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

التمرين 13

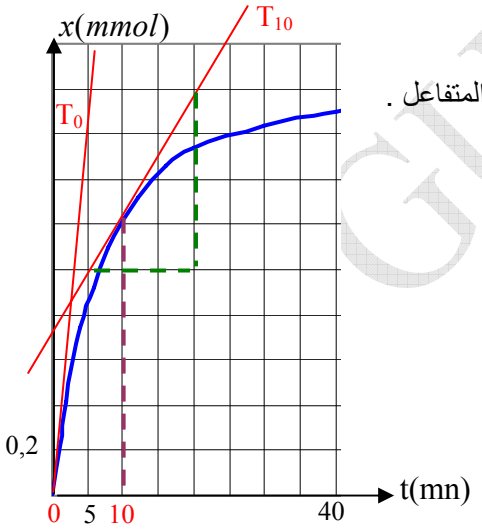
1 – جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$H_2O_{2\,(aq)}$	+ $2\,H^+_{(aq)}$	+ $2\,I^-_{(aq)}$	= $I_{2\,(aq)}$	+ $2\,H_2O_{(l)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n\,(H_2O_2)$	$n\,(H^+)$	0	زيادة
الحالة الانتقالية	x	$n\,(H_2O_2) - x$	$n\,(H^+) - 2\,x$	x	زيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$n\,(H_2O_2) - x_{max}$	$n\,(H^+) - 2\,x_{max}$	x_{max}	زيادة

2 – من الجدول لدينا : $n(I_2) = x$ ، ومن جهة أخرى لدينا $n(I_2) = [I_2]\,V$ ، ومنه $x = 0{,}2\,[I_2]$

بواسطة هذه العلاقة الأخيرة نحسب قيم التقدم باستعمال التراكيز المولية لثنائي اليود المسجلة على الجدول .

t (mn)	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
x (mmol)	0	0,22	0,42	0,74	0,920	1,10	1,32	1,46	1,54	1,64	1,70	1,74	1,74



البيان $x = f(t)$: انظر للشكل .

3 - أ) السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغيّر التقدّم في المدة dt في لتر من المزيج المتفاعل .

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

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$:

نحسب ميل المماس T_0 ونقسم النتيجة على حجم المزيج V .

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{1{,}6\times10^{-3}}{5} = 3{,}2\times10^{-4}\,mol.mn^{-1}$$

$$v_0 = \frac{1}{0{,}2}\times3{,}2\times10^{-4} = 1{,}6\times10^{-3}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

عند $t = 10$ mn :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{10} = \frac{0{,}8\times10^{-3}}{15} = 5{,}3\times10^{-5}\,mol.mn^{-1}$$

$$v_{10} = \frac{1}{0{,}2}\times5{,}3\times10^{-5} = 2{,}6\times10^{-4}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

ب) نلاحظ في الجدول أن التركيز المولي لثنائي اليود يصبح ثابتا ابتداء من $t = 60$ s ، وبالتالي x كذلك .

لو رسمنا المماس للبيان $x = f(t)$ لكان أفقيا ، أي ميله معدوم ، ومنه $v_{100} = 0$.

جـ) نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن ، والسبب هو تناقص تراكيز المتفاعلات .

التمرين 14

1 – الثنائيتان هما : $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$ و $CO_{2\,(aq)} / H_2C_2O_{4\,(aq)}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$2 \times (\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\ e^- + 8\ H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}\ )$$

$$5 \times (H_2C_2O_{4\,(aq)} = 2\ CO_{2\,(aq)} + 2\ H^+{}_{(aq)} + 2\ e^-)$$

معادلة الأكسدة – ارجـاع :

$$2\ MnO_{4\,(aq)} + 5\ H_2C_2O_{4\,(aq)} + 6\ H^+{}_{(aq)} = 2\ Mn^{2+}{}_{(aq)} + 10\ CO_{2\,(aq)} + 8\ H_2O_{(l)}$$

2 – كمية مادة شاردة البرمنغنات : $n(MnO_4^-) = C_1\ V_1 = 10^{-3} \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-5}$ mol

كمية مادة شاردة حمض الأكساليك : $n(H_2C_2O_4) = C_2\ V_2 = 10^{-1} \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-3}$ mol

3 – نحسب كمية مادة حمض الأكساليك التي تكفي لتفاعل كل كمية مادة البرمنغنات المعطاة :

	$2\ MnO_{4\,(aq)}$	+ $5\ H_2C_2O_{4\,(aq)}$	+ $6\ H^+{}_{(aq)}$	= $2\ Mn^{2+}{}_{(aq)}$	+ $10\ CO_{2\,(aq)}$	+ $8\ H_2O_{(l)}$
$t = 0$	$n(MnO_4^-)$	$n(H_2C_2O_4)$				
نهاية التفاعل	$n(MnO_4^-) - 2\ x_{max}$	$n(H_2C_2O_4) - 5\ x_{max}$				

عند نهاية التفاعل يكون لدينا : $n(MnO_4^-) - 2\ x_{max} = 0$ (1)

$n(H_2C_2O_4) - 5\ x_{max} = 0$ (2)

باستخراج عبارة x_{max} من (1) وتعويضها في (2) ، نجد :

$n(MnO_4^-) = 2{,}5 \times 5 \times 10^{-5} = 12{,}5 \times 10^{-5}$ mol ، $n(H_2C_2O_4) = \frac{5}{2}$

ونحن لدينا كمية أكبر من هذه $(5 \times 10^{-3}$ mol)

إذن ، نعم الكمية كافية لزوال لون برمنغنات البوتاسيوم .

4 - نحسب ميل كل مماس للبيان ، والذي يمثل السرعة الحجمية لتشكل شوارد المنغنيز :

في اللحظة $t_1 = 80$ s :

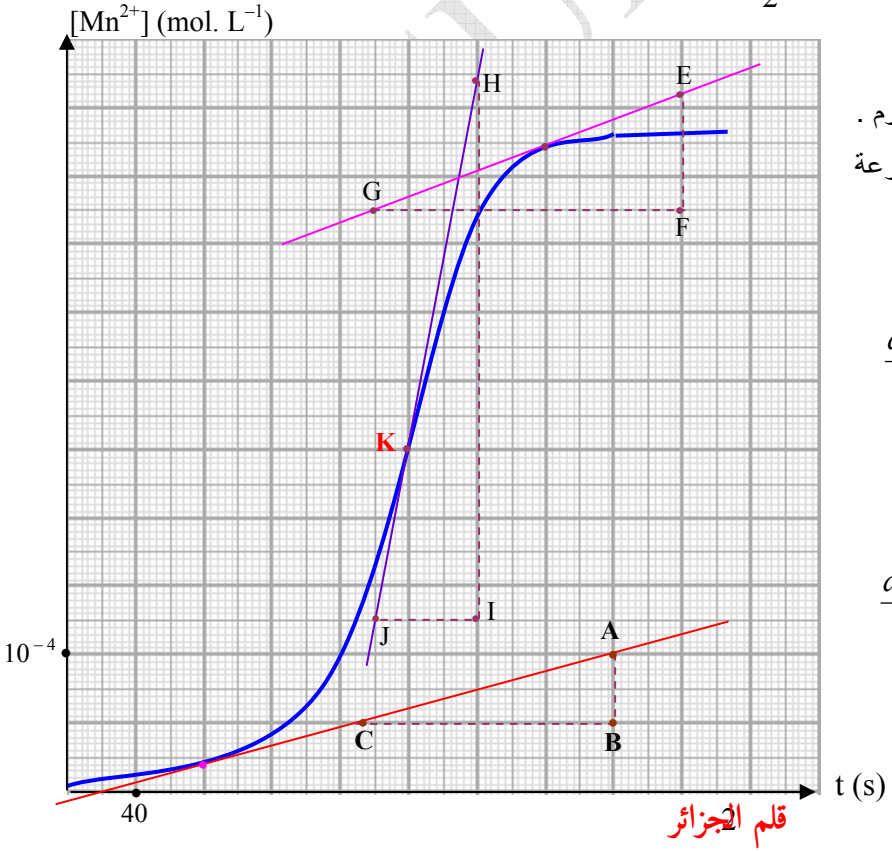
$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{AB}{CD} = \frac{0{,}5 \times 10^{-4}}{40 \times 3{,}7} = 3{,}38 \times 10^{-7}$$

$$v_1 = 3{,}38 \times 10^{-7}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

في اللحظة $t_2 = 200$ s :

$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{HI}{JI} = \frac{3{,}75 \times 10^{-4}}{60} = 6{,}25 \times 10^{-6}$$

$$v_2 = 6{,}25 \times 10^{-6}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

في اللحظة $t_3 = 280\ s$:

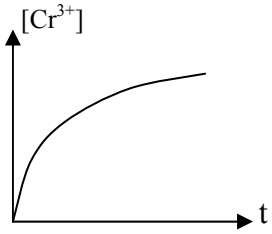
$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{0,85\times10^{-4}}{40\times4,5} = 4,72\times10^{-7}$$

$$v_3 = 4,72\times10^{-6}\, mol.L^{-1}.s^{-1}$$

الاستنتاج : نلاحظ أن سرعة تشكل شاردة المنغنيز تزداد ابتداء من اللحظة $t = 0$ ، ثم تمر بقيمة عظمى ثم تتناقص بعد ذلك .

تمر بالقيمة العظمى في نقطة انعطاف البيان (K) . ، وهذه القيمة هي v_2 .

ملاحظة : لو استعملنا بدل برمنغنات البوتاسيوم مثلا ثنائي كرومات البوتاسيوم ومثلنا البيان $[Cr^{3+}] = f(t)$ لوجدنا بيانا بالشكل التالي



إذن ما هو السبب ؟

لمعرفة السبب نجري التجربة التالية : نكوّن مزيجين متماثلين في التراكيز المولية وفي الحجوم من برمنغنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ونضيف لأحدهما فقط بعض المليمترات المكعبة من محلول كلور المنغنيز $(Mn^{2+}_{(aq)}, 2\ Cl^{-}_{(aq)})$. نلاحظ أن المزيج الذي أضفنا له كلور المنغنيز يكون فيه التفاعل أسرع ، معنى هذا أن شوارد المنغنيز محفّز لهذا التفاعل .

إذن ماذا يحدث لما نمزج برمنغنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ؟

تسمى هذه الظاهرة **التحفيز الذاتي** ، أي أن أحد نواتج التفاعل يلعب دور المحفز كذلك ، وفي مثالنا هذا شوارد المنغنيز تلعب هذا الدور .

في بداية التفاعل يكون التركيز المولي لشوارد المنغنيز ضعيفا ، لهذا تكون سرعة تشكل المنغنيز ضعيفة (120 ثانية الأولى) .

عندما يتزايد التركيز المولي لشوارد المنغنيز في المزيج يزداد التحفيز ، وبالتالي تزداد سرعة تشكل المنغنيز وتمر بقيمة عظمى ، وذلك عند اللحظة 200 s .

بعد اللحظة 240 s تتناقص السرعة رغم إزدياد التركيز المولي لشوارد المنغنيز ، لأن التراكيز المولية للمتفاعلات أصبحت ضعيفة وهذا يؤثر على سرعة تشكل المنغنيز سلبا .

التمرين 15

1 – معادلة تفاعل المعايرة :

الثنائيتان هما : I_2 / I^- و $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما : $I_2 + 2\ e^- = 2\ I^-$

$2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$

معادلة الأكسدة – إرجـاع : $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$

2 -

	I_2	+	$2\ S_2O_3^{2-}$	=	$S_4O_6^{2-}$	+	$2\ I^-$
$t = 0$	$n(I_2)$		$n(S_2O_3^{2-})$		0		0
التكافؤ	$n(I_2) - x_E$		$n(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$		x_E		$2x_E$

عند التكافؤ يكون لدينا :

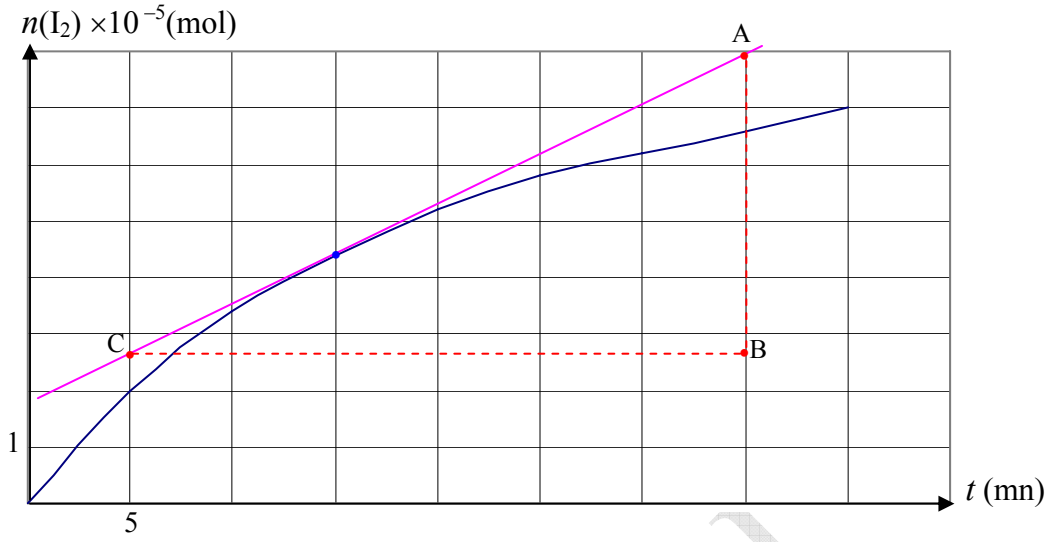
(1) $\quad n(S_2O_3^{2-}) - 2\ x_E = 0$

(2) $\quad n(I_2) - x_E = 0$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
GUEZOURI

بحذف x_E بين العلاقتين (1) و (2) نجد : $n(I_2) = 0{,}5\, n(S_2O_3^{2-})$ ، وبالتالي : $n(I_2) = 0{,}5\ C'\ V'$

3 – **الرسم البيـاني** $n(I_2) = f(t)$



4 - أ) **السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين** $t_1 = 10$ mn و $t_2 = 20$ mn :

الجدول المعطى يشمل كمية مادة ثنـائي اليود في المزيج المتفاعل وليس في $10\,mL$ ، فمثلا في اللحظة $t = 40\,mn$: لو اعتبرنا أن قيم $n(I_2)$ المدوّنة في الجدول هي فقط في $10\,mL$ لكان لدينا في المزيج المتفاعل $n(I_2) = 70\times10^{-5}\,mol$ وهذه القيمة أكبر من التقدّم الأعظمي لتفاعل شوارد اليود مع بيروكسوثنائي الكبريتات ، حيث $x_m = 25\times10^{-5}\,mol$ والذي يمثل $n(I_2)$.

إضافة الماء لا تغيّر كمية مادة ثنـائي اليود ، أضفنا الماء من أجل السّقي (إيقاف التفاعل) .

$$v_m = \frac{1}{V}\frac{(n_2 - n_1)}{\Delta t} = \frac{1}{0{,}1}\frac{(5{,}2 - 3{,}4)\times10^{-5}}{10} = 1{,}8\times10^{-5}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

ب) **السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة** $t = 15$ mn :

$$\frac{d\,n(I_2)}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{5{,}3\times10^{-4}}{6\times5} = 1{,}77\times10^{-5}$$

$$v_{15} = \frac{1}{V}\frac{d\,n(I_2)}{dt} = \frac{1}{0{,}1}\times1{,}76\times10^{-5} = 1{,}77\times10^{-4}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

5 - أ) يحدث التفاعل بين الثنائيتين : I_2 / I^- و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

المعادلتان النصفيتـان :

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

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

ب)

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

لدينا في اللحظة t كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ في المزيج هي : $n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - x$

GUEZOURI
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نشتق طرفي هذه المعادلة بالنسبة للزمن :

$\frac{d\,n(S_2O_8^{2-})}{dt} = \frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt}$ ، ولدينا $\frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt}$ عبارة عن ثابت ، إذن مشتقه بالنسبة للزمن معدوم .

وبالتالي : $\frac{d\,n(S_2O_8^{2-})}{dt} = -\frac{dx}{dt}$ ، ولدينا $v\left(s_2O_8{}^{2-}\right) = -\frac{d\,n\left(S_2O_8{}^{2-}\right)}{dt}$

إذن $v\left(s_2O_8{}^{2-}\right) = \frac{dx}{dt}$ ، ومنه سرعة اختفاء $S_2O_8{}^{2-}$ هي نفسها سرعة التفاعل .

جـ) نلاحظ في السؤال (ب) أن $x = n(I_2)$ ، إذن البيان $n(I_2) = f(t)$ هو نفس البيان $x = f(t)$.

سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 15\ mn$ هي ميل المماس للبيان في النقطة التي فاصلتها $15\ mn$.

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dn(I_2)}{dt} = 1,77\times10^{-4}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

التمرين 16

1 – الثنائيتان همـا : Zn^{2+}/Zn و H^+/H_2

المعادلتان النصفيتان : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2\,(g)}$

معادلة الأكسدة – ارجـاع : $Zn_{(s)} + 2\,H^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2\,(g)}$

2 – جدول التقدّم :

معادلة التفاعل		$Zn_{(s)}$ +	$2\,H^+_{(q)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2\,(g)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الابتدائية	0	$n\,(Zn)$	$n\,(H^+)$	0	0
الانتقالية	x	$n\,(Zn) - x$	$n\,(H^+) - 2\,x$	x	x
النهائية	x_{max}	$n\,(Zn) - x_{max}$	$n\,(H^+) - 2\,x_{max}$	x_{max}	x_{max}

تعيين المتفاعل المحدّ :

$$n(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{2,3}{65,4} = 3,5\times10^{-2}\,mol$$

$$n(H^+) = C_A\,V = 0,2\times0,1 = 2,0\times10^{-2}\,mol$$

القيمة الأصغر لـ x في حل المعادلتين التاليتين توافق المتفاعل المحدّ :

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

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

إذن المتفاعل المحدّ هو حمض كلور الهيدروجين (لا تنس أن $n(H^+) = n(Cl^-) = n(HCl)$) .

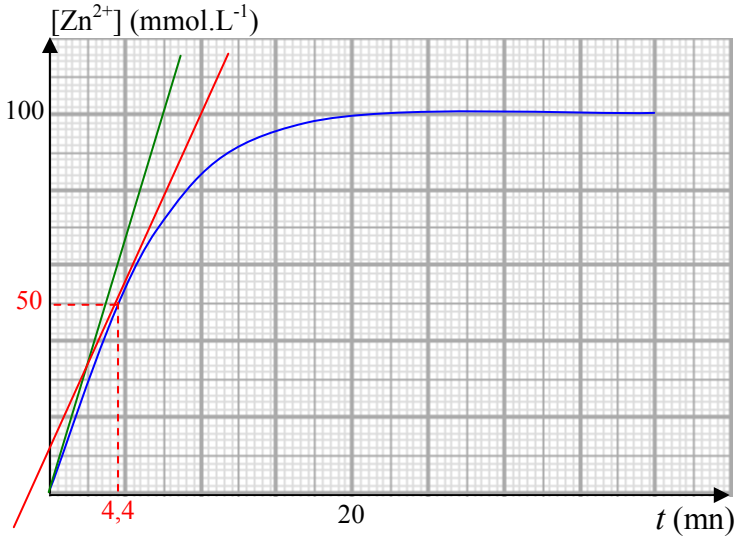
من جدول التقدّم لدينا $n\,(Zn^{2+}) = x$ ، وبالتالي $[Zn^{2+}]\,V = x$ ، العلاقة المطلوبة هي : $x = 0,1\,[Zn^{2+}]$

3 – زمن نصف التفاعل هو المدّة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدّمه النهائي .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

إذا كان هذا التفاعل تـاما يكون هذا الزمن لازما لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحدّ .

زمن نصف التفاعل هو القيمة الموافقة لـ $\left[Zn^{2+}\right]=\frac{100}{2}=50\,mmol/L$ ، وبالتالي $t_{1/2}\approx 4,4\,mn$. (الشكل – 1)



الشكل - 1

4 – **تركيب الوسط التفاعلي عند** $t_{1/2}=4,4\ mn$:

(معناه كمية مادة كل فرد في المزيج)

لدينا عند هذه اللحظة : $[Zn^{2+}]=50\times10^{-3}$ mol/ L

ومنه $n\,(Zn^{2+})=50\times10^{-3}\times0,1=5,00\times10^{-3}$ mol

ولدينا من الجدول : $n(Zn^{2+})=x$ ، ومنه :

$x=5\times10^{-3}\,mol$ ، وبالتالي :

$n(Zn)=3,5\times10^{-2}-5\times10^{-3}=3,0\times10^{-2}$ mol

$n(H^+)=2\times10^{-2}-10\times10^{-3}=1,0\times10^{-2}$ mol

تركيب الوسط التفاعلي عند $t=t_f$:

لدينا من البيان $[Zn^{2+}]=0,1$ mol/ L . نحسب عدد مولات هذه الشاردة في حجم المزيج 100 mL .

$n(Zn^{2+})=[Zn^{2+}]\,V=0,1\times0,1=10^{-2}$ mol ، ومنه $x=10^{-2}\,mol/L$ ، إذن :

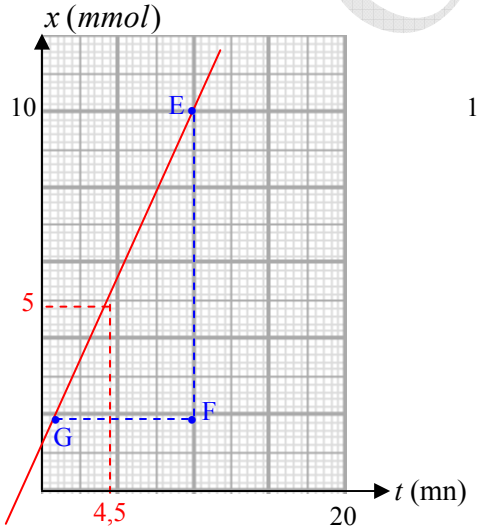
$n(Zn)=3,5\times10^{-2}-10^{-2}=2,5\times10^{-2}$ mol

$n(H^+)=2\times10^{-2}-2\times10^{-2}=0$

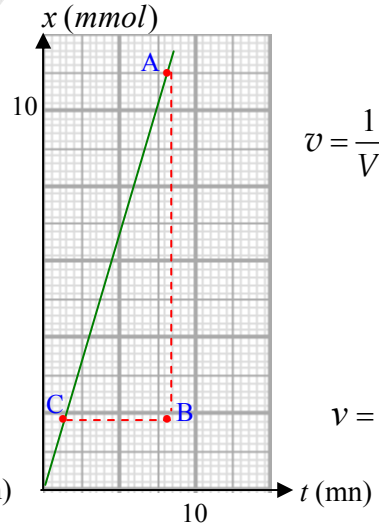
5 - حتى يكون الرسم واضحا فصلنا كل جزء لوحده في الشكلين 2 و 3 .

السرعة الحجمية للتفاعل هي نفسها السرعة الحجمية لتشكل شوارد التوتيـاء . حسبنا التقدّم من العلاقة $x=\left[Zn^{2+}\right]V$ ، ويُمكن استعمال البيان $\left[Zn^{2+}\right]=f(t)$ لحساب السرعتين المطلوبتين .

في اللحظة $t=0$:



الشكل - 3



الشكل - 2

$$\frac{dx}{dt}=\frac{AB}{CB}=\frac{9\times10^{-3}}{7}=1,3\times10^{-3}$$

$$v=\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}=\frac{1,3\times10^{-3}}{0,1}=1,3\times10^{-2}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

في اللحظة $t_{1/2}$:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{EF}{GF}=\frac{8\times10^{-3}}{9}=8,9\times10^{-4}$$

$$v=\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}=\frac{8,9\times10^{-4}}{0,1}=8,9\times10^{-3}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

GUEZOURI