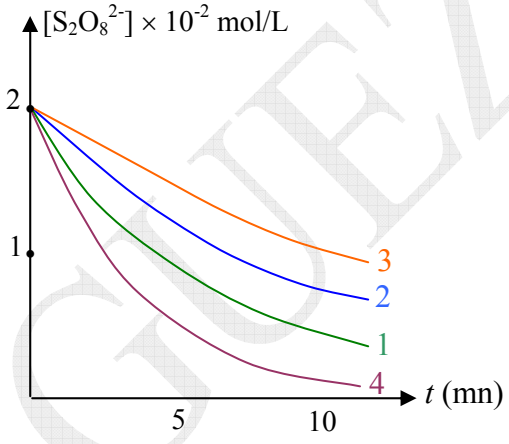
وهذا التركيز هو الموجود على البيان $[S_2O_8^{2-}] = 2 \times 10^{-2}$ mol/L .

3- سرعة اختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$ تتزايد عند $t = 0$ من التجربة **3** إلى **2** إلى **1**

(ميل المماس عند $t = 0$ يعبّر عن قيمة السرعة) .

لأن درجة الحرارة في هذه التجارب تتزايد من من 15°C إلى 23°C إلى 32°C

التجربة 4 أُجريت في نفس درجة حرارة التجربة 1 ، لكن بوجود وسيط ، إذن في هذه التجربة تكون أكبر سرعة لإختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$.



4 - العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب هي :

التجربة **1** : درجة الحرارة والتراكيز

التجربة **2** : درجة الحرارة والتراكيز

التجربة **3** : درجة الحرارة والتراكيز

التجربة **4** : درجة الحرارة والتراكيز + الوسيط (شوارد Fe^{2+} ، Fe^{3+}) .

5 – نلاحظ على البيان أن كمية المادة المختفية من شوارد $S_2O_8^{2-}$ تكون معتبرة في مدة قصيرة إذا ما قورنت بالمدة اللازمة لإجراء المعايرة ، لهذا يجب إيقاف التفاعل للتمكن من المعايرة ، وذلك بوضع العيّنة المعايَرة في ماء الثلج .

GUEZOURI Aek

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1 - أ) المعلومات الناقصة في آخر التمرين هي :

الكتلة الحجمية للماء هي $\rho_e = 1\,g.mL^{-1}$

كثافة المركب العضوي السائل 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان : $d = 0,85$

الكتلة المولية الجزيئية لهذا المركب $M = 92,5\ g\ .\ mol^{-1}$

كمية مادة المركب العضوي هي $n_0 = \dfrac{m}{M}$ (1)

نحسب كتلة المركب العضوي من علاقة الكتلة الحجمية $m = \rho V$ (2)

ونعلم أن كثافة جسم سائل أو صلب بالنسبة للماء هي النسبة بين كتلته الحجمية والكتلة الحجمية للماء $d = \dfrac{\rho}{\rho_e}$ ، وبالتالي تكون الكتلة الحجمية للمركب العضوي $\rho = 0,85 \times 1 = 0,85\ g.mL^{-1}$.

بالتعويض في العلاقة (2) نجد : $m = \rho V = 0,85 \times 1 = 0,85\ g$

بالتعويض في العلاقة (1) نجد كمية المادة الابتدائية للمركب العضوي $n_0 = \dfrac{m}{M} = \dfrac{0,85}{92,5} = 9,2 \times 10^{-3}\ mol$

ب) أضفنا الأسيتون (مركب عضوي يحلّ المواد الذهنية) فقط لإذابة المركب العضوي لأنه قليل الانحلال في الماء . مع العلم أن حجم الأسيتون لا يؤثر على كميات مادة الأنواع الكيميائية في الوسط التفاعلي .

كمية مادة الماء المستعمل في التفاعل $n' = \dfrac{m'}{18} = \dfrac{30}{18} = 1,67\ mol$ ، هذه الكمية كبيرة جدا إذا ما قورنت بكمية المركب العضوي ، ولهذا نعتبر الماء موجود بزيادة في الوسط التفاعلي .

جدول التقدّم :

المعادلة		$(CH_3)_3 - CCl_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} = (CH_3)_3 - COH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$				
	التقدم					
$t = 0$	0	n_0	بزيادة	0	0	0
t	x	$n_0 - x$	بزيادة	x	x	x
t_{max}	x_{max}	$n_0 - x_{max} = 0$	بزيادة	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$

2 - أ) الأنواع الكيميائية المسؤولة عن تطور الناقلية النوعية هي : Cl^- ، H^+ .

ب) لدينا $\sigma = \lambda_{H^+}\left[H^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]$

(1) $\sigma_t = \lambda_{H^+}\dfrac{x}{V} + \lambda_{Cl^-}\dfrac{x}{V} = \dfrac{x}{V}\left(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}\right)$

(2) $\sigma_\infty = \lambda_{H^+}\dfrac{n_0}{V} + \lambda_{Cl^-}\dfrac{n_0}{V} = \dfrac{n_0}{V}\left(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}\right)$

بقسمة العلاقتين (1) و (2) نجد : $x = n_0\dfrac{\sigma_t}{\sigma_\infty}$

GUEZOURI Aek

جـ) نستعمل العلاقة $x = n_0 \dfrac{\sigma_t}{\sigma_\infty}$ من أجل حساب قيم التقدّم في بعض اللحظات التي نختارها من البيانين .

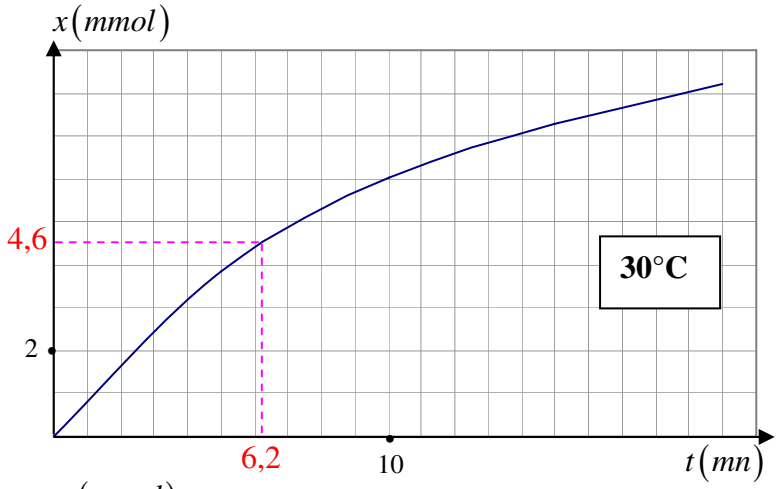
لدينا $1\ mS\ .\ cm^{-1} = 0,1\ S.\ m^{-1}$. و من البيانين لدينا $1\ mm \rightarrow 0,02\ S.m^{-1}$

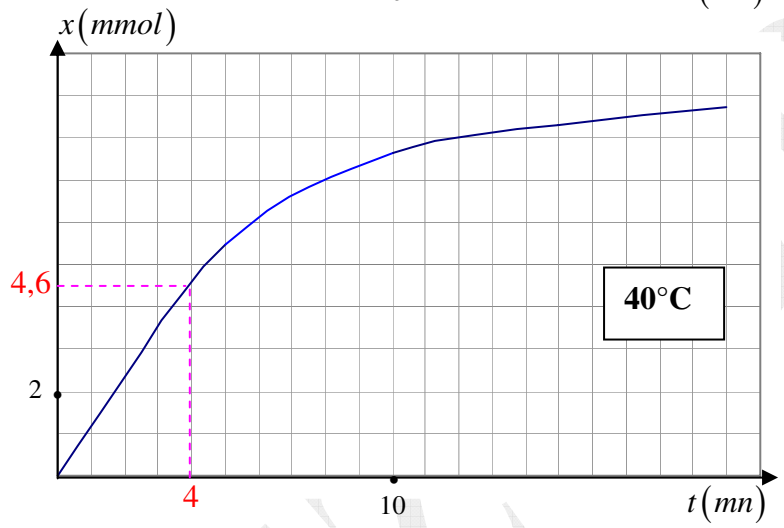
من أجل درجة الحرارة $\theta_1 = 30°C$:

t (mn)	0	5	10	15	20
σ ($S.m^{-1}$)	0	0,32	0,50	0,60	0,68
$x(mmol)$	0	3,78	6,05	7,27	8,23

من أجل درجة الحرارة $\theta_2 = 40°C$:

t (mn)	0	5	10	15	20
σ ($S.m^{-1}$)	0	0,50	0,70	0,76	0,80
$x(mmol)$	0	5,45	7,63	8,28	8,72





3 - أ) رسم البيانين

ب) زمن نصف التفاعل في كل تجربة (على البيانين)

ملاحظة :

في نهاية التفاعل نجد نفس التقدم الأعظمي $x_{max} = n_0 = 9,2 \times 10^{-3} mol$ في كل تجربة ، لأن درجة الحرارة في هذا التفاعل التام تعمل فقط على تأخير أو تقديم زمن نهاية التفاعل . أما الناقلية النوعية في نهاية التفاعل تكون أكبر من أجل $\theta_2 = 40°C$ ، لأن الناقلية النوعية تتناسب مع درجة الحرارة .

نعلم أن $\sigma = \lambda_1 [X_i]$ ، ونعلم كذلك أن الناقلية النوعية الشاردية تتعلق بنوع الشاردة ودرجة الحرارة ولا تتعلق بتركيز الفرد الكيميائي إذا كان هذا التركيز المولي ضعيفا (أقل من $10^{-2} mol.L^-$) .

على سبيل المثال : في الدرجة $25°C$ تكون $\lambda_{H_3O^+} = 35\ mS.m^2.mol^{-1}$

في الدرجة $20°C$ تكون $\lambda_{H_3O^+} = 31,5\ mS.m^2.mol^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM