تطور كميات المتفاعلات و النواتج خلال تحول كيميائي

الكفـــاءات المستهدفـــة :

تتعلمون في هذه الوحدة :

- كيفية التمييز بين التحولات الكيميائية السريعة والتحولات الكيميائية البطيئة ؛
- مفهوم السرعة الحجمية للتفاعل وتوظيفه ؛
- مفهوم زمن نصف التفاعل وأهميته ؛
- كيفية اختيار العوامل الحركية لتسريع تحول كيميائي ؛
- التفسير المجهري لتأثير العوامل الحركية ؛
- أهمية الوسيط .

ما تعرفت عليه سابقا

التركيز المولي C_A (mol/L) للمذاب A : هو النسبة بين عدد مولات المذاب A n_A (mol) في المحلول (بالمول) و حجم المحلول V (L) باللتر . أي : $C_A = n_A/V$.

التركيز المولي : هو النسبة بين عدد مولات الشاردة n_X (mol) في المحلول (بالمول) و حجم المحلول V (L) باللتر . أي : $[X] = n_X/V$. يمكن إيجاد العلاقة بين [X] و C_A اعتمادا على جدول تقدم التفاعل :

$$H_2SO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

النوع الكيميائي	H_2SO_4	$2\,H_3O^+$	SO_4^{2-}
الكمية الإبتدائية	n_0	0	0
الكمية بعد الإنحلال	0	$2\,n_0$	n_0

من الجدول لدينا : $C_A = n_0 / V$ و $[H_3O^+] = 2.n_0 / V$ و $[SO_4^{2-}] = n_0 / V$

و منه نجد : $[H_3O^+] = 2\,.\,C_A$ و $[SO_4^{2-}] = C_A$

العلاقة بين الكتلة و التركيز : يمكن أن نكتب علاقة التركيز المولي بدلالة كتلة المذاب m و كتلته المولية M و حجم المحلول V بالعلاقة : $C_A = n/V = m/(M.V)$ حيث : $n = m/M$

التركيز الكتلي C_m لمحلول : هو النسبة بين كتلة المادة المذابة m و حجم المحلول V (L) و نكتب : $C_m = m/V$

و تكون العلاقة بين التركيز المولي C و التركيز الكتلي C_m كما يلي : $C = C_m/M$

جدول تقدم التفاعل : $a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$a\,A$	$+\ b\,B$	$\rightarrow c\,C$	$+\ d\,D$
الحالة الابتدائية	0	$n_{i(A)}$	$n_{i(B)}$	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_{i(A)} - a\,x$	$n_{i(B)} - b\,x$	$c\,x$	$d\,x$
الحالة النهائية	x_{max}	$n_{i(A)} - a\,x_{max}$	$n_{i(B)} - b\,x_{max}$	$c\,x_{max}$	$d\,x_{max}$

- يسمح التقدم x لتفاعل كيميائي (مقدرا بـــ mol) بمتابعة تطور التحول الكيميائي .
- خلال تفاعل تام ، التقدم الأعظمي x_{max} يوافق الإختفاء الكلي للمتفاعل المحد .

الناقلية : ـــ تتعلق ناقلية محلول مائي بخصائص خلية القياس والناقلية النوعية للمحلول : $G = \sigma\,.\,S/L$

و تقدر الناقلية Siemens و رمزه S . حيث : S سطح لبوسي الخلية و L البعد بينهما و σ الناقلية النوعية للمحلول .

ـــ عبارة الناقلية النوعية σ للمحلول الحاوي على الشوارد الموجبة X^+ و الشوارد السالبة X^- تركيزهما $[X^+]$ و $[X^-]$ هي : $\sigma = \Sigma\,\lambda_i\,[X_i]$ ، حيث λ_{X^+} و λ_{X^-} : الناقلية النوعية المولية الشاردية للشوارد X^+ و X^- .

- **المعايرة** : معايرة نوع كيميائي في محلول مائي هو تعيين تركيزه المولي في هذا المحلول .

www.pacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ـ في عملية المعايرة وعند التكافؤ ، المتفاعل المعاير والمتفاعل المعاير يستهلك أحدهما أو كلاهما كليا .

1 ـ تذكير بالثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل الأكسدة و الإرجاع

نشـاط :

ضع كمية من محلول نترات الفضة ($Ag^+ + NO^{-3}$) ذي اللون الشفاف في كأس ثم ضع فيه قطعة نحاس و انتظر 10 دقائق .

ـ سجل ملاحظاتك حول : لون المحلول و قطعة النحاس :

ـ نلاحظ ظهور اللون الأزرق في المحلول و كذلك ظهور اللون الفضي على قطعة النحاس .

ـ كيف تفسر هذه الملاحظات ؟

ـ الشوارد التي لونت المحلول بالأزرق هي شوارد النحاس Cu^{2+} مما يدل على تكون شوارد النحاس II و هي ناتجة عن تأكسد النحاس حسب نصف المعادلة التالية : $Cu = Cu^{2+} + 2e$

ـ ظهور الراسب ذو اللون الفضي يدل على تكون معدن الفضة و هو ناتج عن ارجاع شوارد الفضة Ag^+ حسب نصف المعادلة التالية : $Ag^+ + 1e = Ag$

ـ حدد النوع الكيميائي الذي يلعب دور المؤكسد و النوع الكيميائي الذي يلعب دور المرجع

ـ النوع الكيميائي الذي يلعب دور المؤكسد هو : شاردة الفضة Ag^+ لكونها اكتسبت إلكترونا واحدا خلال هذا التفاعل .

و النوع الكيميائي الذي يلعب دور المرجع هو : معدن النحاس Cu لكونه فقد إلكترونين خلال هذا التفاعل .

ـ ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل ؟

ـ الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل : $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$ و $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$.

ـ اكتب معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين .

ـ للحصول على التفاعل الأكسدة الإرجاعية نجمع المعادلتين النصفيتين :

$$Ag^+ + 1e = Ag \quad (x\,2)$$
$$Cu = Cu^{2+} + 2e \quad (x\,1)$$
$$2\,Ag^+ + Cu \rightarrow 2\,Ag + Cu^{2+}$$

ـ اكتب معادلة التفاعل الإجمالي المنمذج للتحول الكيميائي الحادث

ـ معادلة التفاعل الإجمالي المنمذج للتحول الكيميائي الحادث : $2\,AgNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag$

تعاريف :

ـ نقول عن الجسم الذي فقد إلكترون أو أكثر أنه تأكسد و نسميه مرجع و يدعى الجسم الناتج بالمؤكسد المرافق :

$$Red = Ox + n\,e^-$$

ـ نقول عن الجسم الذي اكتسب إلكترون أو أكثر أنه أرجع و نسميه مؤكسد و يدعى الجسم الناتج بالمرجع المرافق :

$$Ox + n\,e^- = Red$$

ـ خلال تفاعل الأكسدة الإرجاعية تتدخل ثنائيتان Ox/Red حيث يحدث فيه انتقال إلكترونات بين المؤكسد و المرجع ، تشارك في التفاعل الثنائيتان Ox_1/Red_1 و Ox_2/Red_2 حيث يتفاعل مؤكسد إحدى الثنائيتان مع مرجع الثنائية الأخرى .

ـ للحصول على التفاعل الأكسدة الإرجاعية نجمع المعادلتين النصفيتين :

$$Red_1 = Ox_1 + n_1\,e^- \quad (x\,n_2)$$
$$Ox_2 + n_2\,e^- = Red_2 \quad (x\,n_1)$$
$$n_2\,Ox_1 + n_1 Red_2 \rightarrow n_1\,Ox_2 + n_2 Red_1$$

تطبيق :

اكتب معادلة تفاعل أكسدة إرجاعية بين شوارد البرمنغنات MnO_4^- و شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} في وسط حمضي .

علما أن الثنائيتان الداخلتان في التفاعل هي : $MnO_4^-{}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ و $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$.

الحـل : الفردان المتفاعلان هما : المؤكسد $MnO_4^-{}_{(aq)}$ و المرجع $Fe^{2+}_{(aq)}$.

ـ نكتب نصفي معادلتي أكسدة ـ إرجاع الموافقتين للثنائيتين :

بالنسبة للثنائية $MnO_4^-{}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$: لكتابة المعادلة الموافقة لهذه الثنائية نتبع الخطوات التالية :

1ـ $MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)}$. 2ـ نوازن عنصر المنغنيز بين المؤكسد و المرجع : $MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$

3ـ نوازن عنصر الأكسجين بإضافة الماء H_2O

4ـ نوازن عنصر الهيدروجين بإضافة شوارد H^+ الآتية من الحمض : $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$

5ـ نوازن الشحنات بإضافة إلكترونات : $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$

ـ نتبع نفس الخطوات السابقة لكتابة معادلة الثنائية $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$: $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

ـ للحصول على تفاعل الأكسدة الإرجاعية ، نجمع المعادلتين النصفيتين :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \quad (x\,5)$$
$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)} \quad (x\,1)$$
$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,Fe^{2+} = Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O_{(l)}$$

تمرين تطبيقي : حدد الثنائية Ox/Red في التحولات المنمذجة بالمعادلات النصفية أكسدة ـ إرجاع محددا المؤكسد والمرجع .

$$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,e^- = 4\,H_2O \quad ، \quad S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

www.bacex.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+_{aq} + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \quad ; \quad 2\,O_{2\,(g)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,e^- = 3\,H_2O_{2\,(aq)}$$
$$2\,ClO^-_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cl_{2(g)} + 2\,H_2O$$

الحـــل :

المؤكسد	المرجع	الثنائية Ox/Red	المعادلة النصفية
$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
$H_2O_{2\,(aq)}$	H_2O	$H_2O_{2\,(aq)} / H_2O$	$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,e^- = 4\,H_2O$
$O_{2\,(g)}$	$H_2O_{2\,(aq)}$	$O_{2\,(g)} / H_2O_{2\,(aq)}$	$2\,O_{2\,(g)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,e^- = 3\,H_2O_{2\,(aq)}$
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+_{aq} + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$
$ClO^-_{(aq)}$	$Cl_{2(g)}$	$ClO^-_{(aq)} / Cl_{2(g)}$	$2\,ClO^-_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cl_{2(g)} + 2\,H_2O$

2ـ التحولات السريعة و التحولات البطيئة

A . التحولات السريعة

نشاط :

نسكب تدريجيا محلولا من برمنغنات البوتاسيوم على محلول من كبريتات الحديد (II) المحمض . نلاحظ أن اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات يزول عند لحظة تماس المحلولين مباشرة .

ـ بماذا تفسر زوال اللون البنفسجي ؟ هل هو آني أم تدريجي ؟

ـ زوال اللون البنفسجي يدل على حدوث تفاعل كيميائي بين الشوارد MnO_4^- والشوارد Fe^{2+}

ـ اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع

$MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$: $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O$

$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$: $Fe^{2+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + 1\,e^-$

ـ اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحادث .

ـ معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحادث (تفاعل الأكسدة والإرجاع) :

$$MnO^-_{4(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,Fe^{2+}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,Fe^{3+}(aq) + 4\,H_2O$$

ـ قدر المدة الزمنية التي يحدث فيها التفاعل . ماذا تستنتج ؟

ـ أقل من جزء من ثانية . نستنتج أن التفاعل سريع جدا .

نتيجة : التحولات السريعة هي التحولات التي تحدث في مدة زمنية قصيرة جدا بحيث لا يمكن تتبع تطورها بالعين المجردة .

ـ نعتبر التحول الكيميائي سريعا إذا كان تطور الجملة لحظيا حيث يبلغ التحول نهايته مباشرة بعد تلامس المتفاعلات .

أمثلة : • عند إضافة بعض قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم لمحلول أزرق البروموتيمول الأخضر مباشرة عند تلامس المحلولين يظهر اللون الأزرق .

• عند إضافة بعض قطرات من محلول كرومات البوتاسيوم البرتقالي إلى محلول شفاف لنترار الباريوم يتشكل تلقائيا راسب أصفر

B . التحولات البطيئة

نشـــاط :

نمزج 10,0 ml من محلول حمض الكلور $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_1 = 1,0\ mol/L$ مع 50,0 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}\ mol/L$. نسلط حزمة من الضوء الأبيض على جانب الكأس و نلاحظ محتواه .

ـ ماذا تلاحظ ؟ بماذا تفسر ذلك ؟

ـ يأخذ محتوى الكأس بعد لحظات لون يميل إلى الأزرق ثم يصبح أصفر و يفقد شفافيته بعد حين .

ـ التفسير : خلال هذا التحول تنتج دقائق صلبة من الكبريت عالقة في المحلول ، حيث يتشتت الضوء عند المرور عبره خاصة الضوء ذات الموجة الموافقة للون الأزرق .بعدها يفقد المحلول شفافيته و يأخذ اللون الأصفر عند تزايد كمية الكبريت الناتجة .

ـ اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع للتفاعل الحادث علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي :

$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} / S_{(s)}$ و $SO_{2(g)\,(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$.

ـ كتابة المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين :

$$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O = 2\,SO_{2(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-$$
$$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,S_{(s)} + 3\,H_2O$$

ـ اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث

ـ للحصول على التفاعل الأكسدة الإرجاعية نجمع المعادلتين النصفيتين :

$$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = S_{(s)} + SO_{2(g)} + H_2O$$

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

c- طريقة قياس الطيف الضوئي (Spéctrophotométrie) : تستعمل عندما يكون الوسط التفاعلي يحتوي على الأقل فردا ملونا

2- الطرق الكيميائية : تعتمد على المعايرة .

ترتكز الطرق الكيميائية على معايرة أحد الأفراد الكيميائية خلال التفاعل و هي طريقة بسيطة و لكن لها بعض العيوب :

- يجب أن يكون تفاعل المعايرة سريع أمام التحول الكيميائي المدروس .
- تنجز الدراسة بصفة متقطعة .
- تتم العملية على عينات تؤخذ من الوسط التفاعلي .

نستخلص أن الطرق الكيميائية لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية مادة أو تركيز أحد الأنواع الكيميائية خلال الزمن .

1. متابعة تحول كيميائي بطريقة قياس الناقلية النوعية

لمتابعة تحول كيميائي ، نستعمل طريقة قياس الناقلية بالنسبة للتفاعلات التي يكون خلالها الفرق بين الناقلية النوعية المولية الشاردية للنواتج و الناقلية النوعية المولية الشاردية للمتفاعلات كبيرا .

نشـــاط :

يتفاعل $(CH_3)_3CCl$ (2-Chloro-2- méthyl propane) (نرمز له RCl للتبسيط) مع الماء في خليط من الماء و الكحول حسب المعادلة التالية : $RCl_{(l)} + 2\,H_2O_{(l)} = ROH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

هذا التفاعل ينتج الشوارد $H_3O^+_{(aq)}$ والشوارد $Cl^-_{(aq)}$ والتي تتحكم في قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول (الوسط التفاعلي) .

- نصب في بيشر 50 mL من الماء المقطر و25 mL من الكحول ، و نضع البيشر في حمام مائي درجة حرارته 20 °C .
نأخذ حجما V = 1,0 mL من RCl و نصبه في البيشر عند t = 0 لحظة تشغيل الكرونومتر .
نعاير جهاز قياس الناقلية و نغمر الخلية في الخليط بعد تحريكه ليصبح متجانسا .
نسجل بعد كل 200 s الناقلية النوعية σ للمحلول على الجدول التالي :

t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
σ (S/m)	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,579	1,856	1,905	1,955	1,955

1- انشئ جدول التقدم للتفاعل الحادث . - جدول تقدم للتفاعل :

معادلة التفاعل	$RCl_{(l)}$ +	$2\,H_2O_{(l)}$ =	$ROH_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ +	$Cl^-_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	n_0	بزيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x(t)$	بزيادة	x(t)	x(t)	x(t)
الحالة النهائية	0	بزيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

2- استنتج عبارة الناقلية G بدلالة λ_{H3O+} ، λ_{Cl-} ، $[H_3O^+]$ و ثابت الخلية k .

- الشوارد الوحيدة الموجودة في المحلول هي : H_3O^+ و Cl^- إذن فقط H_3O^+ و Cl^- تساهم لتحديد الناقلية G .

$G = k \cdot \sigma = k \cdot (\lambda_{H3O+}[H_3O^+] + \lambda_{Cl-}[Cl^-])$ حسب الجدول : $[H_3O^+] = [Cl^-_{(aq)}]$ عند كل لحظة t .

$G = k \cdot (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) \cdot [H_3O^+]$ و منه : $\sigma = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) \cdot [H_3O^+]$

3- استنتج أن الناقلية النوعية σ للمحلول يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية : $\sigma(t) = \sigma_f \cdot x(t) / n_0$

حسب العلاقة السابقة لدينا : $\sigma = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) \cdot [H_3O^+]$ و حسب جدول التقدم لدينا : $[H_3O^+] = [Cl^-_{(aq)}] = x(t)/V$

حيث يبقى حجم المحلول ثابتا . أي أن : $\sigma(t) = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-})\, x(t)/V$. عندما يصل التحول إلى الحالة النهائية لدينا :

أي أن : $x_f = x_{max} = n_0$ و بقسمة العلاقتين طرف نحصل على : $\sigma_f = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-})\, n_0/V$.

و منه : $\sigma(t) / \sigma_f = x(t)/n_0$. $x(t) = (n_0 \cdot \sigma(t)) / \sigma_f$

4- احسب n_0 و استنتج التقدم الأعظمي x_{max} .

تعطى : الكتلة المولية لـ RCl : $M = 92,0\ g/mol$ ، كتلته الحجمية $\rho = 0,85\ g/cm^3$.

- كمية المادة الإبتدائية لـ RCl : $n_0 = m/M$ بحيث : $m = \rho \cdot V$ و بالتالي : $n_0 = (\rho \cdot V)/M = 9,1 \cdot 10^{-3}\ mol$

حسب الجدول ، التقدم الأعظمي : $x_f = x_{max} = n_0 = 9,1 \cdot 10^{-3}\ mol$

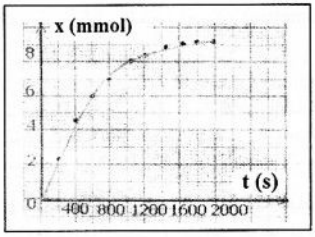
7- استنتج تقدم التفاعل x(t) عند كل لحظة t من لحظات القياس ، و مثل المنحنى x = f(t) على ورق مليميتري .

- من خلال الجدول السابق الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي عندما يصل إلى الحالة النهائية $\sigma_f = 1,955\ S/m$.

و لدينا : $x(t) = (n_0 \cdot \sigma(t)) / \sigma_f = (9,1 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma(t)) / (1,955) = 4,70 \cdot \sigma(t)\ mmol$

t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
σ (S/m)	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955
x (mmol)	0	2,30	4,60	5,98	6,97	7,80	8,27	8,72	8,95	9,20	9,20

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



ـ تمثيل المنحنى x(t) على الورق المليمتري :

نتيجة : إن قياس الناقلية النوعية σ لوسط تفاعلي يسمح بالمتابعة المستمرة لتقدم التفاعل خلال تطور الجملة الكيميائية .

2. متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق المعايرة

نشـاط : أكسدة شوارد اليود بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2 .

1ـ نأخذ 10 كؤوس من حجم 100 mL و نصب في كل واحد منها 20 mL من الماء المثلج و نضعها في حمام يحتوي على خليط من الماء و الثلج .

2ـ نأخذ كأس من حجم 200 ml و نصب فيها $V_1 = 50.0$ ml من محلول الماء الأوكسجيني تركيزه $C_1 = 5,4$ mol/L و 2 mL من حمض الكبريت و 50,0 ml من محلول يود البوتاسيوم $(K^+(aq) + I^-_{(aq)})$ تركيزه $C_2 = 1,0 . 10^{-1}$ mol/L ، مع إضافة قليلا من صمغ النشأ و نشغل الجهاز المحرك للمزيج التفاعلي .

a ـ عند اللحظة $t_1 = 2,0$ min ، نأخذ عينة حجمها 10,0 mL من المزيج و نصبه في أحد الكؤوس التي تحتوي على الماء المثلج

b ـ نعاير ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ المتشكل في العينة المأخوذة ، بواسطة المحلول المعاير لثيوكبريتات الصوديوم $2\ Na^+ + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ التي تركيزها $C = 1,0 . 10^{-4}$ mol/L .

c ـ نسمي V_{eq} حجم المحلول المعاير المضاف للحصول على التكافؤ (تغير لون الخليط) . نسجل قيمة V_{eq} و ندونها في جدول القياسات . و نرمز بـ V لحجم المحلول المعاير المضاف قبل الحصول على التكافؤ .

3ـ نعيد نفس العمليات a ـ و b ـ و c ـ عند لحظات t مختلفة كما يوضح الجدول أسفله :

t(min)	2,0	5,0	6,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
V_{eq}(mL)	1,2	2,0	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4

1ـ لماذا نصب العينة من المزيج التفاعلي في الماء المثلج قبل كل معايرة ؟

ـ نقوم بهذه العملية لتبريد المزيج من أجل توقيف تفاعل انتاج اليود ثم البدأ بالمعايرة لمعرفة كمية اليود الموجودة في العينة لأنه لا يمكن البدأ بالمعايرة لمعرفة كمية اليود الموجودة في العينة و في نفس الوقت يكون تفاعل انتاج اليود مستمر .

2ـ هل توجد طريقة أخرى لتوقيف التفاعل ؟

ـ نعم توجد طريقة أخرى وهي التمديد أي إضافة الماء للمزيج و التبريد في نفس الوقت و تسمى بعملية الغطس La trempe .

3ـ اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لتفاعل شوارد ثيوكبريتات و ثنائي اليود الموافق لتفاعل المعايرة علما أن الثنائيتان الداخلتان في هذا التفاعل هما : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$.

ـ خلال المعايرة تتفاعل شوارد ثيوكبريتات مع ثنائي اليود بحيث يختفي اليود و بالتالي فالمعادلات النصفية الموافقة لها هي :

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

4ـ استنتج معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ بواسطة ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$.

ـ معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$:

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

5ـ انشئ جدول تقدم تفاعل شوارد ثيوكبريتات مع ثنائي اليود الموافق لتفاعل المعايرة .

المعادلة	$I_{2\,(aq)}$	+ $2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	→ $2\,I^-_{(aq)}$	+ $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	$n(I_2)$	C . V	0	0
الحالة الإنتقالية	$n(I_2) - x$	C . V - 2 x	2 x	x
الحالة النهائية عند التكافؤ $(x_f = x_E)$	$n(I_2) - x_E = 0$	C . V_{eq} - 2 x_E = 0	2 x_E	x_E

6ـ عبر عن كمية مادة ثنائي اليود $n(I_2)$ المتفاعلة بدلالة الحجم المكافئ V_{eq} و التركيز المولي C لمحلول ثيوكبريتات .

ـ نعلم أنه عند التكافؤ لدينا : $n(I_2) - x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = n(I_2)$ و $C . V_{eq} - 2\,x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = (C . V_{eq})/2$

و منه : $n(I_2) = (C . V_{eq})/2$.

7ـ علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل (أكسدة شوارد اليود بواسطة الماء الأوكسجيني H_2O_2) هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة التفاعل

1ـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

$$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,H_2O_{(l)}$$
$$2\,I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,e^-$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ــ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل : $H_2O_{2\,(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = 2\,H_2O_{(l)} + I_{2\,(aq)}$

8ــ انشئ جدول تقدم التفاعل الموافق لهذا التحول : ــ جدول تقدم التفاعل الموافق لهذا التحول :

معادلة التفاعل	$H_2O_{2\,(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$I_{2\,(aq)}$ +	$2\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	$C_1 . V_1$ mol	$C_2 . V_2$ mol	بزيادة	0	0
الحالة الإنتقالية	$C_1 . V_1 - x$	$C_2 . V_2 - 2\,x$	بزيادة	x	$2\,x$
الحالة النهائية	$C_1 . V_1 - x_{max}$	$C_2 . V_2 - 2\,x_{max}$	بزيادة	x_{max}	$2\,x_{max}$

9ــ عبر بدلالة التقدم x عن كمية مادة ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ المتشكلة عند اللحظات t

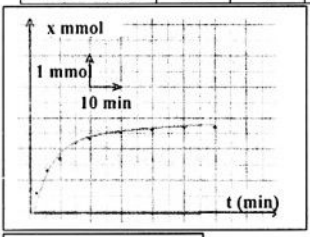
ــ نلاحظ أن عبارة كمية مادة ثنائي اليود المتشكلة عند اللحظة t هو : $n(I_2) = x$.

من العلاقتين $n(I_2) = x$ و $n(I_2) = (C . V_{eq})/2$ ، نستنتج أن : $x = (C . V_{eq})/2$

10ــ احسب x عند كل لحظة في 100 mL من المزيج التفاعلي و استنتج التقدم الأعظمي x_{max} .

ــ العلاقة $n(I_2) = (C . V_{eq})/2$ تمكن من تعيين كمية مادة اليود $n(I_2)$ في العينة المأخوذة (10 mL من المزيج التفاعلي) عند الحظة t . و بما أن المزيج يتكون من 10 عينات ، فإن كمية مادة ثنائي اليود الكلية $n_T(I_2)$ في الخليط عند كل لحظة t هي : $n_T(I_2) = 10\,n(I_2)$ و منه : $n_T(I_2) = 5\,C . V_{eq}$ أي أن : $x = 5\,C . V_{eq}$.

t(min)	2,0	5,0	6,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
V_{eq}(mL)	1,2	2,0	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4
$n_T(I_2)$(mmol)	0,6	1,0	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2,6	2,7	2,7
x (mmoL)	0,6	1,0	1,3	1,7	2,1	2,3	2,5	2;6	2,7	2,7

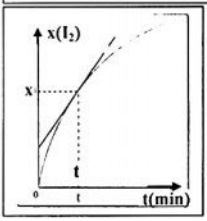


من خلال الجدول يتبين أن التقدم الأعظمي هو : $x_{max} = 2,7$ mmol .

11ــ ارسم التمثيل البياني x = f(t) ، باختيار سلم ملائم .

ــ رسم التمثيل البياني x = f(t) انظر الشكل .

نتيجة : عملية المعايرة تمكن من المتابعة الزمنية لتطور جملة كيميائية .



سرعة التفـــاعل

1ــ السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي

في النشاط السابق ، التفاعل الكيميائي الحادث في الكأس هو :

$$2\,I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2\,SO_4^{2-}(aq)$$

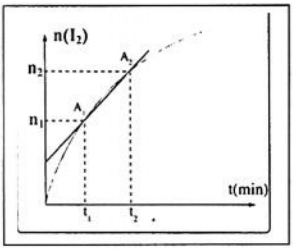
لتكن n_1 كمية المادة لثنائي اليود المتواجدة في المحلول عند اللحظة t_1 و n_2 كمية لثنائي اليود عند للحظة t_2 ، خلال المدة $(t_2 - t_1)$ يتشكل $(n_2 . n_1)$ مول من ثنائي اليود . نعرف السرعة المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين اللحظتين t_1 و t_2 بـــ : $v_m = (n_2 . n_1)/(t_2 - t_1)$

ــ بصفة عامة ، إذا كانت كمية النوع المتشكل خلال تفاعل تزداد بمقدار Δn خلال مجال زمني Δt ، السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي هي : $v_m = \Delta n/\Delta t$

2ــ السرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي

إذا كان قياس Δn خلال مجالات زمنية Δt صغيرة ، السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي تؤول إلى قيمة حدية v تدعى بالسرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي :

$v = \lim \Delta n/\Delta t = dn/dt$ عندما تؤول $\Delta t \to 0$

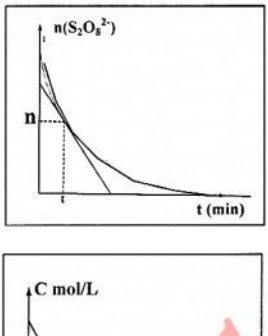


تعيين السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي بيانيا :

نمثل بيانيا كمية المادة لثنائي اليود بدلالة الزمن $n(I_2) = f(t)$ و نحصل على البيان ، نلاحظ أن : السرعة المتوسطة : $v_m = (n_2 . n_1)/(t_2 - t_1)$ تمثل ميل القطعة المستقيمة A_1A_2 . السرعة اللحظية : $v = dn/dt$ تمثل ميل المماس للمنحنى $n = f(t)$ عند اللحظة t .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3ـ سرعة اختفاء نوع كيميائي



نعتبر التفاعل ذي المعادلة : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

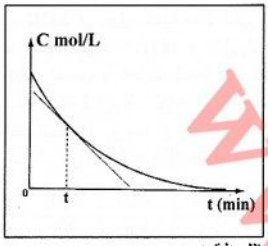
إذا كانت n_1 كمية المادة لـ $S_2O_8^{2-}$ المختفية في الحظة t_1 و n_2 كمية المادة لـ $S_2O_8^{2-}$ المختفية في اللحظة t_2 ، خلال المدة الزمنية $(t_2 - t_1)$ تختفي $(n_2 - n_1)$ مول من $S_2O_8^{2-}$ تعرف السرعة المتوسطة لاختفاء $S_2O_8^{2-}$ بين اللحظتين t_1 و t_2 :

$$v_m = -(n_2 - n_1)/(t_2 - t_1) = -\Delta n/\Delta t$$

والسرعة اللحظية لاختفاء النوع الكيميائي : $v = -dn/dt = |dn|/dt$

تعني الإشارة السالبة أن كمية المادة للنوع الكيميائي تتناقص ، بينما قيمة السرعة موجبة .

4ـ السرعة الحجمية لتشكل أو اختفاء نوع كيميائي



من أجل تفاعل (نتائج) $p \rightarrow R$ (متفاعل) ، يحدث في وسط مائي حجمه V ،

نعرف السرعة الحجمية لتشكل p أو لإختفاء R كما يلي : $v_p = 1/V\ dn_p/dt$

تمثل سرعة التشكل في وحدة الحجم ، $v_R = -1/V\ dn_R/dt$ تمثل السرعة الاختفاء في وحدة الحجم . و إذا كان حجم الوسط التفاعلي ثابتا $(V = Cte)$ فإن :

$n_p = [P].V$ لأن $Vp = 1/V\ d([P].V)/dt = d[P]/dt$

$n_R = [R].V$ لأن $V_R = -1/V\ d([R].V)/dt = -d[R]/dt$

ملاحظة :

ـ إذا كان المنحنى الممثل هو $C = f(t)$ فإن السرعة الحجمية تمثل ميل المماس للمنحنى عند اللحظة t .

5ـ سرعة التفاعل

ليكن x تقدم التفاعل عند اللحظة t . نعرف سرعة التفاعل عند اللحظة t بالعلاقة : $v = dx/dt$

فهي تمثل ميل المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t .

إذا كان التفاعل يحدث في وسط مائي حجمه V نعرف السرعة الحجمية للتفاعل بالعلاقة : $v = 1/V\ dx/dt$

فهي تمثل سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم للوسط التفاعلي .

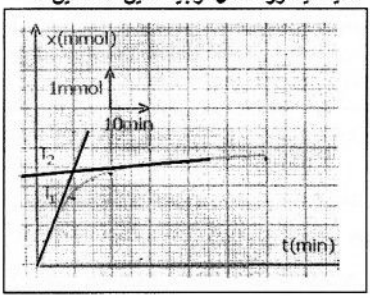
ملاحظات : ـ سرعة التفاعل مقدار موجب ـ السرعة الحجمية v تقاس بـ : $mol.L^{-1}.s^{-1}$

تطور سرعة التفاعل المنمذج لتحول كيميائي

نشـاط :

في النشاط السابق (متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق المعايرة) رسمنا منحنى تقدم التفاعل بدلالة الزمن : $x = f(t)$

ـ ارسم المماسين للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظتين $t = 0$ و $t = 30\ min$. كيف يتطور معامل توجيه هذين المماسين ؟



ـ بالنسبة للمماس T_1 عند اللحظة $t = 0$ معامل توجيهه :

$K_1 = \Delta x/\Delta t = (2,5 - 0).10^{-3}/(10 - 0) = 2,5.10^{-4}\ mol/min$

ـ بالنسبة للمماس T_2 عند اللحظة $t = 30\ min$ معامل توجيهه :

$K_2 = \Delta x/\Delta t = (2,5 - 2,3).10^{-3}/(30 - 0) = 6,7.10^{-6}\ mol/min$

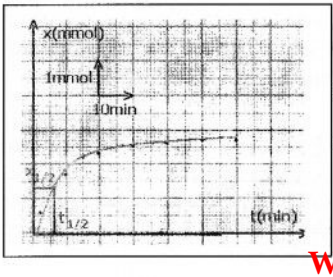
نتيجة :

ميل المماس dx/dt للمنحنى $x = f(t)$ يتناقص من لحظة إلى أخرى وهذا يعني أن :

ـ سرعة التفاعل $v = dx/dt$ تتناقص إلى غاية انعدامها عند نهاية التفاعل .

ـ السرعة الحجمية التفاعل $v = 1/V.\ dx/dt$ تتناقص إلى غاية انعدامها عند نهاية التفاعل و هذا بشرط أن يكون حجم المزيج التفاعلي ثابت .

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:



نشـاط :

في النشاط السابق (متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق المعايرة) رسمنا منحنى تقدم التفاعل بدلالة الزمن : $x = f(t)$

ـ حدد بيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ الموافق لتقدم يساوي نصف التقدم الأعظمي

ـ من المنحنى نجد : $x_f = x_{max} = 2,7\ mmol$

و منه : $x_f/2 = x_{max}/2 = 1,35\ mmol$

على البيان نبحث عن القيمة $t_{1/2}$ الموافقة للقيمة $x_f/2 = x_{max}/2 = 1,35\ mmol$

فنحصل على : $t_{1/2} = 6\ min$.

www.bacex.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ـ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل المدة الضرورية لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي : $x(t_{1/2}) = x_f/2$. إذا كان التفاعل تاما فإن $x_f = x_{max}$ و بالتالي $t_{1/2}$ يمثل المدة الضرورية لإستهلاك نصف كمية المتفاعل المحد .
ـ عند رسم البيان $x = f(t)$ نعين $x = x_f/2$ ثم نقرأ على محور الأزمنة قيمة $t_{1/2}$ الموافقة لذلك .
ـ إن معرفة زمن نصف التفاعل يمكننا من مقارنة تفاعلين من حيث السرعة و كذلك يمكننا من تقييم المدة الزمنية الأزمة لإنتهاء التحول الكيميائي المدروس و هذا يساعد على اختيار الطريقة الملائمة لتتبع تطور التحول .

العوامل الحركية (facteurs cinétiques)

a. لماذا نحافظ على المأكولات في الثلاجة ؟ b . لماذا يحضر الطعام بسرعة في آلة طهي خاصة (Cocotte minute) ؟
c .لماذا نضيف إلى جملة كيميائية ماء"ا و جليدا ؟ d . كيف يمكن تفسير بعض التفاعلات البيوكيميائية الحادثة بوجود أنزيمات ؟
التحليل :
a . داخل جهاز التبريد ، التفاعلات البيوكيميائية التي تحدث للأطعمة تكون لها سرعة ضعيفة جدا بسبب انخفاض الحرارة .
b . يصل الضغط الداخلي في آلة الطهي إلى 2 bar فتصل درجة غليان الماء إلى 112°C بدلا من 100°C ، وبالتالي فالحرارة تسرع التفاعلات التي تحدث بين المواد المستعملة في الطهي . طهي الطعام يتطلب مدة أقصر مقارنة مع طريقة الطهي العادية .
c .إضافة (ماء + جليد) إلى جملة كيميائية يؤدي إلى توقيف التفاعل ، و انخفاض درجة الحرارة يؤدي إبطاء أو توقيف التفاعل .
d . يمكن تسريع بعض التفاعلات البيوكيميائية البطيئة جدا باستعمال أنواع كيميائية في الوسط التفاعلي و تسمى الوسيط :
ـ إفراز المعدة يساعد على تحليل البروتينات . ـ الأنزيمات الناتجة عن الخميرة تساعد على تحضير الجبن (fromage) .

تعريف : نسمي عاملا حركيا كيميائيا ، كل مقدار يمكن أن يغير من سرعة تطور جملة كيميائية .

العوامل الحركية (facteurs cinétiques)

1. درجة الحرارة

• نضع في بيشرين A و B ، 10,0 mL من محلول حمض الأوكزاليك تركيزه المولي 0,5 mol/L .
نترك البيشر A عند درجة الحرارة العادية ، ثم نضع البيشر B في حمام مائي حيث درجة الحرارة 60 °C .
نضيف إلى A و B 30 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمض تركيزه المولي 0,10 mol/L .
فنلاحظ أن زوال اللون في B أسرع منه في A و هذا يعني أن سرعة التفاعل في البيشر B أكبر منها في البيشر A لأن درجة حرارة الجملة الكيميائية في B أكبر منها في A .

نتيجة : يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة و يحدث العكس عند انخفاضها .

2. التركيز الإبتدائي للمتفاعل

نستعمل محلولا من برمنغنات البوتاسيوم المحمض تركيزه المولي $C_1 = 2.10^{-3}$ mol L^{-1} و محلولا من حمض الأوكزاليك تركيزه المولي $C_2 = 0,5$ mol L^{-1} من أجل تحضير 3 خلائط A ، B ، C لها نفس الحجم V . لتكن V_3 ، V_2 ، V_1 حجوم محلول البرمنغنات ، الماء و محلول حمض الأوكزاليك على الترتيب بحيث $V = V_1 + V_2 + V_3 = 20mL$.
ـ في البداية نمزج V_1 و V_2 في البيشرات الثلاثة A ، B ، C
ـ نضيف الحجم V_3 إلى كل بيشر مع تشغيل الكرونوميتر بعد الرج عند اللحظة $t = 0$
ـ نسجل اللحظة t_f الموافقة لزوال اللون الوردي البنفسجي :

المزيج	V_1(mL)	V_2(mL)	V_3(mL)	$[MnO_4^-]_0$ (mol/L)	$[H_2C_2O_4]_0$ (mol/L)	t_f(s)
A	5,0	9,0	6,0	$5,0 \times 10^{-4}$	0,150	300
B	5,0	6,0	9,0	$5,0 \times 10^{-4}$	0,225	260
C	5,0	3,0	12,0	$5,0 \times 10^{-4}$	0,300	220

• تتميز الخلائط الثلاثة بنفس $[MnO_4^-]_0$ و تختلف في $[H_2C_2O_4]_0$ و بالتالي التجارب تمكن دراسة تأثير $[H_2C_2O_4]_0$ على تطور التفاعل .
• نلاحظ أن لحظة زوال اللون الوردي البنفسجي t_f تتناقص كلما تزايد $[H_2C_2O_4]_0$ وهذا يعني أن سرعة التفاعل تتزايد كلما تزايد $[H_2C_2O_4]_0$.

نتيجة : كلما تزايد التركيز المولي الإبتدائي للمتفاعلات كلما كان التفاعل أسرع .

التفسير المجهري

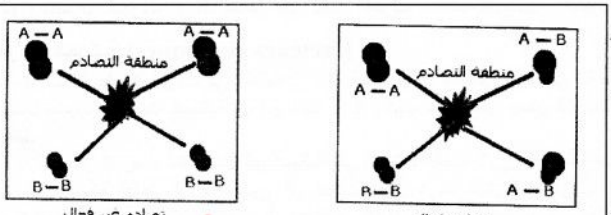
• **الحركة البروونية (Mouvement Brownien) و الحركة الناتجة عن الحرارة (agitation thermique) :**
الحركة البروونية هي الحركة العشوائية لدقائق صلبة صغيرة تحت تأثير جزيئات مائع (سائل أو غاز) .
إن ملاحظة الظاهرة البروونية تكشف على أن حركة الأفراد الكيميائية (ذرات ، جزيئات أم شوارد) المتواجدة في مائع لها حركة عشوائية سريعة . و نتيجة لهذه الحركة ، تكتسب هذه الأفراد طاقة حركية مجهرية متعلقة بدرجة الحرارة .إن التغير في درجة

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

حرارة مائع تغير الطاقة الحركية لهذه الأفراد لهذا تسمى هذه الحركة ، بالحركة الحرارية (agitation thermique) .

• الإصطدام الفعال (Choc efficace)

لنعتبر فردين كيميائيين من النوع A_2 و B_2 . تؤدي الإصطدامات المختلفة بينهما إلى تشكل الجزيئات . لكي يكون الإصطدام فعالا (أي يؤدي إلى تشكل الجزيئ AB) يجب كسر الروابط A-A و B-B ثم تشكيل الروابط A-B وهذا يتطلب تقديم طاقة تتمثل في الطاقة الحركية للأفراد الكيميائية .



ــ إذا كانت هذه الطاقة كافية و كان توجه الأفراد مناسبا كان الإصطدام فعالا .
ــ إذا كانت هذه الطاقة غير كافية أو كان توجه الأفراد غير مناسب كان الإصطدام غير فعال .
ينتج التحول الكيميائي عن الإصطدامات الفعالة للأفراد المتفاعلة حيث تتكسر روابط لتتشكل روابط أخرى بسبب الطاقة الحركية الكافية للأفراد و كذلك لتوجهها المناسب . إن سرعة تحول كيميائي تتعلق بتواتر الإصطدامات الفعالة وكلما كان هذا التواتر كبيرا كان التحول أسرع .
ــ درجة الحرارة : كلما كانت درجة الحرارة عالية كان تواتر الإصطدامات الفعالة أكبر و كان التحول أسرع .
ــ التركيز المولي الابتدائي : كلما كان عدد الأفراد في وحدة الحجم أكبر كان تواتر الإصطدامات الفعالة أكبر وكان التحول أسرع

3. الوساطة (Catalyse)

نشـاط : • نسكب في بيشر A , B , C , D ، 20 mL من الماء الأكسجيني H_2O_2
ــ A يستعمل كشاهد ، ــ نغمس في B أسطوانة من البلاتين ، ــ نضيف إلى C محلولا من كلور الحديد III Fe^{3+}
ــ نضيف إلى D قطعة صغيرة من كبد حيوان كمنبع للكتالاز (catalase) .
الماء الأكسجيني يتحلل إلى ماء و ثنائي الأكسجين وفق التفاعل ذي المعادلة :

$$H_2O_2(aq)/H_2O \quad : \quad H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2e^- = 2\,H_2O$$
$$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)} \quad : \quad H_2O_2(aq) = O_{2(g)} + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

نلاحظ أن H_2O_2 يلعب دور مؤكسد و مرجع في نفس الوقت هذه الظاهرة تسمى التفكك الذاتي (dismutation) .

ما نشاهده بعد لحظات :
ــ لا نشاهد في البيشر A انطلاق غاز لأن تحلل الماء الأكسجيني بطيء جدا في الشروط المألوفة .
ــ نشاهد في البيشر B انطلاق غاز قرب الأسطوانة البلاتينية يمكن التعرف على أنه غاز O_2 .
ــ نلاحظ في البيشر C انطلاق غاز و زوال اللون الأصفر البرتقالي للشوارد Fe^{3+} وظهور اللون الأسمر ، ثم عندما ينتهي التفاعل نلاحظ من جديد ظهور اللون الأصفر البرتقالي للشوارد Fe^{3+} .
ــ نلاحظ في البيشر D انطلاق غاز O_2 بسبب الكتالاز (أنزيم) التي تحتوي على الشوارد Fe^{3+} .

نتيجة : كل من البلاتين ، الشوارد Fe^{3+} والكتالاز (أنزيم) تساعد على تسريع التفاعل فكل منها وسيط .

الوسيط : الوسيط نوع كيميائي يستعمل بكميات قليلة من أجل تسريع التفاعل البطيئ و رغم أنه يساهم في التفاعل إلى أنه يظهر في الحالة النهائية كما كان عليه في الحالة الإبتدائية ولهذا لا يكتب في معادلة التفاعل . فهو إذن يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل ولا تغير الحالة النهائية للجملة الكيميائية .

الوساطة : هي عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي .

أنواع الوساطة : بصفة عامة نصنف الوساطة إلى ثلاثة أصناف حسب طبيعة المتفاعلات والوسائط المستعملة :

1ــ الوساطة المتجانسة : عندما يشكل الوسيط والمتفاعلات طورا واحدا فنقول أن الوساطة متجانسة .إن تحليل الماء الأكسجيني بوساطة الشوارد Fe^{3+} عبارة عن وساطة متجانسة . لأن الماء الأكسجيني والشوارد Fe^{3+} متواجدة في نفس الوسط المائي الذي يشكل طورا واحد سائلا .

2ــ الوساطة غير المتجانسة : إذا كان الوسيط والمتفاعلات ليست متواجدة في نفس الطور نقول أن الوساطة غير متجانسة . وساطة تحليل الماء الاكسجيني بوجود البلاتين الصلب غير متجانسة لأن البلاتين يشكل طورا صلبا يختلف عن الطور السائل الذي يشكله الماء الكسجيني في محلول مائي (البلاتين صلب والماء الأكسجيني سائل) .

3ــ الوساطة الإنزيمية : إذا كان الوسيط أنزيما نقول أن الوساطة أنزيمية في تحليل الماء الأكسجيني بوجود كتالاز الكبد (أنزيم) كوسيط نقول ان الوساطة أنزيمية .

نتيجة : كل من الحرارة و التركيز الإبتدائي للمتفاعلات وكذا الوسيط تعتبر عوامل حركية .

قاوم المحترف
WWW.DZPEN.COM

تمـــارين الكتاب المدرسي

تمرين نموذجي 1

نحضر مزيجين عند درجة الحرارة 20°C :

ـ المزيج الأول : يتشكل من حجم V = 25 mL من الماء الأكسجيني H_2O_2 تركيزه المولي C = 0,60 mol/L و حجم V' = 50 mL من محلول يود البوتاسيوم المحمض تركيزه المولي C' =1,0 mol/L $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$

ـ المزيج الثاني : يتشكل من حجم V = 25 mL من الماء الأكسجيني H_2O_2 تركيزه المولي C = 0,60 mol/L وحجم V' = 50 mL من محلول يود البوتاسيوم المحمض تركيزه المول C'' = 0,50 mol/L تلاحظ ظهور اللون الأسمر مع مرور الزمن في كل مزيج و لكن بسرعة أكبر في المزيج الأول .

1. اكتب معادلة الأكسدة الإرجاعية الحادثة في المزيجين . 2. احسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتفاعلة في كل مزيج
3. فسر المشاهدات . 4. إذا أضفنا في لحظة ما إلى المزيج الأول (ماء + جليد) ماذا يمكن ملاحظته ؟ كيف تسمى هذه العملية ؟

تعطى الثنائيتان : $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$ ؛ $H_2O_{2(aq)} / H_2O$

الحـل ـ 1

1. معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث هي : $H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,H_2O$

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

$$H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} \rightarrow 2\,H_2O + I_{2(aq)}$$

2. حساب التراكيز المولية للمتفاعلات في كل مزيج .

ـ في المزيجين : $[H_2O_2]_0 = (C \cdot V) / (V + V') = (0,60 \times 25) / 75 = 2,0 \times 10^{-1}$ mol/L

ـ في المزيج الأول : $[I^-]_0 = (C' \cdot V') / (V + V') = (1 \times 50) / 75 = 6,66 \times 10^{-1}$ mol/L

ـ في المزيج الثاني : $[I^-]_0 = (C'' \cdot V') / (V + V') = (0,50 \times 50) / 75 = 3,33 \times 10^{-1}$ mol/L

3. تفسير المشاهدات : اللون الأسمر الذي يظهر يدل على تشكل ثنائي اليود $I_{2(aq)}$.
ظهور ثنائي اليود في المزيج الأول أسرع من ظهوره في المزيج الثاني لأن التركيز المولي الإبتدائي لشوارد اليود أكبر بمرتين في المزيج الأول من تركيزها المولي في المزيج الثاني .
4. عند إضافة (ماء + جليد) للمزيج الأول نلاحظ توقف تطور اللون وهذا راجع لتغير عاملين حركيين وهما درجة الحرارة (تبريد) ، التركيز المولي (تمديد المزيج) وتسمى هذه العملية بالتمديد والتبريد (La Trempe)

تمرين نموذجي2

ندرس التطور الزمني لتفاعل أكسدة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ (تفاعل 1) . نأخذ جزء من الوسط التفاعلي ، ثم نعاير ثنائي اليود المتشكل في اللحظة t و ذلك بعد وضعها في ماء شديد البرودة .

طريقة العمل : في اللحظة t = 0 ، ندخل 20 mL من محلول بيروكسوديكبريتات ذي التركيز المولي C_{ox} = 0,25 mol/L في بيشر سعته 250 mL ، موضوع فوق المخلاط المغناطيسي و يحتوي على 80 mL من محلول يود البوتاسيوم ذي التركيز المولي $C_{réd}$ = 0,2 mol/L . في كل لحظة مختارة نأخذ 5,0 mL من هذا المزيج و نسكبه في بيشر سعته 150 mL يحتوي 50 mL من ماء شديد البرودة و بعض قطرات من صمغ النشأ أو التيودان . نعاير محتوى البيشر بمحلول لتيوكبريتات الصوديوم $(2\,Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ ذي التركيز المولي C_{tit} = 0,025 mol/L (تفاعل 2) ثم نسجل الحجم المضاف عند التكافؤ V_E . ندون النتائج المتحصل عليها في الجدول التالي :

t (min)	3	6	10	15	20	30	40	50	60
V_E (mL)	3,1	5,7	8,5	11,3	13,4	16,2	17,8	18,8	19,3

1. اكتب معادلة التفاعل (1) المنمذج للتحول الحادث علما أن الثنائيات (Ox / réd) الداخلة في التفاعل هي :
$I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$ ، $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
2. انجز جدولا لتقدم هذا التفاعل . 3. لماذا يجب وضع الجزء المأخوذ في 50 mL من ماء شديد البرودة و ذلك قبل المعايرة ؟
4. تعطى معادلة التفاعل (2) المنمذج لتحول المعايرة : $I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
a. ما هي مميزات هذا التحول ؟ b. اوجد علاقة بين كمية مادة اليود المتشكل في التحول (1) ، التركيز المولي للمحلول المعاير لتيوكبريتات الصوديوم و حجم المحلول المعاير المسكوب عند زوال لون المحلول (الحجم المكافئ) في كل معايرة .

WWW.DZPEN.COM
قلم الجزائر

c. استنتج العلاقة بين تقدم التفاعل (1) ، التركيز المولي للمحلول المعاير لثيوكبريتات الصوديوم و الحجم المكافئ .
d. انشأ جدولا يعطي التقدم x للتفاعل (1) بدلالة الزمن t .
5. ارسم المنحنى x = f(t) . 6. عين قيمة سرعة التفاعل (1) في اللحظة t = 25 min
7. a. احسب التقدة الأعظمي للتفاعل في اللحظة t_{∞} . b. استنتج قيمة زمن نصف التفاعل للتفاعل (1)

الحـل – 2

1. معادلة التفاعل المنمذج للتحول (1) :

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$: $S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

$I_{2(aq)} / I^-{}_{(aq)}$: $2I^-{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$

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

2. جدول التقدم للتفاعل (1) :

المعادلة	التقدم	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2I^-{}_{(aq)}$ =	$I_{2(aq)}$ +	$2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	0	$(n_{ox})_0$	$(n_{red})_0$	0	0
الحالة الانتقالية	x	$(n_{ox})_0 - x$	$(n_{red})_0 - 2x$	x	2 x
الحالة النهائية	x_{max}	$(n_{ox})_0 - x_{max}$	$(n_{red})_0 - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

3. التفاعل (1) بطيء يستمر في التطور من أجل $0 < x < x_{max}$. إن تعيين تقدم التفاعل x في لحظة t يتطلب توقيف التفاعل ، لهذا الغرض نسكب الجزء المأخوذ في بيشر يحتوي على 50 mL من ماء شديد البرودة .
4. a. التحول (2) سريع و تام .
b. العلاقة بين $n_{(I2)}$ المتشكل من التحول (1) ، C_{tit} و V_E
ـ جدول تقدم تفاعل المعايرة :

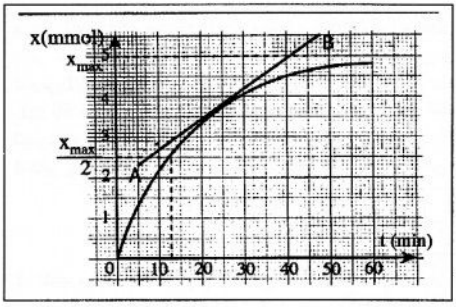
المعادلة	التقدم	$I_{2(aq)}$ +	$2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ =	$2I^-{}_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	0	$n(I_2)$	$n_E(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة النهائية	x_E	$n(I_2) - x_E$	$n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$	x_E

عند التكافؤ : $n(I_2) - x_E = 0$ و $n_E(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0$ و منه : $x_E = n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-}) / 2$ و هي تمثل كمية المادة في 5 mL من الوسط التفاعلي . و بما أن حجم الوسط التفاعلي 100 mL ، فإن كمية المادة لثنائي اليود المتشكل في التفاعل (1) :

$n(I_2) = 20\, n_E(S_2O_3^{2-}) / 2 = 10\, n_E(S_2O_3^{2-}) = 10 \times C_{tit} V_E$

c. حسب جدول تقدم التفاعل (1) $n(I_2)$ المتشكل من التفاعل (1) يساوي التقدم x للتفاعل (1) و منه : $x = 10 . C_{tit} . V_E$
d. الجدول الذي يعطي التقدم x للتفاعل (1) بدلالة الزمن (t) :

t (min)	3	6	10	15	20	30	40	50	60
x(mmol)	0,78	1,4	2,1	2,8	3,4	4,1	4,5	4,7	4,8



5. البيان : x = f(t)
6. تعيين قيمة سرعة تفاعل (1) في اللحظة t = 25 min :
نرسم المماس للمنحني x = f(t) في اللحظة t = 25 min ، ثم نعين قيمة الميل لهذا المماس فنحصل على قيمة سرعة التفاعل :

$v_{25} = (x_B - x_A)/(t_B - t_A) = (5,5 - 2,3)/(48 - 5)$

$v_{25} = 7,4 . 10^{-5}$ mol/min $= 1,2 . 10^{-6}$ mol/s

7. a. كميات المادة للمتفاعلات :

$(n_{ox})_0 = C_{ox} . V_{ox} = 5,0 . 10^{-3}$ mol

$(n_{réd})_0 = C_{réd} . V_{réd} = 1,6 . 10^{-2}$ mol

البحث عن التقدم الأعظمي : من جدول التقدم إذا كان المؤكسد هو المتفاعل المحد فإن $(n_{ox})_0 - x = 0$ أي $x = 5,0 . 10^{-3}$ mol

و إذا كان المرجع هو المحد فإن $(n_{red})_0 - 2x = 0$ أي $x = 8,0 . 10^{-3}$ mol

التقدم الأعظمي : $x_{max} = 5,0 . 10^{-3}$ mol إذن المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$

b. زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل المدة اللازمة لتقدم يساوي نصف التقدم الأعظمي $x = x_{max}/2$

من البيان و من أجل $x = x_{max}/2 = 2,5$ mmol نجد $t_{1/2} = 8$ min

www.bac-dz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ1

نشاهد ظهور اللون الأصفر عند إضافة محلول حمض كلور الهيدروجين إلى محلول تيوكبريتات الصوديوم $(2Na^{2+} , S_2O_3^{2-})$

1. على ماذا يدل تشكل اللون الأصفر ؟ 2. هل هذا التحول الكيميائي بطيء أم سريع ؟

3. اقترح طريقة تمكنك من تقدير سرعة التفاعل .

الحـل ــ 1

1. يدل تشكل اللون الأصفر على تشكل راسب للكبريت .

2. هذا التحول الكيميائي سريع . $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \rightarrow S_{(s)} + SO_{2(g)} + 3\,H_2O$

3. اقتراح طريقة تمكن من تقدير سرعة التفاعل : طريقة قياس الضغط (قياس ضغط غاز $SO_{2(g)}$ المتشكل عند أزمنة مختلفة)

التمرين ــ2

نترك قطعة مصقولة من الحديد عرضة للهواء الرطب بعد عدة أسابيع نلاحظ ظهور بقع بنية اللون (صدأ الحديد) في بعض الأماكن من القطعة .

1. على ماذا يدل تشكل صدأ الحديد ؟ 2. اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث .

3 .ماذا يمكن القول عن هذا التفاعل من حيث التطور ؟

الحـل ــ 2

1. يدل تشكل صدأ الحديد على أن الحديد قد تفاعل مع ثنائي الأوكسجين ليتشكل أوكسيد الحديد Fe_2O_3 .

2. كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الحادث : $4\,Fe_{(s)} + 3\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,Fe_2O_{3\,(s)}$.

3 . ماذا يمكن القول عن هذا التفاعل من حيث التطور : التفاعل بطيئ .

التمرين ــ3

نسكب محلولا لثنائي اليود في محلول لتيوكبريتات الصوديوم . يزول لون محلول ثنائي اليود بسرعة .

1. ما هي الثنائيات Ox /réd الداخلة في هذا التفاعل ؟ 2. اكتب المعادلات النصفية الخاصة بها .

3. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية الحادث . 4. كيف تفسر زوال اللون الملاحظ ؟

الحـل ــ 3

1. الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$.

2. كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها : $I_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$

$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$

3. ــ كتابة معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ بواسطة ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$:

$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$

4. نفسر زوال اللون الملاحظ : ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$ هو الفرد الحامل للون الأسمر ، عند تلامسه بمحلول لتيوكبريتات الصوديوم يتفاعل معه بسرعة و يختفي فيزول معه لونه أي اللون الأسمر .

التمرين ــ4

نسكب محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم في محلول يود البوتاسيوم . يظهر اللون الأسمر ببطء .

1. ما هي الثنائيات Ox /réd الداخلة في هذا التفاعل ؟ 2. اكتب المعادلات النصفية الخاصة بها .

3. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية الحادث . 4. كيف تفسر ظهور اللون الأسمر ؟

الحـل ــ 4

1. الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

2. كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

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

3. استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\,(aq)}$

4. نفسر ظهور اللون الأسمر بتشكل ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$ و هو الفرد الحامل للون الأسمر .

التمرين ــ5

عندما نسكب محلولا محمضا من برمنغنات البوتاسيوم في الماء الأكسجيني نلاحظ انطلاق غاز و زوال لون محلول برمنغنات البوتاسيوم . 1ــ ما هو هذا الغاز و كيف نتعرف عليه ؟

2ــ اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث مع تعيين المؤكسد و المرجع علما أن الماء الأكسجيني هو محلول مائي لبيروكسيد ثنائي الهيدروجين H_2O_2 يشارك في ثنائيتين Ox /réd و هما : $(O_{2(g)} / H_2O_{2(aq)})$ ، $(H_2O_{2(aq)} / H_2O)$

الحـل ــ 5

1ــ هذا الغاز هو ثنائي الأكسجين $O_{2(g)}$ و نتعرف عليه بتقريب عود ثقاب مشتعل منه فنلاحظ ازدياد في حجم الشعلة .

2ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$$H_2O_{2\,(aq)} = O_{2\,(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \quad \times 5$$
$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O \quad \times 2$$
$$2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 5\,H_2O_{2\,(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(g)} + 8\,H_2O$$

التمرين ــ6

إن معدن الصوديوم يتفاعل بشدة عندما يلامس الماء ، فنلاحظ انطلاق غاز .
الثنائيتان Ox /réd الداخلتان في التفاعل هي : $(Na^+_{(aq)} / Na_{(s)})$ و $(H_2O / H_{2(g)})$
1. ما هو الغاز المنطلق و كيف نتعرف عليه ؟ 2. عين المؤكسد والمرجع . 3. اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحادث .

الحـل ــ 6

1. هذا الغاز هو ثنائي الهيدروجين $H_{2(g)}$ و نتعرف عليه بتقريب عود ثقاب مشتعل منه فنلاحظ حدوث فرقعة .
2. المؤكسد هو H_2O والمرجع هو $Na_{(s)}$. 3. كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

$$2\,H_2O + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}$$
$$Na_{(s)} = Na^+_{(aq)} + 1\,e^- \quad \times 2$$
$$2\,H_2O + 2\,Na_{(s)} \rightarrow 2\,Na^+_{(aq)} + H_{2(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)}$$

التمرين ــ7

عندما نسكب محلولا لكبريتات النحاس II على برادة الحديد ، و بعد الرج ، يحدث تفاعل أكسدة ارجاعية و يزول تدريجيا اللون الأزرق للمحلول .
1. اكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث مع تعيين الثنائيتين Ox /réd الداخلة في التفاعل .
2. على ماذا يدل زوال اللون الأزرق ؟ هل هذا التفاعل بطيء أم سريع ؟ 3. كيف يتم الكشف عن الشوارد المتشكلة ؟

الحـل ــ 7

1. الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$ و $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$
ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}$$
$$Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$$

ــ استنتاج معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية :

$$Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Cu_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$$

2. يدل زوال اللون الأزرق : شاردة النحاس $Cu^{2+}_{(aq)}$ هو الفرد الحامل للون الأزرق ، عند تلامسه مع $Fe_{(s)}$ يتفاعل معه بسرعة و يختفي فيزول معه لونه أي اللون الأزرق . هذا التفاعل سريع .
3. يتم الكشف عن الشوارد المتشكلة : نرشح ناتج التفاعل ، و نضيف للرشاحة محلول الصود $(Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)})$ فيتشكل راسب أخضر يمكن التعرف عليه على أنه : $Fe(OH)_2$ و هذا دلالة على أن شوارد الحديد Fe^{2+} قد تشكلت في التفاعل السابق .

التمرين ــ8

نعاير في وسط حمضي حجما V = 25 mL من محلول عديم اللون للماء الأكسجيني ذي التركيز المولي C بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي C' = 0,13 mol/L . 1. ما هي الثنائيات (Ox/ réd) الداخلة في التفاعل ؟
2. اكتب معادلة التفاعل الحادث في الوسط الحمضي بين الماء الأكسجيني و شوارد البرمنغنات .
3. كيف تكشف عن حدوث التكافؤ ؟ 4. انجز جدولا لتقدم تفاعل المعايرة : نرمز بـــ x_E لقيمة x_{max} عند التكافؤ .
5. استنتج العلاقة بين C , V , C' و V_E . 6. احسب C .

الحـل ــ 8

1. الثنائيات (Ox/ réd) الداخلة في التفاعل هي : $O_2(g) / H_2O_{2\,(aq)}$ و $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$
2. كتابة معادلة التفاعل الحادث في الوسط الحمضي بين الماء الأكسجيني و شوارد البرمنغنات :
1 ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

$$H_2O_{2\,(aq)} = O_{2\,(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \quad \times 5$$
$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O \quad \times 2$$

ــ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

$$2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 5\,H_2O_{2\,(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_2(g) + 8\,H_2O$$

3. نكشف عن حدوث التكافؤ : عندما نضيف قطرة من البرمنغنات و يبقى لونها البنفسجي لا يزول .
4. جدول تقدم تفاعل المعايرة :

معادلة التفاعل	$2\,MnO_4^-{}_{(aq)}$	+ $5\,H_2O_{2\,(aq)}$	+ $6\,H^+_{(aq)}$	= $2\,Mn^{2+}_{(aq)}$	+ $5\,O_2(g)$	+ $8\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	C' . V' mol	C . V mol	.	0	0	.
الحالة عند التكافؤ	C' . V_{eq} - 2 x_{eq}	C . V - 5 x_{eq}	.	2 x_{eq}	5 x_{eq}	.

5. استنتج العلاقة بين C , V , C' و V'_E : عند التكافؤ $\Rightarrow$ $x_{eq} = C'.V_{eq} / 2$. C' . V_{eq} - 2 x_{eq} = 0
و منه : $V = 25.10^{-3}$ L . و حيث : C . V - 5 x_{eq} = 0 $\Rightarrow$ $x_{eq} = (C . V) / 5$
$C = (5\,C' . V_{eq})/(5 . 10^{-2})$. $(C' . V_{eq}) /2 = (C . V) / 5 \Rightarrow C = (5\,C' . V_{eq})/2V = (5\,C' . V_{eq})/(5 . 10^{-2})$

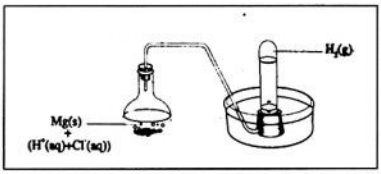
www.dzpen.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

6. حساب C : بمعرفة القيمة العددية لـ V_{eq} يمكن حساب C من التطبيق العددي لـ $C = (5\,C' \,.\, V_{eq})/(5 \,.\, 10^{-2})$.

التمرين ـ 9

ندخل في بالون كتلة $m = 36,45\ mg$ من المغنزيوم $Mg_{(s)}$ و حجما $V_1 = 10,0mL$ من محلول حمض كلور الهدروجين $(H^+(aq) + Cl^-(aq))$ ذي التركيز المولي $1,0\ mol/L$ ثم نضيف حجما $V_2 = 20\ ml$ من الماء .

نغلق الدورق بسدادة مزودة بأنبوب انطلاق موصول إلى مقياس مدرج و منكس في حوض مائي .



1. اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحادث .
2. خلال 15 min يتجمع 31,0 mL من ثنائي الهيدروجين . هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى ؟ $V_m = 22.4\ L/mol$.

الحـل ـ 9

1. كتابة معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحادث :

ـ الثنائيتين Ox/Red الداخلتين في التفاعل هي : $H^+_{(aq)} / H_2(g)$ ، $Mg^{2+}_{(aq)} / Mg_{(s)}$

ـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها : $2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2(g)}$

$Mg_{(s)} = Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

ـ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل : $2\,H^+_{(aq)} + Mg_{(s)} = H_{2(g)} + Mg^{2+}_{(aq)}$

2. هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى :

ـ تحديد كمية المادة للمتفاعلات في الجملة الإبتدائية : $n(H^+_{(aq)}) = [H^+_{(aq)}] \,.\, V_0 = 1,0 \,.\, 10 \,.\, 10^{-3} = 10\ mmol$

$n_{Mg} = m/M = (36,45 \,.\, 10^{-3})/24,3 = 1,5\ mmol$.

5ـ جدول يصف تطور الجملة :

معادلة التفاعل	$Mg_{(s)}$	+	$2\,H^+_{(aq)}$	=	$Mg^{2+}_{(aq)}$	+	$H_{2(g)}$
الحالة الإبتدائية	1,5 mmol		10 mmol		0		0
الحالة النهائية	1,5 - x_{max}		10 - 2 x_{max}		x_{max}		x_{max}

6ـ تحديد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأعظمي : إما $1,5 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1,5\ mmol$.

أو $10 - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5\ mmol$.

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1,5\ mmol = n(Mg)_i$. و منه : المغنيزيوم هو المتفاعل المحد .

من المعطيات : خلال 15 min يتجمع 31,0 mL من $H_{2(g)}$ أي $n(H_2) = V/V_m = (31 \,.\, 10^{-3})/22,4 = 1,38\ mmol$.

حجم $H_{2(g)}$ المنطلق أقل من $x_{max} = 1,5\ mmol$ ، إذن التفاعل لم ينتهي خلال 15 min .

التمرين ـ 10

نعتبر التفاعل ذي المعادلة التالية : $2A + B = C + D$

إذا كانت السرعة الحجمية لاختفاء المتفاعل A هي $0,2\ mol/(L \,.\, min)$ ، أحسب السرعة الحجمية لتشكل الناتج C .

الحـل ـ 10

اعطاء عبارة سرعة التفاعل بدلالة المشتقة الزمنية للتراكيز :

معادلة التفاعل	2 A	+	B	=	C	+	D
الحالة الإبتدائية	n_1 mol		n_2		n_3		n_4
حالة كيفية	$n_1 - 2\,x$		$n_2 - x$		x		x

السرعة الحجمية لاختفاء المتفاعل A هي : $v_A = -1/V \,.\, d/dt(n_1 - 2\,x) = 2/V \,.\, dx/dt$. السرعة الحجمية لتشكل الناتج C هي : $v_C = 1/V \,.\, dx/dt$ نجد : v_C على v_A بقسمة $v_A / v_C = 2 \Rightarrow v_C = 0,1\ mol/(L \,.\, min)$.

التمرين ـ 11

نضع في بيشر $50\ cm^3$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمض ذي التركيز المولي $0,01\ mol/L$ ثم نضيف إليها $50\ cm^3$ من محلول لحمض الأكساليك $(H_2C_2O_4)$ فنلاحظ زوال اللون البنفسجي كليا بعد $140\ s$.

1. هل التفاعل الحادث سريع أم بطيء ؟ 2. احسب السرعة الحجمية المتوسطة لاختفاء شوارد البرمنغنات خلال هذه المدة .

الحـل ـ 11

1. التفاعل الكيميائي الحادث بطيء .

2. حساب السرعة الحجمية المتوسطة لاختفاء شوارد البرمنغنات بعد 140 s : زوال اللون البنفسجي : شاردة MnO_4^- هو الفرد

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.dzpen.com

الحامل للون البنفسجي ، عند تلامسه مع $H_2C_2O_4$ يتفاعل معه و يختفي فيزول معه لونه أي $n(MnO_4^-)_{140s} = 0$.

$v = -1/V \cdot \Delta n(MnO_4^-)/\Delta t$. لدينا : $n(MnO_4^-) = C \cdot V = 0,01 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol

و منه : $v = -1/0,1 \cdot (0 - 5 \cdot 10^{-4})/(140) = 3,6 \cdot 10^{-5}$ mol/(L . s) .

التمرين ــ 12

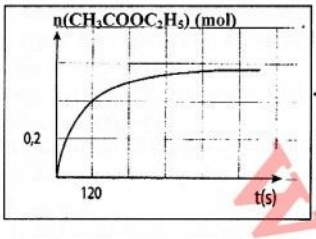
نعتبر التفاعل ذي المعادلة الكيميائية التالية :

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} = CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$$

يمثل البيان التالي تغيرات كمية المادة لـ $CH_3COOC_2H_5$ المتشكل بدلالة الزمن .

1. احسب السرعة المتوسطة في المجال الزمني [120 ; 360s] .

2. احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$. 3 . عين بيانيا زمن نصف التفاعل .



الحل ــ 12

1. حساب السرعة المتوسطة في المجال [120 ; 360s] :

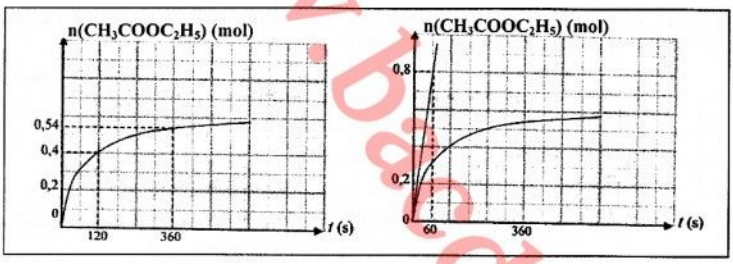
$v_M = \Delta n/\Delta t = (0,54 - 0,40)/(240) = 5,8 \cdot 10^{-4}$ mol/s .

2. السرعة عند $t = 0$: نعتبر المماس للمنحنى عند النقطة التي فاصلتها $t = 0$ s ،

نحسب معامل توجيه المماس للمنحنى فنحصل على : $v_0 = dx/dt = (0,8 - 0)/(60 - 0) = 1,3 \cdot 10^{-2}$ mol/s .

3 . تعيين بيانيا زمن نصف التفاعل : نلاحظ في البيان أن : $x_f = 0,6$ mol . عند : $t = t_{1/2}$: $x = x_f / 2 = 0,3$ mol .

من القراءة البيانية نحصل على : $t_{1/2} = 60$ s .



التمرين ــ 13

ندرس تطور تفاعل بين حجم $V_1 = 200$ mL من محلول يحتوي على شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ وحجم $V_2 = 200$ mL من محلول يحتوي على شوارد بيروكسوديكبرتات $S_2O_8^{2-}(aq)$. تكتب معادلة التفاعل :

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

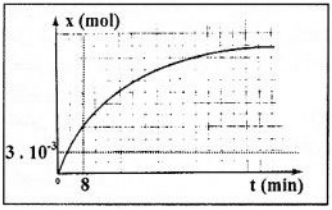
يمثل المنحنى التالي تغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن :

هل الإقتراحات التالية صحيحة أم خاطئة ؟

1. السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 0$ min ، معدومة .

2. السرعة الحجمية للتفاعل خلال ساعة تكون أعظمية .

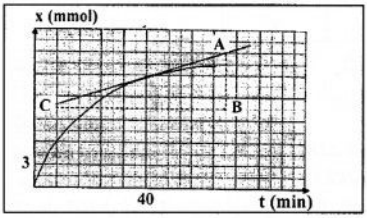
3. السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 40$ min تساوي $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/(L . min)



الحل ــ 13

1. خاطئة : عظمى ، 2. خاطئة : معدومة ، 3. صحيح : نحسب معامل توجيه المماس للمنحنى في اللحظة $t = 40$ min باعتبار نقطتين و منه نحصل على : $k = dx/dt = 10^{-3}(18 - 10,5)/(68 - 4) = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/min

ثم نحسب الحجم الكلي : $V = V_1 + V_2 = 400$ mL و منه نحسب السرعة الحجمية : $v = k/V = (1,2 \cdot 10^{-4})/0,4 = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/(L . min)



التمرين ــ 14

في درجة حرارة ثابتة و عند اللحظة $t = 0$ ، نسكب في محلول مائي ليود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ الماء الأكسجيني $H_2O_{2\,(aq)}$ و قليل من حمض الكبريت المركز . فكان حجم الوسط التفاعلي $V = 200$ mL . شوارد اليود تتأكسد بواسطة الماء الأكسجيني وفق التفاعل ذي المعادلة :

$$H_2O_{2(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

بطريقة مختارة و مناسبة نتابع تطور $[I_2]$ في المزيج الذي يبقى حجمه ثابتا و ندون النتائج في الجدول :

t (min)	0	1	2	4	6	8	12
$[I_2]$ (mmol/L)	0	1,1	2,1	3,7	4,6	5, 5	6,6
t (min)	16	20	30	40	60	120	
$[I_2]$ (mmol/L)	7,3	7,7	8,2	8,5	8,7	8,7	

1. انجز جدولا لتقدم التفاعل وعبر عن كميات المادة بدلالة التقدم .
2. احسب التقدم x من أجل مختلف الأزمنة (t) المعطاة في الجدول و ارسم المنحنى $x = f(t)$ من أجل $0 < t < 40\ min$
3. a. عرف السرعة الحجمية للتفاعل وعين قيمها في اللحظات $t = 0$ و $t = 10\ min$.
   b. ماذا يمكن القول عن السرعة عند $t = 100\ min$.
   c. كيف تفسر تطور سرعة التفاعل .

الحـل ــ 14

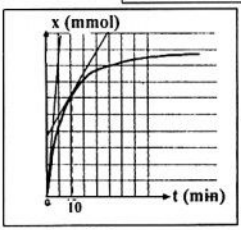
ا ــ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\ I^-_{(aq)}$	+ $H_2O_{2\,(aq)}$	+ $2\ H^+_{(aq)}$	= $I_{2(aq)}$	+ $2\ H_2O$
الحالة الإبتدائية	$n(I^-)$ mol	$n(H_2O_2)$ mol	$n(H^+)$ mol	0	.
الحالة الإنتقالية	$n(I^-) - 2\ x$	$n(H_2O_2) - x$	$n(H^+) - 2\ x$	x	.
الحالة النهائية	$n(I^-) - 2\ x_{max}$	$n(H_2O_2) - x_{max}$	$n(H^+) - 2\ x_{max}$	x_{max}	.

2. حساب التقدم x من أجل مختلف الأزمنة (t) المعطاة في الجدول و رسم المنحنى الممثل لـ $x = f(t)$:
عند مختلف الأزمنة (t) لدينا : $n(I_2) = x$. و من جهة أخرى : $n(I_2) = [I_{2(aq)}]_t . V$ ، و منه : $x = 0{,}2\ [I_{2(aq)}]_t$. و منه :

t (min)	0	1	2	4	6	8	12
x (mmol)	0	0,22	0,42	0,74	0,92	1,10	1,32
t (min)	16	20	30	40	60	120	
x (mmol)	1,46	1,54	1,64	1,70	1,74	1,74	

رسم المنحنى الممثل لـ $x = f(t)$:



3. a. تعريف السرعة الحجمية للتفاعل و تعيين قيمها في اللحظات $t = 0$ و $t = 10\ min$:
قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى k عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة t نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t ثم نختار نقطتين كما في الشكل :

$$v_0 = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ mol/(L \cdot min)$$
$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ mol/(L \cdot min)$$

b. يمكن القول عن السرعة عند $t = 100\ min$: نلاحظ المنحنى له خط مقارب أفقي معادلته : $x = 1{,}74$ و منه عند اللحظة $t = 100\ min$ يكون تركيز $[I_{2(aq)}]$ ثابت ، و منه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة أفقي أي ينطبق على الخط المقارب الأفقي و منه يكون ميله $dx/dt = 0$ معدوم و منه نستنتج أن السرعة تنعدم كذلك : $v(t) = dx/dt = 0$

c. تفسير تطور سرعة التفاعل : خلال التفاعل ، تركيز المتفاعلات يتناقص ، علما أن تركيز المتفاعلات هو عامل حركي و منه عدد الإصطدامات الفعالة ينقص . إذن سرعة التفاعل تتناقص .

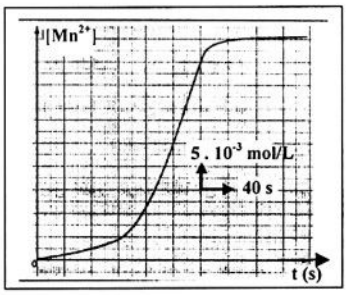
التمرين ــ 15

نحضر محلولين :

ــ (S_1) محلول محمض لبرمنغنات البوتاسيوم فيه $[MnO_4^-] = 10^{-3}\ mol/L$

ــ (S_2) محلول لحمض الأكزاليك $(H_2C_2O_4)$ تركزه المولي $[H_2C_2O_4] = 10^{-1}\ mol/L$ عند اللحظة $t = 0$ نمذج $50\ mL$ من المحلول (S_1) مع $50\ mL$ من المحلول (S_2) .

1. اكتب معادلة التفاعل الحادث ، 2. احسب كميات المادة الإبتدائية للأنواع المتفاعلة . 3. هل تكفي كمية مادة الحمض المستعمل لزوال لون شوارد البرمنغنات في المزيج ؟ علل . 4. يمثل البيان التالي تطور تركيز شوارد المنغنيز $[Mn^{2+}]$ بدلالة الزمن . احسب السرعة الحجمية للتفاعل .



www.dzpen.com
قالم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المنغنيز في اللحظات : $t_3 = 280s$, $t_2 = 200s$, $t_1 = 80s$. ماذا تستنتج ؟

الحـل ــ 15

أ ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

$$C_2H_2O_{4\,(aq)} = 2\,CO_2(g) + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \quad \times 5$$
$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O \quad \times 2$$
$$2\,MnO^-_{4(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 5\,C_2H_2O_{4\,(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_2(g) + 8\,H_2O$$

2. حساب كميات المادة الإبتدائية للمتفاعلات : $n(C_2H_2O_4) = [C_2H_2O_4] \cdot V_{C2H2O4} = 10^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol

$n(MnO_4^-) = [MnO_4^-] \cdot V_{MnO4^-} = 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol

3. ــ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5\,C_2H_2O_{4\,(aq)}$	$+\ 2\,MnO_4^-{}_{(aq)}$	$+\ 6\,H^+_{(aq)}$	$= 2\,Mn^{2+}_{(aq)}$	$+\ 10\,CO_2(g)$	$+\ 8\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol	بزيادة	0	0	بزيادة
الحالة النهائية	$5{,}0 \cdot 10^{-3} - 5\,x_{max}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5} - 2\,x_{max}$	بزيادة	$2\,x_{max}$	$10\,x_{max}$	بزيادة

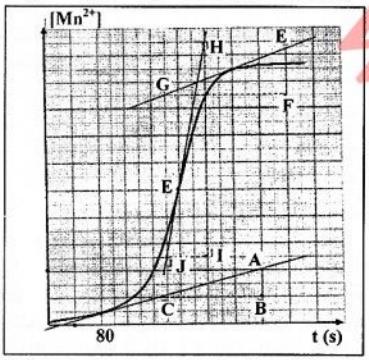
ــ المتفاعل المحد : إما $5{,}0 \cdot 10^{-3} - 5\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol .

أو $5{,}0 \cdot 10^{-5} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol .

إذن : $x_{max} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol . إذن يوجد متفاعل محد و هو شاردة البرمنغنات MnO_4^- .

و منه محلول البرمنغنات هو الذي ينتهي أولا أي كمية مادة الحمض المستعمل كافية لزوال لون شوارد البرمنغنات في المزيج .

4. حساب السرعة الحجمية لتشكل شوارد المنغنيز في اللحظات التالية : $t_3 = 280s$, $t_2 = 200s$, $t_1 = 80\,s$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة t ثم نحسب الميل كما يلي :



$$v_{80} = d[Mn^{2+}]/dt = AB/CB = 3{,}38 \cdot 10^{-7}\ mol/(L \cdot s)$$
$$v_{200} = d[Mn^{2+}]/dt = HI/JI = 6{,}25 \cdot 10^{-6}\ mol/(L \cdot s)$$
$$v_{280} = d[Mn^{2+}]/dt = EF/GF = 4{,}72 \cdot 10^{-6}\ mol/(L \cdot s)$$

في بداية التفاعل يكون التركيز المولي لشوارد المنغنيز ضعيف ، لهذا سرعة التفاعل ضعيفة ، و بمرور الزمن يستمر التفاعل و تتشكل شوارد المنغنيز فيزداد تركيزها فتزداد معه سرعة التفاعل . و بمرور الزمن يستمر التفاعل و تتناقص معه كميات المتفاعلات و عندها تتناقص معها سرعة التفاعل . حيث نقول في هذه الحالة أن شوارد المنغنيز هي وسيط ذاتي للتفاعل فهو يسرع التفاعل بزيادة تركيزه .

التمرين ــ16

لدراسة تطور التفاعل بين شوارد اليود $(I^-_{(aq)})$ وشوارد بروكسوديكبريتات $(S_2O_8^{2-})$. نضيف عند اللحظة $t = 0$ حجما قدره $50\ mL$ من محلول (S_1) ليود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2}\ mol/L$ إلى $50\ mL$ من محلول (S_2) لبروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ , S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي $C_2 = 5 \cdot 10^{-2}\ mol/L$. نضيف للمزيج الناتج (S) قليلا من صمغ النشأ . في لحظة t نأخذ $10\ mL$ من المحلول (S) و نضيف إليها كمية من الماء البارد لإيقاف التفاعل ، ثم نعاير كمية مادة ثنائي اليود المتشكل في اللحظة السابقة t بواسطة محلول ('S) لتيو كبريتات الصوديوم $(2Na^+ , S_2O_3^{2-})$ تركيزه المولي $C' = 10^{-1}\ mol/L$. ليكن V' حجم المحلول ('S) الضروري لاختفاء اللون الأزرق (الذي يدل على وجود ثنائي اليود) . فنحصل على النتائج التالية :

t (s)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$n(I_2)10^{-5}$mol	0	2	3,4	4,4	5,2	5,8	6,2	6,6	7

علما أن الثنائيتين الداخلتين في تفاعل المعايرة هي : $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ و $(I_{2(aq)} / I^-_{(aq)})$

1. اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث أثناء المعايرة .
2. اوجد العلاقة بين كمية مادة اليود و الحجم V' .
3. ارسم بيان الدالة $n(I_2) = f(t)$ باستعمال السلم : $1\ cm$ لكل $5\ min$ ، $1\ cm$ لكل $10^{-2}\ mol$
4. انطلاقا من البيان :
   a. اوجد قيمة السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين اللحظتين : $t_1 = 10\ min$ و $t_2 = 20\ min$
   b. اوجد قيمة السرعة الحجمية اللحظية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t_1 = 10\ min$
5. إذا علمت أن الثنائيات الداخلة في التفاعل المدروس هي : $(I_{2(aq)} / I^-_{(aq)})$ ، $(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)})$.

www.dzcdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

a. اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند مزج المحلولين S_1 و S_2 .
b. استنتج العلاقة بين سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ و سرعة التفاعل .
c. احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 15\ min$

الحـل ــ 16

1. كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث أثناء المعايرة . ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :

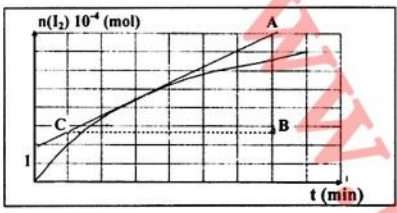
$$I_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$$
$$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$$

ــ كتابة معادلة أكسدة $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ بواسطة $I_{2\,(aq)}$:

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

2. العلاقة بين كمية مادة اليود و الحجم V' :

المعادلة		$I_{2(aq)}$ +	$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ =	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	0	$n(I_2)$	$n_E(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة النهائية	x_E	$n(I_2) - x_E$	$n_E(S_2O_3^{2-}) - 2\,x_E$	$2\,x_E$	x_E



عند التكافؤ : $n(I_2) - x_E = 0$ و $n_E(S_2O_3^{2-}) - 2\,x_E = 0$ و منه :

$x_E = n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-}) / 2$ و منه :

$n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-}) / 2 = 0{,}5\ C'\,V'$ و هذا في $10\ mL$

من الوسط التفاعلي . أما في الوسط التفاعلي الكلي أي في $100\ mL$:

$n(I_2) = 10\ n_E(S_2O_3^{2-}) / 2 = 5\ C'\,V'$

3. رسم بيان الدالة $n(I_2) = f(t)$ باستعمال السلم :

$1\ cm$ لكل $5\ min$ ، $1\ cm$ لكل $10^{-2}\ mol$:

4. a. إيجاد قيمة السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين اللحظتين : $t_1 = 10\ min$ و $t_2 = 20\ min$:

$v_m = 1/V \cdot \Delta n/\Delta t = 1/0{,}1 \cdot 10^{-4}(5{,}2 - 3{,}4)/(10) = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ mol/(L \cdot min)$ (في $100\ mL$ من الوسط التفاعلي).

b. إيجاد قيمة السرعة الحجمية اللحظية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t_1 = 15\ min$: نعتبر المماس للمنحنى عند النقطة التي فاصلتها $t_1 = 15\ min$ ، نحسب معامل توجيه المماس k للمنحنى باعتبار نقطتين و منه نحصل على السرعة الحجمية للتفاعل :

$$k = dn(I_2)/dt = AB/CB = (5{,}3 \cdot 10^{-4} / (6 \cdot 5)) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}\ mol/min$$
$$v(t) = 1/V \cdot k = k/0{,}1 = 1{,}76 \cdot 10^{-4}\ mol/(L \cdot min)$$

5. a. كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند مزج المحلولين S_1 و S_2 :

ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

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

ــ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

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

b. استنتاج العلاقة بين سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ و سرعة التفاعل :

ــ تشكيل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ →	$I_{2(aq)}$ +	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n_1 mol	n_2 mol	0	0
حالة كيفية	$n_1 - 2\,x$	$n_2 - x$	x	$2\,x$

$dn(S_2O_8^{2-})/dt = d/dt(n_2 - x) = d/dt(n_2 - x) = - dx/dt$. و منه : $dn(S_2O_8^{2-})/dt = - dx/dt$.

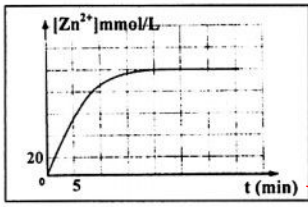
c. حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 15\ min$: نعتبر المماس للمنحنى عند النقطة التي فاصلتها $t = 15\ min$ ، نحسب معامل توجيه المماس k للمنحنى باعتبار نقطتين و منه نحصل على سرعة التفاعل :

$$v = dn(I_2)/dt = AB/CB = (5{,}3 \cdot 10^{-4} / (6 \cdot 5)) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}\ mol/min$$

التمرين ــ 17

محلول حمض كلور الماء $H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ يؤثر على التوتياء فينتج غاز ثنائي الهيدروجين $H_{2(g)}$ و تتشكل الشوارد $Zn^{2+}_{(aq)}$. عند اللحظة $t = 0$ نضع كتلة $m = 2{,}3\ g$ من مسحوق التوتياء في بالون يحتوي على حجم $V = 100\ mL$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه $C_A = 0{,}2\ mol/L$. إن متابعة تطور هذا التحول تمكن من رسم البيان $[Zn^{2+}] = f(t)$.

1. اكتب معادلة التفاعل للتحول .
2. قدم جدولا لتقدم التفاعل . عين المتفاعل المحد، استنتج علاقة بين $[Zn^{2+}]$ و x



www.bedz.com
قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3. عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم عين قيمته .
4. عين تركيب الوسط التفاعلي عند اللحظتين : $t = t_{1/2}$ و $t = t_f$ حيث t_f لحظة إنتهاء التفاعل .
5. عين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ ثم عند اللحظة $t = 0$ ثم عند اللحظة $t = t_{1/2}$.

الحـل ــ 17

1. كتابة معادلة التفاعل المنمذج للتحول : ــ الثنائيتين Ox/Red الداخلتين في التفاعل : $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$ ، $H^+_{(aq)} / H_2(g)$
ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :

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

ــ استنتاج معادلة التفاعل المنمذج للتحول :

$$2\,H^+_{(aq)} + Zn_{(s)} = H_{2(g)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

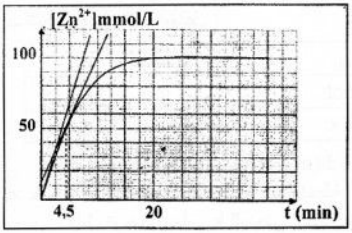
2. جدول تقدم التفاعل وتعيين المتفاعل المحد ثم استنتاج علاقة بين $[Zn^{2+}]$ و x :
ــ تحديد كمية المادة للمتفاعلات في الجملة الكيميائية الإبتدائية : $n(H^+_{(aq)}) = [H^+_{(aq)}] \,.\, V = c_A \,.\, V = 2{,}0\,.\,10^{-2}$ mol
$n_{Zn} = m/M = (2{,}3)/65{,}4 = 3{,}5\,.\,10^{-2}$ mol
ــ جدول يصف تطور الجملة :

معادلة التفاعل	$Zn_{(s)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_2(g)$
الحالة الإبتدائية	$3{,}5\,.\,10^{-2}$ mol	$2{,}0\,.\,10^{-2}$ mol	0	0
الحالة النهائية	$3{,}5\,.\,10^{-2} - x_{max}$	$2{,}0\,.\,10^{-2} - 2\,x_{max}$	x_{max}	x_{max}

ــ تحديد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأعظمي : إما $3{,}5\,.\,10^{-2} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 3{,}5\,.\,10^{-2}$ mol .
أو $2{,}0\,.\,10^{-2} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1{,}0\,.\,10^{-2}$ mol .
إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1{,}0\,.\,10^{-2}$ mol $= n(H^+)_i$. ومنه : حمض كلور الماء هو المتفاعل المحد .
ــ استنتاج علاقة بين $[Zn^{2+}]$ و x :
عند مختلف الأزمنة (t) لدينا : $n(Zn^{2+}) = x$. و من جهة أخرى : $n(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}]_t \,.\, V$ ، و منه : $x = 0{,}1\,[Zn^{2+}]_t$.
3. تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم تعيين قيمته : عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{max}/2 = 5{,}0\,.\,10^{-3}$ mol . هذه القيمة توافق على البيان : $x_{max}/V = (5\,.\,10^{-3})/0{,}1 = 50$ mmol/L : فاصلة هذه القيمة توافق : $t = t_{1/2} = 4{,}5$ min .
4. عين تركيب الوسط التفاعلي عند اللحظتين : $t = t_{1/2} = 4{,}5$ min :

معادلة التفاعل	$Zn_{(s)}$ +	$2\,H^+_{(aq)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_2(g)$
الحالة الإبتدائية	$3{,}5\,.\,10^{-2}$ mol	$2{,}0\,.\,10^{-2}$ mol	0	0
الحالة النهائية	$3{,}5\,.\,10^{-2} - x_{max}$	$2{,}0\,.\,10^{-2} - 2\,x_{max}$	x_{max}	x_{max}
$t = t_{1/2}$	$3{,}00\,.\,10^{-3}$	$1{,}0\,.\,10^{-2}$	$5{,}0\,.\,10^{-3}$	$5{,}0\,.\,10^{-3}$
$t = t_f$	$2{,}5\,.\,10^{-2}$	0	$1{,}0\,.\,10^{-2}$	$1{,}0\,.\,10^{-2}$

5. تعيين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ ثم عند اللحظة $t = t_{1/2}$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي : $v_0 = 1/V_s \,.\, (dx/dt) = 1{,}2\,.\,10^{-2}$ mol/(L . min)
$v_{t1/2} = 1/V_s \,.\, (dx/dt) = 8{,}9\,.\,10^{-3}$ mol/(L . min)



التمرين ــ 18

عند إماهة السكاروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ ينتج متماكبان : الغلوكوز (G) $C_6H_{12}O_6$ و الفريكتوز (F) $C_6H_{12}O_6$ وفقا للتفاعل ذي المعادلة :

$$C_{12}H_{22}O_{11(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + C_6H_{12}O_{6(aq)}$$

يوجد في المخبر محلول (S) للسكاروز تركيزه المولي $[S]_i = 0{,}4$ mol/L . خلال الإماهة ندرس تغيرات [S] بدلالة الزمن t عن طريق المعايرة مع العلم أن الماء استعمل بزيادة . نحصل على الجدول التالي :

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
[S] (mol/L)	$4\,.\,10^{-1}$	$3\,.\,10^{-1}$	$1{,}5\,.\,10^{-1}$	$7{,}5\,.\,10^{-2}$	$3{,}7\,.\,10^{-2}$	$1{,}9\,.\,10^{-2}$	$9{,}3\,.\,10^{-3}$
$y = [S]_i - [S]$ (mol/L)							

1. قدم جدولا لتقدم التفاعل .
2. عرف السرعة الحجمية للتفاعل ثم بين أنها تكتب على الشكل : $v = dy/dt$. ماذا تمثل الكمية $y = [S]_i - [S]$ ؟
3. اكمل الجدول ثم أرسم البيان : $y = f(t) = [S]_i - [S]$. ثم ادرس تطور سرعة التفاعل اعتمادا على البيان $y = f(t)$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الحـل ــ 18

1. تشكيل جدول تقدم التفاعل :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$		→ $C_6H_{12}O_{6(aq)}$ +	$C_6H_{12}O_{6(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	n_0 mol	بزيادة	0	0
الحالة افنتقالية	x	$n_0 - x$	بزيادة	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	بزيادة	x_{max}	x_{max}

2. تعريف سرعة التفاعل : قيمة المشتقة dx/dt عند نقطة من المنحنى تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$. يكفي إذن إجراء النسبة بين قيمة المشتقة و حجم وسط التفاعل للحصول على قيمة هذه السرعة .

ــ نبين أنها تكتب على الشكل : $v = dy/dt$: لدينا : $y = n_0/V - (n_0 - x)/V = x/V \Rightarrow dy/dt = 1/V \cdot dx/dt$ ...(1) .

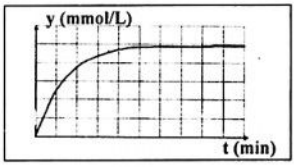
$v = - 1/V \cdot d(nS)/dt = - 1/V \cdot d/dt\,(n_0 - x) = - 1/V \cdot d(n_0)/dt + 1/V \cdot dx/dt$.

$v = 0 + 1/V \cdot dx/dt = 1/V \cdot dx/dt \Rightarrow v = dy/dt$

ــ الكمية $y = [S]_i - [S]$ تمثل التركيز المولي للسكاروز في اللحظة t .

3. اكمال الجدول السابق ثم رسم البيان $y = [S]_i - [S] = f(t)$:

t (min)	0	100	300	500	700	900	1100
[S] (mol/L)	$4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$
$y = [S]_i - [S]$ (mol/L)	0	1	2,5	3,25	3,63	3,81	3,91



4. دارسة تطور سرعة التفاعل اعتمادا على البيان $y = f(t)$: قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة t نرسم المماس للمنحنى $y = f(t)$ عند اللحظة t ثم نحسب الميل . السرعة تتناقص إلى أن تنعدم لأن المماس للمنحنى يؤول إلى مستقيم يوازي محور الأزمنة . ــ العامل الحركي المسؤول عن تطور v هو تراكيز المتفاعلات لأن النقصان للسرعة يرجع إلى نقصان تراكيز المتفاعلات .

التمرين ــ 19

نعتبر التفاعل ذو المعادلة الإجمالية التالية : $5\,Br^- + BrO_3^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$

1ــ عند اللحظة $t = 0$ لدينا كميات المادة التالية : $n_{H^+} = 12$ mol , $n_{Br^-} = 12$ mol , $n_{BrO3^-} = 2$ mol .

اعط حصيلة المادة عند اللحظات التالية : $t = 0$ ، $t \to \infty$ ، $t = t_{1/2}$ مع تبرير الحسابات بجدول تقدم التفاعل .

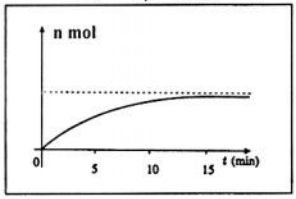
2ــ المنحنى في الشكل المرفق يمثل في نفس شروط 1ــ تطور n_{Br2} بدلالة الزمن .

a ــ اعد رسم المنحنى مع إظهار سلم الإحداثيات .

b ــ ارسم في نفس المعلم البيانات :

$n(H^+) = k(t)$ ، $n(Br^-) = h(t)$ ، $n(BrO^-_3) = g(t)$

c ــ ما قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$ ، علما أن حجم المحلول هو $V = 100$ mL .



الحـل ــ 19

1ــ اعطاء حصيلة المادة : نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5\,Br^-$ +	BrO_3^- +	$6\,H^+$ =	$3\,Br_2$ +	$3\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	12 mol	2 mol	12	0	.
الحالة النهائية	$12 - 5\,x_{max}$	$2 - x_{max}$	$12 - 6\,x_{max}$	$3\,x_{max}$	.

ــ حساب التقدم الأعظمي : إما $12 - 5\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2{,}4$ mol .

أو $2 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2$ mol . أو $12 - 6\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2$ mol .

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2$ mol . و منه : H^+ و هو BrO_3^- المتفاعلان المحدان .

ــ كتابة المعادلة الإجمالية مع حصيلة المادة .

www.dzpen.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

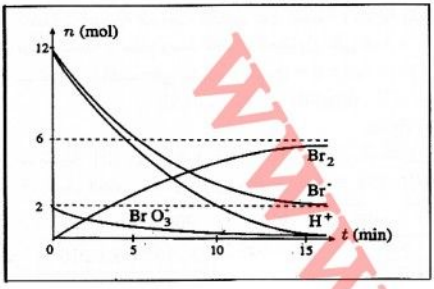
معادلة التفاعل	$5\,Br^-$	+	BrO_3^-	+	$6\,H^+$	=	$3\,Br_2$	+	$3\,H_2O$
$t = 0$	12 mol		2 mol		12		0		.
$t = t_{1/2}$	7 mol		1 mol		6 mol		3 mol		.
$t \to \infty$	2 mol		0 mol		0 mol		6 mol		

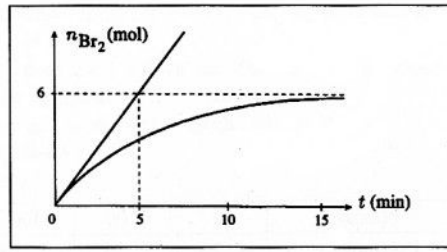
2ـ a ـ اعادة رسم المنحنى مع إظهار سلم الإحداثيات : انظر الشكل أسفله .

b ـ رسم في نفس المعلم البيانات : $n(BrO_3^-) = g(t)$ ، $n(Br^-) = h(t)$ ، $n(H^+) = k(t)$:

c ـ قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$: $v = 1/3V \cdot d(n(Br_2))/dt = 1/V \cdot dx/dt$.

ميل المماس : $d(n(Br_2))/dt = 6/5 = 1,2$ mol/min . و منه : $v = 1/(3 \cdot 0,1) \cdot 1,2 = 4$ mol/(min . L) .





التمرين ــ 20

في بالون حجمه $V = 500$ mL ، عند الدرجة $\theta = 20$ °C نتابع بطريقة قياس الضغط (Pressiométrie) التحول الكيميائي بين حجم $V' = 200$ mL من محلول حمض الكلور $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L و كتلة $m(Mg) = 9,0$ cg من المغنيزيوم . معادلة التفاعل الكيميائي الحادث هي :

$$Mg_{(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O$$. نعطى : $R = 8,31$ J/K

a ـ ما هي المتفاعلات و النواتج في هذا التحول ؟ b ـ احسب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات .

c ـ هل أحد المتفاعلات يكون محد للتفاعل ؟ برر إجابتك .

d ـ الضغط الجوي في شروط التجربة هو : $P_{atm} = 1,009 \cdot 10^5$ Pa . نقيس الضغط P للغاز في البالون عند لحظات مختلفة . تعطى العبارة التالية : $P = P_{atm} + P_{H2}$ نحصل على جدول القيم التالية :

t(s)	0	18	52	71	90	115	144
P (10^5 Pa)	1,009	1,034	1,097	1,127	1,159	1,198	1,239
t(s)	160	174	193	212	238	266	290
P (10^5 Pa)	1,261	1,273	1,294	1,297	1,297	1,297	1,297

ــ اوجد العبارة الحرفية للتقدم x بدلالة P_{H2}

e ـ مثل بيانيا تغيرات التقدم x بدلالة الزمن . السلم : 1 cm يمثل 20 s (الفواصل) ، 1 cm يمثل $4 \cdot 10^{-4}$ mol . (الترانيب)

f ـ حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$. g ـ حدد السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 180$ s

h ـ حدد عند اللحظة $t = 180$ s حجم ثنائي الهيدروجين المتشكل و تركيز شوارد Mg^{2+} في وسط التفاعل .

الحل ــ 20

a ـ المتفاعلات هي : المغنيزيوم $Mg_{(s)}$ و شوارد الأكسونيوم $H_3O^+_{(aq)}$ و النواتج هي : شوارد المغنيزيوم $Mg^{2+}_{(aq)}$ و ثنائي الهيدروجين $H_{2(g)}$ و الماء H_2O .

b ـ حساب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات : $n_{Mg} = m/M = (9,0 \cdot 10^{-2})/24,3 = 3,7 \cdot 10^{-3}$ mol .

$n(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V' = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 2,0 \cdot 10^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol

c ـ أحد المتفاعلات يكون محد للتفاعل : للإجابة على هذا السؤال نشكل جدول تقدم التفاعل :

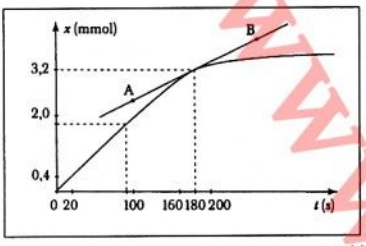
معادلة التفاعل	$Mg_{(s)}$	+	$2\,H_3O^+_{(aq)}$	=	$Mg^{2+}_{(aq)}$	+	$H_{2(g)}$	+	$2\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	$3,7 \cdot 10^{-3}$ mol		$2,0 \cdot 10^{-2}$ mol		0		0		
الحالة النهائية	$3,7 \cdot 10^{-3} - x_{max}$		$2,0 \cdot 10^{-2} - 2\,x_{max}$		x_{max}		x_{max}		

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

b_ حساب التقدم الأعظمي : إما $x_{max} = 3,7.10^{-3}$ mol $\Rightarrow$ $x_{max} - 3,7.10^{-3} = 0$.
أو $x_{max} = 1,0.10^{-2}$ mol $\Rightarrow$ $2\,x_{max} - 2,0.10^{-2} = 0$.
إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 3,7.10^{-3}$ mol $= n(Mg)i$. ومنه : المغنيزيوم هو المتفاعل المحد .
d_ كتابة العبارة الحرفية للتقدم x بدلالة P_{H2} : حسب قانون الغاز المثالي و جدول تقدم التفاعل :

لدينا : $n_{H2} = (P_{H2} . V)/(R . T) = x(t)$. $V = 3,00.10^{-4}\ m^3$ ، $T = 293$ K ، $P_{H2} = P - P_{atm}$.
و منه : $n_{H2} = (P - P_{atm}) . 1,23.10^{-7}$ mol . ومنه نشكل جدول لـ : $n_{H2} = x = f(t)$:

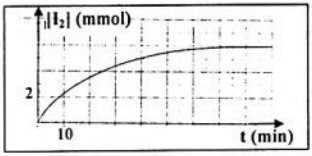
t(s)	0	18	52	71	90	115	144	160	174	193	212	238	266	290
x(mmol)	0	0,31	1,10	1,45	1,85	2,33	2,83	3,10	3,25	3,42	3,51	3,55	3,55	3,55



e_ تمثيل بيانيا تغيرات التقدم x بدلالة الزمن : انظر الشكل المرفق .
f_ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: نلاحظ في الجدول : $x_{max} = 3,55$ mmol .
عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{max} / 2 = 1,78$ mmol .
من القراءة البيانية نحصل على : $t_{1/2} = 88$ s .
g_ تحديد السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 180$ s : بيانيا ، قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى k عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة $t = 180$ s نرسم المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة $t = 180$ s ثم نختار نقطتين كما في الشكل : $v(t) = 1/V . dx/dt = k/V = 4,7.10^{-5}$ mol/(L . s) .
h_ تحديد عند اللحظة $t = 180$ s حجم ثنائي الهيدروجين المتشكل و تركيز شوارد Mg^{2+} في وسط التفاعل : بيانيا ، نحدد عند اللحظة $t = 180$ s ، $x(t = 180\ s) = 3,32.10^{-3}$ mol . حسب جدول تقدم التفاعل السابق ،
نستنتج أن : $n_{H2} = x = 3,32.10^{-3}$ mol و أن : $n\ Mg^{2+} = x = 3,32.10^{-3}$ mol . و منه حجم ثنائي الهيدروجين المتشكل : $V(H_2) = n_{H2} . V_M$. نحسب الحجم المولي (أي حجم $n = 1$ mol) من قانون الغاز المثالي :
$V_M = (R . T)/P = (8,31 . 293)/(1,009 . 10^5) = 24,1$ L . ومنه حجم ثنائي الهيدروجين : $V(H_2) = 0,08$ L .
$[Mg^{2+}] = n\ Mg^{2+}/V_S = (3,32.10^{-3})/(2,0.10^{-1}) = 1,66.10^{-2}$ mol/L .

التمرين ــ21

عند اللحظة $t = 0$ نمزج حجم $V_1 = 500$ mL من محلول مائي S_1 لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ تركيزه $C_1 = 1,5.10^{-2}$ mol/L و حجم $V_2 = 500$ mL من محلول مائي S_2 يود البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ تركيزه C_2 .
عند لحظات مختلفة نأخذ عينات من المزيج و نبردها بوضعها في الجليد المذاب . نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال التحول .
يمكن عندئذ رسم المنحنى الممثل لتغيرات التركيز $[I_{2(aq)}]$ بدلالة الزمن .



a_ لماذا نبرد العينة في الجليد ؟
b_ ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل المدروس ؟
c_ ما هو الفرد الكيميائي الذي أرجع ؟ برر إجابتك .
d_ ما هو الفرد الكيميائي الذي تأكسد ؟ برر إجابتك .
e_ اكتب معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين .
f_ حدد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات الموضوعة .
g_ بعد تشكيل جدول تقدم التفاعل ، بين أن المنحنى الممثل لتغيرات التقدم x بدلالة الزمن يتطور بنفس الكيفية بالنسبة للمنحنى $[I_{2(aq)}] = f(t)$ الموضح في الشكل . h_ احسب السرعة الحجمية للتحول الكيميائي المدروس عند اللحظة $t = 25$ mn .
i_ حدد التركيز المولي النهائي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$. استنتج أن أحد المتفاعلات الموضوعة هو متفاعل محد .
j_ اعط تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و حدد قيمته . k_ احسب التركيز الإبتدائي C_2 لمحلول يود البوتاسيوم .

الحل ــ 21

a_ نبرد العينة في الجليد : لتوقيف التفاعل من أجل تحديد كمية ثنائي اليود عند اللحظة t .
b_ الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل المدروس هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.
c_ الفرد الذي أرجع هو $I^-_{(aq)}$ لأنه اكتسب إلكترونات . d_ الفرد الكيميائي الذي تأكسد هو $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ لأنه فقد إلكترونات .
e_ كتابة معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين :
$2\,I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,e^-$
$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية بين هاذين الفردين : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
f_ تحديد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات الموضوعة :

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

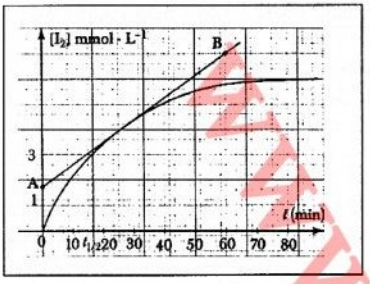
$n(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}) = [S_2O_8^{2-}] \cdot V_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,00 \cdot 10^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol

معادلة الإنحلال تكتب : $KI_{(s)} \rightarrow K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$. و منه نستنتج : $[I^-_{(aq)}] = C_2$

و منه : $n(I^-) = C_2 \cdot V_2 = 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot C_2$. و منه نشكل جدول تقدم التفاعل .

g ــ تشكيل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\,I^-_{(aq)}$	+ $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	$\rightarrow$ $I_{2(aq)}$	+ $2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	$5,0 \cdot 10^{-1} \cdot C_2$ mol	$7,5 \cdot 10^{-3}$ mol	0	0
الحالة النهائية	$5,0 \cdot 10^{-1} \cdot C_2 - 2\,x_{max}$	$7,5 \cdot 10^{-3} - x_{max}$	x_{max}	$2\,x_{max}$



نلاحظ أن : $n(I_2) = x(t)$ (المتشكل) . و لدينا : $[I_{2(aq)}] = n(I_2)/V$.

ومنه : $[I_{2(aq)}]$ و $x(t)$ هما مقدارين متناسبين . إذن المنحنى الممثل لتغيرات التقدم x بدلالة الزمن يتطور بنفس الكيفية بالنسبة للمنحنى $[I_{2(aq)}] = f(t)$

h ــ حساب السرعة الحجمية للتحول المدروس عند اللحظة $t = 25$ mn :

$v(t = 25\text{ mn}) = 1/V \cdot d\{x(t)\}/dt = d\{x(t)/V\}/dt = d[I_2]/dt$

يمكن تحديد بيانيا قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة $t = 25$ mn نرسم المماس للمنحنى $[I_{2(aq)}] = f(t)$ عند اللحظة $t = 25$ mn ثم نختار نقطتين كما في الشكل :

$v(t = 25\text{ mn}) = 8,9 \cdot 10^{-5}$ mol/(L . mn)

i ــ تحديد التركيز المولي النهائي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$: على المنحنى نقرأ : $[I_{2(aq)}]_f = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/L .

ــ استنتاج أن أحد المتفاعلات الموضوعة هو متفاعل محد : و بما أن $x_{max} = [I_{2(aq)}]_f \cdot V$ و $V = 1$ L نحصل على :

$x_{max} = 6 \cdot 10^{-3}$ mol . و من جهة أخرى كمية المادة الإبتدائية لـ بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ تساوي إلى $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol

. نستنتج أن $I^-_{(aq)}$ هو المتفاعل المحد .

j ــ اعطاء تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و تحديد قيمته : عند $t = t_{1/2}$ لدينا : $x = x_{max}/2$ و هذا ما يوافق :

$[I_{2(aq)}] = [I_{2(aq)}]_{max} / 2 = 3$ mmol/L . بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 17$ mn .

k ــ حساب التركيز الإبتدائي C_2 لمحلول يود البوتاسيوم : حسب جدول تقدم التفاعل : $n(I^-) = 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot C_2 - 2\,x_{max}$.

و حيث أن $I^-_{(aq)}$ هو المتفاعل المحد ، إذن : $5,0 \cdot 10^{-1} \cdot C_2 - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow C_2 = 2,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L

التمرين ــ 22

ندرس تفاعل إماهة chlorure tertiobutyle $(CH_3)_3C\text{-}Cl$ من أجل ذلك نسكب حجم $V = 2,0$ mL من محلول $(CH_3)_3C\text{-}Cl$ تركيزه الكتلي $s = 4,0$ g/L في بيشر . عند اللحظة $t = 0$ ، نسكب في هذا المحلول 80 mL من مذيب يتكون من 95 % ماء و 5 % acétone . بواسطة كومبيوتر موصول إلى جهاز قياس الناقلية G يسجل قيم التوتر ثم عن طريق الحساب يعطي الناقلية النوعية الموافقة σ فنحصل على جدول القيم التالية :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
σ(μS/cm)	0	52,79	74,53	99,38	121,1	142,9	161,5	177	192,5	205	214,3	226,7
t(s)	120	140	160	190	220	240	285	315	365	375	380	450
σ(μS/cm)	232,9	248,4	260,9	273,3	279,5	285,7	291,9	295	298,1	298,1	298,1	298,1

معادلة التفاعل المدروس تكتب : $(CH_3)_3C\text{-}Cl + H_2O = (CH_3)_3C\text{-}OH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

a ــ اشرح لماذا هذا التفاعل يمكن متابعته بطريقة قياس الناقلية . b ــ احسب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات .

c ــ شكل جدول تقدم التفاعل . d ــ اكتب العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة التقدم x .

e ــ لماذا عند $t = 0$ الناقلية النوعية للوسط التفاعلي σ معدومة ؟ f ــ اعط عبارة الناقلية النوعية σ_f في نهاية التفاعل .

g ــ احسب التقدم الأعظمي x_{max} . h ــ انطلاقا من العبارات في d ــ و f ــ و من قيمة x_{max} ، حدد عبارة التقدم x عند اللحظة t كيفية بدلالة $\sigma(t)$ و σ_f . i ــ شكل جدول القيم التي يأخذها التقدم x عند كل لحظة . j ــ ارسم المنحنى : $x = f(t)$

السلم : 1 cm تمثل 25 s ، 2 cm تمثل $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol . k ــ عرف ثم حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

l ــ حدد قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 60$ s و $t = 200$ s .

m ــ بمقارنة القيمتين للسرع المحسوبة سابقا حدد تطور السرعة خلال هذا التفاعل .برر هذا التطور .كيف يمكن تبريره بيانيا ؟

الحل ــ 22

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

a- شرح لماذا هذا التفاعل يمكن متابعته بطريقة قياس الناقلية : لأنه تتشكل شوارد مثل $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$.

b- حساب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات : $n(CH_3)_3C\text{-}Cl) = m/M = (2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4)/92,5 = 8,6 \cdot 10^{-5}$ mol .

c- جدول تقدم التفاعل : $(CH_3)_3C\text{-}Cl + H_2O = (CH_3)_3C\text{-}OH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

معادلة التفاعل	$(CH_3)_3C\text{-}Cl$	+ H_2O	= $(CH_3)_3C\text{-}OH$	+ $H^+_{(aq)}$	+ $Cl^-_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	$8,6 \cdot 10^{-5}$ mol	مذيب	0	0	0
الحالة النهائية	$8,6 \cdot 10^{-5} - x_{max}$	مذيب	x_{max}	x_{max}	x_{max}

d- كتابة العبارة الحرفية للناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة التقدم x : من التعريف : $\sigma = \Sigma \lambda_i [X_i]$. لدينا إذن :

$\sigma = \lambda_{H+} [H^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl-} [Cl^-_{(aq)}]$. و ليكن V حجم المحلول . لدينا : $[H^+_{(aq)}] = [Cl^-_{(aq)}] = x(t)/V$

ومنه : $\sigma(t) = (\lambda_{H+}) + \lambda_{Cl-(aq)}) \cdot x/V$.

e- عند اللحظة $t = 0$ الناقلية النوعية للوسط التفاعلي σ معدومة : عند اللحظة $t = 0$ لم تتشكل بعد الشوارد H^+ و Cl^- أما الشوارد H^+ و HO^- للماء فتركيزها صغير جدا . ومنه لا توجد شوارد في المحلول ومنه الناقلية النوعية σ معدومة .

f- عبارة الناقلية النوعية σ_f في نهاية التفاعل : في نهاية التفاعل : $x = x_{max}$ ومنه : $\sigma_f = (\lambda_{H+}) + \lambda_{Cl-(aq)}) \cdot x_{max}/V$.

g- حساب التقدم الأعظمي x_{max} : حسب جدول تقدم التفاعل : $x_{max} = 8,6 \cdot 10^{-5}$ mol .

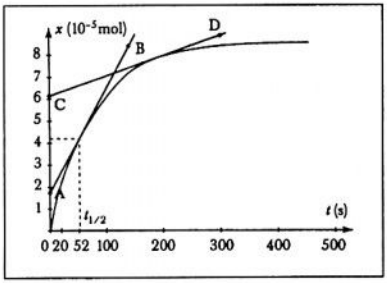
h- تحديد عبارة التقدم x عند اللحظة t كيفية بدلالة σ(t) و σ_f : لدينا : $\sigma(t) = (\lambda_{H+}) + \lambda_{Cl-(aq)}) \cdot x/V$

و $\sigma_f = (\lambda_{H+}) + \lambda_{Cl-(aq)}) \cdot x_{max}/V$ و منه : $\sigma(t)/\sigma_f = x/x_{max}$.

و منه : $x = x_{max} \cdot \sigma(t)/\sigma_f = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma(t)/\sigma_f = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma(t)/298,1$.

i- جدول القيم التي يأخذها التقدم x عند كل لحظة :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	110
$x(10^{-5}$ mol)	0	1,5	2,2	2,9	3,5	4,1	4,7	5,1	5,5	5,9	6,5
t(s)	120	140	160	190	220	240	285	315	365	380	450
$x(10^{-5}$ mol)	6,7	7,2	7,5	7,8	8,1	8,2	8,4	8,5	8,6	8,6	8,6



j- رسم المنحنى : $x = f(t)$: انظر الشكل .

k- تحديد زمن نصف التفاعل، $t_{1/2}$: زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين :

$x = x_{max}/2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$ mol .

بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 52$ s .

L- تحديد قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 60$ s و $t = 200$ s : نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة t ثم نحسب الميل كما يلي : $v_{60} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_B - x_A)/(t_B - t_A)$

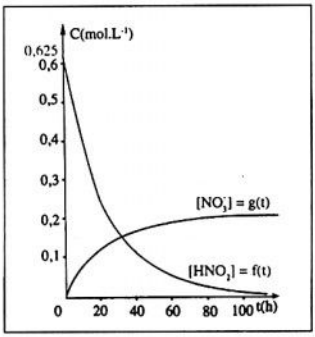
$v_{60} = 1/(8,2 \cdot 10^{-2}) \cdot (8,4 \cdot 10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-5})/(140 - 0)$

$v_{60} = 5,7 \cdot 10^{-6}$ mol (L . s)

$v_{200} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_D - x_C)/(t_D - t_C)$

$v_{200} = 1/(8,2 \cdot 10^{-2}) \cdot (8,9 \cdot 10^{-5} - 6,2 \cdot 10^{-5})/(300 - 0)$

$v_{200} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ mol (L . s)



m- تحديد تطور السرعة خلال هذا التفاعل : نلاحظ أن $v_{200} < v_{60}$. إذن السرعة تتناقص . ومنه تركيز المتفاعلات كذلك يتناقص . بيانيا ، نلاحظ أن معامل توجيه المماس للمنحنى عند لحظات مختلفة قيمته تتناقص .

التمرين -23

في الوسط المائي حمض الأزوتيد HNO_2 غير مستقر ويتحول ببطء إلى محلول حمض الأزوت $H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$ و ينطلق غاز أحادي أكسيد الأزوت $NO_{(g)}$. ينمذج التحول بالتفاعل ذي المعادلة :

$$3\,HNO_{2(aq)} \rightarrow 2\,NO_{(g)} + H_3O^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

إنطلاقا من محلول الحمض HNO_2 تركيزه المولي C_0 نتابع التحول لنحصل على المنحنين $[HNO_2] = f(t)$, $[NO^-_3] = g(t)$.

1. قدم جدولا لتقدم التفاعل ثم استنتج عبارتي $[HNO_2]$. $[NO^-_3]$ بدلالة C_0 ، x و الحجم V . 2. عرف السرعة الحجمية الإبتدائية للتفاعل v_0 .

قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4. عين عند اللحظة t_1 (نقطة تقاطع المنحنين) تراكيز الأفراد المتواجدة في المزيج ثم السرعة الحجمية للتفاعل v_1 عند هذه اللحظة . 5. قارن بين v_1 و v_0 .ما هو حينئذ العامل الحركي المراد إبرازه . 6. في أي لحظة يمكن إعتبار التحول قد انتهى ؟ ما هي قيمة السرعة الحجمية للتفاعل آنذاك ؟

الحـل ــ 23

1. جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$3\ HNO_{2(aq)}$	$\rightarrow$	$2\ NO_{(g)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$NO_3^-{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	$n_0(HNO_2)$ mol		0		0		0
الحالة الإنتقالية	$n_0(HNO_2) - 3x$		$2x$		x		x
الحالة النهائية	$n_0(HNO_2) - 3x_{max}$		$2x_{max}$		x_{max}		x_{max}

استنتاج عبارتي $[HNO_2]$. $[NO_3^-]$ بدلالة C_0 ، x و الحجم V : في اللحظة t لدينا : $n(HNO_2) = n_0(HNO_2) - 3x$

و منه : $[HNO_2] = (n_0(HNO_2) - 3x)/V = (n_0(HNO_2)/V - 3x/V \Rightarrow [HNO_2] = C_0 - 3x/V$.

في اللحظة t لدينا : $[NO_3^-] = x/V \Rightarrow n(NO_3^-) = x$ حيث x يمثل تقدم التفاعل .

2. تعريف السرعة الحجمية الإبتدائية للتفاعل v_0 : قيمة المشتقة dx/dt عند نقطة من منحنى تقدم التفاعل تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$.

و منه للحصول على السرعة الحجمية الإبتدائية للتفاعل v_0 : نحدد قيمة معامل توجيه المماس للمنحنى عند المبدأ ثم نجري التطبيق العددي في العلاقة : $v_{(0)} = 1/V \cdot dx/dt$. للحصول على السرعة الحجمية الإبتدائية بيانيا ، نختار إحدى المنحنيين $g(t)$ أو $f(t)$

ــ استعمال المنحنى $g(t)$: قيمة المشتقة dC/dt عند نقطة من منحنى $g(t)$ تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند المبدأ

و منه : $v_{(0)} = d[NO_3^-]/dt = dC/dt = 7,9 \cdot 10^{-3}$ mol/(L . h)

ــ استعمال المنحنى $f(t)$: قيمة المشتقة dC/dt عند نقطة من منحنى $f(t)$ تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند المبدأ

$d[HNO_2]/dt$. السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ معرفة بالعلاقة التالية :

و منه : $v = -1/V \cdot dx/dt = -1/V \cdot dn(HNO_2)/dt = -d[HNO_2]/dt$.(سرعة الإختفاء)

$$-1/V \cdot d[HNO_2]/dt = -1/V \cdot (d(C_0 - 3x/V)/dt) = -1/V \cdot (d(C_0)/dt - 3/V \cdot dx/dt)$$

$$-1/V \cdot d[HNO_2]/dt = -1/V \cdot (-3/V \cdot dx/dt) \Rightarrow d[HNO_2]/dt = (-3/V \cdot dx/dt)$$

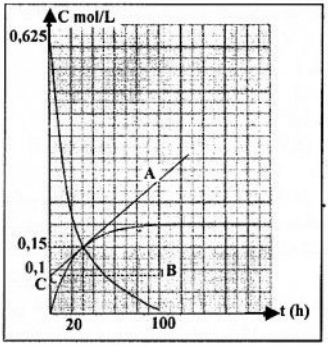
$$\Rightarrow dx/dt = -d[HNO_2]/dt \cdot V/3$$

$$v_{(0)} = 1/V \cdot dx/dt = 1/V \cdot (-d[HNO_2]/dt \cdot V/3) = (-d[HNO_2]/dt/3)$$

$$-d[HNO_2]/dt = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L . h)}$$

و منه : $v_{(0)} = (-d[HNO_2]/dt/3) = (2,5 \cdot 10^{-2})/3 = 8,3 \cdot 10^{-3}$ mol/(L . h)

ملاحظة : يجب أن نفرق بين سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل و سرعة التشكل و السرعة الحجمية للتشكل و سرعة الإختفاء و السرعة الحجمية للإختفاء .



4. تعيين عند اللحظة t_1 ، كمية المادة للأنواع المتواجدة في المزيج :

نقطة تقاطع المنحنيين توافق : $[HNO_2] = [NO_3^-] = 0,15$ mol/L و من جدول تقدم التفاعل نجد : $[NO] = 2\ [NO_3^-] = 0,3$ mol/L

و من جدول تقدم التفاعل نجد : $[H_3O^+] = [NO_3^-] = 0,15$ mol/L

ــ السرعة الحجمية للتفاعل v_1 عند هذه اللحظة t_1 : قيمة المشتقة dC/dt عند نقطة من منحنى $g(t)$ تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند اللحظة t_1 .

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = t_1$ معرفة بالعلاقة التالية: $v_{(t1)} = dC/dt$:

و منه : $v_{(t1)} = d[NO_3^-]/dt = (0,21)/100 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ mol/(L . h) .

5. المقارنة بين v_0 و v_1 : $v_1 < v_0$. العامل الحركي المراد إبرازه هو تركيز المتفاعلات حيث بمرور الزمن تتناقص تركيز المتفاعلات و منه تتناقص عدد الإصطدامات الفعالة و منه تتناقص سرعة التفاعل .

6. الحظة التي يمكن فيها اعتبار التحول قد إنتهى هي اللحظة أين تنعدم فيها سرعة التفاعل أي المماس عندها يكون تقريبا خط أفقي و منه ميل هذا المماس عندها معدوم و هذه اللحظة نجدها من المنحنى بالقيمة التقريبية : $t = 100$ h .

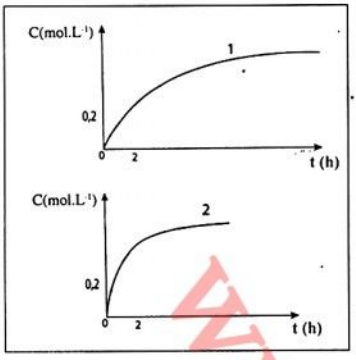
ــ قيمة السرعة الحجمية للتفاعل آنذاك معدومة .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ24

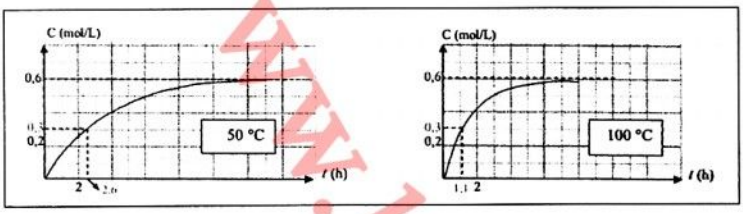
نعتبر التحول المنمذج بالتفاعل ذي المعادلة : $A + B = C + D$.
يمثل البيان (1) تطورات [C] بدلالة الزمن (t) عند درجة حرارة 50 °C ،
و يمثل البيان (2) تطورات [C] بدلالة الزمن (t) عند درجة حرارة 100 °C .

1. اوجد من أجل كل حالة زمن نصف التفاعل ثم قارن بين سرعة التفاعلين .
2. استنتج تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل .



الحـل ــ 24

1. إيجاد زمن نصف التفاعل من أجل كل حالة :
عند : $t = t_{1/2}$: $x = x_{max} / 2 = [C]/2$.
ــ عند 50 °C بيانيا نحصل على : $x = [C]/2 = 0,6/2 = 0,3$ mol/L
ومنه : $t_{1/2} = 2,6$ h .
ــ عند 100 °C بيانيا نحصل على : $x = [C]/2 = 0,6/2 = 0,3$ mol/L
ومنه : $t_{1/2} = 1,1$ h .



ــ المقارنة بين سرعة التفاعلين : كلما زادت درجة الحرارة ، نقص زمن نصف التفاعل و زادت سرعة التفاعل .
2. استنتاج تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل : الحرارة عامل حركي يزيد من عدد الإصطدامات الفعالة بين الجزيئات المتفاعلة و منه تزداد فقط سرعة التفاعل و لا يؤثر ذلك على مردود التفاعل .

التمرين ــ25

نضع في بيشر $v_2 = 200$ cm³ من محلول حمض الأكساليك تركيزه $c_2 = 5 . 10^{-3}$ mol/L ، نضيف له $v_1 = 0,2$ cm³ من محلول برمنغنات البوتاسيوم ذي التركيز $c_1 = 2 . 10^{-1}$ mol/L حيث درجة حرارة المزيج 15 °C .

1. نلاحظ زوال اللون البنفسجي للمحلول بعد 45 s . a. على ماذا يدل زوال اللون البنفسجي ؟
b. أحسب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل الحادث .
2. ما هو التركيز المولي لحمض الأكساليك بعد زوال اللون ؟
3. نضيف إلى المزيج السابق 0,2 cm³ من محلول برمنغنات البوتاسيوم فيزول لونها بعد 28s .
a. أحسب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل b. كيف تفسر تغير قيمة السرعة ؟
4. لو كانت درجة الحرارة 70 °C في السؤال (a) فإن زوال لون شوارد البرمنغنات يستغرق 1 s ، كيف تفسر ذلك ؟

الحـل ــ 25

1. a. يدل زوال اللون البنفسجي : نتبع الخطوات التالية :
ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :
$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\ H^+_{(aq)} + 5\ e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O$ x 2
$C_2H_2O_4{}_{(aq)} = 2\ CO_{2(g)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^-$ x 5
ــ استنتاج معادلة التفاعل :
$2\ MnO^-_{4(aq)} + 6\ H^+_{(aq)} + 5\ C_2H_2O_4{}_{(aq)} = 2\ Mn^{2+}_{(aq)} + 10\ CO_2(g) + 8\ H_2O$
b ــ كمية المادة n_{01} لشاردة البرمنغنات عند اللحظة $t = 0$: $n_{01} = c_1 . V_1 = 4,0 . 10^{-5}$ mol .
c ــ كمية المادة n_{02} لحمض الأوكزاليك عند اللحظة $t = 0$: $n_{02} = c_2 . V_2 = 1,0 . 10^{-3}$ mol
d ــ حساب التقدم الأعظمي x_{max} و استنتاج المتفاعل المحد :

معادلة التفاعل	$2\ MnO^-_{4(aq)}$	+ $5\ C_2H_2O_4{}_{(aq)}$	+ ... = ... +	...	+ ...	
الحالة الإبتدائية	$4,0 . 10^{-5}$ mol	$1,0 . 10^{-3}$ mol	...	...	...	...
الحالة النهائية	$4,0 . 10^{-5} - 2\ x_{max}$	$1,0 . 10^{-3} - 5\ x_{max}$	...	...	...	...

حساب التقدم الأعظمي : إما $4,0 . 10^{-5} - 2\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2,0 . 10^{-5}$ mol .
أو $1,0 . 10^{-3} - 5\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2,0 . 10^{-4}$ mol .
إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2,0 . 10^{-5}$ mol $= n(MnO^-_{4(aq)})i$ ، ومنه : شاردة البرمنغنات هو المتفاعل المحد .

www.bacdz.com
قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ـ دلالة زوال اللون البنفسجي : شوارد $MnO^-_{4(aq)}$ تلون المزيج باللون البنفسجي ، باختفائها يختفي هذا اللون تدريجيا إلى أن يصبح المزيج شفاف .

1. b. حساب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل الحادث : $v_m = 1/V \cdot \Delta x/\Delta t$

$$d[MnO^-_4]/dt = d/dt(4,0 \cdot 10^{-5} - 2x)/(V) = 1/V \cdot d/dt(4,0 \cdot 10^{-5} - 2x) = -2/V \cdot dx/dt$$

و منه : $d[MnO^-_4]/dt = -2/V \cdot dx/dt \Rightarrow dx/dt = -d[MnO^-_4]/dt \cdot V/2 = -dn(MnO^-_4)/dt/2$

و منه : $v_m = -1/2V \cdot \Delta n(MnO^-_4)/\Delta t$ و منه : $\Delta x/\Delta t = -1/V \cdot \Delta n(MnO^-_4)/\Delta t/2$

$$v_m = -1/2V \cdot (n_{(t)} - n_{(0)})/(t-0) = -1/(2 \cdot 0,2) \cdot (0 - 4,0 \cdot 10^{-5})/(45-0) = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/(L . s)}$$

2. التركيز المولي لحمض الأكزاليك بعد زوال اللون : ـ حصيلة المادة : لدينا: $x_{max} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol: و منه :

معادلة التفاعل	$2\,MnO^-_{4(aq)}$	$+\ 5\,C_2H_2O_{4\,(aq)}$	$+\ \ldots = \ldots +$	$\ldots +$	$\ldots$	
الحالة الإبتدائية	$4,0 \cdot 10^{-5}$ mol	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol	...	...	...	...
الحالة النهائية	$4,0 \cdot 10^{-5} - 2x_{max}$	$1,0 \cdot 10^{-3} - 5x_{max}$	...	...	...	...
الحالة النهائية	0	$9,0 \cdot 10^{-4}$				

إذن بعد زوال اللون أي أن التفاعل في حالته النهائية :

$$n(C_2H_2O_4) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow [C_2H_2O_4] = n(C_2H_2O_4)/V = (9,0 \cdot 10^{-4})/0,2 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3. a. حساب السرعة الحجمية الوسطية للتفاعل : بنفس الطريقة السابقة نجد :

$$v'_m = -1/2V \cdot (n_{(t)} - n_{(0)})/(t-0) = -1/(2 \cdot 0,2) \cdot (0 - 4,0 \cdot 10^{-5})/(28-0) = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol/(L . s)}$$

3. b. تفسير تغير قيمة السرعة : نلاحظ أن : $v'_m > v_m$ أي زادت سرعة التفاعل . و هذا لا يحدث في التفاعل في الحالة العادية لأنه بمرور الزمن يتناقص تركيز المتفاعلات و منه تتناقص سرعة التفاعل . إذن نفسر الزيادة في السرعة بوجود عامل حركي يسرع التفاعل . بما أنه لم نضيف أي شيئ جديد إلى المزيج التفاعلي ، إذن نستنتج أن هذا العامل الحركي نتج من التفاعل و هو شوارد البرمنغنات Mn^{2+} الناتجة عن التفاعل قبل الإضافة . أي حدثت وساطة ذاتية .

4. لو كانت درجة الحرارة 70 °C في السؤال (a) فإن زوال لون شوارد البرمنغنات يستغرق 1 s أي تزداد سرعة التفاعل بأكثر من السابق ، لأنه في هذه الحالة يوجد وسيطين حركيين يسرعان التفاعل و هما شوارد البرمنغنات Mn^{2+} و الحرارة .

التمرين ـ 26

التحليل الذاتي (dismutation) للماء الأكسجيني ينمذج بتفاعل ذي المعادلة : $2\,H_2O_{2(l)} = 2\,H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

هذا التفاعل يكون بطيئا عند درجة الحرارة العادية و من أجل تسريعه يمكن استعمال وسيط .

في تجربة تبين دور الوسيط نستعمل البروتوكول التالي :

نضع في بيشر 10 mL من محلول الماء الأكسجيني ثم نضيف بواسطة سحاحة 1 mL من محلول كلور الحديد III . الصور الأربعة التالية توضح 4 مراحل من التجربة . (انظر الكتاب المدرسي . تمرين 26 ، ص 56)

1. ماذا يمكن القول عن التفاعل دون الوسيط ؟

2. ما هو نوع الوساطة في التجربة ؟ برر إجابتك .

3. ما الذي يوضح أن الوسيط شارك في التفاعل ؟

4. ما هي المعلومة المتعلقة بالوسيط التي تبرزها الصورة ؟

5. يمكن الإحتفاظ بالماء الأكسجيني عدة شهور في علبة الصيدلة المنزلية بالرغم من أنه يتحلل ذاتيا. علل .

الحـل ـ 26

1. يمكن القول عن التفاعل دون الوسيط يكون بطيئا خاصة إذا كانت درجة الحرارة منخفضة كذلك و لكن مردوده لا يتغير .

2. نوع الوساطة في التجربة هي وساطة متجانسة لأن الوسيط $Fe^{3+}_{(aq)}$ و المتفاعل $H_2O_{2(l)}$ يشكلان طورا واحدا أي موجودان في نفس الحالة الفيزيائية (حالة سائلة) .

3. الذي يوضح أن الوسيط شارك في التفاعل هي الصورة أين يظهر فيها لون غامق و فوران ، حيث الفوران ناتج عن انطلاق غاز الأكسجين بغزارة كبيرة و اللون الغامق الذي يدل على تشكل أجسام جديدة انتقالية أي مرحلية تختفي تماما في نهاية التفاعل حيث تعمل على جعل التفاعل يسلك الطريق الأسرع لتشكيل النواتج أي تحرض المتفاعل على التفكك بشكل أسرع .

4. المعلومة المتعلقة بالوسيط التي تبرزها الصورة : الصورة أين يظهر اللون الأصفر تدل على أن التفاعل انتهى و عاد الوسيط المستعمل $Fe^{3+}_{(aq)}$ إلى حالته الأصلية (لون أصفر) .

5. تفاعل التحلل الذاتي للماء الأكسجيني بطيئا جدا بدون وسيط عند درجة الحرارة العادية .

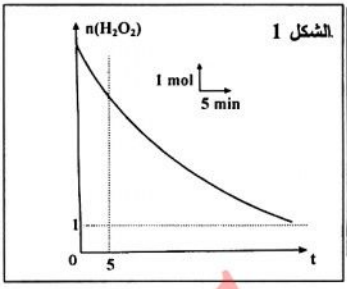
التمرين ـ 27

يتحلل بيروكسيد ثنائي الهيدروجين (الماء الأكسجيني) وفق تفاعل ذي المعادلة التالية : $2\,H_2O_{2(l)} = 2\,H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

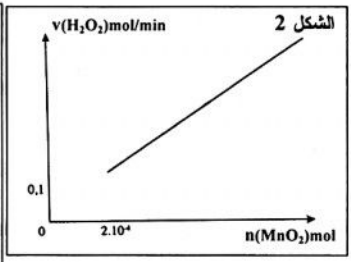
1. لدراسة تطور هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة نضيف للماء الأكسجيني عند اللحظة (t = 0) كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنغنيز (MnO_2) . نتابع تغيرات كمية المادة للماء الأكسجيني المتبقي في المحلول عند عدة لحظات فنحصل على النتائج

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الشكل 1



الشكل 2



الممثلة في الشكل 1 :
أوجد عند اللحظة $t = 10\ min$
a. كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية ، b. التركيب المولي للمزيج ، c . سرعة اختفاء الماء الأكسجيني .
2. نغير كمية مادة الوسيط MnO_2 عدة مرات و نحدد في كل مرة سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند نفس اللحظة $t = 10\ min$ فنتحصل على البيان في الشكل 2 :

a. اوجد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط ، b. ما هي كمية مادة الوسيط MnO_2 المستعملة في السؤال 1 ؟
c. ما هو تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل ؟

الحـل ــ 27

1. a. كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : من البيان : عند $t = 10\ min$ ، كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : $n(H_2O_2) = 4,5\ mol$
b. التركيب المولي للمزيج (حصيلة المادة) : ــ جدول تقدم التفاعل :

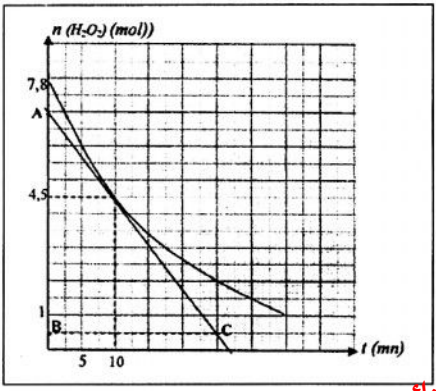
معادلة التفاعل	$2\ H_2O_{2(aq)}$	=	$2\ H_2O$	+	O_{2g}
الحالة الإبتدائية	$7,8\ mol$		0		0
الحالة الإنتقالية	$7,8 - 2\ x$		$2\ x$		x

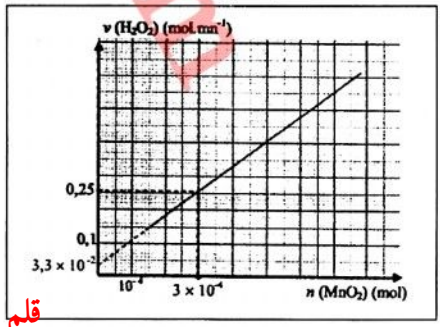
من البيان : في اللحظة t كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : $n(H_2O_2) = 4,5\ mol$ و من الجدول : في اللحظة t كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية : $7,8 - 2\ x\ mol$ و منه : $7,8 - 2\ x\ mol = 4,5 \Rightarrow x = 1,65\ mol$. نحصل على تركيب المزيج :

معادلة التفاعل	$2\ H_2O_{2(aq)}$	=	$2\ H_2O$	+	O_{2g}
الحالة الإبتدائية	$7,8\ mol$		0		0
الحالة الإنتقالية	$7,8 - 2\ x$		$2\ x$		x
$t = 10\ min$	4,5		3,3		1,65

c. سرعة اختفاء الماء الأكسجيني : $v_{(10)} = -dn(H_2O_2)/dt = -(-AB/BC) = (6,3)/25 = 2,5 . 10^{-1}\ mol/min$.
2. a. إيجاد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط : من المنحنى ، غياب الوسيط يقابله قيمة معدومة لكمية مادة الوسيط MnO_2 و منه فالسرعة الموافقة هي القيمة للسرعة عند $n(MnO_2) = 0$ أي نقطة تقاطع المنحنى مع محور التراتيب .
سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط : $v_{(10)} = 3,3 . 10^{-2}\ mol/min$.

b. كمية مادة الوسيط MnO_2 المستعملة في السؤال 1 : في السؤال 1 ، سرعة التفاعل تساوي : $2,5 . 10^{-1}\ mol/min$ و منه من المنحنى نستنتج القيمة الموافقة لها من كمية مادة الوسيط MnO_2 فنجد : $n(MnO_2) = 3 . 10^{-4}\ mol$.
c. تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل : حسب المنحنى كلما زادت كمية الوسيط كلما زادت سرعة التفاعل و منه نستنتج أن الوسيط هو عامل حركي يسرع التفاعل و لا يؤثر على مردوده .



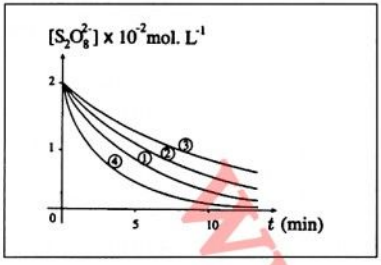


WWW.DZPEN.COM
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ28

ندرس حركية تفاعل أكسدة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$:

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



1ــ عرف السرعة الحجمية للتفاعل ثم اكتب علاقتها مع المشتقة الزمنية لتركيز شوارد بيروكسوديكبريتات .

2ــ نحقق أربعة تجارب موافقة للشروط التالية :

a ــ درجة الحرارة : $\theta = 32\ °C$ ، b ــ درجة الحرارة : $\theta = 23\ °C$.

c ــ درجة الحرارة : $\theta = 15\ °C$ ،

d ــ درجة الحرارة : $\theta = 32\ °C$ مع وجود الشوارد : Fe^{2+} و Fe^{3+} .

في كل تجربة ، التركيز الإبتدائي لشوارد $I^-_{(aq)}$ هو : $[I^-_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L . منحنيات التطور الزمني لتركيز شوارد بيروكسوديالسولفات موضحة في الشكل المقابل . ما هو التركيز الإبتدائي لشوارد البيروكسوديكبريتات لكل تجربة ؟

3ــ ما هو سلوك سرعة التفاعل في كل تجربة ؟ اعط التفسير ثم اشرح ما هي العوامل الحركية المسؤولة .

4ــ خلال رسم المنحنيات لكل تجربة ، القياسات أخذت بغمس العينات المعدة للمعايرة في حمام مائي بارد . برر ذلك .

الحـل ــ 28

1ــ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل ثم كتابة علاقتها مع المشتقة الزمنية لتركيز شوارد بيروكسوديكبريتات :

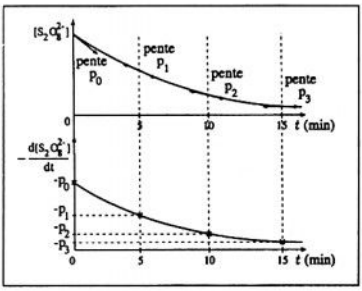
معادلة التفاعل	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ =	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ +	$I_{2(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n_1 mol	n_2	n_3	n_4
حالة كيفية	$n_1 - x$	$n_2 - 2\,x$	$n_3 + 2\,x$	$n_4 + x$

المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيبوكلوريت : $d[S_2O_8^{2-}]/dt = d/dt(n_1 - x)/(V) = 1/V \cdot d/dt(n_1 - x) = -1/V \cdot dx/dt$

و أخيرا : $v = -d[S_2O_8^{2-}]/dt$.

2ــ التركيز الإبتدائي لشوارد البيروكسوديكبريتات لكل تجربة :

كل المنحنيات لها نفس المبدأ : $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L



3ــ سلوك سرعة التفاعل في كل تجربة : في (d) السرعة كبيرة لوجود وسيطين هما الحرارة $\theta = 32\ °C$ مع وجود الشوارد : Fe^{2+} و Fe^{3+} .

في (a) السرعة أقل لوجود وسيط واحد هو الحرارة $\theta = 32\ °C$.

في (b) السرعة تتباطأ . بدأت تختفي المتفاعلات و نقصان درجة الحرارة : $\theta = 23\ °C$. في (c) السرعة تتناقص كثيرا ، تختفي كل المتفاعلات ونقصان درجة الحرارة : $\theta = 15\ °C$. العوامل الحركية المسؤولة إذن هي الحرارة و الوسيط Fe^{2+} و Fe^{3+} و كذلك تراكيز المتفاعلات .

4ــ القياسات أخذت بغمس العينات المعدة للمعايرة في حمام مائي بارد : لتوقيف التفاعل من أجل معايرة المزيج عند اللحظة t .

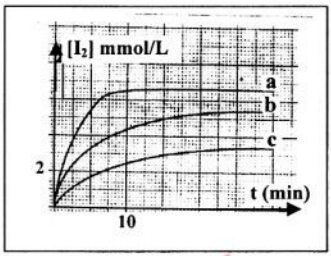
التمرين ــ29

نريد دراسة حركية التحول بين الشوارد $I^-_{(aq)}$ والماء الأكسجيني $H_2O_{2(l)}$ من حيث تراكيز المتفاعلات .

خلال تطور الجملة نعين [I^-] المتشكل بواسطة إحدى طرق المعايرة . نحقق 3 خلائط لمحلول حمض الكبريت ، محلول يود البوتاسيوم ، الماء الأكسجيني و الماء المقطر و فقا للجدول التالي :

الخليط	محلول حمض الكبريت ($2H^+ + SO_4^{2-}$) (1,0 mol/L)	محلول يود البوتاسيوم $K^+ + I^-$ (0,1 mol/L)	الماء الأكسجيني H_2O_2 (0,1 mol/L)	الماء المقطر H_2O
a	10 mL	18 mL	2 mL	0
b	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
c	10 mL	10 mL	1 mL	9 mL

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



الوثيقة التالية تمثل $f(t) = [I^-]$ في الخلائط الثلاثة :

1. معادلة التفاعل المنمذج للتحول المدروس :

$$H_2O_{2(l)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = 2\,H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$$

a. عين من أجل كل خليط التركيز المولية الإبتدائية $[I^-]_0$ ، $[H_2O_2]_0$

b. من هو المتفاعل المحد في كل خليط ؟

2. عين التركيز المولي النهائي $[I_2]_f$ لثنائي اليود المتشكل في كل خليط .

3. عين $[I_2]_f$ عند اللحظة $t = 30\ min$ في كل خليط

الحـل ــ 29

a.1 . تعيين التركيز المولية الإبتدائية $[I^-]_0$ ، $[H_2O_2]_0$ ، من أجل كل خليط :

الخليط (a) : حساب كمية المادة الإبتدائية لـــ $[H_2O_2]_0$: $n(H_2O_2) = [H_2O_2] . V_1 = 0,1 . 2,0 . 10^{-3} = 2,0 . 10^{-4}$ mol

و منه : $[H_2O_2]_0 = n(H_2O_2)/ V = (2 . 10^{-4})/(30 . 10^{-3}) = 6,7 . 10^{-3}$ mol/L

حساب كمية المادة الإبتدائية لـــ $[I^-]_0$: $n(I^-) = [I^-] . V_2 = 0,1 . 18 . 10^{-3} = 1,8 . 10^{-3}$ mol

و منه : $[I^-]_0 = n(I^-)/ V = (1,8 . 10^{-3})/(30 . 10^{-3}) = 6,0 . 10^{-2}$ mol/L

الخليط (b) : حساب كمية المادة الإبتدائية لـــ $[H_2O_2]_0$: $n(H_2O_2) = [H_2O_2] . V_1 = 0,1 . 10 . 10^{-3} = 1,0 . 10^{-3}$ mol

و منه : $[H_2O_2]_0 = n(H_2O_2)/ V = (1,0 . 10^{-3})/(40 . 10^{-3}) = 2,5 . 10^{-2}$ mol/L

حساب كمية المادة الإبتدائية لـــ $[I^-]_0$: $n(I^-) = [I^-] . V_2 = 0,1 . 10 . 10^{-3} = 1,0 . 10^{-3}$ mol

و منه : $[I^-]_0 = n(I^-)/ V = (1,0 . 10^{-3})/(40 . 10^{-3}) = 2,5 . 10^{-2}$ mol/L

الخليط (c) : حساب كمية المادة الإبتدائية لـــ $[H_2O_2]_0$: $n(H_2O_2) = [H_2O_2] . V_1 = 0,1 . 1,0 . 10^{-3} = 1,0 . 10^{-4}$ mol

و منه : $[H_2O_2]_0 = n(H_2O_2)/ V = (1,0 . 10^{-4})/(30 . 10^{-3}) = 3,3 . 10^{-3}$ mol/L

حساب كمية المادة الإبتدائية لـــ $[I^-]_0$: $n(I^-) = [I^-] . V_2 = 0,1 . 10 . 10^{-3} = 1,0 . 10^{-3}$ mol

و منه : $[I^-]_0 = n(I^-)/ V = (1,0 . 10^{-3})/(30 . 10^{-3}) = 3,3 . 10^{-2}$ mol/L

b. المتفاعل المحد في كل خليط : للإجابة على هذا السؤال نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$H_2O_{2(l)}$	+	$2\,H^+_{(aq)}$	+	$2\,I^-_{(aq)}$	=	$2\,H_2O_{(l)}$	+	$I_{2(aq)}$
الخليط (a)	.		.		.		.		
الحالة الإبتدائية	$2,0 . 10^{-4}$ mol		.		$1,8 . 10^{-3}$ mol		.		0
الحالة النهائية	$2,0 . 10^{-4} - x_{max}$				$1,8 . 10^{-3} - 2\,x_{max}$				x_{max}
الخليط (b)									
الحالة الإبتدائية	$1,0 . 10^{-3}$ mol		.		$1,0 . 10^{-3}$ mol		.		0
الحالة النهائية	$1,0 . 10^{-3} - x_{max}$				$1,0 . 10^{-3} - 2\,x_{max}$				x_{max}
الخليط (c)									
الحالة الإبتدائية	$1,0 . 10^{-4}$ mol		.		$1,0 . 10^{-3}$ mol		.		0
الحالة النهائية	$1,0 . 10^{-4} - x_{max}$				$1,0 . 10^{-3} - 2\,x_{max}$				x_{max}

ــ في الخليط (a) : $x_{max} = 2,0 . 10^{-4}$ mol . إذن ــ في الخليط (a) $H_2O_{2(l)}$ هو المتفاعل المحد .

ــ في الخليط (b) : $x_{max} = 5,0 . 10^{-4}$ mol . إذن ــ في الخليط (b) $I^-_{(aq)}$ هو المتفاعل المحد .

ــ في الخليط (c) : $x_{max} = 1,0 . 10^{-4}$ mol . إذن ــ في الخليط (c) $H_2O_{2(l)}$ هو المتفاعل المحد .

2. تعيين التركيز المولي النهائي $[I_2]_f$ لثنائي اليود المتشكل في كل خليط : من الجدول : $n(I_2)_f = x_{max}$.

و منه : $[I_2]_f = x_{max} / V$.

ــ في الخليط (a) : $x_{max} = 2,0 . 10^{-4}$ mol . إذن : $[I_2]_f = x_{max} /V = (2 . 10^{-4}/(30 . 10^{-3}) = 6,7 . 10^{-3}$ mol/L .

ــ في الخليط (b) : $x_{max} = 5,0 . 10^{-4}$ mol . إذن : $[I_2]_f = x_{max} /V = (5 . 10^{-4}/(30 . 10^{-3}) = 1,25 . 10^{-2}$ mol/L .

ــ في الخليط (c) : $x_{max} = 1,0 . 10^{-4}$ mol . إذن : $[I_2]_f = x_{max} /V = (1 . 10^{-4}/(30 . 10^{-3}) = 3,3 . 10^{-3}$ mol/L .

3. تعيين $[I_2]_f$ عند اللحظة $t = 30\ min$ في كل خليط : نحصل على نفس النتائج لأنه عند اللحظة $t = 30\ min$ يكون التفاعل منتهي أي السرعة معدومة أي : $[I_2]_f = [I_2]_{t=30}$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمـــارين نماذج للبكالوريا
مراقبات مستمرة ، فروض و اختبارات
BAC

التمرين ــ 1

الثنائيات Ox/Red المكتوبة بشكل صحيح هي :

a ــ Cu^{2+}/Cu ، b ــ O_2/H_2O ، c ــ Fe^{3+}/Fe^{2+} ، d ــ MnO_4^-/Mn^{2+} ، e ــ $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$

الحـل ــ 1

الثنائيات Ox/Red المكتوبة بشكل صحيح هي : b ــ O_2/H_2O ، d ــ MnO_4^-/Mn^{2+} ، e ــ $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$

التمرين ــ 2

الثنائيات التي تدخل في التفاعل الكيميائي الذي معادلته : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ هي :

a ــ $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$. b ــ $I^-_{(aq)} / I_{2\,(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.

c ــ $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $SO_4^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$.

الحـل ــ 2

الثنائيات التي تدخل في التفاعل الكيميائي هي : a ــ $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.

التمرين ــ 3

نعتبر الثنائيات التالية : $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ ، $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$.

a ــ اكتب المعادلة النصفية الإلكترونية الموافقة لها .

b ــ اكتب معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ بواسطة ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$.

الحـل ــ 3

a ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :

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

b ــ كتابة معادلة تفاعل أكسدة شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ بواسطة ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$:

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

التمرين ــ 4

ندرس التطور مع الزمن لتفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي معادلته : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

a ــ حدد ثنائيات Ox/Red لهذا التفاعل . b ــ ما هو الفرد الذي تأكسد ؟ حدد الفرد الذي أكسده .

c ــ ما هو الفرد الذي أرجع ؟ حدد الفرد الذي أرجعه .

الحـل ــ 4

a ــ تحديد الثنائيات Ox/Red لهذا التفاعل : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.

b ــ الفرد الذي تأكسد هو $I^-_{(aq)}$. الفرد الذي أكسده هو $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$.

c ــ الفرد الذي أرجع هو $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$. الفرد الذي أرجعه هو $I_{2\,(aq)}$.

التمرين ــ 5

ندرس حركية التفاعل بين acide ethanedioique الذي صيغته $C_2H_2O_4$ و محلول محمض من برمنغنات البوتاسيوم .

معادلة التفاعل هي : $2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H_3O^+_{(aq)} + 5\,C_2H_2O_4{}_{(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_2(g) + 14\,H_2O$

a ــ ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل ؟

b ــ لماذا نحمض محلول برمنغنات البوتاسيوم ؟ اكتب المعادلة النصفية التي تسمح بتبرير الإجابة .

الحـل ــ 5

a ــ الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل : $MnO_4^-{}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ و $CO_2(g) / C_2H_2O_4{}_{(aq)}$.

b ــ نحمض محلول برمنغنات البوتاسيوم لأن ارجاع شاردة البرمنغنات يتطلب شوارد الأوكسونيوم $H_3O^+_{(aq)}$.

كتابة المعادلة النصفية التي تسمح بتبرير الإجابة : $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H_3O^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 12\,H_2O$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ 6

صحيح أم خطأ

الدراسة الحركية للتحولات الكيميائية تسمح بالتمييز بين التحولات البطيئة و التحولات السؤيعة .

www.bac2.com

a- التحول الآني يكون دائما سريع . b- تفاعل الأكسدة الإرجاعية يكون بالضرورة بطيئ .
c- التحول الكيميائي الذي يحدث فيه التغير في اللون للوسط التفاعلي يكون بطيئ إذا كان مدة التحول اللوني أقل من 0,1 s .
d- التفاعل أين يحدث فيه الترسيب تكون دائما تحول سريع .

الحل – 6

a- خطأ : التحول الآني هو التحول الذي يحدث بدون تدخل طاقة خارجية . يمكن أن يكون سريع أو بطيئ .
b- خطأ : تفاعل الأكسدة الإرجاعية يمكن أن يكون سريع أو بطيئ .
c- خطأ : la persistance rétinienne من رتبة 0,1 s . إذا كان مدة التحول اللوني أقل من 0,1 s ، ترى العين لحظيا هذا التحول و منه يمكن أن يكون سريع .
d- خطأ : تفاعل تشكل الكبريت S: $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = S_{(s)} + SO_2(g) + 3\ H_2O$ هو تفاعل ترسيب بطيئ .

التمرين –7

صحيح ام خطأ
ندرس تغير تقدم التفاعل x لمتابعة تطوره مع الزمن .
a- السرعة الحجمية لهذا التحول الكيميائي عند اللحظة t يعبر عنها دائما بـ mol/(L . s) .
b- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل نصف الزمن الأزم من أجل : $x = x_{max}$.
c- لتحديد القيمة العظمى لتقدم التفاعل الكيميائي يجب تحديد المتفاعل المحد .
d- عندما $x = x_{max}$ كل المتفاعلات مستهلكة (منتهية) .

الحل – 7

a- خطأ : السرعة الحجمية عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx/dt$ حيث الزمن يمكن أن يقدر بـ mn أو h
b- خطأ : زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمثل نصف الزمن الأزم من أجل : $x = x_{max}/2$.
c- صحيح : لتحديد القيمة العظمى لتقدم التفاعل الكيميائي يجب تحديد المتفاعل المحد .
d- خطأ : عندما $x = x_{max}$ المتفاعلات المحدة فقط هي التي تكون بالضرورة مستهلكة (منتهية) .

التمرين –8

مبدأ عمل جهاز Alcootest له علاقة بالتفاعل بين شوارد بيكرومات $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$ و الكحول حسب المعادلة الكيميائية التالية :

$$2\ Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 16\ H_3O^+_{(aq)} + 3\ CH_3CH_2OH_{(aq)} = 4\ Cr^{3+}_{(aq)} + 3\ CH_3COOH_{(aq)} + 27\ H_2O$$

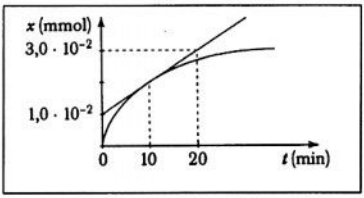
- ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل ؟

الحل – 8

- الثنائيات Ox/Red الداخلة في هذا التفاعل هي : $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3CH_2OH_{(aq)}$ ، $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} / Cr^{3+}_{(aq)}$.

التمرين –9

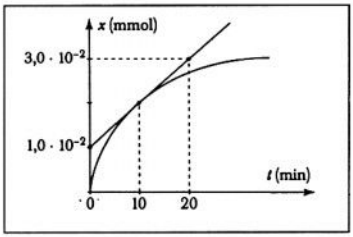
نحقق التحول الكيميائي حيث خلاله حجم المزيج التفاعلي لا يتغير : V = 500 mL .المنحنى في الشكل الموافق يمثل تطور تقدم التفاعل مع الزمن .



a- احسب عند اللحظة t = 10 mn معامل توجيه المماس للمنحنى x = f(t)
b- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t = 10 mn :
1- باستعمال وحدة الزمن للتجربة . 2- بالتعبير عن الزمن بالثانية (s).

الحل – 9

a- حساب عند اللحظة t = 10 mn معامل توجيه المماس للمنحنى x = f(t) :
عند اللحظة t = 10 mn معامل توجيه المماس للمنحنى x = f(t) يساوي إلى :
$k = (3,0 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-2}) / (20 - 0) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/mn
b- حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t = 10 mn :
1- باستعمال وحدة الزمن للتجربة :
$v(t) = 1/V \cdot dx/dt = k/V = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/(L . mn) .
2- بالتعبير عن الزمن بالثانية (s) :
$v(t) = (2,0 \cdot 10^{-6})/60 = 3,3 \cdot 10^{-8}$ mol/(L . s)



التمرين –10

نمزج محلولين مائيين يحتويان على الترتيب 25 µmol من ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ و 30 µmol من شوارد ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$. التحول الذي يحدث ننمذجه بتفاعل كيميائي الذي معادلته : $I_{2(aq)} + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\ I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
اعط حصيلة المادة للحالة النهائية .

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الحـل ــ 10

حصيلة المادة للحالة النهائية :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$I_{2(aq)}$ +	$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ →	$2\ I^-_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	25 µmol	30 µmol	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	25 - x_{max}	30 - 2 x_{max}	2 x_{max}	x_{max}

ــ المتفاعل المحد : إما $25 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 25$ µmol .

أو $30 - 2\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 15$ µmol .

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 15$ µmol . و منه نستنتج أن شوارد ثيوكبريتات هو المتفاعل المحد .

الحالة النهائية	$x_{max} = 15$ µmol	15 µmol	0	30 µmol	15 µmol

التمرين ــ11

الحديد يؤكسد بحمض الكلور $H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

1ــ ما هي الظاهرة التي نلاحظها خلال التحول الكيميائي الحادث ؟ اكتب معادلة التفاعل .

2ــ ما هو التحول الكيميائي الذي يحدث لو نعوض حمض الكلور بمحلول حمض الكبريت $2\ H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

الحـل ــ 11

1ــ الظاهرة التي نلاحظها خلال التحول الكيميائي الحادث : شوارد $H^+_{(aq)}$ تؤكسد الحديد $Fe_{(s)}$ و نلاحظ حدوث فوران سببه انطلاق غاز الهيدروجين . كتابة معادلة التفاعل : $Fe_{(s)} + 2\ H^+_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$.

2ــ التحول الكيميائي الذي يحدث لو نعوض حمض الكلور بمحلول حمض الكبريت $2\ H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$: شوارد $H^+_{(aq)}$ هي التي تؤكسد الحديد $Fe_{(s)}$ و منه يحدث نفس التحول السابق مع حمض الكلور .

التمرين ــ12

نريد تحضير 250 mL من محلول S من كلور الحديد الثلاثي Fe (III) تركيزه $c = 1,00 . 10^{-1}$ mol/L و هذا بإذابة كلور الحديد الثلاثي المتبلور مع ستة جزيئات من الماء : $FeCl_3 . 6\ H_2O$

1ــ اكتب معادلة تفاعل . 2ــ حدد كتلة المذاب الواجب إستخدامها . 3ــ اوصف الطريقة التجريبية لتحضير هذا المحلول .

4ــ ما هي التراكيز المولية لشوارد الموجودة في المحلول S ؟

5ــ اشرح الطريقة التي تسمح بتحضير 100 mL من المحلول S' تركيزه $c' = 5 . 10^{-3}$ mol/L إنطلاقا من محلول S . محددا أسماء و حجوم الزجاجات المستعملة .

الحـل ــ 12

1ــ كتابة معادلة تفاعل الإذابة : $FeCl_{3(s)} = Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ Cl^-_{(aq)}$.

2ــ حدد كتلة المذاب الواجب إستخدامها : $n(FeCl_{3(s)}) = c . V = 1,00 . 10^{-1} . 250 . 10^{-3} = 2,50 . 10^{-2}$ mol .

3ــ وصف الطريقة التجريبية لتحضير هذا المحلول : نزن 6,76 g من البرادة $FeCl_3 . 6\ H_2O$ بواسطة ميزان ثم نسكب هذه الكمية في دورق سعته 250 mL بعدها نضيف كمية من الماء و نحرك حتى الذوبان ، ثم نملأ الدورق بالماء حتى مؤشر القياس

4ــ التراكيز المولية لشوارد الموجودة في المحلول S : $[Cl^-] = 3\ c = 3,00 . 10^{-1}$ mol/L , $[Fe^{3+}] = 1,00 . 10^{-1}$ mol/L

5ــ شرح الطريقة التي تسمح بتحضير 100 mL من المحلول S' تركيزه $c' = 5 . 10^{-3}$ mol/L إنطلاقا من محلول S . محددا أسماء و حجوم الزجاجات المستعملة : نستخدم طريقة التمديد . خلال التمديد كميات المادة محفوظة . ومنه : $c_0 . V_0 = c_1 . V_1$

المحلول	الأم	الإبن
c	$c_0 = 1,00 . 10^{-1}$ mol/L	$c_1 = 5 . 10^{-3}$ mol/L
V	V_0 (الواجب أخذه)	$V_1 = 100$ mL (النهائي) V_1

و منه : $V_0 = (c_1 . V_1)/c_0$

التمرين ــ13

ماء جافيل هو محلول معقم . يحتوي على هيبوكلوريت الصوديوم NaClO .

1ــ اكتب المعادلتين النصفيتين للثنائيتين : $ClO^-_{(aq)} / Cl_{2(g)}$ و $Cl_{2(g)} / Cl^-_{(aq)}$.

2ــ استنتج معادلة التفاعل الذاتي لثنائي الكلور التي بفضلها نطبخ ماء جافيل .

3ــ اعط عبارة سرعة التفاعل بدلالة المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيبوكلوريت .

قام بالحل : براق
WWW.DZPEN.COM

الحـل ــ 13

1ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $2\,ClO^-_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cl_{2(g)} + 2\,H_2O$

$2.Cl^-_{(aq)} = Cl_{2\,(g)} + 2\,e^-$

2 ــ استنتاج معادلة التفاعل الذاتي لثنائي الكلور: $2\,ClO^-_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} = 2\,Cl_{2\,(g)} + 2\,H_2O$

$Cl_{2\,(g)} + H_2O = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)}$

3ــ اعطاء عبارة سرعة التفاعل بدلالة المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيبوكلوريت :

معادلة التفاعل	$Cl_{2\,(g)}$	+ H_2O	= $Cl^-_{(aq)}$	+ $ClO^-_{(aq)}$	+ $2\,H^+_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n_1 mol	بزيادة	n_2	n_3	$n_4 + x$
حالة كيفية	$n_1 - x$	بزيادة	$n_2 + x$	$n_3 + x$	$n_4 + x$

المشتقة الزمنية لتركيز شوارد الهيبوكلوريت : $d[ClO^-]/dt = d/dt(n_3 + x)/(V) = 1/V \cdot d/dt(n_3 + x) = 1/V \cdot dx/dt$.

التمرين ــ14

نعتبر تفاعل الأسترة لـ éthanol بحمض acide acétique . عند اللحظة $t = 0$ ، نحقق مزيج متساوي المولات لهاذين المتفاعلين ثم نضعه في حمام مائي درجة حرارته 65 °C . عند مجالات زمنية منتظمة ، نأخذ من المزيج حجم ثابت $V = 5$ mL نسكبه في بيشر يحتوي على ماء مقطر عند الدرجة 20 °C . نعاير الحمض الموجود في البيشر بواسطة محلول أساسي قوي . نسجل الحجوم عند التكافؤ فنحصل على الجدول التالي :

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
V_{eq}	25,4	19,8	15,7	12,1	10,2	9,4	9,0	8,7	8,6

1ــ ما الفائدة من سكب العينة المأخوذة من المزيج في ماء بارد .

2ــ اعط منحنى مردود التفاعل بدلالة الزمن (مردود التفاعل هي نسبة كمية المادة للنواتج على كمية المادة للمتفاعلات بفرض أن التفاعل تام) اوجد القيمة الحدية للتفاعل . ماذا تستخلص ؟

الحـل ــ 14

1ــ الفائدة من سكب العينة المأخوذة من المزيج في ماء بارد : للتقص من سرعة التفاعل من أجل معايرة المزيج عند اللحظة t .

2ــ منحنى مردود التفاعل بدلالة الزمن : ندعو c_0 تركيز acide acétique أو الإيثانول . و ندعو $c(t)$ تركيز إيثانوات الإثيل عند اللحظة t . و منه : $[CH_3CO_2H]_{(t)} = [CH_3CH_2OH]_{(t)}$. لو التفاعل تام يكون : $c_1(tot) = c_0$ حيث تستهلك كل كميات الكحول و الحمض الإبتدائية .

مردود التفاعل : $\eta(t) = c_1(t)/c_0 = (c_0 - [CH_3CO_2H]_{(t)})/c_0 = 1 - ([CH_3CO_2H]_{(t)}) / [CH_3CO_2H]_{(t=0)})$.

الحجم المكافئ يتناسب طردا مع تركيز الحمض و منه : $[CH_3CO_2H] = k \cdot V_{eq}$. حيث k هو ثابت التناسب .

و منه نكمل الجدول التالي : $\eta(t_1) = 1 - (k \cdot V_{eq(t=t1)} / k \cdot V_{eq(t=0)})$

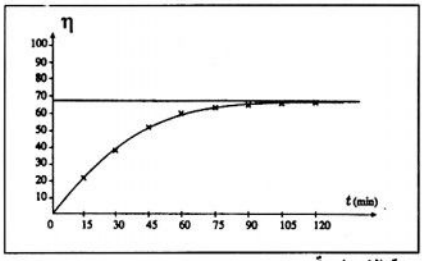
t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
V_{eq}	25,4	19,8	15,7	12,1	10,2	9,4	9,0	8,7	8,6
$\eta(t_1)$	0	0,22	0,38	0,52	0,60	0,63	0,65	0,66	0,66

و منه نرسم المنحنى :

من المنحنى نلاحظ أن القيمة الحدية للتفاعل هي 0,66

أي مردود التفاعل هو 66 % .

و منه نستخلص أن التفاعل غير تام .



التمرين ــ15

نستعمل محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم لأكسدة الماء الأوكسجيني في وسط حمضي .

1ــ علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي :

$O_{2(g)} / H_2O_{2(aq)}$ و $MnO^-_{4\,(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$

اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2ــ نستعمل حجم $V_1 = 10,0$ mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L لأكسدة تامة لحجم $V_2 = 20,0$ mL من الماء الأوكسجيني . اوجد تركيز C_2 للماء الأوكسجيني .

الحـل ــ 15

1ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$H_2O_{2\,(aq)} = O_{2\,(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$ x 5

$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O$ x 2

$2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 5\,H_2O_{2\,(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(g)} + 8\,H_2O$

2ـ إيجاد تركيز C_2 للماء الأوكسجيني : للإجابة على ذلك نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5\,H_2O_{2\,(aq)}$	$+\ 2\,MnO_4^-{}_{(aq)}$	$+\ 6\,H^+_{(aq)}$	$=\ 5\,O_{2\,(g)}$	$+\ 2\,Mn^{2+}_{(aq)}$	$+\ 8\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	n_2 mol	n_1 mol	بزيادة	0	0	بزيادة
الحالة النهائية	$n_2 - 5\,x_{max}$	$n_1 - 2\,x_{max}$	بزيادة	$5\,x_{max}$	$2\,x_{max}$	بزيادة

لدينا : $n_1 = C_1 \cdot V_1$ و $n_2 = C_2 \cdot V_2$. في الشروط الستوكيومترية : $2\,n_1 = 5\,n_2 \Rightarrow n_1 = 5/2 \cdot n_2$.

و منه : $C_2 = 5(C_1 \cdot V_1) / 2\,(V_2) = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol/L .

التمرين ــ16

ماء جافيل معقم يصنع من فعل ثنائي الكلور الغازي على محلول هيدروكسيد الصوديوم .

1ــ علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $ClO^-_{(aq)} / Cl_{2(g)}$ و $Cl_{2(g)} / Cl^-_{(aq)}$

اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية الموافقة لتحضير ماء جافيل .

2ــ نريد معايرة محلول تجاري لماء جافيل ، من أجل ذلك نأخذ حجم 10,0 mL من المحلول و نكمله بالماء المقطر حتى الحصول على الحجم 100,0 mL . نأخذ 10,0 mL من المحلول الجديد نسكبه في محلول يود البوتاسيوم بالزيادة . نعاير ثنائي اليود المتشكل فنجد كتلته 125 mg . علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي :

$ClO^-_{(aq)} / Cl^-_{(aq)}$ و $I_{2(g)} / I^-_{(aq)}$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية

3ــ ما هو تركيز شاردة هيبوكلوريت $ClO^-_{(aq)}$ في ماء جافيل التجاري .

الحل ــ 16

1ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية الموافقة لتحضير ماء جافيل :

$Cl_{2\,(g)} + 4\,HO^-_{(aq)} = 2\,ClO^-_{(aq)} + 2\,H_2O + 2\,e^-$

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

$2\,Cl_{2\,(g)} + 4\,HO^-_{(aq)} = 2\,ClO^-_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 2\,H_2O$

$Cl_{2\,(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O$

2ــ كتابة المعادلات النصفية !لإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

$ClO^-_{(aq)} + H_2O + 2\,e^- = Cl^-_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)}$

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

$ClO^-_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + H_2O = Cl^-_{(aq)} + I_{2(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)}$

3ــ تركيز شاردة هيبوكلوريت $ClO^-_{(aq)}$ في ماء جافيل التجاري :

معادلة التفاعل	$ClO^-_{(aq)}$	$+\ 2\,I^-_{(aq)}$	$+\ H_2O$	$=\ Cl^-_{(aq)}$	$+\ I_{2(aq)}$	$+\ 2\,HO^-_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n mol	بزيادة	بزيادة	0	0	0
الحالة النهائية	$n - x_{max}$	بزيادة	بزيادة	x_{max}	x_{max}	$2\,x_{max}$

نلاحظ أن : $n(I_2) = n(ClO^-_{(aq)})$ (المتشكل) $n(ClO^-_{(aq)}) = m_{(I2)} / M_{(I2)} = (125 \cdot 10^{-3}) / 254 = 4{,}92 \cdot 10^{-4}$ mol.

ــ تحديد القيمة الأعظمية للتقدم : $n - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 4{,}92 \cdot 10^{-4}$ mol .

تركيز المحلول المعاير : $c_1 = n/V = (4{,}92 \cdot 10^{-4}) / (10 \cdot 10^{-3}) = 4{,}92 \cdot 10^{-2}$ mol/L .

حجم المحلول التجاري هو 10 mL مدد إلى 100 mL . إذن معامل التمدد هو : $k = 100/10 = 10$.

إذن تركيز المحلول التجاري هو : $c = 10 \cdot c_1 = 10 \cdot 4{,}92 \cdot 10^{-2} = 4{,}92 \cdot 10^{-1}$ mol/L = 0,492 mol/L .

التمرين ــ17

نعاير حجم $V_1 = 10{,}0$ mL من محلول ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$ تركيزه c_1 مجهول بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه $c_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-1}$ mol/L . الحجم المكافئ هو $V_E = 10{,}8$ mL .

1ــ شكل جدول تطور الجملة من البداية إلى التكافؤ .

2ــ استنتج العلاقة بين c_1 ، c_2 ، V_1 و V_E ثم قيمة c_1 . تعطى : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$.

الحل ــ 17

1ــ كتابة معادلة التفاعل للمعايرة : $I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$.

ــ حساب كمية المادة لثنائي اليود I_2 الموجودة في العينة : نحسب أولا كمية المادة لشوارد ثيوكبريتات المسكوبة . معادلة الإنحلال تكتب : $[S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}] = c_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-1}$ mol/L و من جدول تقدم التفاعل $2\,Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow$

WWW.DZPEN.COM

و منه : $n(S_2O_3^{2-}) = [S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 10,8 \cdot 10^{-3} = 10,8 \cdot 10^{-4}$ mol و منه نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$I_{2(aq)}$	+	$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	=	$2\,I^-_{(aq)}$	+	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n mol		$10,8 \cdot 10^{-4}$ mol		0		0
الحالة عند التكافؤ	$n - x_{eq} = 0$		$10,8 \cdot 10^{-4} - 2\,x_{eq} = 0$		$2\,x_{eq}$		x_{eq}

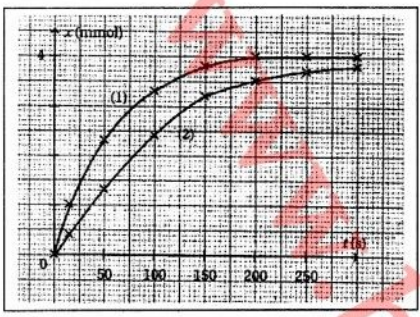
عند التكافؤ ، المتفاعلين المعاير و المعاير قد تفاعلا كليا و منه : $n = x_{eq} \Rightarrow n - x_{eq} = 0$.
و بما أن : $10,8 \cdot 10^{-4} - 2\,x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ mol و منه : $n = x_{eq} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ mol .
و منه : $c_1 = (c_2 \cdot V_E)/(2V_1) = 5,40 \cdot 10^{-2}$ mol/L .

التمرين ــ18

معادلة التفاعل المنمذجة لتحول إرجاع بيروكسيد الأوكسجين H_2O_2 بشوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بوجود حمض الكبريت هي :

$$2\,I^-_{(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4\,H_2O$$

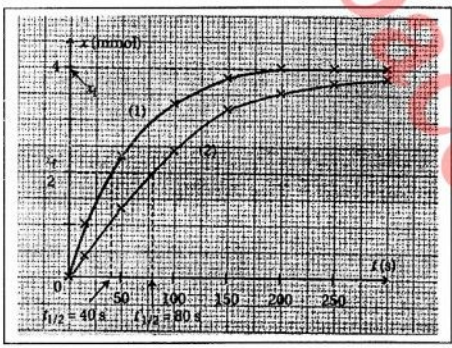
المتابعة الزمنية لهذا التحول تمت بطريقة مناسبة .



المجرب حقق التجربة الأولى التي من خلالها حصل على المنحنى 1 الممثل للتطور الزمني للتقدم x للتحول . ثم يتابع تجربته بتغيير إحدى العوامل البارامترية مع عدم تغيير قيمة التقدم النهائي فحصل على المنحنى 2 .

1ــ ما هو دور حمض الكبريت في هذا التحول ؟
2ــ ما هي قيمة التقدم النهائي ؟
3ــ حدد زمن نصف التفاعل لكل تجربة .
4ــ ما هي المعلومة التي نستخرجها بمقارنة قيم النتيجتين ؟
5ــ ما هو المقدار البارامتري الفيزيائي أو الكيميائي الذي تم تغييره بين التجربتين ؟

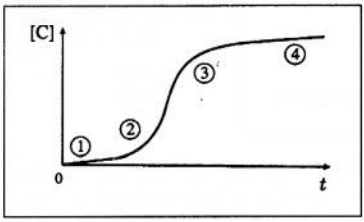
الحـل ــ 18



1ــ دور حمض الكبريت في هذا التحول : لأنه يحتوي على H_3O^+ و هي ضرورية لإرجاع H_2O_2 بشوارد اليود .
2ــ قيمة التقدم النهائي : من المنحنى نجد : $x_f = 4$ mmol .
3ــ تحديد زمن نصف التفاعل لكل تجربة : في التجربة 1 : $t_{1/2} = 40$ s . في التجربة 2 : $t_{1/2} = 80$ s .
4ــ المعلومة التي نستخرجها بمقارنة قيم النتيجتين : التحول في التجربة 1 أسرع من التحول في التجربة 2 .
5ــ المقدار البارامتري الفيزيائي أو الكيميائي الذي تم تغييره بين التجربتين هو الحرارة فقط .

التمرين ــ19

نعتبر التفاعل الذي معادلته : $A + B = C + D$.
منحنى التركيز C بدلالة الزمن له المظهر التالي :



1ــ ما هو الوسيط الذي يميز المنحنى ؟
2ــ ناقش أجزاء المنحنى من 1 إلى 4 .
3 ــ D هي أساس . علما أن الوسط حمضي ، نحصل على معادلة التفاعل التالية : $A + B + H^+ = C + DH^+$
منحنى التركيز C بدلالة الزمن له نفس المظهر السابق . هل حدث التفاعل بالوسيط C أم D .

الحـل ــ 19

1ــ الوسيط الذي يميز المنحنى : C أو D أي الوساطة الذاتية .
2ــ مناقشة أجزاء المنحنى من 1 إلى 4 : في (1) لم تتشكل بعد النواتج و منه السرعة بطيئة . في (2) بدأت تتشكل النواتج و منه السرعة تزداد . في (3) بدأت تختفي المتفاعلات و منه السرعة تتناقص في (3) تختفي كل المتفاعلات و منه السرعة تنعدم .
3 ــ لو الوسيط في التفاعل السابق هو D فإن التفاعل الجديد لا تحدث له وساطة ذاتية لأن D يتفاعل مع H^+ ليتشكل DH^+ .

قدم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

و بما أن مظهر المنحنى لم يتغير ، إذن نستنتج أن التفاعل الجديد لا زالت تحدث له وساطة ذاتية و منه نستنتج أن الوسيط هو C .

التمرين ــ20

نعتبر تفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي معادلته : $Mg_{(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\ H_2O$
ندخل 2 g من المغنزيوم في بيشر يحتوي على 50 mL من محلول حمض الكلور تركيزه $c_0 = 10^{-2}$ mol/L . عند مجالات زمنية منتظمة نقيس الـ pH بواسطة جهاز pH - métre . نحصل على النتائج التالية :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,00	2,12	2,27	2,44	2,66	2,95	3,41	4,36

1ــ بين أن المغنيزيوم موجود بالزيادة . 2ــ ارسم على نفس الشكل منحنيات $[H_3O^+]$ و $[Mg^{2+}]$ بدلالة الزمن .
3ــ احسب سرعة التفاعل عند اللحظتين $t_1 = 2$ min و $t_2 = 10$ min .

الحـل ــ 20

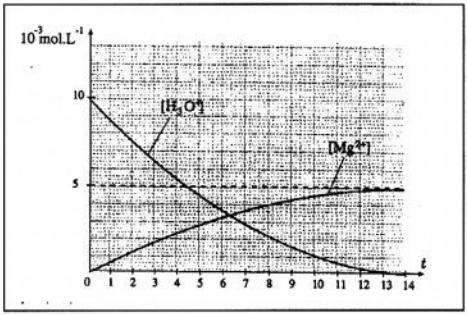
1ــ المغنيزيوم موجود بالزيادة : حساب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات : $n_{Mg} = m/M = (2)/24 = 8{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol .
$n(H_3O^+) = c_0 \cdot V = 10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol

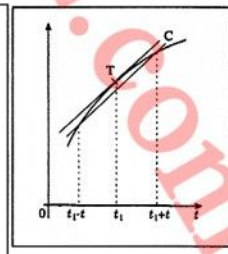
cــ نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$Mg_{(s)}$	+	$2\ H_3O^+_{(aq)}$	=	$Mg^{2+}_{(aq)}$	+	$H_{2(g)}$	+	$2\ H_2O$
الحالة الإبتدائية	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol		$5 \cdot 10^{-4}$ mol		0		0		.
الحالة النهائية	$8{,}3 \cdot 10^{-2} - x_{max}$		$5 \cdot 10^{-4} - 2\ x_{max}$		x_{max}		x_{max}		.

ــ حساب التقدم الأعظمي : إما $8{,}3 \cdot 10^{-2} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 8{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol .
أو $5 \cdot 10^{-4} - 2\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol .
إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol $= n(H_3O^+)i$. ومنه : H_3O^+ هو المتفاعل المحد .
و منه نستنتج أن المغنيزيوم موجود بالزيادة .
2ــ رسم على نفس الشكل منحنيات $[H_3O^+]$ و $[Mg^{2+}]$ بدلالة الزمن : حسب جدول تقدم التفاعل : $n(Mg^{2+}_{(aq)}) = x$
و $n(H_3O^+) = 5 \cdot 10^{-4} - 2\ x_{max}$. بحذف x من المعادلتين ثم نقسم على حجم المحلول V نحصل على :
$[Mg^{2+}] = 1/2 \cdot (10^{-2} - [H_3O^+])$. و لدينا : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$. و منه نملأ الجدول التالي :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,00	2,12	2,27	2,44	2,66	2,95	3,41	4,36
$[H_3O^+]$ (mmol	10	7,6	5,4	3,6	2,2	1,1	0,39	0,044
$[Mg^{2+}]$ (mmol	0	1,2	2,3	3,2	3,9	4,4	4,8	4,98





و منه نرسم على نفس الشكل منحنيات $[H_3O^+]$ و $[Mg^{2+}]$ بدلالة الزمن :
3ــ حساب السرعة عند اللحظتين $t_1 = 2$ min و $t_2 = 10$ min :

$v = 1/V \cdot dx/dt = d/dt\ (n(Mg^{2+}))/V = d[Mg^{2+}]/dt$
و منه : ــ السرعة عند اللحظة $t_1 = 2$ min :
$v = ([Mg^{2+}]_{t=4} - [Mg^{2+}]_{t=0}) / (4 - 0) = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/(L . min)
ــ السرعة عند اللحظة $t_2 = 10$ min : $v = ([Mg^{2+}]_{t=12} - [Mg^{2+}]_{t=8}) / (12 - 8) = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/(L . min)

التمرين ــ21

نسكب $V = 200$ mL من حمض الكلور تركيزه $c = 1$ mol/L على برادة من الزنك كتلتها $m = 4{,}8$ g . شوارد الأوكسونيوم H_3O^+ تتفاعل مع الزنك Zn لتعطي الشوارد Zn^{2+} و تنطلق الهيدروجين $H_{2(g)}$.
1ــ اكتب المعادلة الإجمالية للتفاعل .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

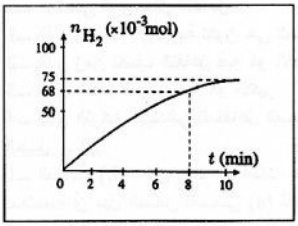
2ـ هل كميات المادة الموضوعة تحقق الشروط الستوكيومترية ؟ اعد كتابة المعادلة الإجمالية مع حصيلة المادة :

a ـ عند اللحظة $t = 0$ ، b ـ عند اللحظة $t = \infty$ ، c ـ عند اللحظة $t = t_{1/2}$

3ـ الحجم المولي في شروط التجربة هو $V_M = 24\ L/mol$.

احسب حجم غاز الهيدروجين النهائي .

4ـ المنحنى التالي يعطي مظهر لكمية المادة لثنائي الهيدروجين $H_{2(g)}$ المنطلق بدلالة الزمن .



a ـ اعط حجم ثنائي الهيدروجين المنطلق عند اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 8\ min$.

b ـ اعط قيمة $t_{1/2}$.

c ـ اقترح تعريف للسرعة المتوسطة لتشكل ثنائي الهيدروجين بين اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 8\ min$ ثم احسب قيمتها .

d ـ ارسم مظهر المنحنى لـ $n_{(Zn)}$ و $n_{(H+)}$ مع إحترام زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الحـل ـ 21

ا ـ كتابة المعادلة الإجمالية للتفاعل : ـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

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

$2\ H_3O^+{}_{(aq)} + 2\ e^- = H_{2(g)} + 2\ H_2O$

$Zn_{(s)} + 2\ H_3O^+{}_{(aq)} = Zn^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\ H_2O$

$Zn_{(s)} + 2\ H^+{}_{(aq)} = Zn^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)}$

2ـ هل كميات المادة الموضوعة تحقق الشروط الستوكيومترية ؟ اعد كتابة المعادلة الإجمالية مع حصيلة المادة :

حساب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات : $n_{Zn} = m/M = (4,8)/64 = 7,5 \cdot 10^{-2}\ mol$.

$n(H^+) = c \cdot V = 1 \cdot 0,2 = 0,2\ mol$

c ـ نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\ H^+{}_{(aq)}$	+	$Zn_{(s)}$	=	$H_2(g)$	+	$Zn^{2+}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0,2 mol		$7,5 \cdot 10^{-2}$ mol		0		0
الحالة النهائية	$0,2 - 2\ x_{max}$		$7,5 \cdot 10^{-2} - x_{max}$		x_{max}		x_{max}

ـ حساب التقدم الأعظمي : إما $0,2 - 2\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 10 \cdot 10^{-2}\ mol$.

أو $7,5 \cdot 10^{-2} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 7,5 \cdot 10^{-2}\ mol$.

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 7,5 \cdot 10^{-2}\ mol = n(Zn_{(s)})i$. ومنه : $Zn_{(s)}$ هو المتفاعل المحد .

و منه كميات المادة الموضوعة لا تحقق الشروط الستوكيومترية .

ـ كتابة المعادلة الإجمالية مع حصيلة المادة :

معادلة التفاعل	$2\ H^+{}_{(aq)}$	+	$Zn_{(s)}$	=	$H_2(g)$	+	$Zn^{2+}{}_{(aq)}$
$t = 0$	0,2 mol		$7,5 \cdot 10^{-2}$ mol		0		0
$t = \infty$	0,05		0		$7,5 \cdot 10^{-2}$		$7,5 \cdot 10^{-2}$
$t = t_{1/2}$	0,125		0,0375		0,0375		0,0375

3ـ حساب حجم غاز الهيدروجين النهائي :

$V_{H2} = n(H_2) \cdot V_M = 0,075 \cdot 24 = 1,8\ L$.

4 a ـ حجم ثنائي الهيدروجين المنطلق عند : $t_1 = 0$: $V_{H2} = 0$.

و عند $t_2 = 8\ min$: $V_{H2} = 68 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 1,63\ L$.

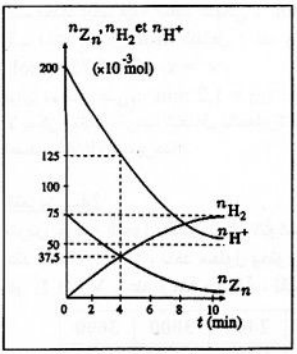
b ـ اعطاء قيمة $t_{1/2}$: عند $t = t_{1/2}$: $x = x_{max} / 2 = 0,0375\ moL$.

بيانيا نحصل على : $t_{1/2} = 4\ min$.

c ـ تعريف للسرعة المتوسطة لتشكل ثنائي الهيدروجين بين اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 8\ min$ ثم حساب قيمتها :

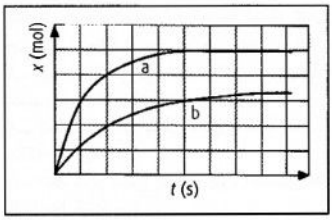
$V_m = (n_{(H2)(t2)} - n_{(H2)(t2)}) / (t_2 - t_1) = (0,068-0)/(8-0) = 8,5 \cdot 10^{-3}\ mol/min$

d ـ رسم مظهر المنحنى لـ $n_{(Zn)}$ و $n_{(H+)}$ مع إحترام زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:



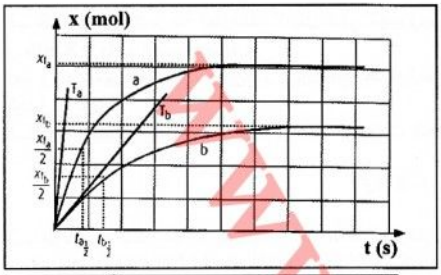
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ22



الشكل المقابل يمثل تطور التقدم للتفاعل بدلالة الزمن .
حدد المنحنى الذي يمثل التفاعل :
1ــ الذي سرعته الإبتدائية تكون هي الصغرى
2ــ الذي زمن نصف التفاعل فيه هو الأصغر .
3ــ الذي التقدم النهائي فيه هو الأكبر
4ــ الذي التركيز الإبتدائي للمتفاعل المحد فيه هو الأكبر .

الحـل ــ 22



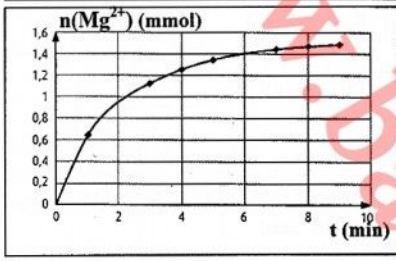
1ــ المنحنى (b) : لأن رسم المماسات عند اللحظة t = 0 يسمح بملاحظة أن ميل المماس للمنحنى (a) أكبر من ميل المماس للمنحنى (b) . انظر الشكل ، 2ــ المنحنى(b) : لأن الزمن أين : $x = x_f/2$ هو الأصغر في المنحنى (b) .
3ــ المنحنى(a) : لأن : $x_{fa} > x_{fb}$ ، 4ــ المنحنى(a) : لأن : $x_{fa} > x_{fb}$.

التمرين ــ23

تفاعل محلول حمض الكلور مع المغنزيوم هو تفاعل أكسدة إرجاعية معادلته :

$$Mg_{(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

جهاز pH - métre يسمح بمتابعة التطور pH في وسط التفاعل بدلالة الزمن . المنحنى الناتج $n(Mg^{2+}) = f(t)$ يعطى في الشكل التالي :

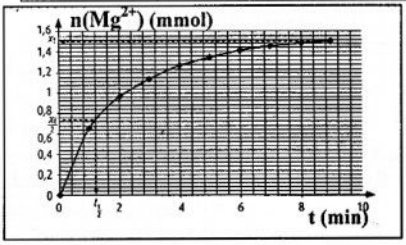


1ــ شكل جدول تطور التفاعل ثم بين أن التقدم x للتفاعل يساوي إلى كمية المادة لشوارد $Mg^{2+}_{(aq)}$ عند كل لحظة .
2ــ حدد بيانيا قيمة التقدم النهائي .
3ــ استنتج زمن نصف التفاعل . هل يمكن متابعة حركية التفاعل بالمعايرة المتتالية لعينات منه ؟

الحـل ــ 23

1ــ جدول تطور التفاعل :

معادلة التفاعل	$Mg_{(s)}$	+ $2\,H_3O^+_{(aq)}$	= $Mg^{2+}_{(aq)}$ +	$H_2(g)$ +	$2\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	n_1 mol	n_2 mol	0	0	بزيادة
الحالة النهائية	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2\,x_f$	x_f	x_f	بزيادة



و منه : $n\,(Mg^{2+}_{(aq)}) = x$.
2ــ تحديد بيانيا قيمة التقدم النهائي : $x_f = 4{,}5$ mmol . انظر الشكل .
3ــ استنتاج زمن نصف التفاعل : عند $t = t_{1/2}$:
$x = x_f / 2 = 0{,}75$ mmol .
بيانيا نحصل على : $t_{1/2} = 1{,}2$ min .
لا يمكن متابعة حركية التفاعل بالمعايرة المتتالية لعينات منه لأن زمن نصف التفاعل صغيرجدا .

التمرين ــ24

ندرس حركية التحول الذاتي للماء الأوكسجيني في درجة حرارة ثابتة : $2\,H_2O_{2(aq)} = 2\,H_2O + O_{2(g)}$.
عند اللحظة t = 0 ، نأخذ محلول يحتوي على 1 mol من H_2O_2. حجم المحلول ، الذي نعتبره ثابت خلال التجربة ، هو V = 1 L . عند أزمنة مختلفة ، نقيس حجم غاز الأوكسجين المنطلق ، في ضغط ثابت ، فنحصل على الجدول التالي :

t (s)	0	120	300	600	1200	1800	2400	3000	3600
V_{O2}(L)	0,000	0,108	0,264	0,492	0,756	0,936	1,044	1,104	1,140

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

في شروط التجربة الحجم المولي قيمته : $V_M = 24,0\ L/mol$.

1ـ حدد تقدم التفاعل عند كل قياس لحجم الأوكسجين المنطلق . 2 ـ ارسم المنحنيين $n_{O2} = f(t)$ و $x = f(t)$.

الحـل ـ 24

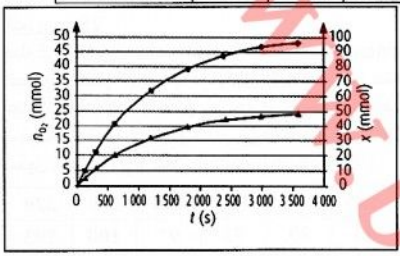
1ـ تحديد تقدم التفاعل عند كل قياس لحجم الأوكسجين المنطلق :

معادلة التفاعل	$2\ H_2O_{2(aq)}$	=	$2\ H_2O$	+	O_{2g}
الحالة الإبتدائية	1 mol		0		0
الحالة الإنتقالية	1 - 2 x		2 x		x

عند كل لحظة ، كمية المادة للأوكسجين تساوي إلى التقدم x للتفاعل : $x = n_{O2} = V_{O2}/V_M$. و منه نملأ الجدول :

t (s)	0	120	300	600	1200	1800	2400	3000	3600
V_{O2}(L)	0,000	0,108	0,264	0,492	0,756	0,936	1,044	1,104	1,140
n_{O2} (mmol)	0,00	4,50	11,0	20,5	31,5	39,0	43,5	46,0	47,5
x (mmol)	0,00	4,50	11,0	20,5	31,5	39,0	43,5	46,0	47,5

2ـ رسم المنحنيين $n_{O2} = f(t)$ و $x = f(t)$:
انظر الشكل المرفق .



لتمرين ـ 25

في بالون مغلق سعته 500 mL ، نفاعل قطعة من المغنيزيوم كتلتها $m = 0,02\ g$ مع 100 mL من حمض الكلور الموجود بالزيادة .
معادلة التفاعل المنمذجة للتحول هي :

$$Mg_{(s)} + 2\ H^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

البالون يوضع في حمام مائي ضبطت درجة حرارته إلى 20 °C .

1ـ ما هو الحجم الذي يشغله الغاز المتشكل ؟

2ـ علما أن التقدم x للتفاعل يساوي إلى كمية المادة لثنائي الهيدروجين المتشكل ، استنتج عبارة x بدلالة ضغط غاز الهيدروجين . 3ـ اشرح كيف نتابع تجريبيا التطور الزمني للتحول بطريقة الضغط (Pressiométrie) .

الحـل ـ 25

1ـ الحجم الذي يشغله الغاز المتشكل : الحجم الذي يشغله الغاز المتشكل هو نفس حجم البالون منقوص منه حجم المحلول :
$V_{H2} = 500 - 100 = 400mL$.

2ـ استنتاج عبارة x بدلالة ضغط غاز الهيدروجين : $x_{H2} = (P \cdot V)/(R.T) = 1,64 \cdot 10^{-7} \cdot P_{H2}$ ⇒ $P \cdot V = xRT$

3ـ شرح كيف نتابع تجريبيا التطور الزمني للتحول بطريقة الضغط (Pressiométrie) : Pressiométre يقيس الضغط الكلي P و الذي هو $P = P_{H2} + P_0$ ⇒ $P_{H2} = P - P_0$. و $x_{H2} = [(P - P_0) \cdot V]/[R \cdot T]$. تجريبيا نقيس قيمة الضغط P_0 عند اللحظة الإبتدائية قبل أن يبدأ التفاعل . ثم نسجل قيم الضغط P(t) بواسطة جهاز قياس الضغط عند لحظات مختلفة t . التقدم x للتفاعل إذن يتناسب مع $P(t) - P_0$.

التمرين ـ 26

في بيشر ، ندخل حجم V_1 من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه C_1 .
عند اللحظة t = 0 نضيف حجم V_2 من محلول مائي للبود البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ تركيزه C_2 .
جهاز Conductimétre يسمح بمتابعة تطور الناقلية G بدلالة الزمن . معادلة التفاعل هي :

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

1ـ شكل جدول تطور التحول الكيميائي .

2ـ استنتج أن G يمكن أن تكون على الشكل : $G = 1/V \cdot (A + Bx)$ حيث x هو تقدم التفاعل .

الحـل ـ 26

1ـ جدول تطور التحول الكيميائي :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$2\ I^-_{(aq)}$ +	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ →	$I_{2(aq)}$ +	$2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	$c_2 \cdot V_2$ mol	$c_1 \cdot V_1$ mol	0	0
الحالة النهائية	x_f	$c_2 \cdot V_2 - 2x_f$	$c_1 \cdot V_1 - x_f$	x_f	$2\ x_f$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2ـ استنتاج أن G يمكن أن تكون على الشكل : $G = 1/V . (A + Bx)$:

$$G = k . \sigma = k . (\lambda (S_2O_8^{2-}) [S_2O_8^{2-}] + \lambda(I^-) [I^-] + \lambda(SO_4^{2-}) [SO_4^{2-}] + \lambda(K^+) [K^+])$$

$$G = k . (\lambda (S_2O_8^{2-}) (c_1 . V_1 - x)/V + \lambda(I^-) (c_2 . V_2 - 2 x)/V + \lambda(SO_4^{2-}) (2 x)/V + \lambda(K^+) (2 c_1 . V_1 + c_2 . V_2)/V)$$

$$G = 1/V \{k [\lambda (S_2O_8^{2-}) (c_1 . V_1) + \lambda(I^-) (c_2 . V_2) + \lambda(K^+) (2 c_1 . V_1 + c_2 . V_2)] + k [- \lambda(SO_4^{2-}) - 2 \lambda(I^-) + 2 \lambda(SO_4^{2-})] . x \}$$

و منه : $G = 1/V . (A + Bx)$ حيث : $B = k [- \lambda(SO_4^{2-}) - 2 \lambda(I^-) + 2 \lambda(SO_4^{2-})]$

و $A = k [\lambda (S_2O_8^{2-}) (c_1 . V_1) + \lambda(I^-) (c_2 . V_2) + \lambda(K^+) (2 c_1 . V_1 + c_2 . V_2)]$

التمرين ـ27

1ـ نفاعل قطعة من الزنك مع حمض الكلور . نريد متابعة حركية هذا التفاعل . ما هي الطريقة التي نتبعها ؟
a ـ طريقة المعايرةpH-métrie ، b ـ طريقة الضغط (Pressiométrie) ،

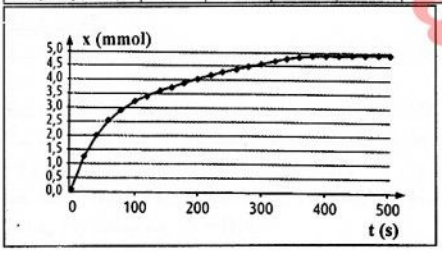
الحـل ـ 27

1ـ a ـ طريقة المعايرة pH-métrie ، b ـ طريقة الضغط (Pressiométrie) لأنه خلال التفاعل تتناقص كمية H^+ و منه يمكن متبعته بطريقة المعايرة pH-métrie . كما يتشكل غاز H_2 و منه يمكن متبعته بطريقة الضغط (Pressiométrie) .

التمرين ـ28

قمنا في المخبر بمحاكات مهاجمة حمض المياه eaux de ruissellement على كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الموجودة في الصخور الكلسية . نسكب في بالون 100 mL من حمض الكلور تركيزه 0,10 mol/L .
عند اللحظة $t = 0$ s ندخل بسرعة في المحلول الحمضي 2,0 g من كربونات الكالسيوم بزيادة . التفاعل الكيميائي الحادث يمكن نمذجته بالمعادلة : $CaCO_{3(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3\ H_2O$.
نسجل حجم $V_{(CO2)}$ للغاز المتشكل خلال كل 20 s :

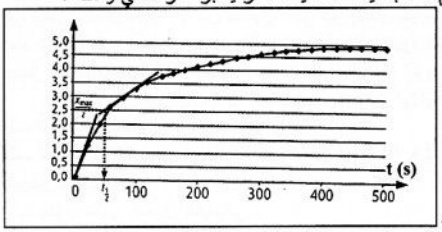
t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
$V_{(CO2)}$(mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103
t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460
$V_{(CO2)}$(mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	120	120



1ـ علما أن التقدم x للتفاعل يساوي إلى كمية المادة لـ $CO_{2(g)}$ المتشكل ، عبر عن x عند اللحظة t بدلالة $V_{(CO2)}$ ، T ، P_{atm} و R . احسب قيمته العددية من أجل $t = 60$ s إذا كان $P_{atm} = 1,02 . 10^5$ Pa و $T = 20$ °C .
نحسب قيم x و نرسم المنحنى البياني التالي :
2ـ عرف السرعة الحجمية للتفاعل . كيف تتغير مع الزمن ؟
3ـ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدد قيمته بيانيا .

الحـل ـ 28

1ـ التعبير عن x عند اللحظة t بدلالة $V_{(CO2)}$ ، T ، P_{atm} و R ثم احسب قيمته العددية : غاز يعتبر غاز مثالي و منه :



$P V = xRT \Rightarrow x = P V /RT = 2,6 . 10^{-3}$ mol .

2ـ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل و كيفية تغيرها مع الزمن :
عند حجم كلي ثابت : $v(t) = 1/V . dx/dt$ (mol/(L . s))
قيمة المشتقة عند نقطة من المنحنى تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V . dx(t)/dt$. يكفي إذن إجراء النسبة بين قيمة المشتقة و حجم وسط التفاعل للحصول على قيمة هذه السرعة . السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .

3ـ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم تحديد قيمته بيانيا : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{max} /2$.
ـ تحديد $t_{1/2}$ بيانيا : بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 56$ s .

التمرين ـ29

نفاعل 2,0 g من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مع 100 mL من حمض الكلور تركيزه 0,10 mol/L . التحول يمكن

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

متابعته بقياس الناقلية النوعية σ للمحلول بدلالة الزمن .

a- ما هي الشوارد الموجودة في المحلول .

b- نلاحظ تجريبيا النقصان في الناقلية النوعية . برر ذلك بمعرفة قيم الناقليات النوعية المولية الشاردية .

c- احسب الناقلية النوعية σ عند اللحظة t = 0

d- بين أن الناقلية النوعية σ ترتبط بالتقدم بالعلاقة التالية : $\sigma = 4,25 - 580\ x$.

تعطى : $\lambda\ (H_3O^+) = 35,0\ mS\ .\ m^2/mol$, $\lambda\ (Cl^-) = 7,5\ mS\ .\ m^2/mol$, $\lambda\ (Ca^{2+}) = 12,0\ mS\ .\ m^2/mol$

الحـل ـ 29

a- الشوارد الموجودة في المحلول هي : معادلة التفاعل هي : $CaCO_{3(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3\ H_2O$.

إذن الشوارد الموجودة في المحلول هي : $H_3O^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ و $Ca^{2+}_{(aq)}$.

b- نلاحظ تجريبيا النقصان في الناقلية النوعية : خلال التفاعل تتناقص كمية شوارد $H_3O^+_{(aq)}$ و تزداد كمية شوارد $Ca^{2+}_{(aq)}$ المتشكلة . بما أن الناقلية النوعية للشوارد $H_3O^+_{(aq)}$ أكبر ، فإنه تسبب في نقصان الناقلية للمحلول .

c- حساب الناقلية النوعية σ عند اللحظة t = 0 : $\sigma(t) = \lambda_{(Ca2+)}\ [Ca^{2+}] + \lambda_{(H3O+)}\ [H_3O^+] + \lambda_{(Cl-)}\ [Cl^-]$.

$\sigma_{(t=0)} = \lambda_{(H3O+)}\ [H_3O^+]_0 + \lambda_{(Cl-)}\ [Cl^-]_0 = (\lambda_{(H3O+)} + \lambda_{(Cl-)})\ .\ [H_3O^+]_0$.

$\sigma_0 = (\lambda_{(H3O+)} + \lambda_{(Cl-)})\ .\ [H_3O^+]_0 = (\ 35,0 + 7,5\ )\ .\ 10^{-3}\ .\ 0,10\ .\ 10^3 = 4,25\ S/m$

d- تبيان أن الناقلية النوعية σ ترتبط بالتقدم بالعلاقة التالية : $\sigma = 4,25 - 580\ x$:

ـ تحديد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات الموضوعة : $n(CaCO_{3(s)}) = m/M = 2,0\ .\ 10^{-2}\ mol$

$n(H_3O^+_{(aq)}) = n(Cl^-_{(aq)}) = c\ .\ V = 0,10\ .\ 0,100\ .\ 10^{-3} = 1,0\ .\ 10^{-2}\ mol$

ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$CaCO_{3(s)}$	+	$2\ H_3O^+_{(aq)}$	=	$Ca^{2+}_{(aq)}$	+	$CO_{2(g)}$	+	$3\ H_2O$
الحالة الإبتدائية	$2,0\ .\ 10^{-2}\ mol$		$1,0\ .\ 10^{-2}\ mol$		0		0		.
الحالة الإنتقالية	$2,0\ .\ 10^{-2} - x$		$1,0\ .\ 10^{-2} - 2x$		x		x		.

لدينا : $\sigma(t) = \lambda_{(Ca2+)}\ (x/V) + \lambda_{(H3O+)}\ (1,0\ .\ 10^{-2} - 2x)/V + \lambda_{(Cl-)}\ (1,0\ .\ 10^{-2})/(V)$

نضع : $V = 0,100\ .\ 10^{-3}\ m^3$. و بالتعويض عن القيم العددية نجد : $\sigma = 4,25 - 580\ x$.

التمرين ـ 30

ندرس حركية التفاعل بين شوارد البرمنغنات (بنفسجي) و حمض acide éthanedoique صيغته المجملة $C_2H_2O_4$ (شفاف) . الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $CO_2(g) / C_2H_2O_{4\ (aq)}$ ، $MnO^-_{4(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$. نمزج $20,0\ cm^3$ من محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه $0,20\ mol/L$ محمضة بحمض الكبريت و $20,0\ cm^3$ من محلول مائي للحمض تركيزه $0,50\ mol/L$.

1- اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية للأكسدة الإرجاعية . استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2- ماهو المتفاعل المحد ثم اوجد العلاقة التي تربط كمية المادة للشوارد $Mn^{2+}_{(aq)}$ المتشكلة عند كل لحظة و التقدم x للتفاعل . استنتج قيمة التقدم الأعظمي للتفاعل .

3- عند اللحظة t = 0 ، نمزج بسرعة المحلولين . المحلول الحاوي على شوارد المنغنيز يظهر شفاف . استنتج كيف يتطور لون المحلول خلال التفاعل .

الحـل ـ 30

1- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية :

$C_2H_2O_{4\ (aq)} = 2\ CO_2(g) + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^-$ x 5

$MnO^-_{4\ (aq)} + 8\ H^+_{(aq)} + 5\ e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O$ x 2

$2\ MnO^-_{4(aq)} + 6\ H^+_{(aq)} + 5\ C_2H_2O_{4\ (aq)} = 2\ Mn^{2+}_{(aq)} + 10\ CO_2(g) + 8\ H_2O$

2- المتفاعل المحد : ـ تحديد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات الموضوعة :

$n(C_2H_2O_4) = [C_2H_2O_4]\ .\ V_{C2H2O4} = 0,50\ .\ 200\ .\ 10^{-3} = 1,0\ .\ 10^{-2}\ mol$

$n(MnO_4^-) = [MnO_4^-]\ .\ V_{MnO4-} = 0,20\ .\ 20,0\ .\ 10^{-3} = 4,0\ .\ 10^{-3}\ mol$

ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$5\ C_2H_2O_{4\ (aq)}$	+	$2\ MnO^-_{4\ (aq)}$	+	$6\ H^+_{(aq)}$	=	$2\ Mn^{2+}_{(aq)}$	+	$10\ CO_2(g)$	+	$8\ H_2O$
الحالة الإبتدائية	$1,0\ .\ 10^{-2}\ mol$		$4,0\ .\ 10^{-3}\ mol$		بزيادة		0		0		بزيادة
الحالة النهائية	$1,0\ .\ 10^{-2} - 5x_{max}$		$4,0\ .10^{-3} - 2x_{max}$		بزيادة		$2\ x_{max}$		$10\ x_{max}$		بزيادة

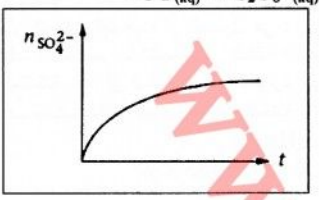
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ـ المتفاعل المحد : إما $1 \cdot 10^{-2} - 5\, x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol .
أو $4{,}0 \cdot 10^{-3} - 2\, x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol .
إذن : $x_{max} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol . إذن لا يوجد متفاعل محد .
3ـ استنتاج كيف يتطور لون المحلول خلال التفاعل : يتحول لون المزيج من البنفسجي إلى الشفاف .

التمرين ـ31

نمزج محلول شفاف ليود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ مع محلول شفاف من بروكسوديسولفات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})$ المزيج يأخذ لون بني و هو لون شوارد ثلاثي اليود $I_3^-{}_{(aq)}$ في محلول .

1ـ معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث هي : $3\, I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\, SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.



a ـ ما هي الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل ؟

b ـ اكتب المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين و من خلالهما تحقق من صلاحية معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية المعطاة سابقا .

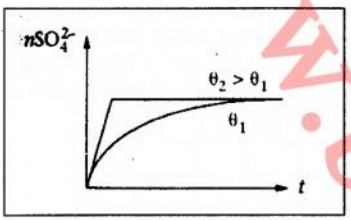
2ـ المنحنى المعطى في الشكل المقابل يمثل تطور كمية المادة لشوارد السولفات الناتجة بدلالة الزمن . إذا أعدنا التجربة باستخدام درجة حرارة أعلى و نحافظ على نفس نسب المحاليل السابقة . ما هو مظهر المنحنى الناتج .

الحـل ـ 31

a ـ الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل :
$I_3^-{}_{(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.

b ـ كتابة المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين : $3\, I^-_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\, e^-$
$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\, e^- = 2\, SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
و منه نحصل على معادلة التفاعل المعطاة سابقا :
$3\, I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\, SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

2ـ مظهر المنحنى الناتج بعد رفع درجة الحرارة : انظر الشكل .

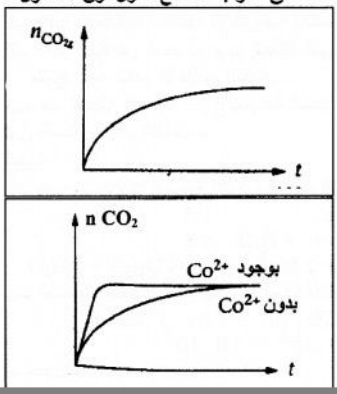


التمرين ـ32

نمزج في وسط ساخن و حمضي 10 mL من محلول بيروكسيد الهيدروجين (الماء الأوكسجيني) H_2O_2 (aq) تركيزه $C_{H2O2} = 1{,}0$ mol/L مع 50 mL من محلول يحتوي على شوارد الترترات $C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ بحيث $C_{C4H4O62-} = 0{,}8$ mol/L . معادلة التفاعل الحادث :

$$5\, H_2O_2\,(aq) + C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\, H_3O^+_{(aq)} = 10\, H_2O + 4\, CO_2(g)$$

1ـ نحضر مزيج من محلول بروكسيد الهيدروجين و محلول يحتوي على شوارد الترترات في وسط ساخن و حمضي : بعد مدة زمنية طويلة نلاحظ انطلاق غاز . في مزيج آخر مماثل للمزيج السابق نضيف بعض بلورات من كلور الكوبالت II فنلاحظ أن المزيج يتلون في البداية باللون الوردي (لون شوارد الكوبالت II) ثم بسرعة نلاحظ انطلاق غاز بكثافة مع تحول لون المحلول إلى اللون الأخضر (لون شوارد الكوبالت III) . بعد مدة زمنية يتناقص إنطلاق الغاز و المزيج يأخذ اللون الوردي .



a ـ ما هو الدور الذي لعبته شوارد الكوبالت II ؟

b ـ فسر التحولات اللونية الملاحظة .

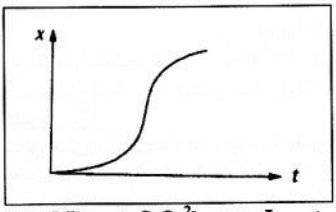
2ـ المنحنى في الشكل المقابل يمثل تطور كمية المادة لثنائي أكسيد الكربون CO_2 المتشكل خلال مرور زمن بدون إضافة شوارد الكوبالت . كيف يتغير المنحنى بإضافة شوارد الكوبالت ؟

الحـل ـ 32

1ـ a ـ الدور الذي لعبته شوارد الكوبالت II هو دور الوسيط .

b ـ تفسير التحولات اللونية الملاحظة : شوارد الكوبالت II (لونها وردي) تتأكسد إلى شوارد الكوبالت III (لونها أخضر) ثم شوارد الكوبالت III (لونها أخضر) مع إلى شوارد الكوبالت II (لونها وردي) و منه ينتهي التفاعل .

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



المنحنى الموضح في الشكل المقابل يمثل تطور تقدم التفاعل x مع الزمن .
أوصف تطور سرعة التفاعل مع الزمن مع التبرير .

الحـل ــ 33

في بداية التفاعل ، نلاحظ أن السرعة تزداد ، ثم نصل إلى نقطة انعطاف و منه v تتناقص . هذه الظاهرة يمكن تفسيرها على أن التفاعل استعمل وسيط ذاتيا أي استعمل وسيط لنفسه بالناتج المتمثل في شوارد المنغنيز $Mn^{2+}_{(aq)}$.

التمرين ــ 34

ندرس التطور مع الزمن لتفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي معادلته : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(g)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
عند اللحظة $t = 0$ نمزج $10\ mL$ من محلول بيروكسوديكبريتات الصوديوم $2\,Na^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ تركيزه : $[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}] = 1.10^{-2}\ mol/L$ مع $30\ mL$ من محلول يود البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ تركيزه : $[I^-_{(aq)}] = 10^{-2}\ mol/L$
a ــ اعط جدول تقدم التفاعل . b ــ ما هو المتفاعل المحد ؟

الحـل ــ 34

a ــ جدول تقدم التفاعل :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ →	$I_{2(g)}$ +	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	1.10^{-4} mol	3.10^{-4} mol	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$1.10^{-4} - x_{max}$	$3.10^{-4} - 2\,x_{max}$	x_{max}	$2\,x_{max}$

b ــ المتفاعل المحد : إما $1.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1.10^{-4}$ mol .
أو $3.10^{-4} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1{,}5.10^{-4}$ mol .
إذن : $x_{max} = 1.10^{-4}$ mol . إذن المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$.

التمرين ــ 35

ندرس حركية التفاعل بين حمض acide ethanedioique صيغته $C_2H_2O_4$ و محلول برمنغنات البوتاسيوم . معادلة التفاعل تكتب : $2\,MnO^-_{4(aq)} + 6\,H_3O^+_{(aq)} + 5\,C_2H_2O_{4\,(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_2(g) + 14\,H_2O$
نمزج $20{,}0\ mL$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C = 2{,}0.10^{-1}\ mol/L$ محمض بحمض الكبريت و $20{,}0\ mL$ من محلول حمض acide ethanedioique تركيزه $C' = 5{,}0.10^{-1}\ mol/L$. هل يوجد متفاعل محد في هذا التفاعل ؟ برر الإجابة بإعطاء جدول تقدم التفاعل .

الحـل ــ 35

ــ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\,MnO^-_{4(aq)}$ +	$5\,C_2H_2O_{4\,(aq)}$ +	$6\,H_3O^+_{(aq)}$ =	$2\,Mn^{2+}_{(aq)}$ +	$10\,CO_2(g)$ +	$14\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	4.10^{-4} mol	10^{-2} mol		0	0	.
الحالة النهائية	$4.10^{-3} - 2x_{max}$	$10^{-2} - 5\,x_{max}$		$2\,x_{max}$	$10\,x_{max}$	.

b ــ التقدم الأعظمي : إما $4.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2.10^{-3}$ mol .
أو $10^{-2} - 5\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2.10^{-3}$ mol . إذن : $x_{max} = 2.10^{-3}$ mol . إذن لا يوجد متفاعل محد .

التمرين ــ 36

نمزج في وسط حمضي $10\ mL$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C = 2{,}0.10^{-2}\ mol/L$ مع $30\ mL$ من محلول بيروكسيد الهيدروجين تركيزه $C' = 0{,}1\ mol/L$. معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث يكتب :
$2\,MnO^-_{4(aq)} + 6\,H_3O^+_{(aq)} + 5\,H_2O_{2\,(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_2(g) + 14\,H_2O$
a ــ اعط جدول التقدم التفاعل . b ــ احسب التقدم الأعظمي . c ــ استنتج كمية المادة العظمى لثنائي الأوكسجين المتشكل .

الحـل ــ 36

a ــ جدول التقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\,MnO^-_{4(aq)}$ +	$5\,H_2O_{2\,(aq)}$ +	$6\,H_3O^+_{(aq)}$ =	$2\,Mn^{2+}_{(aq)}$ +	$5\,O_2(g)$ +	$14\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	2.10^{-4} mol	3.10^{-3} mol		0	0	.
الحالة النهائية	$2.10^{-4} - 2x_{max}$	$10^{-2} - 5\,x_{max}$		$2\,x_{max}$	$5\,x_{max}$	.

b ــ حساب التقدم الأعظمي : إما $2{,}0.10^{-4} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1{,}0.10^{-4}$ mol .

www.bedz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

أو $3,0 . 10^{-3} - 5\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 6,0 . 10^{-4}$ mol .

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1,0 . 10^{-4}$ mol .

ج ــ استنتاج كمية المادة العظمى لثنائي الأوكسجين المتشكل : $(nO_2)_{max} = 5,0 . 10^{-4}$ mol $\Rightarrow nO_{2max} = 5\ x_{max}$.

التمرين ــ37

نحقق محلول ثيوكبريتات الصوديوم بإذابة 0,18 g من ثيوكبريتات الصوديوم البلورية النقية في 50 mL من الماء النقي .
نضيف لهذا المحلول 2 mL من حمض الكلور تركيزه C = 1 mol/L . المزيج يتعكر : يتشكل راسب للكبريت .
a ــ احسب التركيز بشوارد ثيوكبريتات للمحلول الإبتدائي . ثيوكبريتات الصوديوم النقية متبلورة مع خمس جزيئات من الماء .
و هي بلورة صلبة بيضاء صيغتها : $Na_2S_2O_3 . 5\ H_2O$.
b ــ اكتب معادلة التفاعل الحادث علما أنه يتشكل أيضا ثاني أكسيد الكبريت و الماء . ج ــ اعط جدول التقدم التفاعل .
d ــ احسب التقدم الأعظمي . هـ ــ استنتج كتلة الكبريت المتشكلة خلال مدة لا نهائية .

الحـل ــ 37

ندعو البلورة $Na_2S_2O_3 . 5\ H_2O$ بـ A :

a ــ حساب التركيز بشوارد ثيوكبريتات للمحلول الإبتدائي : $n_A = m_A/M_A = 0,18/248,1 = 7,3 . 10^{-4}$ mol .

معادلة التفكك تكتب على الشكل التالي : $Na_2S_2O_3 . 5\ H_2O = 2\ Na^+ + S_2O_3^{2-} + 5\ H_2O$.

و منه : $[S_2O_3^{2-}] = C_A = n_A/V_S = (7,3 . 10^{-4})/(5 . 10^{-2}) = 1,45 . 10^{-2}$ mol/L .

b ــ كتابة معادلة التفاعل الحادث : $S_2O_{3\,(aq)}^{2-} + 2\ H_3O_{(aq)}^+ = S_{(s)} + SO_{2(g)} + 3\ H_2O$.

ج ــ جدول التقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$S_2O_{3\,(aq)}^{2-}$	+ $2\ H_3O_{(aq)}^+$	= $S_{(s)}$	+ $SO_{2(g)}$	+ $3\ H_2O$
الحالة الإبتدائية	$7,3 . 10^{-4}$ mol	$2,0 . 10^{-3}$ mol	0	0	.
الحالة النهائية	$7,3 . 10^{-4} - x_{max}$	$2,0 . 10^{-3} - 2\ x_{max}$	x_{max}	x_{max}	.

b ــ حساب التقدم الأعظمي : إما $7,3 . 10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 7,3 . 10^{-4}$ mol .

أو $2,0 . 10^{-3} - 2\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1,0 . 10^{-3}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 7,3 . 10^{-4}$ mol .

ج ــ استنتاج كتلة الكبريت المتشكلة خلال مدة لا نهائية : $m_{Smax} = n_S . M_S = 7,3 . 10^{-4} . 32,1 = 2,3 . 10^{-2}$ g .

التمرين ــ38

نريد تحقيق نفس التجربة الموضحة في التمرين السابق بمزج حجم V = 50 mL من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C = 2,90 . 10^{-2}$ mol/L و حجم V' = 2 mL من محلول حمض الكلور تركيزه C' = 1,00 mol/L .
1 ــ احسب الحجم V_i من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C_0 = 0,1$ mol/L الواجب أخذه لتحقيق 50 mL من محلول تركيزه C . 2 ــ اوصف البرتوكول التجريبي علما أن الأدوات المتوفرة هي : سحاحة 25 mL ، بيشر 50 mL ، بيشر آخر 100 mL ، مصاصة 5 ml و مصاصة أخرى 10 mL .
3 ــ نضيف لهذا المحلول 2 mL من محلول حمض الكلور تركيزه 1 mol/L . هل كتلة الكبريت المتشكلة خلال زمن لا نهائي مساوية لكتلة الكبريت التي حصلنا عليها في التمرين السابق .

الحـل ــ 38

1 ــ حساب الحجم V_1 من محلول ثيوكبريتات الصوديوم : خلال التمديد ، كمية المادة لـ $S_2O_{3\,(aq)}^{2-}$ لم تتغير و منه :

$n(S_2O_3^{2-})_f = [S_2O_3^{2-}]_f . V_f = 2,90 . 10^{-2} . 5 . 10^{-2} = 1,5 . 10^{-3}$ mol

$n(S_2O_3^{2-})_i = [S_2O_3^{2-}]_i . V_i = 1,0 . 10^{-1} . V_i = 1,5 . 10^{-3}$ mol $\Rightarrow V_i = 1,5 . 10^{-3}$ L = 1,5 mL

2 ــ وصف البرتوكول التجريبي :

ــ نسكب بواسطة السحاحة 15 mL من المحلول الأم في البيشر 100 mL .

ــ نضيف الماء المقطر إلى نصف البيشر ثم نحرك . و بعد التحريك نكمل إضافة الماء إلى مؤشر البيشر 100 mL .

ــ نغلق البيشر ثم نحركه إلى أن يصبح المحلول بداخله متجانس . 3 ــ المقارنة بين التجربتين :

معادلة التفاعل	$S_2O_{3\,(aq)}^{2-}$	+ $2\ H_3O_{(aq)}^+$	= $S_{(s}$ +	$SO_{2(g)}$	+ $3\ H_2O$
التجربة الأولى					
الحالة الإبتدائية	$7,3 . 10^{-4}$ mol	$2,0 . 10^{-3}$ mol	0	0	.
الحالة النهائية	$7,3 . 10^{-4} - x_{max}$	$2,0 . 10^{-3} - 2\ x_{max}$	x_{max}	x_{max}	.
التجربة الثانية					
الحالة الإبتدائية	$1,5 . 10^{-3}$ mol	$2,0 . 10^{-3}$ mol	0	0	.
الحالة النهائية	$1,5 . 10^{-3} - x_{max}$	$2,0 . 10^{-3} - 2\ x_{max}$	x_{max}	x_{max}	.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

في التجربة الأولى $S_2O_3^{2-}$ هو المتفاعل المحد . في التجربة الثانية H_3O^+ هو المتفاعل المحد . لدينا : $m_{Smax} = x_{max}$.
ـ في التجربة الأولى : $x_{max} = 7,3 \cdot 10^{-4}$ mol . ـ في التجربة الثانية : $x_{max} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol .
و منه : نحصل على كمية الكبريت أكبر في التجربة الثانية .

التمرين ـ39

في وسط حمضي شاردة الثيوكبريتات يمكن أن تتأكسد و أن ترجع هذا التفاعل يدعى بـ dismutation معادلته :

$$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_3O^+{}_{(aq)} = S_{(s)} + SO_2{}_{(g)} + 3\,H_2O$$

. يمكن دراسة تأثير تراكيز المتفاعلات على سرعة التفاعل و هذا بقياس الزمن t لظهور الكبريت S حيث لونه أصفر . لدينا المحاليل التالية :

ـ محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C = 0,2$ mol/L ، محلول حمض الكلور تركيزه $C' = 1$ mol/L ، الماء المقطر .
نحقق عدة أمزجة الموضحة في الجدول التالي :

$V_1(H_3O^+ + Cl^-)$	40 mL	20 mL	10 mL	5 mL
$V_2(S_2O_3^{2-})$	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
$V_3(H_2O)$	0 mL	20 mL	30 mL	35 mL
$[H_3O^+]$ mol/L				
$[S_2O_3^{2-}]$ mol/L				
t(s)	80	100	110	130

a ـ اكمل الجدول . b ـ كيف يتطور زمن ظهور الكبريت ؟ c ـ ما هو العامل الحركي ؟ برر إجابتك .

الحـل ـ 39

a ـ اكمال الجدول :

$V_1(H_3O^+ + Cl^-)$	40 mL	20 mL	10 mL	5 mL
$V_2(S_2O_3^{2-})$	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
$V_3(H_2O)$	0 mL	20 mL	30 mL	35 mL
$[H_3O^+]$ mol/L	$8 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$[S_2O_3^{2-}]$ mol/L	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
t(s)	80	100	110	130

b ـ كيفية تطور زمن ظهور الكبريت : نلاحظ أن زمن ظهور الكبريت يزداد .
c ـ العامل الحركي : في المزيج أين تركيز شوارد H_3O^+ كبير أين زمن ظهور الكبريت كبير أم في الأمزجة اين تركيز تركيز شوارد H_3O^+ ثابت يكون زمن ظهور الكبريت ضعيف . العامل الحركي إذن هو تركيز المتفاعل .

التمرين ـ40

نحقق المحاليل التالية :

	محلول الـ ...	الصيغة	التركيز
المحلول 1	يود البوتاسيوم	$K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$	0,20 mol/L
المحلول 2	بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم	$2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	0,10 mol/L
المحلول 3	كبريتات الحديد الثنائي II	$Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/L
المحلول 4	كبريتات النحاس II	$Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/L
المحلول 5	كبريتات البوتاسيوم	$2\,K^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

1 ـ نريد تحقيق 1 L من المحلول 1 . لدينا ميزان حساس و بيشر سعته 1 L . اشرح بواسطة مخطط مراحل التحضير .
2 ـ نريد دراسة التفاعل بين شوارد اليود و شوارد بيروكسوديكبريتات . معادلة التفاعل :

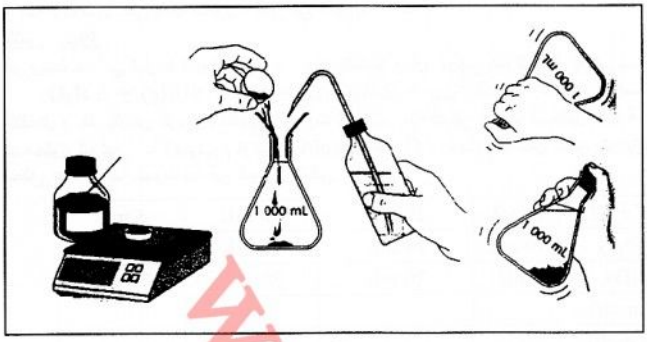
$$3\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

نكشف عن وجود تفاعل لأن الشوارد $I_3^-{}_{(aq)}$ تعطي اللون الأسمر للمحلول .
a ـ ما هي الثنائيتين Ox/Red الداخلتين في التفاعل ؟ b ـ ما هو الفرد المتأكسد ؟ ما هو الفرد المرجع ؟
3 ـ في البيشر 1 نمزج : ـ 20 mL من المحلول 1 ، ـ 10 mL من المحلول 2
a ـ اعط جدول تقدم التفاعل . b ـ استنتج التقدم الأعظمي .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الحـل ــ 40

1ــ في 1 L من محلول $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ يوجد 0,2 mol و منه : $m_{K1} = n_{K1} \cdot M_{K1} = 0,2 \cdot 166 = 33,2\ g$.
الطريقة التجريبية لتحقيق المحلول :



2ــ a ــ الثنائيتان Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_{3\,(aq)}^- / I_{(aq)}^-$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.
. I^- الفرد الذي أرجع هو : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نلاحظ ان اللون الاسمر يظهر ببطئ في المحلولين . فيما تساعد هذه التجربة من تحديد النتائج للسؤالين 1 و 2 ؟

الحـل ــ 41

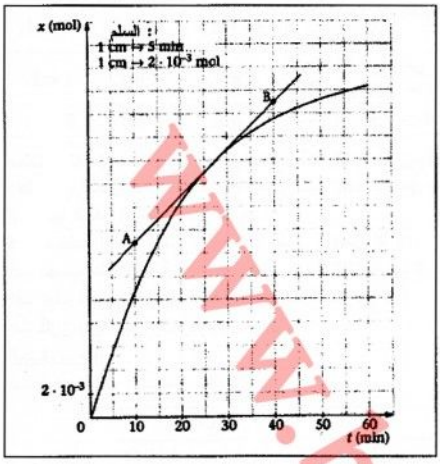
1ــ a ــ سرعة التفاعل في البيشر رقم 3 أكبر مما هي في البيشر رقم 2 .

ــ في البيشر رقم 3 أضفنا بضع قطرات من المحلول $(Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)})$ فلاحظنا أن التفاعل يكون أسرع و منه نستنتج

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نلاحظ أنه عند كل لحظة : $n_{O2} = x$. إذن يمكننا تشكيل الجدول للقيم التجريبية :

t (mn)	0	5	10	15	20
x (mol)	**0**	**$6,67 . 10^{-3}$**	**$11,2 . 10^{-3}$**	**$15,0 . 10^{-3}$**	**$18,3 . 10^{-3}$**
t (mn)	25	30	35	40	60
x (mol)	**$20,8 . 10^{-3}$**	**$22,5 . 10^{-3}$**	**$24,6 . 10^{-3}$**	**$25,4 . 10^{-3}$**	**$28,4 . 10^{-3}$**



c_ رسم منحنى تغير التقدم بدلالة الزمن : انظر الشكل .

d_ حساب سرعة التفاعل عند اللحظة : $t = 28$ mn

نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي :

$$v_{28} = 1/V_s . (dx/dt) = (x_B - x_A) /(t_B - t_A) .$$

$$v_{28} = (27,2 . 10^{-3} - 15,0 . 10^{-3}) / (40 - 10)$$

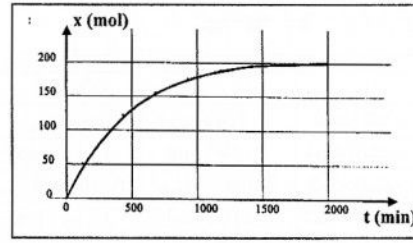
$$v_{28} = 4,1 . 10^{-4} \text{ mol (L . mn)}$$

التمرين ــ 45

نعتبر تفاعل تشكل اليود I_2 بتفاعل الأكسدة الإرجاعية بين الشوارد $I^-_{(aq)}$ و شوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$. معادلة التفاعل تكتب :

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

نحصل على المنحنى الموضح في الشكل المرفق :



1ــ سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية : حيث v تمثل سرعة التفاعل ، x تمثل تقدم التفاعل ، t الزمن و V حجم المحلول .

a_ $v = V . (dx/dt)$ b_ ، $v = 1/V . (dt/dx)$ c_ ، $v = 1/V . (dx/dt)$ d_ ، $v = V . (dt/dx)$.

2ــ $v_{40mn} < v_{12mn}$ لأنه خلال التفاعل :

a_ درجة الحرارة تنقص ، b_ التركيز بشوارد اليود ، ينقص ، c_ التركيز بشوارد السولفات يزداد .

d_ التركيز بشوارد بيروكسوديكبريتات ينقص ، e_ التركيز بثنائي اليود يزداد .

3ــ صحيح أم خطأ : من خلال ملاحظة المنحنى السابق :

a_ x يمثل كمية المادة لشوارد بيروكسوديكبريتات عند لحظة معينة ، b_ x يمثل كمية المادة لثنائي اليود المتشكل عند لحظة معينة ، c_ x يمثل تقدم التفاعل عند لحظة معينة ، d_ x يمثل كمية المادة لشوارد السولفات المتشكلة عند لحظة معينة .

4ــ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ للتفاعل المدروس هو المدة الزمنية التي من خلالها :

a_ كمية المادة لثنائي اليود تصل إلى نصف قيمتها العظمى ، b_ تقدم التفاعل يصل إلى نصف قيمته العظمى .

c_ تركيز ثنائي اليود يصل إلى نصف قيمته العظمى ، d_ كمية المادة لشوارد السولفات تصل إلى نصف قيمتها العظمى .

الحل ــ 45

1ــ سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية : c_ $v = 1/V . (dx/dt)$.

2ــ $v_{40mn} < v_{12mn}$ لأنه خلال التفاعل : b_ التركيز بشوارد اليود ينقص ، c_ التركيز بشوارد السولفات يزداد .

d_ التركيز بشوارد بيروكسوديكبريتات ينقص ، e_ التركيز بثنائي اليود يزداد .

3ــ a_ خطأ ، b_ صحيح ، c_ صحيح ، d_ خطأ .

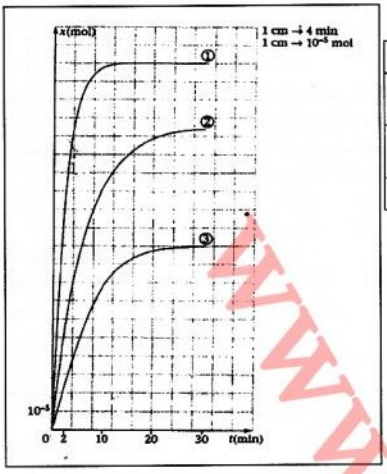
4ــ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ للتفاعل المدروس هو المدة الزمنية التي من خلالها :

a_ صحيح ، b_ صحيح ، c_ صحيح ، d_ صحيح .

www.bacdz.com
قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ 46

ندرس حركية تفاعل بطيئ بين شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ و الماء الأوكسجيني H_2O_2 .
تركيز ثنائي اليود المتشكل نحدده تجريبيا بطريقة مناسبة . نحقق الأمزجة الثلاث التالية :



	المزيج 1	المزيج 2	المزيج 3
حمض الكبريت $C = 1,0\ mol/L$	10 mL	10 mL	10 mL
محلول يود البوتاسيوم $C' = 0,10\ mol/L$	18 mL	10 mL	10 mL
الماء الأوكسيجيني $C'' = 0,10\ mol/L$	2 mL	2 mL	1 mL
الماء المقطر H_2O	0 mL	8 mL	9 mL

معادلة التفاعل : $2I^-_{(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4H_2O$
نعطي في الشكل الآتي لكل مزيج منحنى تغير تقدم التفاعل بدلالة الزمن .
a ــ حدد التقدم الأعظمي لكل مزيج .
b ــ استخدم الشكل الآتي لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا .
c ــ احسب عند اللحظة $t = 10\ mn$ سرعة التفاعل في كل حالة .
d ــ كيف نفسر نتيجة قيمة السرعة بالنسبة للمزيج 1 ؟
e ــ قارن بين السرع للمزيجين 2 و 3 .

الحل ــ 46

a ــ تحديد التقدم الأعظمي لكل مزيج :

	المتفاعلات			النواتج	
معادلة التفاعل	$H_2O_{2\,(aq)}$ +	$2\,H_3O^+_{(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ =	$I_2(g)$ +	$4\,H_2O$
الحالة الإبتدائية 1	2.10^{-4} mol	1.10^{-2} mol	$1,8.10^{-3}$ mol	0	.
الحالة النهائية 1	$2.10^{-4} - x_{max}$	$1.10^{-2} - 2x_{max}$	$1,8.10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	.
الحالة الإبتدائية 2	2.10^{-4} mol	1.10^{-2} mol	$1,0.10^{-3}$ mol	0	.
الحالة النهائية 2	$2.10^{-4} - x_{max}$	$1.10^{-2} - 2x_{max}$	$1.10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	.
الحالة الإبتدائية 3	1.10^{-4} mol	1.10^{-2}	1.10^{-3}	0	.
الحالة النهائية 3	$1.10^{-4} - x_{max}$	$1.10^{-2} - 2x_{max}$	$1.10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	.

ــ حساب التقدم الأعظمي :
ــ المزيج الأول : إما $2.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
أو $1,8.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 9,0.10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
ــ المزيج الثاني : إما $2.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
أو $1.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5.10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
ــ المزيج الثالث : إما $1.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1.10^{-4}$ mol .
أو $1.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5.10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1.10^{-4}$ mol .
b ــ استخدام الشكل لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا : بالقراءة البيانية نقرأ عند نهاية دراسة التفاعل :
ــ المزيج الأول : $x_{max} = 2.10^{-4}$ mol : إذن التفاعل انتهى .
ــ المزيج الثاني : $x_{max} = 1,6.10^{-4}$ mol : إذن التفاعل لم ينتهي .
ــ المزيج الثالث : $x_{max} = 1.10^{-4}$ mol : إذن التفاعل انتهى .
c ــ حساب سرعة التفاعل في كل حالة عند اللحظة $t = 10\ mn$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي : المزيج 1 :

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_B - x_A)/(t_B - t_A)$$
$$v_{10} = 1/(3.10^{-2}) \cdot (2,1.10^{-4} - 1,95.10^{-4}) / (20 - 8) = 4,16.10^{-5}\ mol\ (L.mn)$$

المزيج 2 :

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_D - x_C)/(t_D - t_C)$$
$$v_{10} = 1/(3.10^{-2}) \cdot (1,86.10^{-4} - 0,97.10^{-4}) / (18 - 4) = 2,11.10^{-4}\ mol\ (L.mn)$$

المزيج 3 :

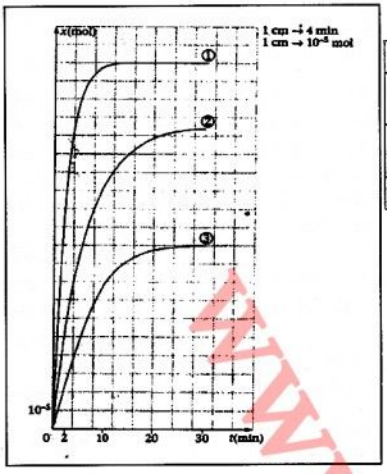
$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_F - x_E)/(t_F - t_E)$$
$$v_{10} = 1/(3.10^{-2}) \cdot (1,84.10^{-4} - 1,51.10^{-4}) / (16 - 4) = 1,47.10^{-4}\ mol\ (L.mn)$$

قام بالجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ 46

ندرس حركية تفاعل بطيئ بين شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ و الماء الأوكسجيني H_2O_2 .
تركيز ثنائي اليود المتشكل تحدده تجريبيا بطريقة مناسبة . نحقق الأمزجة الثلاث التالية :

	المزيج 1	المزيج 2	المزيج 3
حمض الكبريت $C = 1,0\ mol/L$	10 mL	10 mL	10 mL
محلول يود البوتاسيوم $C' = 0,10\ mol/L$	18 mL	10 mL	10 mL
الماء الأوكسيجيني $C'' = 0,10\ mol/L$	2 mL	2 mL	1 mL
الماء المقطر H_2O	0 mL	8 mL	9 mL



معادلة التفاعل : $2I^-_{(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4H_2O$.
نعطي في الشكل الآتي لكل مزيج منحنى تغير تقدم التفاعل بدلالة الزمن .
a ــ حدد التقدم الأعظمي لكل مزيج .
b ــ استخدم الشكل الآتي لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا .
c ــ احسب عند اللحظة $t = 10\ mn$ سرعة التفاعل في كل حالة .
d ــ كيف نفسر نتيجة قيمة السرعة بالنسبة للمزيج 1 ؟
e ــ قارن بين السرع للمزيجين 2 و 3 .

الحل ــ 46

a ــ تحديد التقدم الأعظمي لكل مزيج :

	المتفاعلات			النواتج	
معادلة التفاعل	$H_2O_{2\,(aq)}$ +	$2\,H_3O^+_{(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ =	$I_2(g)$ +	$4\,H_2O$
الحالة الإبتدائية 1	2.10^{-4} mol	1.10^{-2} mol	$1,8.10^{-3}$ mol	0	.
الحالة النهائية 1	$2.10^{-4} - x_{max}$	$1.10^{-2} - 2x_{max}$	$1,8.10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	.
الحالة الإبتدائية 2	2.10^{-4} mol	1.10^{-2} mol	$1,0.10^{-3}$ mol	0	.
الحالة النهائية 2	$2.10^{-4} - x_{max}$	$1.10^{-2} - 2x_{max}$	$1.10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	.
الحالة الإبتدائية 3	1.10^{-4} mol	1.10^{-2}	1.10^{-3}	0	.
الحالة النهائية 3	$1.10^{-4} - x_{max}$	$1.10^{-2} - 2x_{max}$	$1.10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	.

ــ حساب التقدم الأعظمي :
ــ المزيج الأول : إما $2.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
أو $1,8.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 9,0.10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
ــ المزيج الثاني : إما $2.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
أو $1.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5.10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2.10^{-4}$ mol .
ــ المزيج الثالث : إما $1.10^{-4} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1.10^{-4}$ mol .
أو $1.10^{-3} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5.10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1.10^{-4}$ mol .
b ــ استخدام الشكل لتحديد هل انتهى التفاعل أم لا : بالقراءة البيانية نقرأ عند نهاية دراسة التفاعل :
ــ المزيج الأول : $x_{max} = 2.10^{-4}$ mol : إذن التفاعل انتهى .
ــ المزيج الثاني : $x_{max} = 1,6.10^{-4}$ mol : إذن التفاعل لم ينتهي .
ــ المزيج الثالث : $x_{max} = 1.10^{-4}$ mol : إذن التفاعل انتهى .
c ــ حساب سرعة التفاعل في كل حالة عند اللحظة $t = 10\ mn$: نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي : المزيج 1 :

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_B - x_A)/(t_B - t_A)$$
$$v_{10} = 1/(3.10^{-2}) \cdot (2,1.10^{-4} - 1,95.10^{-4})/(20 - 8) = 4,16.10^{-5}\ mol\ (L.mn)$$

المزيج 2 :

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_D - x_C)/(t_D - t_C)$$
$$v_{10} = 1/(3.10^{-2}) \cdot (1,86.10^{-4} - 0,97.10^{-4})/(18 - 4) = 2,11.10^{-4}\ mol\ (L.mn)$$

المزيج 3 :

$$v_{10} = 1/V_s \cdot (dx/dt) = 1/(V_s) \cdot (x_F - x_E)/(t_F - t_E)$$
$$v_{10} = 1/(3.10^{-2}) \cdot (1,04.10^{-4} - 0,51.10^{-4})/(16 - 4) = 1,47.10^{-4}\ mol\ (L.mn)$$

www.dzpen.com
قسم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

d- تفسير نتيجة قيمة السرعة بالنسبة للمزيج 1 : التفاعل ينتهي ، إذن سرعة التفاعل تكون أصغر بالنسبة للمزيجين .
e- المقارنة بين السرع للمزيجين 2 و 3 : نلاحظ أن $v_2 > v_3$. و هذا راجع إلى الكميات في البداية حيث : $(n_{H2O2})_2 > (n_{H2O2})_3$.

التمرين – 47

نسكب $50\ cm^3$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C = 2 . 10^{-2}\ mol/L$ في بيشر . نغمس خليط قياس الناقلية في المحلول مع التحريك بانتظام . نضيف لهذا المحلول $50\ cm^3$ من محلول إيثانوات الإثيل تركيزه $C' = 2 . 10^{-2}\ mol/L$. ثم نبدأ تسجيل الزمن بالكرونومتر . معادلة التفاعل الحادث هي :

$$CH_3COOCH_2CH_{3\,(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + CH_3CH_2OH_{(aq)}$$

نحصل على جدول القيم التالي :

t (mn)	0	3	6	9	12	15
G (mS)	3,20	3,06	2,95	2,86	2,77	2,70
σ (mS/m)						
x (mol)	0	$6,9 . 10^{-5}$	$1,25 . 10^{-4}$	$1,7 . 10^{-4}$	$2,1 . 10^{-4}$	$2,43 . 10^{-5}$

t (mn)	18	21	24	27	30
G (mS)	2,64	2,58	2,52	2,48	2,44
σ (mS/m)					
x (mol)	$2,75 . 10^{-4}$	$3,06 . 10^{-4}$	$3,3 . 10^{-4}$	$3,5 . 10^{-5}$	$3,7 . 10^{-4}$

1- a- احسب ثابت الخلية S/L لخلية قياس الناقلية . نعطى : $\lambda (Na^+_{(aq)}) = 5\ mS . m^2/mol$ ، $\lambda (HO^-_{(aq)}) = 20\ mS . m^2/mol$ ، $\lambda (CH_3COO^-_{(aq)}) = 4\ mS . m^2/mol$.
b- استنتج قيم الناقلية النوعية عند كل لحظة .
2- a- اعط جدول تقدم التفاعل . b- لماذا تتناقص الناقلية النوعية مع مرور الزمن ؟
c- نعتبر أن التفاعل تام . ما هي القيمة النهائية للناقلية النوعية ؟ d- هل انتهى التفاعل خلال مدة 30 mn ؟
3- a- يمكننا حساب تقدم التفاعل انطلاقا من قيم الناقلية النوعية ، برر هذا التصريح .
b- ارسم المنحنى الذي يعطي التطور x مع الزمن . السلم : 1 cm تمثل 2 mn ، 1 cm تمثل $2 . 10^{-5}\ mol$.
c- هل المنحنى يبرر الإجابة عن السؤال : 2- d- ؟ d- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 30\ mn$.

الحل – 47

1- a- حساب ثابت الخلية S/L لخلية قياس الناقلية : عبارة الناقلية لمحلول الصود $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$:
$G = S/L . (\lambda_{Na+(aq)} . [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{HO-(aq)} . [HO^-_{(aq)}])$. عند اللحظة $t = 0$ لدينا : $G = 3,20\ mS$ إذن :
$S/L = G / (\lambda_{Na+(aq)} . [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{HO-(aq)} . [HO^-_{(aq)}])$ أين : $Na^+_{(aq)}$ و $HO^-_{(aq)}$ هي التراكيز الإبتدائية للشوارد الموجودة في المحلول . $[Na^+_{(aq)}] = (n_{Na+(aq)}) / V_S$ حيث V_S هو حجم المحلول .
$[Na^+_{(aq)}] = (n_{Na+(aq)}) / V_S = (5 . 10^{-2} . 2 . 10^{-2}) / (1 . 10^{-2}) = 1 . 10^{-1}\ mol/L = 10\ mol/m^3$
بنفس الطريقة : $[HO^-_{(aq)}] = (n_{HO-(aq)}) / V_S = [Na^+_{(aq)}]$ حيث V_S هو حجم المحلول .
$[HO^-_{(aq)}] = (n_{Na+(aq)}) / V_S = 1 . 10^{-1}\ mol/L = 10\ mol/m^3$.
إذن : $S/L = (3,2 . 10^{-3}) / (5 . 10^{-3} . 10 + 2 . 10^{-2} . 10) = 1,28 . 10^{-2}\ m$.
b- استنتاج قيم الناقلية النوعية عند كل لحظة : $G = \sigma . S/L \Rightarrow \sigma = G / (L/S)$. و منه نكمل الجداول :

t (mn)	0	3	6	9	12	15
G (mS)	3,20	3,06	2,95	2,86	2,77	2,70
σ (mS/m)	250	239	230	226	223	211
x (mol)	0	$6,9 . 10^{-5}$	$1,25 . 10^{-4}$	$1,7 . 10^{-4}$	$2,1 . 10^{-4}$	$2,43 . 10^{-5}$

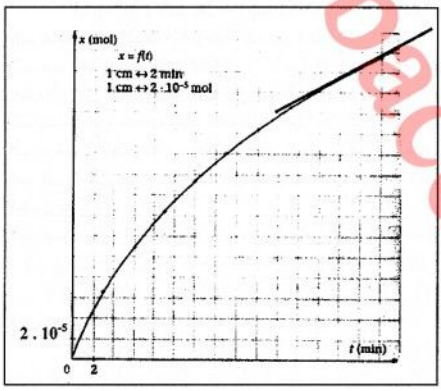
t (mn)	18	21	24	27	30
G (mS)	2,64	2,58	2,52	2,48	2,44
σ (mS/m)	206	201	196	194	191
x (mol)	$2,75 . 10^{-4}$	$3,06 . 10^{-4}$	$3,3 . 10^{-4}$	$3,5 . 10^{-5}$	$3,7 . 10^{-4}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2ـ a ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$CH_3COOCH_2CH_3$ (aq) +	$HO^-_{(aq)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$CH_3CH_2OH_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	$1 . 10^{-3}$ mol	$1 . 10^{-3}$ mol	0	0
الحالة النهائية	$1 . 10^{-3} - x_{max}$	$1 . 10^{-3} - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

b ـ تتناقص الناقلية النوعية مع مرور الزمن لأن : خلال تقدم التفاعل ، $n_{HO-(aq)}$ يتناقص ، بينما $n_{CH3COO-(aq)}$ يزداد .
و لدينا : $\lambda_{CH3COO-(aq)} < \lambda_{HO-(aq)}$ ، عند اللحظة t ، عبارة الناقلية النوعية :
$\sigma = (\lambda_{Na+(aq)} . [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{HO-(aq)} . [HO^-_{(aq)}] + \lambda_{CH3COO-(aq)} . [CH_3COO^-_{(aq)}])$.
إذن الناقلية النوعية سوف تتناقص مع مرور الزمن .
c ـ القيمة النهائية للناقلية النوعية : حسب جدول تقدم التفاعل ، عند نهاية التفاعل ، $x_{max} = 1 . 10^{-3}$ mol .
$[HO^-_{(aq)}]_f = n_{HO-(aq)} / V_S = 0$ mol / m^3 .
$[CH_3COO^-_{(aq)}]_f = (n_{CH3COO-(aq)})_f / V_S = x_{max} / V_S = (1 . 10^{-3}) / (1 . 10^{-1}) = 1 . 10^{-2}$ mol/L = 10 mol/m^3 .
$[Na^+_{(aq)}]_f = (n_{Na+(aq)})_f / V_S = 10$ mol / m^3 . إذن عند نهاية التفاعل ، الناقلية النوعية للمحلول :
$\sigma_f = (\lambda_{Na+(aq)} . [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{HO-(aq)} . [HO^-_{(aq)}] + \lambda_{CH3COO-(aq)} . [CH_3COO^-_{(aq)}])$
$\sigma_f = (5 . 10^{-3} . 10 + 0 + 4 . 10^{-3} . 10) = 9 . 10^{-2}$ S/m = 90 mS/m
d ـ هل انتهى التفاعل خلال مدة 30 mn : عند اللحظة t = 30 mn ، σ = 190 mS/m ، التفاعل لم ينتهي .
3ـ a ـ حساب تقدم التفاعل انطلاقا من قيم الناقلية النوعية : و جدنا سابقا أن :
$\sigma_f = (\lambda_{Na+(aq)} . [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{HO-(aq)} . [HO^-_{(aq)}] + \lambda_{CH3COO-(aq)} . [CH_3COO^-_{(aq)}])$
و حسب جدول تقدم التفاعل و القيم المعطاة :
$\sigma_f = (\lambda_{Na+(aq)} . 10 + [\lambda_{HO-(aq)} . (1 . 10^{-3} - x)/V_S] + \lambda_{CH3COO-(aq)} . x/V_S)$.
بمعرفة قيمة σ_f يمكن حساب قيمة x .



b ـ رسم المنحنى الذي يعطي التطور x مع الزمن : انظر الشكل .
c ـ هل المنحنى يبرر الإجابة عن السؤال : 2ـ d ـ ؟ نلاحظ أن المنحنى ، عند اللحظة t = 30 mn ، يزداد ، إذن x يزداد .
التفاعل إذن لا زال يتطور . ومنه التفاعل لم ينتهي .
d ـ حساب سرعة التفاعل عند اللحظة t = 30 mn :
لحساب سرعة التفاعل عند اللحظة t = 30 mn ، نرسم المماس للمنحنى عند هذه اللحظة ثم نحسب الميل كما يلي :
$v_{10} = 1/V_S . (dx/dt) = 1/(V_S) . (x_B - x_A) / (t_B - t_A)$
$v_{10} = 1/(1 . 10^{-1}) . (3,08 . 10^{-4} - 2,5 . 10^{-4}) / (32 - 21)$
$v_{10} = 5,2 . 10^{-5}$ mol (L . mn)

التمرين ـ 48

الماء الأوكسجيني يتفكك ببطئ حسب التفاعل الذي معادلته :
$2 H_2O_{2(aq)} = 2 H_2O + O_{2(g)}$. خلال هذا التحول الكيميائي ، الماء الأوكسجيني يرجع و يتأكسد في نفس الوقت .
1ـ هذا التفكك ينشط بواسطة إنزيم : الكاتلاز موجود في الدم أيضا . عندما ننظف مكان الجرح بواسطة الماء الأوكسجيني يعطي رغوة . اشرح لماذا .
ـ نحقق مزيجين مختلفين في بيشرين ذات سعة 500 mL .

مزيج 2 . البيشر رقم 2	مزيج 1 . البيشر رقم 1
10 mL من محلول كلور الحديد III غير محمض $C_{FeCl3} = 0,2$ mol/L . 170 mL من الماء المقطر 20 mL من الماء الأوكسجيني بـ 20 حجوم	5 mL من محلول كلور الحديد III غير محمض $C_{FeCl3} = 0,2$ mol/L . 175 mL من الماء المقطر 20 mL من الماء الأوكسجيني بـ 20 حجوم

نبدأ قياس الزمن بالكرونومتر لحظة إضافة الماء الأوكسجيني .
1 L من الماء الأوكسجيني بـ 20 حجوم كافي لتحرير التفكك في الشروط النظامية من الحرارة و الضغط : 20 L من ثنائي الأوكسجين .

www.bacd.com
تم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

a- ما هو تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_{2(aq)}]$ بـ 20 حجم .
b- استنتج الكمية الإبتدائية لـ H_2O_2 الموجودة في البيشرين . تعطى : $R = 8,314\ SI$
3- عند اللحظات المختلفة نأخذ عينة قدرها 10 mL من كل مزيج و نضيف لها 10 mL من ماء جليدي و 10 mL من حمض الكبريت تركيزه $C = 1\ mol/L$.
a- لماذا نضيف الماء الجليدي ؟
b- ما هو الدور الذي تلعبه الشوارد $Fe^{3+}_{(aq)}$ الموجودة في محلول كلور الحديد الثلاثي ؟
4- نعاير كل عينة بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)}$ تركيزه $C = 2,00 . 10^{-2}\ mol/L$. معادلة تفاعل المعايرة هي : $2\ MnO^-_{4(aq)} + 6\ H_3O^+_{(aq)} + 5\ H_2O_{2\,(aq)} = 2\ Mn^{2+}_{(aq)} + 5\ O_{2(g)} + 14\ H_2O$
للحصول على التكافؤ ، يجب سكب حجم V_{eq} . يمكننا إذن تحديد كمية الماء الأوكسجيني المتبقي في كل وسط التفاعلي . نحصل على الجدولين التاليين :

البيشر رقم 1									
عينة رقم ..	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t (mn)	1,20	2,75	4,24	7,05	13,32	22,27	27,38	43,35	55,00
V_{eq} (mL)	34,4	33,0	31,0	28,0	21,6	18,1	14,2	8,60	5,90
$n_{H2O2(aq)}$ (mol)									
x (mol)									

البيشر رقم 2									
عينة رقم ..	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t (mn)	1,750	2,30	4,42	7,05	13,17	22,22	27,42	41,50	55,00
V_{eq} (mL)	32,5	31,0	25,4	22,0	15,0	8,20	6,00	3,50	1,80
$n_{H2O2(aq)}$ (mol)									
x (mol)									

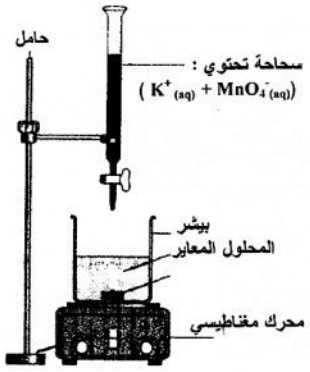
a- اشرح بمخطط طريقة المعايرة . b- اعط جدول تقدم التفاعل للمعايرة .
c- بين أن كمية المادة للماء الأوكسجيني الموجودة في الوسط التفاعلي عند t عبارتها : $n_{H2O2} = 50\ [MnO_4^-] . V_{eq}$.
d- استنتج قيمة تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني عند كل لحظة . e- اكمل جداول القيم .
5-a- ارسم المنحنيين الممثلين لتطور تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن .
السلم : 1 cm تمثل 4 mn ، 1 cm تمثل $1 . 10^{-3}\ mol$.
b- قارن بين المنحنيين . ماذا تستخلص .

الحل - 48

أ- عندما ننظف مكان الجرح بواسطة الماء الأوكسجيني يعطي رغوة : الكاتالاز ينشط التفاعل . إذن ينطلق الأوكسجين بكثافة و هذ ما يفسر تشكل الرغوة .

a- ما هو تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_{2(aq)}]$:

معادلة التفاعل	$2\ H_2O_{2(aq)}$	=	$2\ H_2O$	+	O_{2g}
الحالة الإبتدائية	$n\ H_2O_2$		.		0
الحالة النهائية	$n\ H_2O_2 - 2\ x_{max}$		.		x_{max}



الحجم المولي : $PV_M = n\ RT \Rightarrow V_M = n\ RT / P$.
$V_M = (8,314 . 273) / (1013 . 10^2) = 22,4\ L/mol$
1 L من الماء الأكسيجيني يحرر 20 L من غاز ثنائي الأكسجين .
أي : $nO_2 = vO_2 / V_M = 0,89\ mol$
إذن $x_{max} = 0,89\ mol$.
لدينا : $n\ H_2O_2 - 2\ x_{max} = 0$
أي $n\ H_2O_2 = 2\ x_{max} = 2 . 0,89 = 1,79\ mol$
و منه : $[H_2O_{2(aq)}] = 1,79\ mol/L$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

b_ استنتاج الكمية الإبتدائية لـ H_2O_2 الموجودة في البيشرين :

$n\ H_2O_2 = [H_2O_{2(aq)}] \cdot v\ H_2O_2 = 1,79 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-2}$ mol .

3_ a_ نضيف الماء الجليدي لتوقيف التفاعل . b_ الدور الذي تلعبه الشوارد $Fe^{3+}_{(aq)}$: دور الوسيط .

4_ a_ شرح بمخطط طريقة المعايرة : انظر المخطط . b_ جدول تقدم التفاعل للمعايرة :

معادلة التفاعل	$2\ MnO^-_{4(aq)}$	$+\ 5\ H_2O_{2\ (aq)}$	$+\ 6\ H_3O^+_{(aq)}$	$=$	$2\ Mn^{2+}_{(aq)} +\ 5\ O_2(g)$	$+\ 14\ H_2O$
الحالة الإبتدائية	$[MnO^-_4]_i \cdot V$	$3 \cdot 10^{-3}$ mol	0		0	0	.
الحالة عند التكافؤ	$[MnO^-_4]_i \cdot V_{eq} - 2\ x_{eq}$	$[H_2O_2]_i \cdot V - 5\ x_{eq}$			$2\ x_{eq}$	$5\ x_{eq}$	.

c_ بين أن كمية المادة للماء الأوكسجيني الموجودة في الوسط التفاعلي عند اللحظة t عبارتها :

عند التكافؤ : $n_{H2O2} = 50\ [MnO_4^-] \cdot V_{eq}$. $[MnO^-_4]_i \cdot V_{eq} - 2\ x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = [MnO^-_4]_i \cdot V_{eq}/2$.

و حيث : $[H_2O_2]_i \cdot V - 5\ x_{eq} = 0 \Rightarrow x_{eq} = [H_2O_2]_i \cdot V / 5$. و منه : $V = 10^{-2}$ L .

$[MnO^-_4]_i \cdot V_{eq}/2 = [H_2O_2]_i \cdot V/5 \Rightarrow [H_2O_2]_{aq} = (5\ [MnO^-_4]_i \cdot V_{eq})/2V = (5\ [MnO^-_4]_i \cdot V_{eq})/(2 \cdot 10^{-2})$.

هذه العبارة تمثل تركيز الماء الأكسجيني عند اللحظة t ، في الوسط التفاعلي .

و علما أننا أدخلنا في هذا الوسط 20 mL من الماء الأكسجيني ، إذن :

أي : $(nH_2O_2)_t = [H_2O_2]_t \cdot V_{H2O2} = (5\ [MnO^-_4] \cdot V_{eq})/(2 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 \cdot 10^{-1}$

$\mathbf{(nH_2O_2)_t = 50\ [MnO^-_4] \cdot V_{eq}}$

d_ استنتاج قيمة تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني عند كل لحظة : $[MnO^-_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L

إذن $(nH_2O_2)_t = 50 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot V_{eq} = V_{eq}$. و حسب جدول تقدم التفاعل : $(nH_2O_2)_t = (nH_2O_2)_i - 2\ x$

إذن : $x = [(nH_2O_2)_i - (nH_2O_2)_t] / 2 = [(3,6 \cdot 10^{-2}) - V_{eq}] / 2$.

e_ مما يمكننا اكمال جداول القيم :

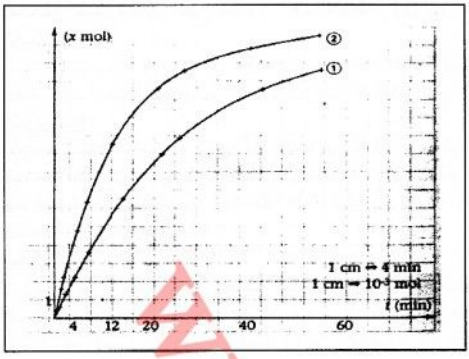
البيشر رقم 1					
عينة رقم ..	1	2	3	4	5
t (mn)	1,20	2,75	4,24	7,05	13,32
V_{eq} (mL)	34,4	33,0	31,0	28,0	21,6
$n_{H2O2(aq)}$ (mol)	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
x (mol)	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-3}$

عينة رقم ..	6	7	8	9
t (mn)	22,27	27,38	43,35	55,00
V_{eq} (mL)	18,1	14,2	8,60	5,90
$n_{H2O2(aq)}$ (mol)	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,60 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$
x (mol)	$8,95 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$

البيشر رقم 2					
عينة رقم ..	1	2	3	4	5
t (mn)	1,750	2,30	4,42	7,05	13,17
V_{eq} (mL)	32,5	31,0	25,4	22,0	15,0
$n_{H2O2(aq)}$ (mol)	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
x (mol)	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$

عينة رقم ..	6	7	8	9
t (mn)	22,22	27,42	41,50	55,00
V_{eq} (mL)	8,20	6,00	3,50	1,80
$n_{H2O2(aq)}$ (mol)	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
x (mol)	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



5ـ a ـ رسم المنحنيين الممثلين لتطور تقدم تفاعل تفكك الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن : انظر الشكل .

السلم : 1 cm تمثل 4 mn ،

1 cm تمثل $1 . 10^{-3}$ mol .

b ـ المقارنة بين المنحنيين : نلاحظ إذن في البيشر رقم 2 ، الذي و ضعنا فيه كمية كبيرة من الوسيط ، أن التفاعل يتطور بسرعة أكبر و من جهة أخرى كذلك ، نجد أن كمية الأكسجين الناتجة فيه أكبر مما هي في البيشر رقم 1 .

الحركية على المستوى المجهري

التمرين ـ 1

من بين التصريحات التالية ، حدد الصحيحة منها بـ صحيح و الخاطئة بـ خطأ .

1ـ الزيادة في درجة الحرارة خلال التفاعل بين أفراد كيميائية سببها :

a ـ الزيادة في تواتر الإصطدامات ، b ـ الزيادة في سرعة كل فرد كيميائي ،

c ـ الزيادة في الطاقة الحركية لكل فرد كيميائي ، d ـ الزيادة في عدد الإصطدامات الفعالة .

2ـ في المرحلة الغازية ، إذا زاد الضغط :

a ـ سرعة الجزيئات تزداد ، b ـ تواتر الإصطدامات بين الجزيئات يزداد .

c ـ عدد الإصطدامات الفعالة يزداد ، d ـ الطاقة الحركية للجزيئات تزداد .

3ـ في المحلول :

a ـ يزداد عدد الإصطدامات إذا زاد تركيز المتفاعلات ، b ـ ينقص عدد الإصطدامات الفعالة إذا زاد تركيز المتفاعلات .

c ـ تزداد الطاقة الحركية للأفراد الكيميائية إذا زاد تركيز المتفاعلات ، d ـ ينقص تواتر الإصطدامات إذا نقص تركيز المتفاعلات

4ـ صحيح أم خطأ

من بين التصريحات التالية حدد الصحيحة منها :

a ـ إذا نقصنا حجم جملة غازية في درجة حرارة ثابتة يزداد عدد الإصطدامات الفعالة

b ـ الزيادة في درجة الحرارة لجملة غازية في حجم ثابت يؤدي إلى الزيادة في عدد الإصطدامات الفعالة .

c ـ إذا نقصنا ضغط لجملة غازية ، في حرارة ثابتة يؤدي إلى الزيادة في عدد الإصطدامات الفعالة

d ـ الوسيط يزيد في عدد الإصطدامات الفعالة .

الحل ـ 1

1ـ a ـ صحيح ، b ـ صحيح ، c ـ صحيح ، d ـ صحيح . 2ـ a ـ خطأ ، b ـ صحيح ، c ـ صحيح ، d ـ خطأ .

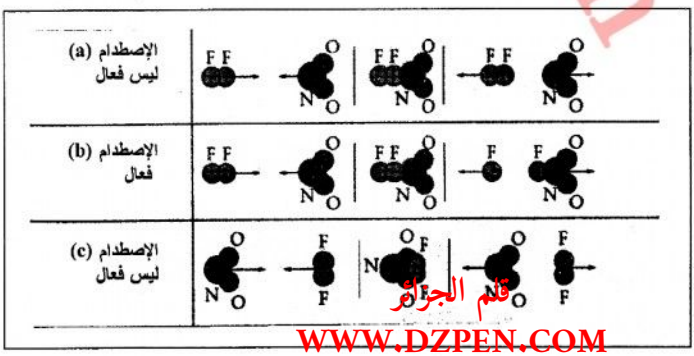
3ـ a ـ صحيح ، b ـ خطأ ، c ـ خطأ ، d ـ صحيح . 4ـ a ـ صحيح ، b ـ صحيح ، c ـ خطأ ، d ـ صحيح .

التمرين ـ 5

يكون الإصطدام فعال إذا : a ـ الأفراد الكيميائية تصطدم بطاقة حركية كافية

b ـ الأفراد الكيميائية تكون في حالة توجه مناسب للتفاعل . نعتبر التفاعل التالي : $NO_{2(g)} + F_{2(g)} = FNO_{2(g)} + F_{(g)}$

من الناحية الميكروسكوبية :



www.bac-dz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

بملاحظة الشكل السابق اشرح لماذا : a_ الإصطدام (a) ليس فعال ، b_ الإصطدام (c) ليس فعال

الحـل ــ 5

a_ الإصطدام (a) لا يؤدي إلى أي تفاعل : الجزيئات تتراوح فيما بينها دون أن تتفاعل لأن طاقتها الحركية (إذن سرعتها) غير كافية . b_ الإصطدام (c) ليس فعالا : الجزيئات لا تتفاعل لأنها لا تملك التوجه المناسب .

التمرين ــ6

الاجسام القابلة للإلتهاب لا تلتهب آنيا عندما نجعلها تلامس ثنائي الأوكسجين الهواء .

1_ ماذا يمكن أن نستنتجه فيما يخص الإصطدامات بين جزيئات هذه الأجسام و جزيئات ثنائي الأوكسجين الهواء ؟

2_ كيف نجعل الإلتهاب يبدأ ؟ ماعلاقة هذه العملية مع نظرية الإصطدامات ؟

3_ لماذا الإلتهاب يستمر آنيا ؟

الحـل ــ 6

a_ الجزيئات لا تملك الطاقة الحركية الكافية حتى تكون الإصطدامات فعالة .

b_ نجعل الإلتهاب يبدأ برفع درجة الحرارة إلى أن تصبح الجزيئات تملك طاقة حركية كافية لكي تصبح الإصطدامات فعالة

c_ الإلتهاب يستمر لأن الحرارة المتحررة من الإلتهاب تحافظ على درجة حرارة كافية لكى تصبح الإصطدامات فعالة .

التمرين ــ7

الفعل المباشر للشعلة ليس دائما ضروري لبدأ الإلتهاب حيث المازوت gaz-oil يلتهب آنيا عند الدرجة 200 °C في غياب الشعلة أو الشرارة . و هذا ما يحدث في محركات Diesel أين المزيج (الهواء + الوقود) يسخن بالتكثيف . آخذا بعين الإعتبار العوامل الثلاثة الفيزيائية المميزة للحالة الغازية ، اشرح هذه الظاهرة .

الحـل ــ 7

ــ الزيادة في الضغط ينتج الزيادة في درجة الحرارة .

ــ الطاقة الحركية للجزيئات تكون إذن كافية لكي تصبح الإصطدامات فعالة .

ــ الحرارة الناتجة عن الإلتهاب تكفي للحفاظ على درجة الحرارة الكافية .

www.laoalz.com

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمـــارين نماذج للبكالوريا
وضعية ادماجية
BAC

التمرين ــ1

نقترح دراسة حركية التفاعل dismutation لشاردة ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ في وسط حمضي عند درجة حرارتين مختلفتين .
معادلة التفاعل هي : $S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow S_{(s)} + SO_3^{2-}_{(aq)}$
قياس التركيز المولي لشوارد ثيوكبريتات عند الدرجتين الحراريتين $\theta_1 = 20\ °C$ و $\theta_2 = 60\ °C$ عند أزمنة مختلفة يعطي الجدول التالي :

t(min)	0	2	4	6	10	16	20	25
$[S_2O_3^{2-}]$ mmol/L (θ_1)	58	52	47	42	35	26	22	18
$[S_2O_3^{2-}]$ mmol/L (θ_2)	58	50	41	35	27	17	12	8

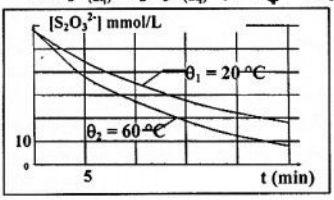
1ــ اكتب معادلة التفاعل المدروس باستخدام الثنائيات Ox/Red التالية : $SO_3^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ و $S_2O_3^{2-}_{(aq)} / S_{(s)\,(aq)}$
2ــ لماذا هذا التفاعل هو تفاعل dismutation ؟ كيف ندعو التفاعل العكسي ؟
3ــ على نفس الشكل ، ارسم المنحنيات الممثلة لتطورات التركيز المولي لشوارد ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ بدلالة الزمن و من أجل كل درجة الحرارة .
4 a ــ هل تفاعل dismutation لشوارد ثيوكبريتات هو تحول بطيئ أم سريع ؟ برر إجابتك .
b ــ ماذا نستنتج من الدراسة عند درجة حرارتين مختلفتين ؟

الحـل ــ 1

1ــ كتابة معادلة التفاعل المدروس :
ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية

$$S_2O_3^{2-}_{(aq)} + 4\,e^- + 4\,H^+ = 2\,S_{(s)} + 3\,H_2O$$
$$S_2O_3^{2-}_{(aq)} + 3\,H_2O = 2\,SO_3^{2-}_{(aq)} + 4\,e^- + 6\,H^+$$
$$S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow S_{(s)} + SO_3^{2-}_{(aq)}$$

2ــ هذا التفاعل هو تفاعل dismutation : لأن شاردة ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ تتحول إلى مرجعها المرافق و هو $S_{(s)}$ في الثنائية $S_2O_3^{2-}_{(aq)} / S_{(s)\,(aq)}$. كما يمكن أن تتحول إلى مؤكسدها المرافق و هو SO_3^{2-} في الثنائية $SO_3^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$.
ــ ندعو التفاعل العكسي : تفاعل médiamutation .



3ــ رسم المنحنيات الممثلة لتطورات تركيز شوارد ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ بدلالة الزمن و من أجل كل درجة الحرارة : انظر الشكل .
4 a ــ تفاعل dismutation لشوارد ثيوكبريتات هو تحول بطيئ لأنه يمكننا تحديد مختلف مراحل تقدم التفاعل بدلالة الزمن .
b ــ نستنتج من الدراسة عند درجة حرارتين مختلفتين أن التفاعل تكون أسرع في الدرجة 60 °C أي أن درجة الحرارة هو عامل حركي يزيد من سرعة التفاعل .

التمرين ــ2

نعتبر الثنائيات التالية : $I_3^-_{(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}_{(aq)} / SO_4^{2-}_{(aq)}$.
1 a ــ اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها في وسط حمضي .
b ــ استنتج المعادلة الإجمالية للتفاعل أكسدة شاردة ثلاثي اليود $I_3^-_{(aq)}$ بشاردة بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$:

$$S_2O_8^{2-}_{(aq)} + 3\,I^-_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-}_{(aq)} + I^-_{3\,(aq)}$$

2ــ ننطلق من المزيج التفاعلي التالي :
ــ 250,0 mL من محلول يود البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ تركيزه المولي الإبتدائي $[I^-_{(aq)}]_i = 2,0 \cdot 10^{-1}\ mol/L$.
ــ 250,0 mL من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ تركيزه المولي الإبتدائي $[S_2O_8^{2-}_{(aq)}]_i = 5,0 \cdot 10^{-2}\ mol/L$.
a ــ احسب كمية المادة للمتفاعلات الإبتدائية . هل يوجد متفاعل محد ؟ برر إجابتك بحساب دقيق .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

b- استنتج التركيز بشوارد ثلاثي اليود عند نهاية التفاعل .

3- من أجل المزيج التفاعلي المعطى ، نقيس التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود $I_3^-{}_{(aq)}$ بدلالة الزمن . نحصل على جدول القياسات التالية :

t (min)	0,0 .	1,0	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0
$[I_3^-{}_{(aq)}]$ mmol/L	0,0	5,0	12,0	20,0	27,0	33,0	37,0	41,0	44,0

a- ارسم المنحنى (1) الممثل لتطور التركيز بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن . ماذا تستنتج من التطور الزمني لهذا التحول ؟

b- هل انتهى التفاعل عند اللحظة $t = 21\ min$.

c- ارسم كيفيا مظهر المنحنى (2) الممثل لتطور التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن إذا قمنا برفع التركيز المولي الإبتدائي لشوارد اليود بدون تغيير التركيز المولي الإبتدائي لشوارد بيروكسوديكبريتات .

d- ما هو العامل الحركي الذي يسمح برسم مظهر هذا المنحنى الثاني .

الحـل ـ 2

1 a- كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

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

$$3\,I^-{}_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\,e^-$$

b- استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 3\,I^-{}_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_3^-{}_{(aq)}$$

2- a- حساب كمية المادة للمتفاعلات الإبتدائية :

$$n(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})_0 = [S_2O_8^{2-}]_i \,.\, V(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}) = 5,0 \,.\, 10^{-2} \,.\, 250 \,.\, 10^{-3} = 1,3 \,.\, 10^{-2}\ mol$$

$$n(I^-{}_{(aq)})_0 = [I^-{}_{(aq)}]_i \,.\, V(I^-{}_{(aq)}) = 2,0 \,.\, 10^{-1} \,.\, 250 \,.\, 10^{-3} = 5,0 \,.\, 10^{-2}\ mol$$

هل يوجد متفاعل محد : نشكل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$3\,I^-{}_{(aq)}$	+ $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	= $I_3^-{}_{(aq)}$	+ $2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	$5,0 \,.\, 10^{-2}$ mol	$1,3 \,.\, 10^{-2}$ mol	0	0
الحالة الإنتقالية	$5,0 \,.\, 10^{-2} - 3\,x$	$1,3 \,.\, 10^{-2} - x$	x	2 x

- استنتاج القيمة الأعظمية للتقدم : إما $5,0 \,.\, 10^{-2} - 3\,x = 0 \Rightarrow x = 1,6 \,.\, 10^{-2}$ mol .

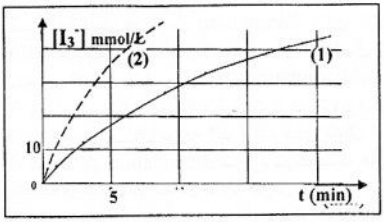
أو $1,3 \,.\, 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 1,3 \,.\, 10^{-2}$ mol .

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1,3 \,.\, 10^{-2}$ mol . و منه نستنتج أن بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم هو المتفاعل المحد .

b- استنتاج التركيز بشوارد ثلاثي اليود عند نهاية التفاعل :

$$[I_3^-{}_{(aq)}]_\infty = n(I_3^-)_\infty / V_{total} = 3\,x_{max}/V_{total} = 3\,(1,3 \,.\, 10^{-2})/(0,5000) = 7,8 \,.\, 10^{-2}\ mol/L$$

3-a- رسم المنحنى الممثل لتطور التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن :



- نستنتج من التطور الزمني لهذا التحول أنه تحول بطيئ لأنه يمكننا تحديد مختلف مراحل تقدم التفاعل بدلالة الزمن .

b- $[I_3^-{}_{(aq)}]_\infty = 7,8 \,.\, 10^{-2}\ mol/L > 4,4 \,.\, 10^{-2}\ mol/L$.

إذن التفاعل عند اللحظة $t = 21\ min$ لم ينتهي .

c- رسم كيفيا مظهر المنحنى الممثل لتطور التركيز المولي بشوارد ثلاثي اليود بدلالة الزمن إذا قمنا برفع التركيز المولي الإبتدائي لشوارد اليود بدون تغيير التركيز المولي الإبتدائي لشوارد بيروكسوديكبريتات :

d- العامل الحركي الذي يسمح برسم المنحنى (2) هو تركيز المتفاعلات .

التمرين ـ 3

نقترح دراسة حركية تحول بطيئ لتفكك الماء الأوكسجيني بشوارد اليود بوجود حمض الكبريت ، نعتبر التحول تام .

معادلة التفاعل المنمذجة للتحول الأكسدة ـ الإرجاعية هي : $2\,I^-{}_{(aq)} + H_2O_2{}_{(aq)} + 2\,H^+{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,H_2O$

1- الدراسة النظرية للتفاعل .

a- اعط تعريف المؤكسد و المرجع .

b- حدد الثنائيتين Ox/Red للتفاعل السابق ثم اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها .

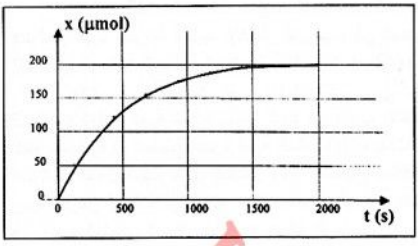
2- متابعة التفاعل

عند اللحظة $t = 0\ s$ نمزج $20,0\ mL$ من محلول يود البوتاسيوم $K^+{}_{(aq)} + I^-{}_{(aq)}$ تركيزه المولي $0,10\ mol/L$ محمض بحمض الكبريت بالزيادة و $8,0\ mL$ من الماء و $2,0\ mL$ من الماء الأوكسجيني تركيزه $0,10\ mol/L$.

الجدول التالي يعطي تطور التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن :

www.dzpen.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_{2(aq)}]$ mmol/L	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	$[I^-_{(aq)}]_\infty$



a- احسب كميات المادة الإبتدائية للمتفاعلات .
b- شكل جدول تقدم التفاعل . c- هل المزيج استوكيومتري ؟
d- اكتب العلاقة بين التركيز المولي $[I_{2(aq)}]$ و التقدم x للتحول .
e- حدد التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل . استنتج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود المتشكل عند إنتهاء التحول .
3- استغلال النتائج
المنحنى المرفق يمثل تغيرات التقدم x للتحول بدلالة الزمن .
a- اعط تركيب مزيج التفاعل عند t = 300 s .
b- كيف تتغير سرعة التفاعل ؟ برر إجابتك . ما هو العامل الحركي المسؤول عن هذا التغير .

الحل – 3

a- تعريف المؤكسد و المرجع : المؤكسد هو الفرد الكيميائي الذي يكتسب بسهولة إلكترونات و يتحول إلى مرجه المرافق .
المرجع هو الفرد الكيميائي الذي يفقد بسهولة إلكترونات و يتحول إلى مؤكسده المرافق.

b- تحديد الثنائيتين Ox/Red للتفاعل السابق و كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها :

الثنائية Ox/red	المؤكسد	المرجع	المعادلة النصفية
$H_2O_{2\,(aq)} / H_2O$	$H_2O_{2\,(aq)}$	H_2O	$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$
$I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$	$I_{2\,(aq)}$	$I^-_{(aq)}$	$I_{2\,(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$

2- a- حساب كميات المادة الإبتدائية للمتفاعلات :

$n(H_2O_{2\,(aq)})_0 = [H_2O_{2\,(aq)}]_i \cdot V(H_2O_{2\,(aq)}) = 0{,}10 \cdot 2{,}0 \cdot 10^{-3} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol

$n(I^-_{(aq)})_0 = [I^-_{(aq)}]_i \cdot V(I^-_{(aq)}) = 0{,}10 \cdot 20{,}0 \cdot 10^{-3} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol

b- تشكيل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2\,I^-_{(aq)}$	+ $H_2O_{2\,(aq)}$	+ $2\,H_3O^+_{(aq)}$	= $I_{2(g)}$	+ $4\,H_2O$
الحالة الإبتدائية	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol	بزيادة	0	بزيادة
الحالة الإنتقالية	$2{,}0 \cdot 10^{-3} - 2\,x$	$2{,}0 \cdot 10^{-4} - x$	بزيادة	x	بزيادة

c- هل المزيج استوكيومتري ؟ حسب معادلة التفاعل ، يكون المزيج استوكيومتري إذا كان : $n(I^-_{(aq)})_0/2 = n(H_2O_{2\,(aq)})_0$.
و لكن عندنا : $n(I^-_{(aq)})_0/10 = n(H_2O_{2\,(aq)})_0$. إذن المتفاعلات لا تحقق الشروط الستوكيومترية .

d- كتابة العلاقة بين التركيز المولي $[I_{2(aq)}]$ و التقدم x للتحول : $[I_{2(aq)}] = x/V_T$. حيث : $V_T = 20 + 8 + 2 = 30$ mL .

e- تحديد التقدم الأعظمي و المتفاعل المحد : إما $2{,}0 \cdot 10^{-3} - 2\,x = 0 \Rightarrow x = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol .
أو $2{,}0 \cdot 10^{-4} - x = 0 \Rightarrow x = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol . إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol .
إذن المتفاعل المحد هو : الماء الأوكسيجيني H_2O_2 .

- استنتاج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود المتشكل عند إنتهاء التحول :
$[I_{2(aq)}] = x_{max}/V_T = (2{,}0 \cdot 10^{-4})/(V_T) = 6{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/L .

3- a- اعطاء تركيب مزيج التفاعل عند t = 300 s : بالقراءة البيانية : $x_{300} = 9 \cdot 10^{-5}$ mol .
$n(I^-_{(aq)})_{300} = 2{,}0 \cdot 10^{-3} - 2\,x_{300} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol ، $n(H_2O_{2\,(aq)})_{300} = 2{,}0 \cdot 10^{-4} - x_{300} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol

b- كيفية تغير سرعة التفاعل : نلاحظ تناقص في تغير التقدم و منه ينتج تناقص في تغير سرعة التفاعل .
العامل الحركي المسؤول عن هذا التغير هو تركيز المتفاعلات .

لتمرين – 4

غاز يود الهيدروجين يتفكك حسب المعادلة التالية : $2\,HI_{(g)} \rightarrow I_{2(g)} + H_{2(g)}$ (1)
لتحقيق المتابعة الزمنية لهذا التحول نتبع الطريقة التالية : في حاوية درجة الحرارة فيها 380 °C نضع عند اللحظة t = 0 أنابيب إختبار تحتوي على نفس كمية المادة الإبتدائية من يود الهيدروجين : $n(HI_{(g)}) = 8{,}0$ mmol
- عند اللحظة t نأخذ إحدى الأنابيب ، نبرده بسرعة ثم نفتحه ، لتتفاعل اليود المتشكل عند هذه اللحظة t نشكل به محلول و نعايره بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $2\,Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ تركيزه : $C = 2{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol/L .

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الحجوم المكافئة V_E المقاسة عند الحظات الزمنية t هي :

t (min)	0	70	100	150	200	300	450
V_E (mL)	0	8	11	15	18	22	24

1ـ لماذا نبرد بسرعة أنبوب الإختبار قبل البدء في المعايرة ؟

2ـ اكتب المعادلة النصفية الإلكترونية لثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل المعايرة :

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} \quad (2)$$

3ـ نضع $n(I_2)$ كمية المادة لثنائي اليود في أنبوب الإختبار عند اللحظة t . شكل جدول وصف تطور الجملة الكيميائية خلال تكافؤ المعايرة ثم استنتج عبارة كمية المادة $n(I_2)$ بدلالة C و V_E .

4ـ شكل جدول التقدم خلال التفاعل (1) . استنتج العلاقة بين التقدم x عند اللحظة t و $n(I_2)$. حدد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} بفرض أن التفاعل 1 تام . 5ـ احسب قيمة x عند مختلف الأزمنة t .

6ـ ارسم المنحنى الممثل لتطور x بدلالة الزمن . 7ـ حدد زمن نصف التفاعل بعد تعريفه .

الحل ـ 4

1ـ نبرد بسرعة أنبوب الإختبار قبل البدء في المعايرة : لتوقيف التفاعل .

2ـ كتابة المعادلة النصفية الإلكترونية لثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل المعايرة :

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

3ـ جدول تطور تفاعل المعايرة :

معادلة التفاعل	$I_{2(aq)}$	+ $2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	$\rightarrow$ $2\,I^-_{(aq)}$	+ $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	$C_0 . V_0$ mol	C . V mol	0	0
الحالة النهائية	$C_0 . V_0 - x_{eq}$	C . V - 2 x_{eq}	2 x_{eq}	x_{eq}

ـ استنتاج عبارة كمية المادة $n(I_2)$ بدلالة C و V_E : عند التكافؤ : $C_0 . V_0 - x_{eq} = 0$ و $C . V - 2\,x_{eq} = 0$

و منه : $x_{eq} = (C . V_{eq})/2$. و حيث أن $x_{eq} = C_0 . V_0 = n(I_2)$. و منه :

$$x_{eq} = n(I_2) = (C . V_{eq})/2$$

4ـ جدول التقدم خلال التفاعل (1) :

معادلة التفاعل	$2\,HI_{(g)}$	=	$I_{2(g)}$	+	$H_{2(g)}$
الحالة الإبتدائية	8,0 mmol		0		0
الحالة الإنتقالية	8,0 - 2 x_{max}		x_{max}		x_{max}

عند اللحظة t : $n(I_2) = x$.

ـ تحديد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} بفرض أن التفاعل 1 تام : $HI_{(g)}$ هو المتفاعل المحد :

$$8,0 - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 4,0 \text{ mmol}$$

5ـ حساب قيمة x عند مختلف الأزمنة t : $x = n(I_2) = (C . V_{eq})/2$ و $C = 2,0 . 10^{-1}$ mol/L :

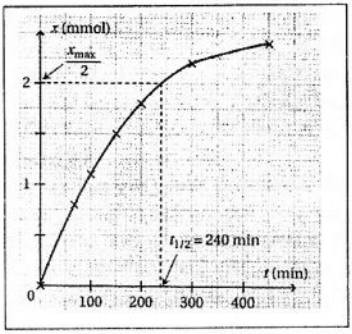
t (min)	0	70	100	150	200	300	450
V_E (mL)	0	8	11	15	18	22	24
x (mmol)	0	0,8	1,1	1,5	1,8	2,2	2,4

6ـ رسم المنحنى الممثل لتطور x بدلالة الزمن : انظر الشكل المرفق .

7ـ تحديد زمن نصف التفاعل بعد تعريفه :

عند : $t = t_{1/2}$: $x = x_f / 2 = 2$ mmoL .

بيانيا نحصل على : $t_{1/2} = 240$ min .



التمرين ـ 5

في هذا التمرين ندرس تفاعل التفكك لبيروكسيد الهيدروجين في وسط مائي . تفكك الماء الأوكسجيني الذي صيغته H_2O_2 يؤدي إلى تشكل ثنائي الأوكسجين و الماء . التفاعل يحدث عند درجة حرارة ثابتة بوجود وسيط . نفرض أن حجم المحلول يبقى ثابتا خلال مدة التفاعل . درجة الحرارة تساوي $\theta = 20°C$.

نعتبر المحلول S من بيروكسيد الهيدروجين حجمه $V = 500$ mL تركيزه $[H_2O_2] = 8 . 10^{-2}$ mol/L .

تم التحميل من موقع الدزاير
WWW.DZPEN.COM

نجمع ثنائي الأوكسجين المتشكل في مخبر غازي أين نقيس حجمه في ضغط ثابت . نسجل النتائج عند كل 5 min فنحصل على الجدول التالي :

t (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
V_{O2} (mL)	0	72	138	192	228	252	270	288	300
$[H_2O_2]$ mol/L									

1ـ اكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل التفكك .2ـ اكمل السطر الأخير في الجدول . $V_M = 24$ L/mol
3ـ ارسم منحنى تركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن . 4 a ـ عرف سرعة التفاعل .
b ـ احسب سرعة التفاعل عند اللحظتين $t_1 = 15$ min و $t_2 = 25$ min .
c ـ كيف تتطور سرعة التفاعل مع الزمن ؟ اقترح تفسير لذلك . 5ـ عرف زمن نصف التفاعل . ما قيمته في التفاعل المدروس ؟ 6ـ نعيد التجربة السابقة و نغير درجة الحرارة عند $\theta' = 50$ °C . ارسم مظهر منحنى تركيز بيروكسيد الهيدروجين على نفس الشكل السابق .

الحل ـ 5

1ـ كتابة المعادلة الإجمالية لتفاعل التفكك : $2\,H_2O_{2(aq)} = 2\,H_2O + O_{2(g)}$

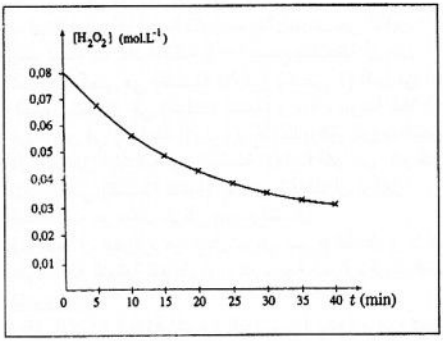
2ـ اكمال السطر الأخير في الجدول . $V_M = 24$ L/mol : ـ جدول تقدم التفاعل ثم تحديد قيم التقدم عند كل لحظة :

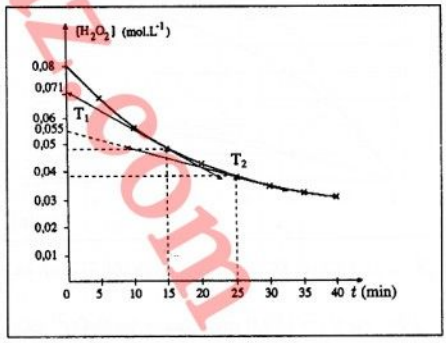
معادلة التفاعل	$2\,H_2O_{2(aq)}$	= $2\,H_2O$	+ O_{2g}
الحالة الإبتدائية	n_0 mol	.	0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - 2x$	.	x

و منه : $[H_2O_2] = (n_0 - 2x)/V = n_0/V - 2x/V = c_0 - 2x/V$. و $n_{O2} = x = V_{O2}/V_M$. و منه نستنتج :
$[H_2O_2] = c_0 - (2\,V_{O2})/(V_M . V) = 0{,}08 - (1{,}67 . 10^{-4} . V_{O2})$. و منه نكمل الجدول :

t (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
V_{O2} (mL)	0	72	138	192	228	252	270	288	300
$[H_2O_2]$ mol/L	0,08	0,068	0,057	0,048	0,042	0,038	0,035	0,032	0,03

3ـ رسم منحنى تركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن :





4 a ـ تعريف سرعة التفاعل : $v = 1/V . dx/dt$, $[H_2O_2] = c_0 . V - 2x \Rightarrow v = -1/2V . d[H_2O_2]/dt$

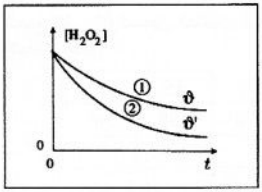
b ـ حساب سرعة التفاعل عند اللحظتين $t_1 = 15$ min و $t_2 = 25$ min :

$v_{15} = -1/2V . d[H_2O_2]/dt = -1/(2V) . (0{,}048 - 0{,}071)/(15 - 0) = 1{,}5 . 10^{-3}$ mol/(L . min)

$v_{25} = -1/2V . d[H_2O_2]/dt = -1/(2V) . (0{,}038 - 0{,}055)/(25 - 0) = 6{,}8 . 10^{-4}$ mol/(L . min)

c ـ كيفية تطور سرعة التفاعل مع الزمن : في البداية لم تتشكل بعد النواتج و منه تركيز H_2O_2 كبير و منه تكون السرعة عظمى . بعد ذلك تبدأ تتشكل النواتج و منه تختفي المتفاعلات و السرعة تتباطأ و في النهاية تختفي كل المتفاعلات فتنعدم السرعة .

www.dzpen.com
تقدم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



5ـ اعطاء تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و تحديد قيمته : عند $t = t_{1/2}$ لدينا :
$x = x_{max}/2$ و هذا ما يوافق : $[H_2O_2] = [H_2O_2]_{max} / 2 = 0,04$ mol/L
بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 22$ mn .

6ـ رسم مظهر منحنى تركيز بيروكسيد الهيدروجين على نفس الشكل السابق :

التمرين ـ6

نحقق أكسدة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$
بمزج محلول من بيروكسوديكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq})$ و محلول من يود البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$.

1ـ علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ و أن الوسط حمضي .
اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2ـ نحقق سلسلتين من التجارب حيث النتائج تظهر في الجدولين التاليين .
السلسلة الأولى : التراكيز الإبتدائية : $[I^-_{(aq)}] = 4,0 . 10^{-2}$ mol/L و $[S_2O_8^{2-}] = 2,0 . 10^{-2}$ mol/L .

t(min)	0	6	10	20	30	40	50	60
x (10^{-3} mol)	0	0,030	0,050	0,077	0,098	0,113	0,124	0,133

السلسلة الثانية : التراكيز الإبتدائية : $[I^-_{(aq)}] = 2,0 . 10^{-2}$ mol/L و $[S_2O_8^{2-}] = 1,0 . 10^{-2}$ mol/L .

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
x (10^{-5} mol)	0,0	1,0	2,0	2,7	3,4	4,0	4,6

ارسم المنحنيين $x = f(t)$ على نفس الشكل . ارسم المماسين للمنحنيين عند $t = 0$ في كل تجربة . استنتج في أي تجربة تكون سرعة التفاعل هي الأكبر . هل النتيجة توافق شروط التجربة ؟

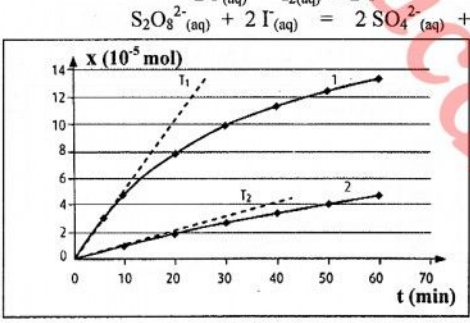
3ـ نحقق الآن كل التجربة عند درجة حرارة ثابتة تكون أكبر مما سبق . كيف تتطور سرعة التفاعل الإبتدائي ؟

الحل ـ 6

1ـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية :

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

ـ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :
$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\,(aq)}$$



2ـ رسم المنحنيين $x = f(t)$ و رسم المماسين للمنحنيين عند $t = 0$ في كل تجربة : انظر الشكل .
ـ استنتاج في أي تجربة تكون سرعة التفاعل هي الأكبر :
رسم المماسات عند اللحظة $t = 0$ يسمح بملاحظة أن ميل المماس للمنحنى في (السلسلة الأولى) (منحنى 1) أكبر من ميل المماس للمنحنى في (السلسلة الثانية) و منه : سرعة التفاعل هي الأكبر في (السلسلة الأولى) و هذا ما يوافق شروط التجربة لأن التراكيز الابتدائية في (السلسلة الأولى) أكبر من التراكيز الإبتدائية في (السلسلة الثانية) (منحنى 2)علما أن تراكيز المتفاعلات هو عامل حركي يسرع التفاعل .

3ـ علما أن الحرارة هو عامل حركي يسرع التفاعل و لا تؤثر على الحالة النهائية للتفاعل أي رفع درجة الحرارة تزداد فقط السرعة الحجمية للتفاعل و نصل إلى الحالة النهائية في زمن أقل

التمرين ـ7

نحقق الأكسدة البطيئة لشوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بشوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ بمزج حجم $V_1 = 100,0$ mL من محلول بيروكسوديسولفات الأمونيوم $(NH_4)_2S_2O_8$ تركيزه 0,1 mol/L و حجم $V_2 = 100,0$ mL من محلول يود البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ تركيزه 0,2 mol/L .

1ـ علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ و أن الوسط حمضي .
اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية .

2ـ ما هي التراكيز الإبتدائية لشوارد اليود و شوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج ؟ ما هو المتفاعل المحد ؟ ماذا تستخلص ؟

3ـ لمتابعة حركية هذا التفاعل نأخذ عينات حجمها 10,0 mL من المزيج عند لحظات مختلة . نبرد كل عينة في ماء الجليد .
لماذا نقوم بعملية التبريد ؟ ما هو الفعل التجريبي الذي نتبعه للحصول على نفس النتيجة أو تحسينها ؟

4ـ نعاير ثنائي اليود المتشكل في كل عينة بواسطة محلول ليوكبريتات الصوديوم تركيزه $1,0 . 10^{-2}$ mol/L بوجود النشاء .

www.bacdz.com
تم تحميل الموضوع من الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ما هو دور النشاء ؟ نتائج المعايرة مسجلة في الجدول التالي :

t(s)	0	270	480	960	1200	1500	1800	2160	2650	3250	4150	4600
V_{eq}(mL)	0	1,8	2,6	4,1	4,8	5,7	6,3	7,0	7,7	8,5	9,2	9,3
x_{eq}(µmoL)												
$n(I_2)$(µmoL)												
x (µmoL)												

5ـ علما أن الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$ و $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$. اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة التفاعل .

6ـ شكل جدول تطور تفاعل المعايرة . استنتج كمية المادة لثنائي اليود المتفاعلة . اكمل الجدول السابق : x_{eq} و $n(I_2)$.

7ـ حدد تقدم التفاعل مستعينا بجدول وصف تطور الجملة ثم اكمل جدول نتائج x .

8ـ ارسم المنحنى : $x = f(t)$. استنتج التقدم النهائي x_f و كمية المادة لثنائي اليود الناتج في نهاية التجربة .

9ـ حدد زمن نصف التفاعل . ماذا نستخلص ؟

الحـل ـ7

1ـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

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

ـ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\,(aq)}$

2ـ التراكيز الإبتدائية لشوارد اليود و شوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج :

معادلة الإنحلال تكتب : $(NH_4)_2S_2O_{8\,(s)} \rightarrow 2\,NH_4^+{}_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$. و منه نستنتج : $[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]_0 = 0,1$ mol/L

إذن تركيزه في المزيج : $[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}] = [S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]_0 \,.\, V_1/V = (0,1 \,.\, 100 \,.\, 10^{-3}) / (200 \,.\, 10^{-3}) = 5 \,.\, 10^{-2}$ mol/L

معادلة الإنحلال تكتب : $KI_{(s)} \rightarrow K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$. و منه نستنتج : $[I^-_{(aq)}]_0 = 0,2$ mol/L

إذن تركيزه في المزيج : $[I^-_{(aq)}] = [I^-_{(aq)}]_0 \,.\, V_2/V = (0,2 \,.\, 100 \,.\, 10^{-3}) / (200 \,.\, 10^{-3}) = 1 \,.\, 10^{-2}$ mol/L

ـ المتفاعل المحد : تحديد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات الموضوعة :

$n(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}) = [S_2O_8^{2-}]_0 \,.\, V_1 = 0,1 \,.\, 100 \,.\, 10^{-3} = 1 \,.\, 10^{-2}$ mol

$n(I^-_{(aq)}) = [I^-_{(aq)}]_0 \,.\, V_2 = 0,2 \,.\, 100 \,.\, 10^{-3} = 2 \,.\, 10^{-2}$ mol

ـ تشكيل جدول تقدم التفاعل :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$2\,I^-_{(aq)}$ +	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow$	$I_{2(aq)}$ +	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	$2 \,.\, 10^{-2}$ mol	$1 \,.\, 10^{-2}$ mol	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$2 \,.\, 10^{-2} - 2\,x_{max}$	$1 \,.\, 10^{-2} - x_{max}$	x_{max}	$2\,x_{max}$

ـ تحديد المتفاعل المحد : إما $2 \,.\, 10^{-2} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1 \,.\, 10^{-2}$ mol

أو $1 \,.\, 10^{-2} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1 \,.\, 10^{-2}$ mol إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1,0 \,.\, 10^{-2}$ mol .

إذن لا يوجد متفاعل المحد .

3ـ نقوم بعملية التبريد لتوقيف التفاعل وهذا للحصول على نتائج القياس في تلك اللحظة .

ـ الفعل التجريبي الذي نستعمله للحصول على نفس النتيجة أو تحسينها : يجب أن يكون زمن نصف التفاعل كبير بالكفاية أمام الزمن الأزم لتحقيق المعايرة .

4ـ دور النشاء هو الكاشف الملون لتحديد نهاية التفاعل .

5ـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها : $I_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$

$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$

ـ كتابة معادلة أكسدة $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ بواسطة $I_{2\,(aq)}$: $I_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$

6ـ جدول تطور تفاعل المعايرة :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$I_{2(aq)}$ +	$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow$	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	$C_0 \,.\, V_0$ mol	C . V mol	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$C_0 \,.\, V_0 - x_{eq}$	$C \,.\, V - 2\,x_{eq}$	$2\,x_{eq}$	x_{eq}

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

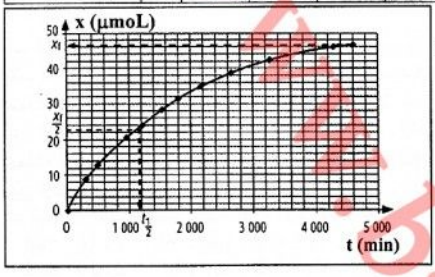
ـ استنتاج كمية المادة لثنائي اليود المتفاعلة : عند التكافؤ : $C_0 . V_0 - x_{eq} = 0$ و $C . V - 2 x_{eq} = 0$
و منه : $x_{eq} = (C . V_{eq})/2$. و حيث أن $n(I_2) = C_0 . V_0 = x_{eq}$. و منه نكمل الجدول .

7ـ تحديد تقدم التفاعل ثم اكمال جدول نتائج x :

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
معادلة التفاعل		$2\ I^-_{(aq)}$ +	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ →	$I_{2(aq)}$ +	$2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	0	0,02 mol	0,01 mol	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$0,02 - 2\ x_f = 0$	$0,01 - x_f = 0$	x_f	$2\ x_f$

حيث أن $x_f = n(I_2)$. و منه نكمل الجدول . ـ اكمال الجدول السابق : x_{eq} و $n(I_2)$ و نتائج x :

t(s)	0	270	480	960	1200	1500	1800	2160	2650	3250	4150	4600
V_{eq}(mL)	0	1,8	2,6	4,1	4,8	5,7	6,3	7,0	7,7	8,5	9,2	9,3
x_{eq}(µmoL)	0,0	9,0	13	21	24	29	32	35	39	43	46	47
$n(I_2)$(µmoL)	0,0	9,0	13	21	24	29	32	35	39	43	46	47
x (µmoL)	0,0	9,0	13	21	24	29	32	35	39	43	46	47



8ـ رسم المنحنى : x = f(t) :

ـ استنتاج التقدم النهائي x_f و كمية المادة لثنائي اليود الناتج في نهاية التجربة : $n(I_2) = 47\ \mu mol \Rightarrow x_f = 47\ \mu mol$.

9ـ تحديد زمن نصف التفاعل : عند $t = t_{1/2}$:

$x = x_f / 2 = 23,5\ \mu mol$. بيانيا نحصل على : $t_{1/2} = 1190\ s$.

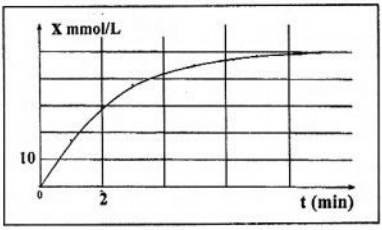
هذا ما يفسر متابعة حركية التفاعل بالمعايرة المتتالية لعينات منه لأن زمن نصف التفاعل كبير بالكفاية التي تسمح بذلك .

التمرين ـ8

نتابع التقدم الزمني لتفاعل حمض الكلور مع المغنزيوم بطريقة قياس الضغط (Pressiométrie) .
عند اللحظة t = 0 نسقط 1,0 g من المغنزيوم الصلب في 30 mL من حمض الكلور تركيزه المولي C = 0,10 mol/L . معادلة التفاعل :

$$Mg_{(s)} + 2\ H^+_{(aq)} = Mg^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

نحصل على المنحنى التالي :



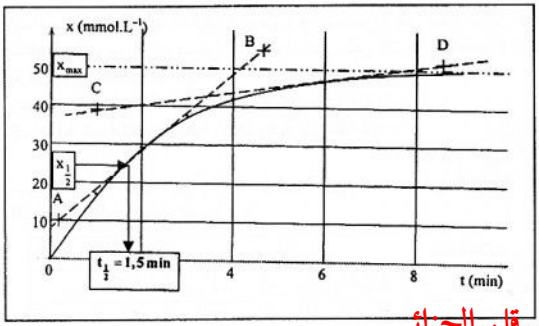
1ـ حدد مع الشرح قيم السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t_1 = 2\ min$ و $t_2 = 6\ min$.
2ـ إلى أي قيمة يؤول إليها التقدم الأعظمي في هذا التطور ؟
3ـ استنتج زمن نصف التفاعل . مع الشرح .

الحل ـ8

1ـ تحديد مع الشرح قيم السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t_1 = 2\ min$ و $t_2 = 6\ min$:

$$v(t = 2\ mn) = 1/V . d\{x(t)\}/dt$$
$$= d\{x(t)/V\}/dt = d[x]/dt$$

يمكن تحديد بيانيا قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t و تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى عند هذه اللحظة . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة $t_1 = 2\ min$ نرسم المماس للمنحنى [x] = f(t) عند اللحظة $t = 2\ mn$ ثم نختار نقطتين كما في الشكل :



$v(t = 2\ mn) = (55 - 10)/(4,6 - 0,2) = 2 . 10^{-4}\ mol/(L . s)$

$v(t = 6\ mn) = (53 - 38)/(8,4 - 1) = 3 . 10^{-5}\ mol/(L . s)$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2ـ حساب كمية المادة للمتفاعلات الموضوعة : $n(H^+) = [H^+] \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol
$n(Mg) = m/M = 1,0/24 = 4,2 \cdot 10^{-2}$ mol .

ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$Mg_{(s)}$ +	$2\ H^+_{(aq)}$ =	$Mg^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$
الحالة الإبتدائية	$4,2 \cdot 10^{-2}$ mol	$3,0 \cdot 10^{-3}$ mol	0	0
الحالة الإنتقالية	$4,2 \cdot 10^{-2} - x$	$3,0 \cdot 10^{-3} - 2x$	x	x

ـ حساب التقدم الأعظمي : إما $4,2 \cdot 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 4,2 \cdot 10^{-2}$ mol .
أو $3,0 \cdot 10^{-3} - 2x = 0 \Rightarrow x = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol .
إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol . ومنه : الحمض هو المتفاعل المحد .
و منه : التقدم الحجمي الأعظمي هو : $[Mg^{2+}]_\infty = (1,5 \cdot 10^{-3})/(30 \cdot 10^{-3}) = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L .
3ـ استنتاج زمن نصف التفاعل : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{max}/2 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L .
بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 1,5$ min .

التمرين ـ9

ندرس تفاعل أكسدة و حمض الأوكزاليك $C_2H_2O_{4(aq)}$ (محلول شفاف) بشوارد البرمنغنات MnO_4^- في وسط حمضي (محلول لونه بنفسجي) متابعة التفاعل حققت بطريق مناسبة .

Iـ تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم

لدينا المحلول الأم تركيزه : $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L و كل الآواني الضرورية .

ـ اعط البروتوكول التجريبي لتحضير 50,0 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L .

IIـ تفاعل الأكسدة الإرجاعية

الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي: MnO_4^-/Mn^{2+} و $CO_2(g) / C_2H_2O_{4(aq)}$

aـ اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية الموافقة لها ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية للتفاعل .

bـ نمزج $V_1 = 20,0$ mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه c_1 ، محمض بحمض الكبريت مع $V_2 = 20,0$ mL من محلول حمض حمض الأوكزاليك $C_2H_2O_{4(aq)}$ تركيزه $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L . ما هي كمية المادة n_{01} لشاردة البرمنغنات عند اللحظة $t = 0$ ؟ ـ ما هي كمية المادة n_{02} لحمض الأوكزاليك عند اللحظة $t = 0$ ؟

dـ احسب التقدم الأعظمي x_{max} . استنتج المتفاعل المحد .

eـ الشوارد Mn^{2+} لا تلون وسط التفاعل . كيف يتطور لون المزيج خلال حدوث التحول .

الحل ـ9

Iـ تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم

ـ البروتوكول التجريبي لتحضير 50,0 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه : $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L :
نستخدم طريقة التمديد . خلال التمديد كمية المادة لبرمنغنات البوتاسيوم محفوظة . ومنه : $c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$.

المحلول	الأم	الإبن
c	$c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L	$c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
V	V_0 (الواجب أخذه)	V_1 (النهائي) $V_1 = 20,0$ mL

و منه : $V_0 = (c_1 \cdot V_1)/c_0 = 10,0$ mL .

IIـ تفاعل الأكسدة الإرجاعية

aـ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\ H^+_{(aq)} + 5\ e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O$ x 2
$C_2H_2O_{4\,(aq)} = 2\ CO_{2(g)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^-$ x 5

ـ استنتاج المعادلة الإجمالية : $2\ MnO^-_{4(aq)} + 6\ H^+_{(aq)} + 5\ C_2H_2O_{4\,(aq)} = 2\ Mn^{2+}_{(aq)} + 10\ CO_2(g) + 8\ H_2O$

bـ كمية المادة n_{01} لشاردة البرمنغنات عند اللحظة $t = 0$: $n_{01} = c_1 \cdot V_1 = 4,00 \cdot 10^{-5}$ mol .

cـ كمية المادة n_{02} لحمض الأوكزاليك عند اللحظة $t = 0$: $n_{02} = c_2 \cdot V_2 = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol

dـ حساب التقدم الأعظمي x_{max} و استنتاج المتفاعل المحد :

معادلة التفاعل	$2\ MnO^-_{4(aq)}$ +	$5\ C_2H_2O_{4\,(aq)}$ +	... =	... +	... +	...
الحالة الإبتدائية	$4,00 \cdot 10^{-5}$ mol	$1,00 \cdot 10^{-3}$ mol	...	...	...	...
الحالة النهائية	$4,00 \cdot 10^{-5} - 2x_{max}$	$1,00 \cdot 10^{-3} - 5x_{max}$	...	...	...	...

www.dzpen.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

حساب التقدم الأعظمي : إما $4,00 . 10^{-5} - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2,00 . 10^{-5}$ mol .

أو $1,00 . 10^{-3} - 5\,x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2,00 . 10^{-4}$ mol .

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 2,00 . 10^{-5}$ mol $= n(MnO^-_{4(aq)})i$. ومنه : شاردة البرمنغنات هو المتفاعل المحد .

ـ كيفية تطور لون المزيج خلال حدوث التحول : شوارد $MnO^-_{4(aq)}$ تلون المزيج باللون البنفسجي ، باختفائها يختفي هذا اللون تدريجيا إلى أن يصبح المزيج شفاف .

التمرين ـ10

يتميه 2-chloro -2- méthylpropane (chlorure tertiobutyle) حسب المعادلة التالية :

$$(CH_3)_3C\text{-}Cl + 2\,H_2O = (CH_3)_3C\text{-}OH + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

نتابع التطور الزمني لهذا التحول بطريقة قياس الناقلية Conductimétrie . في بيشر سعته 150 mL ندخل 80 mL من المزيج (ماء + acétone) و 20 mL من محلول (chlorure tertiobutyle) تركيزه 0,10 mol/L .

نوصل جهاز الناقلية بشكل مناسب و بعد القياس و اجراء الحساب نحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
σ(S/m)	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760

1ـ شكل جدول تقدم التفاعل . 2ـ استنتج أن عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x للتفاعل هي : $\sigma = 426\ x$.

3ـ شكل جدول يعطي قيمة التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن . 4ـ ارسم منحنى تطور التقدم x بدلالة الزمن .

5 a ـ حدد عبارة سرعة التفاعل . b ـ حدد قيمة السرعة عند اللحظة $t = 50$ s مع الشرح .

6 a ـ احسب قيمة التقدم الأعظمي عند t_∞ . b ـ حدد قيمة زمن نصف التفاعل .

تعطى $\lambda\,(H_3O^+) = 35,0 . 10^{-3}$ S . m²/mol , $\lambda\,(Cl^-) = 7,6 . 10^{-3}$ S . m²/mol

الحل ـ 10

1ـ جدول تقدم التفاعل : حساب كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات :

$n(CH_3)_3C\text{-}Cl) = n_0 = C . V = 0,10 . 20 . 10^{-3} = 2,0 . 10^{-3}$ mol . $n(H_2O) = 1$ mol (بزيادة) .

معادلة التفاعل	$(CH_3)_3C\text{-}Cl$	+	$2\,H_2O$	=	$(CH_3)_3C\text{-}OH$	+	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n_0 mol		بزيادة		0		0		0
الحالة النهائية	$n_0 - x_{max}$		بزيادة		x_{max}		x_{max}		x_{max}

2ـ استنتاج أن عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x للتفاعل هي : $\sigma = 426\ x$: من التعريف : $\sigma = \Sigma\,\lambda_i\,[X_i]$.

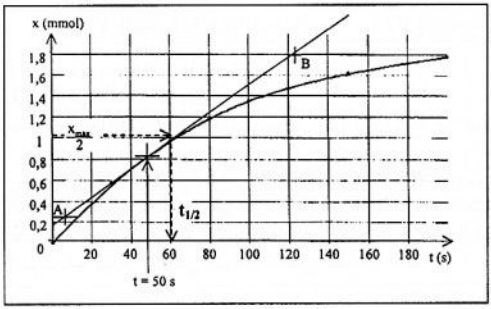
لدينا إذن : $\sigma = \lambda_{H3O+}\,[H_3O^+] + \lambda_{Cl-}\,[Cl^-_{(aq)}]$. و ليكن V حجم المحلول . لدينا : $[H_3O^+] = [Cl^-_{(aq)}] = x(t)/V$

و منه : $\sigma(t) = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-(aq)}) . x/V$. ت . ع : $\sigma\ (S/m) = 426\ x$

3ـ تشكيل جدول يعطي قيمة التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
x(mmol)	0	0,577	0,967	1,18	1,35	1,47	1,62	1,78

4ـ رسم منحنى تطور التقدم x بدلالة الزمن : انظر الشكل .



5 a ـ تحديد عبارة سرعة التفاعل : سرعة التفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن و منه : $v = dx/dt$.

b ـ تحديد قيمة السرعة عند اللحظة $t = 50$ s :

$v_{50} = (dx/dt) = (x_B - x_A)/(t_B - t_A)$.

$v_{50} = 1,1 . 10^{-4}$ mol/s

6 a ـ حساب قيمة التقدم الأعظمي عند t_∞ :

حسب الكميات الإبتدائية : $(CH_3)_3C\text{-}Cl)$ هو المتفاعل المحد . و منه : $x_{max} = 2,0 . 10^{-3}$ mol

b ـ تحديد قيمة زمن نصف التفاعل : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{max}/2 = 1,0$ mmol .

بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 60$ s .

التمرين ـ11

ندرس حركية الإماهة في وسط أساسي لأستر E (Ethanoate d'ethyle) بطريقة قياس الناقلية conductimétrie .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

من أجل ذلك نمزج بسرعة في بيشر الكمية $n_1 = 0,010\ mol$ من الصود $(Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)})$ و الكمية n_2 من الأستر E بزيادة عند 25 °C . نرمز بـ V_T للحجم الكلي للمزيج . نفرض أن التحول الحادث تام :

$$CH_3COOC_2H_{5\,(l)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$$

تعطى : الناقلية النوعية المولية الشاردية لبعض الشوارد عند 25 °C :

$\lambda\ (Na^+)$	$\lambda\ (CH_3COO^-)$	$\lambda\ (HO^-)$
$5,0 . 10^{-3}\ S . m^2/mol$	$4,1 . 10^{-3}\ S . m^2/mol$	$20 . 10^{-3}\ S . m^2/mol$

باهمال الناقلية النوعية للشوارد H_3O^+ في المحلول بسبب صغر تركيزها . نعتبر أن الحجم الكلي V_T كاف من أجل إمكانية إعتبار الناقلية النوعية المولية الشاردية مستقلة عن تغير الحجم الكلي .
نقيس ناقلية المحلول مع مرور الزمن نحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	30	60	90	120	150	t_∞
G(mS)	46,2	18,6	13,4	12,1	11,5	11,2	10,7

1ـ لماذا تتناقص الناقلية المقاسة خلال التحول الكيميائي ؟
2ـ دراسة الناقلية G للمزيج التفاعلي .
a ـ ماهي الأفراد الكيميائية التي تساهم لتحديد الناقلية G ؟
b ـ اعط عبارة الناقلية الإبتدائية G_0 بدلالة k ، n_1 و V_T و الناقليات النوعية المولية الشاردية λ_i . اوجد قيمتها في الجدول
c ـ اعط عبارة الناقلية G عند اللحظة t بدلالة تقدم التفاعل x بالإستعانة بجدول تقدم التفاعل .
d ـ استنتج عبارة الناقلية G_f خلال مدة زمنية طويلة . اوجد قيمتها في الجدول .
e ـ باستخدام عبارات G_0 ، G ، و G_f المذكورة ، بين أن : $(G - G_0)/(G_f - G_0) = x/n_1$. استنتج عبارة تقدم التفاعل x .
3ـ دراسة سرعة التفاعل .
a ـ احسب قيم التقدم x عند اللحظات المذكورة في الجدول . b ـ ارسم منحنى الممثل للتغيرات التقدم x بدلالة الزمن .
c ـ بالإستعانة بالمنحنى ، اوصف كيفيا تغيرات سرعة التفاعل مع مرور الزمن . d ـ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
e ـ حدد بيانيا $t_{1/2}$.

الحـل ـ 11

1ـ تتناقص الناقلية المقاسة خلال التحول الكيميائي : خلال التفاعل تتناقص كمية شوارد $HO^-_{(aq)}$ و تزداد كمية شوارد $CH_3COO^-_{(aq)}$ المتشكلة . بما أن الناقلية النوعية للشوارد $CH_3COO^-_{(aq)}$ أكبر ، فإنه تسبب في نقصان الناقلية للمحلول .
2ـ دراسة الناقلية G للمزيج التفاعلي .
a ـ الأفراد الكيميائية التي تساهم لتحديد الناقلية G هي : Na^+ و $HO^-_{(aq)}$ و $CH_3COO^-_{(aq)}$.
b ـ عبارة الناقلية الإبتدائية G_0 بدلالة k ، n_1 و V_T : $G_0 = k . \sigma_0 = k . (\lambda_{HO^-} . [HO^-]_0 + \lambda_{Na^+} . [Na^+]_0)$
و منه : $G_0 = k . n_1/V_T (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+})$. مع : $[HO^-]_0 = [Na^+]_0 = n_1/V_T$.
إذن فقط HO^- و Na^+ تساهم لتحديد الناقلية G . قيمتها في الجدول هي : $G_0 = 46,2\ mS$.
c ـ عبارة الناقلية G عند اللحظة t بدلالة تقدم التفاعل x بالإستعانة بجدول تقدم التفاعل :

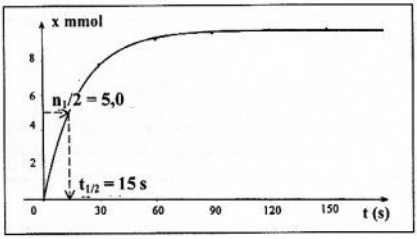
معادلة التفاعل	$CH_3COOC_2H_{5\,(l)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$			
الحالة الإبتدائية	$n_2 >> n_1$	n_1	0	0
الحالة النهائية	$n_2 - n_1 = n_2$	0	n_1	n_1

$G = k . \sigma = k . (\lambda_{HO^-} . [HO^-] + \lambda_{Na^+} . [Na^+] + \lambda_{CH3COO^-} . [CH_3COO^-])$
و منه : $G = k/V_T . (n_1 - x)\lambda_{HO^-} + n_1\lambda_{Na^+} + x\lambda_{CH3COO^-})$. مع : $[Na^+] = n_1/V_T$ و $[HO^-] = (n_1 - x)/V_T$.
d ـ استنتاج عبارة الناقلية G_f خلال مدة زمنية طويلة :
و منه : $G_f = G_{max} = k . \sigma_{max} = k . (\lambda_{Na^+} . [Na^+]_{max} + \lambda_{CH3COO^-} . [CH_3COO^-]_{max})$.
مع : $G_f = k . n_1/V_T (\lambda_{CH3COO^-} + \lambda_{Na^+})$. $[Na^+]_{max} = [CH_3COO^-]_{max}$. قيمتها في الجدول : $G_f = 10,7\ mS$.
e ـ تبيان أن : $(G - G_0)/(G_f - G_0) = x/n_1$ و استنتاج عبارة تقدم التفاعل x :
$G - G_0 = k/V_T . x(-\lambda_{HO^-} + \lambda_{CH3COO^-}) = k/V_T . x((-\lambda_{HO^-} - \lambda_{Na^+} + \lambda_{CH3COO^-} + \lambda_{Na^+})$
إذن : $G - G_0 = x (G_f/n_1 - G_0/n_1)$. $(G - G_0)/(G_f - G_0) = x/n_1$.
3ـ دراسة سرعة التفاعل .

www.baadz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

a- حساب قيم التقدم x عند اللحظات المذكورة في الجدول :

t(s)	0	30	60	90	120	150	t_∞
x(mmol)	0	7,78	9,24	9,61	9,78	9,86	10,0



b- رسم منحنى الممثل للتغيرات التقدم x بدلالة الزمن :

c- وصف كيفيا تغيرات سرعة التفاعل مع مرور الزمن :
تتناقص تدريجيا إلى أن تنعدم عند الوصول إلى التقدم الأعظمي .

d- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{max}/2 = n_i/2 = 5,0$ mmol .

e- تحديد بيانيا $t_{1/2}$: بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 15$ s .

التمرين -12

1- حركية تصبن ميثانوات الإثيل

ندرس حركية تفاعل إماهة استر في وسط أساسي بطريقة قياس الناقلية لمزيج من Methanoate d'ethyle و محلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$) بدلالة الزمن .

البروتوكول التجريبي :

نسكب في بيشر محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3 . نغمس خلية قياس الناقلية في المحلول و نقوم بالتحريك . نقيس الناقلية الإبتدائية G_0 عند لحظة نعتبرها مبدأ للأزمنة $t = 0$. نضيف بسرعة Methanoate d'ethyle بنفس كمية محلول الصود الإبتدائية . نقيس ناقلية المحلول المزيج بدلالة الزمن و نسجل النتائج في الجدول التالي :

t(min)	0	3	6	9	12	15	45	fin
G(mS)	؟	2,16	1,97	1,84	1,75	1,68	1,20	1,05
التقدم x (mmol)	0	0,46	0,72	0,90	1,00	1,10	1,70	2,00

تعطى معادلة تفاعل المدروس هي : $HCOOC_2H_5(l) + HO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$

عند اللحظة t ، ناقلية المزيج تعطى بالعلاقة : $G = k \cdot (\lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{HCOO^-}[HCOO^-])$.

حيث $k = S/l = 0,01$ m هو ثابت الخلية و λ هي الناقلية النوعية المولية الشاردية .

تعطى : الناقلية النوعية المولية الشاردية لبعض الشوارد عند 25 °C :

$\lambda(Na^+)$	$\lambda(HCOO^-)$	$\lambda(HO^-)$
$5,01 \cdot 10^{-3}$ S . m^2/mol	$5,46 \cdot 10^{-3}$ S . m^2/mol	$19,9 \cdot 10^{-3}$ S . m^2/mol

ملاحظة : حجم ميثانوات الإثيل مهمل أمام الحجم V لهيدروكسيد الصوديوم . حجم المزيج يساوي إلى 200 cm$_3$ و التركيز C_0 يساوي إلى : $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3 لمحلول الصود أساسي و منه نهمل وجود شوارد H_3O^+ أمام الشوارد الأخرى للمزيج التفاعلي . بإهمال الناقلية النوعية للشوارد H_3O^+ في المحلول بسبب صغر تركيزها .

الجزء 1

لتكن n_0 كمية المادة الإبتدائية لشوارد الهيدروكسيد و شوارد الصوديوم و n_0 كمية المادة الإبتدائية لميثانوات الإثيل نعتبر حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم V عند اللحظة t_0 .

1- اعط تركيز الشوارد لهذا المحلول عند هذه اللحظة .

2- بين أن الناقلية G_0 يمكن أن تكتب على الشكل : $G_0 = k \cdot n_0/V \cdot (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+})$ (1)

3- احسب قيمة G_0 بالوحدة الدولية SI .

4- نرمز بـ x لتقدم التفاعل عند اللحظة t . انشئ جدول التقدم بتحديد كميات المادة بدلالة الزمن t .

الجزء 2 : ندرس ناقلية المحلول بدلالة الزمن

1- بين أن ناقلية المزيج عند اللحظة t بدلالة كميات المادة الإبتدائية و التقدم x يمكن أن تكتب :

$$G = k/V\,[(n_0 - x) \cdot \lambda_{HO^-} + n_0 \cdot \lambda_{Na^+} + x \cdot \lambda_{HCOO^-}] \quad (2)$$

- نريد أن نبين أن قياس الناقلية G_t يسمح بمعرفة التقدم x_t بتشكيل علاقة بسيطة بين G_t و x_t .

2- بسط العبارة (2) من أجل تبيان أننا يمكن كتابة G_t على الشكل التالي : $G_t = a\,x + b$ (3) حيث a و b ثوابت تحتوي على الناقليات النوعية المولية الشاردية و كميات المادة الإبتدائية n_0 .

3- ما هي رتبة قيمة الثابت b ؟ ما هي إشارة الثابت a ؟ 4- ما هو مظهر التمثيل البياني G_t بدلالة x (العلاقة (3)) ؟

- العلاقة (3) سمحت بحساب قيم التقدم x المذكورة في الجدول السابق .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

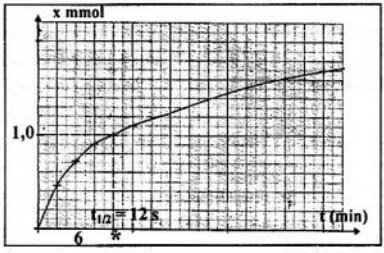
5ـ ارسم منحنى تغيرات x بدلالة الزمن . السلم : 1 cm تمثل 3 min و 1 cm تمثل 0,20 mmol .
6ـ اعط تعريف السرعة الحجمية للتفاعل ثم اذكر كيف نحددها عند اللحظة t . 7ـ كيف تتغير سرعة التفاعل المدروس ؟
8ـ عرف زمن نصف التفاعل ثم اوجد قيمته بيانيا .

الحـل ـ 12

1ـ تركيز الشوارد لهذا المحلول عند اللحظة t_0 : الأفراد الكيميائية هي : Na^+ و $HO^-_{(aq)}$.
معادلة الإنحلال تكتب : $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$.
و منه نستنتج : $[Na^+_{(aq)}]_0 = [HO^-_{(aq)}]_0 = C_0 = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol/L حيث $1\ dm^3 = 1\ L$.
2ـ بين أن الناقلية G_0 يمكن أن تكتب : $G_0 = k \cdot n_0/V \cdot (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+})$:
$G_0 = k \cdot n_0/V\ (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+})$ و منه : $G_0 = k \cdot \sigma_0 = k \cdot (\lambda_{HO^-}[HO^-]_0 + \lambda_{Na^+}[Na^+]_0)$.
مع : $[HO^-]_0 = [Na^+]_0 = n_0/V$. إذن فقط HO^- و Na^+ تساهم لتحديد الناقلية G .
3ـ حساب قيمة G_0 بالوحدة الدولية SI : $G_0 = k \cdot (\lambda_{HO^-}[HO^-]_0 + \lambda_{Na^+}[Na^+]_0) = 2{,}49$ mS
ملاحظة : يحول التركيز من mol/L إلى mol/m^3 قبل اجراء التطبيق العددي .
4ـ جدول التقدم بتحديد كميات المادة بدلالة الزمن t :

معادلة التفاعل	$HCOOC_2H_{5\,(l)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	→	$HCOO^-_{(aq)}$	+	$C_2H_5OH_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n_0		n_0		0		0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - x$		$n_0 - x$		x		x

1ـ اثبات أن ناقلية المزيج عند اللحظة t بدلالة كميات المادة الإبتدائية و التقدم x يمكن أن تكتب :
$$G = k/V\ [(n_0 - x) \cdot \lambda_{HO^-} + n_0 \cdot \lambda_{Na^+} + x \cdot \lambda_{HCOO^-}] \quad (2)$$
$G = k \cdot \sigma = k \cdot (\lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{CH3COO^-}[CH_3COO^-])$.
و منه : $G = k/V \cdot (n_0 - x)\lambda_{HO^-} + n_0\lambda_{Na^+} + x\,\lambda_{CH3COO^-})$ مع : $[Na^+] = n_0/V$ و $[HO^-] = (n_0 - x)/V$.
2ـ تبسيط العبارة (2) من أجل تبيان أننا يمكن كتابة G_t على الشكل التالي : $G_t = a\,x + b$ (3) :
بنشر العبارة (2) نحصل على : $G_t = k/V \cdot (n_0)\,\lambda_{HO^-} - k/V \cdot x\,\lambda_{HO^-} + k/V \cdot n_0\lambda_{Na^+} + k/V \cdot x\,\lambda_{CH3COO^-})$
$$G_t = k/V \cdot x\,(\lambda_{CH3COO^-} - \lambda_{HO^-}) + k/V \cdot n_0\,(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$$
$$G_t = k/V\,(\lambda_{CH3COO^-} - \lambda_{HO^-}) \cdot x + k/V \cdot n_0\,(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$$
و منه : $G_t = a\,x + b$ حيث : $a = k/V\,(\lambda_{CH3COO^-} - \lambda_{HO^-})$ و $b = k/V \cdot n_0\,(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$.
3ـ رتبة قيمة الثابت b : $G_0 = k \cdot (\lambda_{HO^-}[HO^-]_0 + \lambda_{Na^+}[Na^+]_0) = 2{,}49$ mS .
ـ إشارة الثابت a : $\lambda_{HO^-} > \lambda_{CH3COO^-}$ إذن $a < 0$.



4ـ مظهر التمثيل البياني G_t بدلالة x (العلاقة (3)) :
يكون مستقيم مائل نحو الأسفل .
5ـ رسم منحنى تغيرات x بدلالة الزمن . السلم : انظر الشكل .
6ـ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل : عند حجم كلي ثابت :
$v(t) = 1/V \cdot dx/dt$ (mol/(L . s))
dx/dt قيمة المشتقة عند نقطة من المنحنى تسمح بتحديد معامل توجيه المماس للمنحنى عند تلك النقطة . السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية : $v(t) = 1/V \cdot dx(t)/dt$.
ـ كيفية تحديد السرعة : يكفي إذن إجراء النسبة بين قيمة المشتقة dx/dt و حجم وسط التفاعل للحصول على قيمة هذه السرعة .
7ـ كيفية تغير سرعة التفاعل المدروس : السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .
8ـ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم تحديد قيمته بيانيا : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_f/2 = 2/2 = 1$
ـ تحديد $t_{1/2}$ بيانيا : بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 12$ min .

التمرين ـ 13

ماء جافيل المتداول في السوق التجاري هو محلول مائي يحتوي على شوارد هيبوكلوريت ClO^- و شوارد الكلور Cl^- من بين الأفراد الأخرى . بالإضافة إلى إستخدامه في التعقيم ، ماء جافيل يستعمل كذلك في التبييض التي لها علاقة مع التأثير التأكسدي لشوارد الهيبوكلوريت على عدة ملونات . ماء جافيل يتفكك ببطء حسب التحول الكلي المنمذج بمعادلة التفاعل التالية :
$$ClO^-_{(aq)} = 2\,Cl^-_{(aq)} + O_{2\,(g)} \quad (1)$$
نقترح دراسة تفكك ماء جافيل .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

لمتابعة تطور هذا التحول نمدد محلول تجاري S_0 من أجل الحصول على حجم $V = 250\ mL$ من محلول S_1 لماء جافيل مخفف بـ 10 مرات بالنسبة S_0 . نسكب $V_1 = 20,0\ mL$ من محلول S_1 في حوجلة . عند اللحظة $t_0 = 0$ نشغل الكرونومتر ثم نضيف (دون تغيير للحجم) كمية صغيرة من كلور الكوبالت في المحلول ثم نسد الحوجلة . شاردة الكوبالت $Co^{2+}_{(aq)}$ هي وسيط للتفاعل (1) . بمتابعة تطور التحول الحادث نقيس الضغط P للغاز الناتج في الحوجلة . نهمل كمية غاز الأوكسجين المنحلة في الماء بالنسبة لكمية غاز الأوكسجين الناتجة من التحول . درجة الحرارة $T = 296\ K$ نبقيها ثابتة و الحجم V_0 الذي يشغله الغاز في الحوجلة ثابت : $V_0 = 275\ mL$.

t(min)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	8,0
P(t) 10^2 Pa	1020	1038	1038	1055	1063	1068	1078

t(min)	11,0	13,0	.....	145	427	1308	1757	1896
P(t) 10^2 Pa	1084	1086	.....	1103	1108	1111	1112	1112

1ـ تقدم التفاعل

ـ نسجل : ـ n_1 الكمية الإبتدائية لشوارد الهيبوكلوريت في الحجم V_1 للمحلول الموجود في الحوجلة .

ـ n_2 الكمية الإبتدائية لشوارد الكلور في نفس هذا الحجم من المحلول .

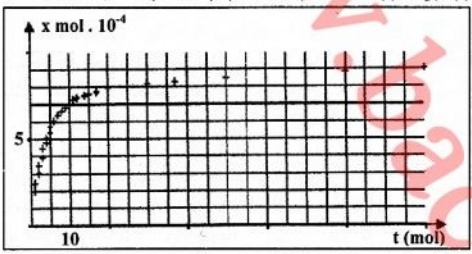
ـ n_3 الكمية الإبتدائية لغاز الأوكسجين الموجود في الحوجلة .

aـ اشرح طريقة تحضير المحلول S_1 انطلاقا من المحلول التجاري S_0 .

bـ شكل جدول تقدم التفاعل السابق (1) .

cـ بفرض أن غاز الأوكسجين $O_{2\,(g)}$ هو غاز مثالي ، نعطي عبارة التقدم x(t) للتفاعل عند اللحظة t بدلالة P(t) ، $P(t=0)$ و T ، V_0 : $x(t) = [(P(t) - P(t=0)) \cdot V_0]/[R \cdot T]$ حيث $R = 8,314\ (Pa\ m^3)/(mol \cdot K)$.

احسب $x(t_1)$ عند اللحظة $t_1 = 11,0\ min$.



2ـ استغلال النتائج

انطلاقا من القيم المحسوبة للتقدم x ، نرسم المنحنى الموضح في الشكل المرفق و يمثل التطور مع الزمن للتقدم x للتفاعل الحادث في الحوجلة .

aـ عرف عند اللحظة t ، بعلاقة حرفية ، السرعة v(t) للتفاعل الحادث في الحوجلة .

bـ كيف تتطور v(t) مع الزمن ؟ برر إجابتك مستعينا بالمنحنى دون حسابات .

cـ اذكر العامل الحركي المسؤول عن تطور السرعة v(t) للتفاعل مع الزمن . dـ عرف زمن نصف التفاعل .

eـ قيمة التقدم النهائي المحدد تجريبيا هو : $x_f = 1,04 \cdot 10^{-3}\ mol$. باستخدام هذه القيمة ، حدد بيانيا القيمة التقريبية لزمن نصف التفاعل مع إظهارها بوضوح على المنحنى .

الحـل ـ 13

1ـ aـ شرح طريقة تحضير المحلول S_1 انطلاقا من المحلول التجاري S_0 :

المحلول التجاري S_0	المحلول الإبن S_1
C_0	$C_1 = C_0/10$
V_0	$V = 250\ mL$

خلال عملية التمديد ، كمية المادة للمذاب ثابتة : $C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V = C_0/10 \cdot V \Rightarrow V_0 = V/10 = 25\ mL$

إذن $V_0 = 25\ mL$ هو حجم المأخوذ من المحلول التجاري لتحضير المحلول S_1 و هذا بوضعه في دورق سعته 250 mL ثم نسكب فيه الماء المقطر حتى الوصول إلى الحجم 250 mL أي تصبح كمية الماء المضافة هي 225 mL .

bـ جدول تقدم التفاعل السابق (1) :

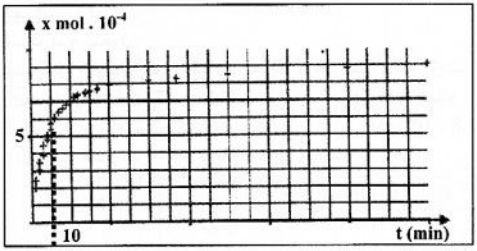
معادلة التفاعل	$2\ ClO^-_{(aq)}$	=	$2\ Cl^-_{(aq)}$	+	O_{2g}
الحالة الإبتدائية	n_1 mol		n_2 mol		n_3 mol
الحالة الإنتقالية	$n_1 - 2x$		$n_2 + 2x$		$n_3 + x$

bـ حساب $x(t_1)$ عند اللحظة : $t_1 = 11,0\ min$

$x(t) = [(1084 \cdot 10^2 - 1020 \cdot 10^2) \cdot 275 \cdot 10^{-6}] / [8,314 \cdot 296] = 7,15 \cdot 10^{-4}\ mol$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.dzpen.com

2ـ a ـ تعريف السرعة v(t) للتفاعل الحادث في الحوجلة : السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t معرفة بالعلاقة التالية :
$v(t) = 1/V_1 \cdot dx(t)/dt$. حيث V_1 هو حجم المحلول الثابت و x تقدم التفاعل .



b ـ كيفية تطور v(t) مع الزمن : السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .
c ـ العامل الحركي المسؤول عن تطور السرعة v(t) للتفاعل مع الزمن : مع مرور الزمن ، تركيز شوارد $ClO^-_{(aq)}$ في تناقص لأنها تتفكك أي تتفاعل . و منه تركيز المتفاعلات هنا هو العامل الحركي المسؤول عن تناقص السرعة v(t) .
d ـ تعريف زمن نصف التفاعل : هي اللحظة أين : $x(t_{1/2}) = x_f/2$ هذا التحول تام إذن : $x(t_{1/2}) = x_{max}/2$.
e ـ قيمة التقدم النهائي المحدد تجريبيا هو : $x_f = 1,04 \cdot 10^{-3}$ mol . باستخدام هذه القيمة ، نحدد بيانيا القيمة التقريبية لزمن نصف التفاعل مع إظهارها بوضوح على المنحنى : $x(t_{1/2}) = x_{max}/2 = 5,2 \cdot 10^{-4}$ mol .
ـ تحديد $t_{1/2}$ بيانيا : بالقراءة على المنحنى نجد : $t_{1/2} = 5$ min .

التمرين ـ14

1ـ دراسة التحول

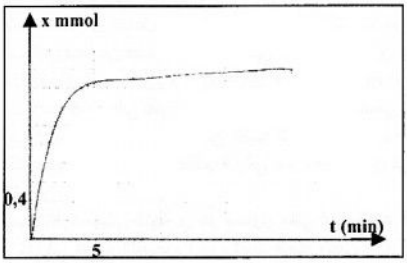
2-chloro -2- méthylpropane يتفاعل مع الماء ليعطي كحول : 2-méthylpropan-2 ol . التفاعل بطيئ و تام .
يمكن نمذجة هذا التفاعل بالمعادلة التالية : $(CH_3)_3C\text{-}Cl + 2\,H_2O = (CH_3)_3C\text{-}OH + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
تعطى الكتلة الحجمية لـ 2-chloro -2- méthylpropane : $\rho = 0,85$ g/mL .
تعطى : الناقلية النوعية المولية الشاردية لبعض الشوارد عند 25 °C :

$\lambda\ (H_3O^+)$	$\lambda\ (Cl^-)$
$349,8 \cdot 10^{-4}$ S . m²/mol	$76,3 \cdot 10^{-4}$ S . m²/mol

ـ البروتوكول التجريبي
في دورق ، ندخل 1,0 mL من 2-chloro -2- méthylpropane و نضيف الأسيتون حتى الحصول على حجم 25,0 mL من محلول نسميه S . في بيشر ، نضع 200,0 mL من الماء المقطر و نغمس فيه مسرى قياس الناقلية . ثم عند اللحظة t = 0 min ، نسكب 5,0 mL من المحلول S في البيشر و في نفس الوقت نشغل الكرونومتر . تحريك مغناطيسي يسمح بجعل المحلول المزيج متجانس ، نسجل قيمة الناقلية النوعية للمزيج عند أزمنة مختلفة .

a ـ بين أن الكمية الإبتدائية لـ 2-chloro -2- méthylpropane الموجودة في المزيج الأخير هي $n_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mol .
b ـ شكل جدول التقدم مبرزا فيه الحالة النهائية للتفاعل . ما هي العلاقة التي تربط $[H_3O^+]$ و $[Cl^-_{(aq)}]$ عند كل لحظة t ؟
c ـ اعط عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة $[H_3O^+]$ و الناقليات النوعية المولية الشاردية .
d ـ اعط عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة التقدم x للتفاعل ، الحجم V للمزيج التفاعلي و الناقليات النوعية المولية الشاردية للشوارد الموجودة في المحلول .
e ـ من أجل مدة زمنية طويلة ، الناقلية النوعية σ_∞ للمزيج لا تتغير علما أن $\sigma_\infty = 0,374$ S/m . تحقق أن التحول المدروس هو فعلا تام .

f ـ اكتب عبارة النسبة σ/σ_∞ . استنتج عبارة التقدم x بدلالة σ ، σ_∞ و التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل .
g ـ من أجل : $\sigma = 0,200$ S/m ، ما هي قيمة x ؟



2ـ استغلال النتائج
العبارة المطلبة في السؤال f ـ ، تسمح برسم منحنى التغيرات للتقدم x للتفاعل بدلالة الزمن . المنحنى في الشكل المرفق. عبارة السرعة الحجمية للتفاعل تعطى بالعلاقة التالية $v = 1/V \cdot (dx/dt)$ حيث V هو حجم المحلول و x هو تقدم التفاعل .

a ـ اشرح الطريقة التي تسمح بإيجاد السرعة بيانيا عند لحظة معينة .
b ـ مستعينا بالمنحنى ، حدد كيف تتطور هذه السرعة مع الزمن .
c ـ اذكر العامل الحركي المسؤول عن تطور السرعة v(t) للتفاعل .
d ـ عرف زمن نصف التفاعل ثم قدر قيمته بيانيا
ـ نحقق الآن نفس التفاعل و لكن عند درجة حرارة أعلى من الأولى .

WWW.DZPEN.COM
قلم الجزائر

e- ارسم كيفيا على نفس الشكل المعطى ، مظهر منحنى تغيرات التقدم x مع الزمن .
g- هل قيمة نصف التفاعل هي نفسها ، أقل منها أو أكبر من القيمة السابقة ؟ برر إجابتك .

الحـل – 14

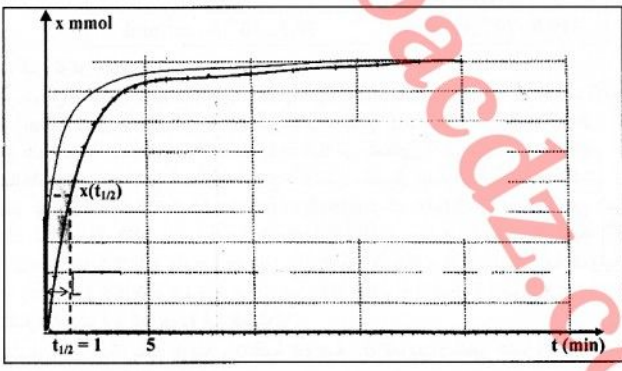
1- دراسة التحول

a- الكمية الإبتدائية الموجودة في المزيج الأخير هي : الدورق ذو الحجم 25,0 mL يحتوي على $V_1 = 1,0$ mL من 2-chloro -2- méthylpropane و هذا ما يوافق كمية المادة $n_1 = (\rho . V_1)/M$. بعدها أخذنا حجم $V_0 = 5,0$ mL من المحلول S و منه تصبح كمية مقسومة على 5 : $n_0 = n_1/5 = (\rho . V_1)/5M = (0,85 . 1,0)/(5 . 92) = 1,8 . 10^{-3}$ mol .

b- جدول التقدم مبرزا فيه الحالة النهائية للتفاعل :

معادلة التفاعل	$(CH_3)_3C\text{-}Cl$	+ H_2O	= $(CH_3)_3C\text{-}OH$	+ $H^+_{(aq)}$	+ $Cl^-_{(aq)}$
الحالة الإبتدائية	n_0 mol	بزيادة	0	مهمل	0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - x$	بزيادة	x	x	x
الحالة النهائية	$n_0 - x_{max} = 0$	بزيادة	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$

- العلاقة التي تربط $[H_3O^+]$ و $[Cl^-_{(aq)}]$ عند كل لحظة t : حسب الجدول : $[Cl^-_{(aq)}] = [H_3O^+]$ عند كل لحظة t .
c- عبارة σ للمزيج بدلالة $[H_3O^+]$ و الناقليات النوعية المولية الشاردية : $\sigma = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) . [H_3O^+]$
d- عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج بدلالة التقدم x للتفاعل ، الحجم V للمزيج التفاعلي و الناقليات النوعية المولية الشاردية للشوارد الموجودة في المحلول : $\sigma = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) . x/V$ لأن $[H_3O^+] = x/V$.
e- التحقق أن التحول المدروس هو فعلا تام : $x_\infty = (\sigma_\infty . V) / (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) = 1,8 . 10^{-3}$ mol $= n_0 = x_{max}$
f- كتابة عبارة النسبة σ/σ_∞ : $\sigma/\sigma_\infty = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) . x_{max}/V \; / \; (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) . x_\infty/V$ و منه : $\sigma/\sigma_\infty = x/x_{max}$
و منه نستنتج عبارة التقدم x بدلالة σ ، σ_∞ و التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل : $x = \sigma/\sigma_\infty . x_{max}$
g- من أجل : $\sigma = 0,200$ S/m ، قيمة x : $x = \sigma/\sigma_\infty . x_{max} = (0,200)/(0,374) . 1,8 . 10^{-3} = 9,6 . 10^{-4}$ mol



2- استغلال النتائج

a- شرح الطريقة التي تسمح بإيجاد قيمة هذه السرعة بيانيا عند لحظة معينة : قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى dx(t)/dt عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل . لتحديد هذه القيمة عند اللحظة t نرسم المماس للمنحنى x = f(t) عند اللحظة t ثم نختار نقطتين منه ثم نحسب الميل و بعدها نقسم القيمة على V .
b- تحديد كيفية تتطور هذه السرعة مع الزمن : السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt .
و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .
c- العامل الحركي المسؤول عن تطور مع الزمن : مع مرور الزمن ، تركيز 2-chloro -2- méthylpropane في تناقص لأنها تتفكك أي تتفاعل . و منه تركيز المتفاعلات هنا هو العامل الحركي المسؤول عن تناقص السرعة الحجمية v(t) .
d- تعريف زمن نصف التفاعل : هي المدة الزمنية أين يصل فيها تقدم التفاعل نصف التقدم النهائي : $x(t_{1/2}) = x_f/2$ في هذا التحول لدينا : $n_0 = x_f = x_{max}$ إذن : $x(t_{1/2}) = n_0/2 = 0,9$ mmol .
e- رسم كيفيا على نفس الشكل المعطى ، مظهر منحنى تغيرات التقدم x مع الزمن : انظر الشكل .
g- قيمة نصف التفاعل أقل من القيمة السابقة لأن درجة الحرارة هي عامل حركي ، إذا زادت ، تزداد معها السرعة الحجمية للتفاعل و منه نصل إلى التقدم النهائي بسرعة أكبر أي في زمن أقل .

التمرين – 15

الماء الأوكسجيني التجاري هو محلول مائي لبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، يستعمل كمعقم للجروح و كذا في تنظيف العدسات و كذا في عملية التبييض . بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 قام المجزئتين : $H_2O_2 \; (aq) \; / \; H_2O$ و $O_2 \; (g) \; / \; H_2O_2 \; (aq)$. في الشروط معينة ، بيروكسيد الهيدروجين يتفاعل مع نفسه بما يدعى بالتفاعل الذاتي Dismutation حسب المعادلة التالية :

WWW.DZPEN.COM

$$2\,H_2O_{2(aq)} = 2\,H_2O + O_{2(g)}$$

هذا التفاعل بطيئ في درجة عادية و لكن يمكن تسريعه بوجود وسيط . يعطى الحجم المولي في شروط التجربة : 25 L/mol

الجزء 1 : دراسة تفاعل ذاتي

a- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة الإرجاعية للثنائيتين المذكورتين .

b- شكل جدول تطور الجملة .

الجزء 2 : تحديد التركيز الإبتدائي لمحلول بيروكسيد الهيدروجين

الماء الأوكسجيني التجاري يباع في قارورات عاتمة و هذا لمنع تأثير الضوء الذي ينشط التحول الكيميائي السابق . القارورة المستعملة في هذه الدراسة كتب على البطاقة الملصقة عليها : ماء أوكسجيني بـ 10 حجوم (eau oxygénée a 10 volumes) هذه المعلومة تدعى عيارية الماء الأوكسجيني . من التعريف ، العيارية هي حجم ثنائي الأوكسجين ($O_2(L)$) المتحرر من 1 L من محلول مائي لبيروكسيد الهيدروجين حسب معادلة التفاعل الذاتي في شروط نظامية من الضغط و درجة الحرارة . في البداية نعتبر أن شروط التجربة هي الشروط النظامية . قبل تحقيق المتابعة الحركية للتفاعل الذاتي نريد التأكد من المعلومة المكتوبة على بطاقة القارورة المتعلقة بعيارية الماء الأوكسجيني للمحلول التجاري المستعمل .

a- احسب القيمة المنتظرة للتركيز بالماء الأوكسجيني .

b- إنطلاقا من تعريف عيارية الماء الأوكسجيني ، ما هو حجم ثنائي الأوكسجين V_{O2} الذي يتحرر من الحجم $V = 1\ L$ للمحلول التجاري خلال التفاعل الذاتي ؟

c- احسب كمية ثنائي الأوكسجين المتشكل خلال هذا التحول .

نعتبر أن التحول السابق تام ، تحقق أن التركيز لبيروكسيد الهيدروجين $[H_2O_2]_{th}$ لهذا المحلول التجاري (القيمة النظرية لمنتظرة) قيمتها: $[H_2O_2]_{th} = 8{,}0 \cdot 10^{-1}\ mol/L$. للتحقق من التركيز السابق ، نحقق المعايرة لحجم $V_0 = 10{,}0\ mL$ من هذا المحلول بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة تركيزه $C_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-1}\ mol/L$. الثنائيات Ox/Red الداخلة في تفاعل المعايرة هي : MnO_4^-/Mn^{2+} ، $O_{2\,(g)} / H_2O_{2\,(aq)}$. حجم برمنغنات البوتاسيوم المسكوب من أجل الحصول على التكافؤ هو : $V_{eq} = 14{,}6\ mL$. معادلة تفاعل المعايرة هي :

$$2\,MnO^-_{4(aq)} + 5\,H_2O_{2\,(aq)} + 6\,H_3O^+_{(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_2(g) + 14\,H_2O$$

a- شاردة البرمنغنات $MnO^-_{4(aq)}$ تعطي لون بنفسجي للمحلول المائي الذي يحتويها . كيف نتنبأ بحالة التكافؤ خلال المعايرة ؟

b- ما هي العلاقة التي يمكن كتابتها بين الكمية الإبتدائية لبيروكسيد الهيدروجين الموجود في البيشر($n_0(H_2O_2)$ و كمية شوارد البرمنغنات المضافة إلى البيشر عند التكافؤ ($n_{eq}(MnO^-_{4(aq)})$ ؟

c- اعط عبارة تركيز بيروكسيد الهيدروجين للمحلول التجاري $[H_2O_2]_{exp}$ بدلالة C_1 ، V_0 و V_{eq}.

d- اثبت أنه يكون لدينا : $[H_2O_2]_{exp} = 7{,}3 \cdot 10^{-1}\ mol/L$.

e- قارن هذه القيمة مع القيمة $[H_2O_2]_{th} = 8{,}0 \cdot 10^{-1}\ mol/L$. فسر الفرق بينهما إذا أهملنا أخطاء الناتجة عن التجربة .

الجزء 3 : الدراسة الحركية للتفاعل الذاتي لبيروكسيد الهيدروجين

التفاعل الذاتي لبيروكسيد الهيدروجين هو تفاعل بطيئ يمكن تسريعه باستعمال مثلا شوارد الحديد $Fe^{3+}_{(aq)}$ الموجودة في محلول كلور الحديد III أو خيط من البلاتين أو إنزيم كاتالاز موجود في الدم .

معادلة التفاعل الموافقة لهذا التحول : $2\,H_2O_{2(aq)} = 2\,H_2O + O_{2(g)}$

1- اعط تعريف الوسيط . 2- ما نوع الوساطة المحققة بواسطة خيط من البلاتين ؟

الوساطة المستعملة في التفاعل المدروس كانت بشوارد الحديد III . نمزج 10,0 mL من المحلول التجاري للماء الأوكسجيني مع 85 mL من الماء . عند اللحظة $t = 0$ ، نضيف للمزيج 5 mL من محلول كلور الحديد III . خلال مدة معينة نأخذ 10,0 mL من المزيج التفاعلي و نسكبه في بيشر به ماء بارد جليدي . نعاير إذن محتوى البيشر بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم و ذلك لتحديد تركيز بيروكسيد الهيدروجين الموجود في وسط التفاعل فنحصل على النتائج المدونة في الجدول :

t (min)	0	5	10	20	30	35
$[H_2O_2]\ mol/L \cdot 10^{-2}$	7,30	5,25	4,20	2,35	1,21	0,90

3- ارسم على ورق مليمتري تطور تركيز بيروكسيد الهيدروجين بدلالة الزمن .

4- باستعمال جدول تطور الجملة ، عبر عن تقدم التحول x(t) بدلالة ($n_t(H_2O_2)$ كمية بيروكسيد الهيدروجين الموجودة عند اللحظة t و الكمية الإبتدائية ($n_0(H_2O_2)$ لبيروكسيد الهيدروجين .

5- السرعة الحجمية v للتحول الكيميائي معرفة على أساس أنها مشتقة التقدم x بدلالة الزمن مقسومة على الحجم V للجملة : $v = 1/V \cdot dx(t)/dt$. مستعملا العلاقة الناتجة من السؤال 4- ، بين أن هذه السرعة v يمكن كتابة عبارتها كما يلي :

$$v = -1/2 \cdot d[H_2O_2]/dt$$

6- مستعينا بالعلاقة السابقة و منحنى تطور تركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن ، حدد كيف تتطور سرعة التحول الكيميائي مع الزمن . اشرح الطريقة . 7- كيف نفسر تطور سرعة بداية التفاعل ؟ 8- اعط تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

9ـ بين أنه عند $t = t_{1/2}$ ، تكون $[H_2O_2]_{t1/2} = [H_2O_2]_0 / 2$ ثم استنتج بيانيا قيمة $t_{1/2}$.
10ـ إذا كان التحول الكيميائي المدروس قد تحقق عند حرارة أعلى ، اشرح كيف يتطور زمن نصف التفاعل ؟ برر .

الحـل ـ 15

الجزء 1 : دراسة التفاعل الذاتي Dismutation

a ـ كتابة المعادلتين النصفيتين :

$$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$$
$$O_{2\,(g)} + 2\,H^+ \; 2\,e^- = H_2O_{2\,(aq)}$$

b ـ تشكيل جدول تطور الجملة :

معادلة التفاعل	$2\,H_2O_{2(aq)}$	=	$2\,H_2O$	+	O_{2g}
الحالة الإبتدائية	n_0 mol		.		0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - 2\,x$		.		x
الحالة النهائية	$n_0 - 2\,x_{max}$		.		$x_{max} = V(O_2)_{max}/V_m$

الجزء 2 : تحديد التركيز الإبتدائي لمحلول بيروكسيد الهيدروجين

a ـ القيمة المنتظرة للتركيز بالماء الأوكسجيني : $V(O_2) = 10\ L$.

b ـ حجم ثنائي الأوكسجين V_{O2} المتحرر : إذا كان التفاعل تام : $n(O_2) = x_{max} = V(O_2)_{max}/V_m = 10/25 = 0,4$ mol

c ـ حساب كمية ثنائي الأوكسجين المتشكل خلال هذا التحول : $n_0(H_2O_2) - 2\,x_{max} = 0 \Rightarrow [H_2O_2]_{th} \,.\, V - 2\,x_{max} = 0$

حيث $x_{max} = V(O_2)_{max}/V_m$ و منه : $[H_2O_2]_{th} \,.\, V - 2\,(V(O_2)_{max}/V_m) = 0$

أي : $[H_2O_2]_{th} = 2\,.\,V(O_2)_{max}/V_m\,.\,V = 2\,.\,10/25\,.\,1,0 = 0,80$ mol/L

d ـ كيفية التنبؤ بحالة التكافؤ خلال المعايرة : قبل التكافؤ ، المحلول شفاف لأن شوارد البرمنغنات المضافة تتفاعل كلية . عند إضافة قطرة من البرمنغنات بعد التكافؤ مباشرة ، يصبح المحلول بنفسجي حيث أن الماء الأوكسيجيني عندها يختفي كلية .

e ـ العلاقة التي يمكن كتابتها بين $n_0(H_2O_2)$ و $n_{eq}(MnO^-_{4(aq)})$: $n_0(H_2O_2)/5 = n_{eq}(MnO^-_{4(aq)})/2$

f ـ عبارة تركيز بيروكسيد الهيدروجين للمحلول التجاري $[H_2O_2]_{exp}$ بدلالة C_1 ، V_0 و V_{eq} :

$$n_0(H_2O_2)/5 = n_{eq}(MnO^-_{4(aq)})/2 = ([H_2O_2]_{exp}\,.\,V_0)/5 = C_1\,.\,V_{eq}/2 = (5\,.\,C_1\,.\,V_{eq})/(2\,.\,V_0)$$

g ـ اثبات أنه يكون لدينا : $[H_2O_2]_{exp} = (5\,.\,C_1\,.\,V_{eq})/(2\,.\,V_0) = 7,3\,.\,10^{-1}$ mol/L: $[H_2O_2]_{exp} = 7,3\,.\,10^{-1}$ mol/L

h ـ مقارنة هذه القيمة مع القيمة : $[H_2O_2]_{th} = 8,0\,.\,10^{-1}$ mol/L: القيمتين غير متساويتين و تفسير ذلك يرجع إلى أن كمية قليلة من الماء الأكسجيني قد تفاعل مع نفسه ، هذا التفاعل بطيء في درجة الحرارة العادية .

الجزء 3 : الدراسة الحركية للتفاعل الذاتي لبيروكسيد الهيدروجين

1ـ تعريف الوسيط : هو الفرد الكيميائي الذي بوجوده في الوسط التفاعلي يسرع التحول الحادث و يخرج من التفاعل كما هو بدون تغير عند نهاية التفاعل

2ـ نوع الوساطة المحققة بواسطة خيط من البلاتين هي وساطة غير متجانسة لأن الوسط سائل و الوسيط صلب .

3ـ رسم على منحنى تطور تركيز بيروكسيد الهيدروجين بدلالة الزمن :

4ـ عبارة تقدم التحول x(t) بدلالة $n_t(H_2O_2)$ و $n_0(H_2O_2)$:

$$n_t(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2\,x(t)$$
$$\Rightarrow x(t) = ((n_0(H_2O_2) - n_t(H_2O_2))/2$$

5ـ عبارة السرعة v :

$$v = 1/V\,.\,dx/dt = 1/V\,.\,d((n_0(H_2O_2) - n_t(H_2O_2))/2)/dt$$
$$= 1/2\,.\,d([H_2O_2]_0 - [H_2O_2])/dt$$

بما أن $[H_2O_2]_0$ ثابت ، يصبح لدينا : $v = -1/2\,.\,d([H_2O_2])/dt$.

6ـ كيفية تطور سرعة التحول الكيميائي مع الزمن : $d([H_2O_2])/dt$ يمثل معامل توجيه المماس للمنحنى $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن عند $t = 0$ min هذا المعامل سالب و قيمته كبيرة أي ميلان المماس كبير و منه سرعة التحول كبيرة . و مع مرور الزمن قيمة المعامل تنقص تدريجيا بنقصان درجة الميلان للمماس و منه سرعة التحول تنقص تدريجيا .

7ـ تفسير تطور السرعة بهذه الكيفية : تركيز المتفاعلات هو عامل حركي . في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحول عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البروكسيد تنقص و منه ينقص تركيزه و منه تنقص سرعة التحول .

8ـ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هي المدة الزمنية أين يصل فيها تقدم التفاعل نصف التقدم النهائي : $x(t_{1/2}) = x_f/2$

9ـ تبيان أنه عند $t = t_{1/2}$ ، تكون $[H_2O_2]_{t1/2} = [H_2O_2]_0/2$: في هذا التحول لدينا : $n_0(H_2O_2) - 2\,x_{max} = 0$

إذن : $x_{(max)} = n_0(H_2O_2)/2$. و لدينا : $n_{t1/2}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2\,x(t_{1/2}) = n_0(H_2O_2) - 2\,x_{(max)}/2$

و منه : $n_{t1/2}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - n_0(H_2O_2)/2 = n_0(H_2O_2)/2$ و منه : $[H_2O_2]_{t1/2} = [H_2O_2]_0/2$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

10ـ شرح كيفية تطور زمن نصف التفاعل ، إذا كان التحول الكيميائي المدروس قد تحقق عند حرارة أعلى : الحرارة هي عامل حركي . بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل . بالحفاظ على التركيز الإبتدائي ، فإن الشيء المتغير هو سرعة اختفاء المتفاعلات و منه يكون زمن نصف التفاعل أصغر .

التمرين ـ16

الماء الأوكسجيني هو مادة معقمة ، يعني أنه مركب ، بواسطة الأكسدة ، يقي من إلتهاب الأنسجة الحية بتحطيم الأعضاء الميكروسكوبية . يحتوي على جزيئات الماء الأوكسجيني H_2O_2 التي تستطيع أكسدة شوارد تارترات ذات الصيغة الكيميائية $C_4H_4O_6^{2-}$. المعادلة الكيميائية المنمذجة للتفاعل الكيميائي الحادث بين هاذين المركبين هي :

$$5\ H_2O_{2\,(aq)} + C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = 10\ H_2O + 4\ CO_{2(g)}$$

في كل التمرين نعتبر هذا التفاعل تام .

من أجل تحقيق التفاعل الكيميائي السابق نمزج محلول من الماء الأوكسجيني تركيزه c_1 حجمه V_1 مع محلول من ملحي يحتوي على شوارد التارترات تركيزه c_2 حجمه V_2 عند درجة الحرارة 20 °C . ثم نقوم بتحميض خفيف لمزيج التفاعلي . نفرض أن التحول الكيميائي يحدث في حجم ثابت . مدة هذا التفاعل الكيميائ من رتبة عدة أسابيع .

1ـ الدراسة الحركية للتحول الكيميائي

طالب حصل على جدول وصف تطور الجملة الكيميائية حيث : $n_1 < 5\ n_2$

معادلة التفاعل		$5\ H_2O_{2\,(aq)} + C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = 10\ H_2O + 4\ CO_{2(g)}$				
	التقدم					
الحالة الإبتدائية	0	n_1	n_2	بزيادة	بزيادة	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	بزيادة	بزيادة	4 x
الحالة النهائية	$x_{max} = n_1$	0	$n_2 - n_1$	بزيادة	بزيادة	4 n_1

aـ هناك أخطاء في هذا الجدول أين هي ؟ bـ اعط مظهر المنحنى الممثل لتركيز H_2O_2 بدلالة الزمن . برر إختيارك .

cـ عرف السرعة الحجمية v للتفاعل بدلالة التقدم x .

dـ بين أن عبارة هذه السرعة v بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_2]$ هي : $v = -1/5 \cdot d[H_2O_2]/dt$.

eـ كيف تتطور هذه السرعة بدلالة الزمن ؟ fـ لماذا تخضع لهذا النوع من التطور ؟ برر ذلك بيانيا دون حساب .

2ـ الوساطة المتجانسة

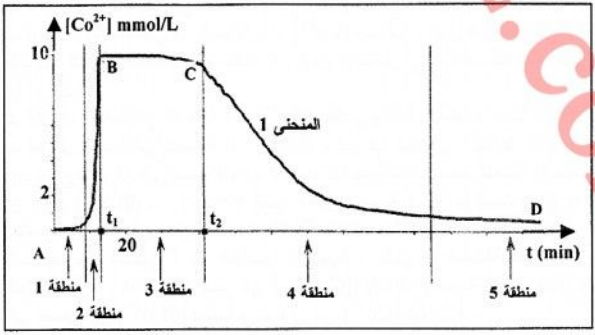
التفاعل الكيميائي السابق بطيئ جدا . حتى نتمكن من تحقيق الأكسدة لشوارد التارترات بالماء الأوكسجيني بشكل لحظي أو لحظيا يمكن إستعمال وسيط من شوارد الكوبالت II (Co^{2+}) الذي يعطي لون وردي للمحاليل .

هذا الوسيط يسمح للمتفاعلات بالوصول إلى النواتج بالطريق الأفضل طاقويا . هذا الطريق يمكن نمذجته بتفاعلين كيميائيين سريعين معادلتهما :

(1) $5\ H_2O_{2\,(aq)} + 10\ H_3O^+_{(aq)} + 10\ Co^{2+}_{(aq)} = 20\ H_2O + 10\ Co^{3+}_{(aq)}$

(2) $C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 10\ Co^{3+}_{(aq)} + 10\ H_2O = 4\ CO_{2(g)} + 8\ H_3O^+_{(aq)} + 10\ Co^{2+}_{(aq)}$

المزيج التفاعلي المدروس يحتوي على 60 mL من المحلول الملحي (الحاوي على شوارد التارترات $C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ بتركيز 0,2 mol/L) و 10 mL من محلول الماء الأوكسجيني تركيزه 11 mol/L و 5 mL من محلول كلور الكوبالت II بتركيز 0,15 mol/L .



ـ التطور الزمني لتركيز شوارد الكوبالت III الموجودة في المزيج التفاعلي السابق ممثل بالمنحنى التالي :

ملاحظة : شوارد الكوبالط $Co^{3+}_{(aq)}$ تعطي لون أخضر للمحاليل .

دراسة المنحنى 1

aـ في المنطقتين 2 و 4 ، المزيج التفاعلي له لون أخضر . ما هو لون المزيج التفاعلي في المناطق 1 ، 3 و 5 ؟ علل .

bـ من بين التفاعلين الكيميائيين المقترحين (1) و (2) : اذكر التفاعل الحادث في المنطقة 2 ، في المنطقة 3 و في المنطقة 4 برر إختيارك .

cـ اشرح الطريقة التي تسمح بتحديد السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t_3 حيث $(t_3 > t_2)$ ، و هذا إنطلاقا من المنحنى 1 علما أن : $v = -1/10 \cdot d[Co^{3+}]/dt$ (قيمة v غير مطلوبة) .

إحدى خصائص الوسيط أنه لا يظهر في المعادلة الكيميائية لتفاعل أكسدة شوارد التارترات بالماء الأوكسجيني .

www.bacdz.com
قسم الجزائر
WWW.DZIRI.COM

d_ كيف يبين المنحنى 1 هذه الخاصية ؟ e _ كمية المادة النهائية لـ CO_2 تكون أكبر ، أصغر أو لم تتغير بوجود الوسيط ؟
f_ لماذا يمكن التكلم هنا عن وساطة متجانسة ؟

الحـل ــ 16

1_ الدراسة الحركية للتحول الكيميائي

a_ تصحيح الأخطاء في الجدول : _ تحديد المتفاعل المحد : إما $n_1 - 5x = 0 \Rightarrow x = n_1/5$.
أو $n_2 - x = 0 \Rightarrow n_2 = x$ حيث : $n_1 < 5\, n_2$ إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = n_1/5$ mol .
إذن المتفاعل المحد هو H_2O_2 .

معادلة التفاعل		$5\,H_2O_{2\,(aq)} + C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = 10\,H_2O + 4\,CO_{2(g)}$				
	التقدم					
الحالة الإبتدائية	0	n_1	n_2	بزيادة	بزيادة	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_1 - 5x$	$n_2 - x$	بزيادة	بزيادة	$4x$
الحالة النهائية	$x_{max} = n_1/5$	0	$n_2 - (n_1/5)$	بزيادة	بزيادة	$4\,n_1/5$

b_ مظهر المنحنى الممثل لتركيز الماء الأوكسجيني بدلالة الزمن : منحنى دالة متناقصة . البيروكسيد متفاعل و بالتالي يتناقص تركيز المتفاعلات هو عامل حركي . في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحول عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البروكسيد تنقص و منه ينقص تركيزه و منه تنقص سرعة التحول .

c_ عرف السرعة الحجمية v للتفاعل بدلالة التقدم x : السرعة الحجمية عند اللحظة t تساوي إلى معامل توجيه المماس للمنحنى $dx(t)/dt$ عند هذه اللحظة مقسوم على حجم وسط التفاعل $v = 1/V \cdot dx/dt$.

d_ تبيان أن عبارة هذه السرعة v بدلالة تركيز الماء الأوكسجيني $[H_2O_2]$ هي : $v = -1/5 \cdot d[H_2O_2]/dt$:

$n_t(H_2O_2) = n_1 - 5x \Rightarrow [H_2O_2] = (n_1 - 5x)/V \Rightarrow x = (n_1 - [H_2O_2] \cdot V)/5$

$\Rightarrow dx/dt = -1/5 \cdot d[H_2O_2] \cdot V)/dt \Rightarrow v = -1/5 \cdot d[H_2O_2]/dt$

e_ كيفية تطور هذه السرعة بدلالة الزمن : $d([H_2O_2])/dt$ يمثل معامل توجيه المماس للمنحنى $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن عند $t = 0$ هذا المعامل سالب و قيمته كبيرة أي ميلان المماس كبير و منه سرعة التحول موجبة و أعظمية . و مع مرور الزمن قيمة المعامل تنقص تدريجيا بنقصان درجة الميلان للمماس و منه سرعة التحول تنقص تدريجيا .

7_ تفسير تطور السرعة بهذه الكيفية : تركيز المتفاعلات هو عامل حركي . في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحول عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البروكسيد تنقص و منه ينقص تركيزه و منه تنقص سرعة التحول .

f_ لماذا تخضع لهذا النوع من التطور ؟ في البداية ، تركيز البيروكسيد مرتفع و منه سرعة التحول عظمى . و خلال التفاعل مع مرور الزمن كمية البروكسيد تنقص و منه ينقص احتمال التصادم الفعال بين الجزيئات و منه تنقص سرعة التحول .

2_ الوساطة المتجانسة

دراسة المنحنى 1

a_ لون المزيج التفاعلي في المنطقة 1 : شوارد الكوبالط II تلون المحلول باللون الوردي .
_ لون المزيج التفاعلي في المنطقة 3 : $[Co^{3+}]$ عظمى . تلون المحلول باللون الأخضر .
_ لون المزيج التفاعلي في المنطقة 5 : $[Co^{3+}]$ ضعيف . تلون المحلول باللون الوردي .

b_ a_ التفاعل الحادث في المنطقة 2 : اللون الأخضر في هذه المنطقة يدل على وجود Co^{3+} و Co^{2+} و منه التفاعل الحادث هو (1) و (2) .
_ التفاعل الحادث في المنطقة 3 : $[Co^{3+}]$ عظمى و تبدأ بالتناقص . يبدأ التفاعل (2) .
_ التفاعل الحادث في المنطقة 4 : $[Co^{3+}]$ تستمر في التناقص . التفاعل (2) مستمر .

c_ شرح الطريقة التي تسمح بتحديد السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t_3 حيث $(t_3 > t_2)$ ، و هذا إنطلاقا من المنحنى 1 علما أن : $v = -1/10 \cdot d[Co^{3+}]/dt$ (قيمة v غير مطلوبة) : نرسم المماس عند t_3 ، ثم نحسب معامل توجيهه $d[Co^{3+}]/dt$.
نعوض عن قيمته في عبارة السرعة $v = -1/10 \cdot d[Co^{3+}]/dt$ و منها نحصل على قيمتها .

d_ كيف يبين المنحنى 1 هذه الخاصية : الوسيط لا يظهر في المعادلة الكيميائية . و منه كمية Co^{2+} الإبتدائية تساوي كميتها في الحالة النهائية . المنحنى 1 يشير إلى أن $[Co^{3+}]$ الإبتدائية معدومة إذن $[Co^{2+}]$ تكون أعظمية . في الحالة النهائية $[Co^{3+}]$ تؤول إلى الصفر إذن $[Co^{2+}]$ أعظمية و تساوي إلى $[Co^{2+}]$ الإبتدائية .

e_ كمية المادة النهائية لثاني أوكسيد الكربون تكون أكبر ، أصغر أو لم تتغير بوجود الوسيط : حسب جدول التقدم : $nCO_2 = 4\,x_{max}$. الوسيط لا يغير قيمة التقدم النهائي إذن nCO_2 النهائية هي نفسها في حالة عدم وجود الوسيط .

f_ يمكن التكلم هنا عن وساطة متجانسة لأن الوسيط و المتفاعلات في نفس الحالة و هي السائلة .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين ــ 17

عرف ماء جافيل منذ أكثر من قرنين و هو مادة مطهرة جد فعالة ضد العدوى البيكتيريا و الفيروسات .
ماء جافيل محلول مائي يحتوي على كلور الصوديوم ($Na^+ + Cl^-$) و هيبوكلوريت الصوديوم ($Na^+ + ClO^-$) و الصود ($Na^+ + OH^-$) . يصنع ماء جافيل بانحلال ثنائي الكلور الغازي في محلول الصود حسب معادلة التفاعل التالي :

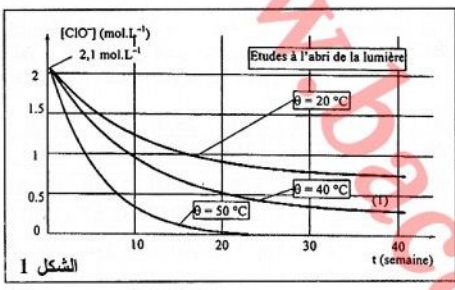
$$Cl_{2\,(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O$$

مبدأ فعالية ماء جافيل يكمن في سلوكه المؤكسد الراجع لشوارد الهيبوكلوريت $ClO^-_{(aq)}$.
في الجزائر تركيز ماء جافيل يقدر بالدرجة الكلورومترية و تمثل حجم ثنائي غاز الكلور بالليتر الواجب لصناعة 1 L من المحلول شاردة هيبوكلوريت بإمكانها أكسدة الماء إلى ثنائي الأوكسجين . حيث ترجع إلى شاردة الكلور . الثنائيات Ox/Red الداخلة في التفاعل هي : $ClO^-_{(aq)} / Cl^-_{(aq)}$ و $O_{2(g)} / H_2O$

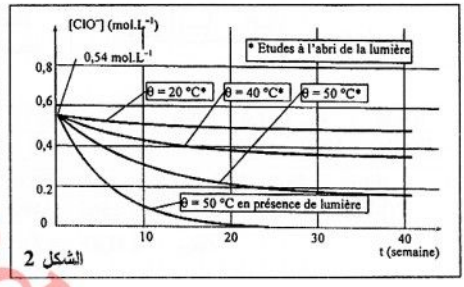
1ــ اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية للأكسدة الإرجاعية الموافقة . بين أن معادلة التفاعل هي :

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

هذا التفاعل يبين أن الدرجة الكلورومترية لماء جافيل يمكن أن تتغير مع الزمن . لدراسة شروط تخزين و حفض ماء جافيل و مشتقاته ندرس حركية تفاعل تفككه . سلسلتين من التجارب سمحت برسم المنحنيات المعطاة في نهاية التمرين .
2ــ نعتبر المنحنى في الشكل 1 لماء جافيل عند 48° .
a ــ شكل جدول التقدم التفاعل حرفيا . b ــ حدد السرعة الحجمية للتفاعل .
c ــ اكتب العلاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل و كمية المادة لـ $n_{ClO^-(aq)}$ عند t ثم عبر عن السرعة بدلالة التركيز $[ClO^-]$
3ــ ما هي العوامل الحركية للتفاعل مستعينا بالمنحنيات . a ــ 4 عرف زمن نصف التفاعل .
b ــ عند الدرجة $\theta = 40\ °C$ ، قارن بين زمن نصف التفاعل لـ ماء جافيل عند الدرجة 48° و ماء جافيل عند 12° .



الشكل 1



الشكل 2

الحـل ــ 17

1ــ كتابة المعادلات النصفية الإلكترونية : x 2

$$ClO^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cl^-_{(aq)} + H_2O$$
$$2\,H_2O = O_{2\,(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-$$

ــ استنتاج المعادلة الإجمالية للتفاعل :

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

2ــ a ــ تشكيل جدول تقدم التفاعل حرفيا :

معادلة التفاعل	$2\,ClO^-_{(aq)}$	=	$2\,Cl^-_{(aq)}$	+	$O_{2(g)}$
الحالة الإبتدائية	n_0 mol		0		0
الحالة النهائية	$n_0 - 2\,x_{max}$		$2\,x_{max}$		x_{max}

b ــ السرعة الحجمية للتفاعل : عند حجم كلي ثابت : $v(t) = 1/V \,.\, dx/dt$ (mol/(L . semaine))
c ــ العلاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل و كمية المادة لـ $n_{ClO^-(aq)}$ عند اللحظة t : حسب جدول تقدم التفاعل :

$$n_{ClO^-(aq)} = n_0 - 2\,x_{max} \Rightarrow x = (n_0 - n_{ClO^-(aq)})/2 \quad \text{و} \quad v = 1/V \,.\, dx/dt \;.$$

و منه : $v = 1/V \,.\, d\{n_0 - n_{ClO^-(aq)})/2\}/dt = -1/2V \,.\, d\{n_{ClO^-(aq)}\}/dt$. نضع : $[ClO^-_{(aq)}] = n_{ClO^-(aq)}/V$.
نحصل في الأخير على : $v = -1/2 \,.\, d[ClO^-_{(aq)}]/dt$

3ــ العوامل الحركية للتفاعل : ــ الحرارة : في نفس الدرجة الكلورومترية ، سرعة التفاعل تزداد بازدياد الحرارة .
ــ تركيز المتفاعلات : في نفس درجة الحرارة ، في غياب الضوء ، سرعة التفاعل تكون أكبر عند الدرجة 48° .
ــ الضوء : في نفس التركيز (12° درجة كلورومترية) و في نفس درجة الحرارة ($\theta = 40\ °C$) ، سرعة التفاعل تزداد بوجود الضوء أكبر مما هو في حالة غيابه .

www.bacdz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4 a ــ تعريف زمن نصف التفاعل : زمن نصف التفاعل هي اللحظة أين : $x = x_{max}/2$.

b ــ عند الدرجة $\theta = 40\ °C$ ، قارن بين زمن نصف التفاعل لـــ ماء جافيل عند الدرجة 48° و ماء جافيل عند 12° :

العينة	$[ClO^-_{(aq)}]_{1/2} = [ClO^-_{(aq)}]_0/2$	$t_{1/2}$
48° درجة كلورومترية	2,1/2 = 1,1 mol/L	8 semaines
12° درجة كلورومترية	0,54/2 = 0,27 mol/L	> 40 semaines

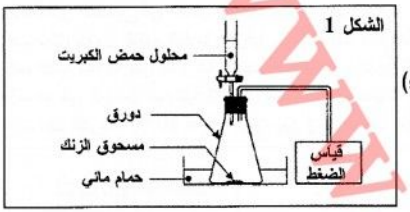
التمرين ــ18

الامطار الطبيعية حمضية لأنها تحتوي على غاز CO_2 المتواجد في الجو . من جهة أخرى إحتراق المواد المستحاثة (البترول ، الغاز ...) تنتج غاز SO_2 وغاز NO_2 التي تتأثر برطوبة الهواء الجوي لتتحول إلى حمض الكبريت و حمض الأزوت . تحمل هذه الأحماض بعيدا (سحب) لتسقط على شكل أمطار حمضية . عادة الأمطار المتساقطة تنساب من سقوف المنازل و المصانع على سيالات من الزنك . المعطيات : $M_{(Zn)} = 65,4\ g/mol$ ، قانون الغاز المثالي $P.V = nRT$.

التوتياء تتفاعل مع الحمض وفق المعادلة : $Zn_{(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$

1ــ متابعة حركية تحول كيميائي

لدراسة هذا التحول الذي نعتبره تحولا تاما ، نحقق التجربة المبينة في الشكل (1) .



الشكل 1

في اللحظة $t = 0$ ، نسكب بسرعة 0,50 g من مسحوق الزنك (التوتياء) على 75,0 mL من محلول حمض الكبريت ذي التركيز المولي بشوارد الهيدرونيوم H_3O^+ يساوي 0,40 mol/L .

إن تشكل الهيدروجين يسبب زيادة في الضغط الذي يجمع مع الضغط الجوي الموجود في البداية . قيم الضغط المقاس بجهاز التقاط الضغط عند لحظات مختلفة مدونة في الجدول التالي :

t(min	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
P(hPa)	1020	1030	1060	1082	1101	1120	1138	1172	1215	1259	1296	1335

t(min	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
P(hPa)	1413	1452	1513	1565	1608	1641	1697	1744	1749	1757	1757	1757

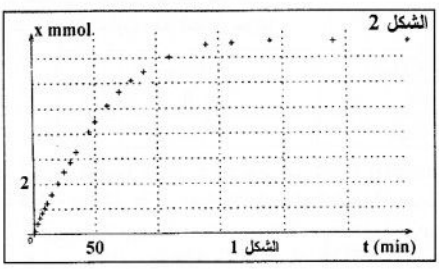
1ــ شكل جدول التقدم للتفاعل : $Zn_{(s)} + 2\ H_3O^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$

2ــ استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} . ما هو المتفاعل المحد ؟

3ــ نعتبر أن ثنائي الهيدروجين المنطلق من التفاعل هو غاز مثالي . في كل لحظة الزيادة في الضغط $(P - P_i)$ تتناسب مع كمية المادة $n_{(H2)}$ لثنائي الهيدروجين المتشكل و تتناسب عكسا مع V_{gaz} حجم الغاز الموجود في الدورق :

$(P - P_i) . V_{gaz} = n_{(H2)} RT$ ، حيث P_i يمثل الضغط المقاس في اللحظة $t = 0\ s$ ، P الضغط المقاس بجهاز قياس الضغط و T درجة الحرارة المطلقة للوسط (ثابتة في كل التجربة) .

a ــ ما هي العلاقة التي تعطي التقدم x للتفاعل بدلالة $(P - P_i)$ ، V_{gaz} ، R و T .



الشكل 2

b ــ نرمز بـــ P_{max} للضغط المقاس في الحالة النهائية ، أكتب العلاقة التي تعطي التقدم x_{max} بدلالة P_{max} ، P_i ، V_{gaz} ، R و T . استنتج العلاقة التي تعطي التقدم x :

$x = x_{max} (P - P_i)/(P_{max} - P_i)$.

بيان الشكل 2 يعطي تطور التقدم x بدلالة الزمن .

c ــ تحقق بيانيا من القيمة x_{max} ، الموجودة في السؤال (2) .

d ــ بالإستعمال بجدول النتائج ، عين قيمة التقدم في اللحظة $t = 50,0\ min$. ثم تحقق منها من البيان .

e ــ كيف يمكن دراسة تطور السرعة الحجمية للتفاعل خلال التحول الكيميائي المدروس من البيان ؟ فسر هذا التطور كيفيا .

نذكر بعبارة السرعة الحجمية للتفاعل : $v = 1/V . dx/dt$ ، V : حجم المحلول ، معتبر ثابت خلال التفاعل .

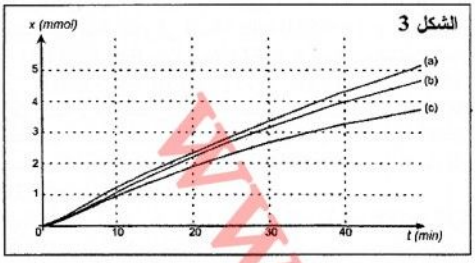
II ــ العوامل الحركية :

تأثير التركيز المولي لشوارد الهيدروجين . نستعمل الجهاز السابق (الشكل 1) ، و نحقق التجارب الثلاثة التالية :

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التجربة	تجربة 1	تجربة 2	تجربة 3
درجة الحرارة	25 °C	25°C	25 °C
الكتلة الإبتدائية للزنك	0,50 g	0,50 g	0,50 g
شكل الزنك	مسحوق	مسحوق	مسحوق
حجم محلول حمض الكبريت المسكوب	75 mL	75 mL	75 mL
التركيز المولي الإبتدائي لشوارد الهيدرونيوم	0,40 mol/L	0,40 mol/L	0,40 mol/L

الشكل 3



لكل من التجارب الثلاثة 1 ، 2 و 3 نرسم على الشكل 3 المنحنيات a , b , c و هي تمثل تقدم التفاعل خلال 50 دقائق الأولى .

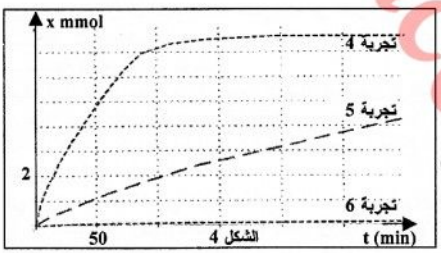
أرفق كل منحنى من الشكل 2 رقم التجربة الموافقة له ، علل تأثير حالة و شكل الزنك : نستعمل جهاز (الشكل 1) ، و نحقق ثلاثة تجارب جديدة :

1ـ باستعمال مسحوق الزنك .

2ـ باستعمال حبات الزنك حديثة التحضير .

3ـ باستعمال حبات الزنك قديمة .

التجربة	تجربة 4	تجربة 5	تجربة 6
درجة الحرارة	25 °C	25 °C	25 °C
الكتلة الإبتدائية للزنك	0,50 g	0,50 g	0,50 g
شكل الزنك	مسحوق	حبات	حبات الزنك قديمة مغطاة بطبقة من كربونات الزنك
حجم محلول حمض الكبريت المسكوب	75 mL	75 mL	75 mL
التركيز الابتدائي لشوارد الهيدرونيوم	0,50 mol/L	0,50 mol/L	0,50 mol/L



الشكل 4

نرسم البيانات x = f(t) للتجارب الثلاثة و نتحصل على (الشكل 4)

a ـ انطلاقا من البيانات المتحصل عليها خلال التجارب 4 ، 5 ، فسر تأثير سطح الزنك الملامس للمحلول على سرعة التفاعل .

b ـ في وسط رطب ، الزنك يتغطى بطبقة رقيقة من كربونات الزنك والتي تعطي له مظهرا زلجا .

انطلاقا من البيانات المتحصل عليها ، بين مدى تأثير طبقة كربونات الزنك على سرعة التفاعل .

III ـ الأمطار الحمضية .

الأمطار ، الثلوج الطبيعية غير المتلوثة لها pH حامضي .

هذه الحموضة ناتجة عن انحلال ثاني أكسيد الكربون في الماء .

معادلة التفاعل بين الماء و ثنائي أكسيد الكربون تكتب على الشكل : $CO_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = HCO^-_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

في فرنسا متوسط pH السنوي لمياه الأمطار هي من رتبة 5 أي القيمة المتوسطة للتركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم المتواجودة في مياه الأمطار : $[H_3O^+] = 10^{-5}$ mol/L

بين أن العوامل الحركية الثلاثة المدروسة في الفقرة (2) ، تسمح بتبرير استعمال صفائح الزنك لمدة طويلة في المباني .

الحـل ـ 18

1ـ متابعة حركية تحول كيميائي : جدول التقدم للتفاعل : $Zn_{(s)} + 2\,H_3O^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$

معادلة التفاعل		$Zn_{(s)}$	+ $2\,H_3O^+$	= $Zn^{2+}_{(aq)}$	+ $H_{2(g)}$	+ $2\,H_2O_{(l)}$
الحلة الابتدائية	0	$n(Zn)_i$	$n(H_3O^+)_i$	0	0	بالزيادة
الحالة أثناء التحول	x	$n(Zn)_i - x$	$n(H_3O^+)_i - 2\,x$	x	x	بالزيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$n(Zn)_i - x_{max}$	$n(H_3O^+)_i - 2\,x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بالزيادة

2ـ استنتاج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} و المتفاعل المحد

إما $n(Zn)_i - x = 0 \Rightarrow x = n(Zn)_i = m/M = 0{,}50/65{,}4 = 7{,}6$ mmol .

www.dzpen.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

أو $n(H_3O^+)_i - 2x = 0 \Rightarrow x = n(H_3O^+)_i/2 = ([H_3O^+] . V)/2 = (0,40 . 75 . 10^{-3})/2 = 15 . 10^{-3}$ mol

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 7,6$ mmol . و منه نستنتج أن الزنك هو المتفاعل المحد .

3ـ a ـ ما هي العلاقة التي تعطي التقدم x للتفاعل بدلالة $(P - P_i)$ ، V_{gaz} ، R و T : حسب جدول تقدم التفاعل :

$n(H_2) = x$ و حسب النص : $(P - P_i) . V_{gaz} = n_{(H2)} RT$ إذن : $x = [(P - P_i) . V_{gaz}]/[R . T]$

b ـ أكتب العلاقة التي تعطي التقدم x_{max} بدلالة P_{max} ، P_i ، V_{gaz} ، R و T : من أجل $P = P_{max}$ فإن $x = x_{max}$. و منه :

$x_{max} = [(P_{max} - P_i) . V_{gaz}]/[R . T] \Rightarrow x / x_{max} = [(P - P_i) . V_{gaz}]/[R . T] . [R . T]/ [(P_{max} - P_i) . V_{gaz}]$

و منه : $x = x_{max} . (P - P_i) / (P_{max} - P_i) \Rightarrow x / x_{max} = (P - P_i) / (P_{max} - P_i)$.

c ـ التحقق القيمة $x_{max} = 7,6$ mmol : من أجل $t > 200$ min ، $x = Cte = x_{max}$ نقرأ على البيان : $x_{max} = 7,6$ mmol .

d ـ تعيين قيمة التقدم في اللحظة $t = 50,0$ min : من أجل $t = 50,0$ min ، $P = 1452$ hPa و من جهة أخرى :

نقرأ : $P_i = 1020$ hPa ، $P_{max} = 1757$ hPa . باستخدام العبارة السابقة :

$x = x_{max} . (P - P_i) / (P_{max} - P_i) = 7,6 . 10^{-3} . (1452 - 1020) / (1757 - 1020) = 4,5$ mmol

e ـ كيفية دراسة تطور السرعة الحجمية للتفاعل خلال التحول الكيميائي المدروس من البيان : $v = 1/V . dx/dt$ ، بما أن حجم المحلول ، معتبر ثابت خلال التفاعل إذن السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .

II ـ العوامل الحركية :

ـ ارفاق كل منحنى من الشكل 2 رقم التجربة الموافقة له : التركيز الإبتدائي لشوارد الأكسونيوم عامل حركي كلما كان مرتفعا كلما كانت السرعة مرتفعة . $[H_3O^+]_{exp1} > [H_3O^+]_{exp2} > [H_3O^+]_{exp3} \Rightarrow v_{exp1} > v_{exp2} > v_{exp3}$

و من ملاحظة معاملات توجيه المماسات للمنحنيات نجد أن : $dx/dt_{exp1} > dx/dt_{exp2} > dx/dt_{exp3}$

و منه : نرفق التجربة 1 بالمنحى a و التجربة 2 بالمنحنى b و التجربة 3 بالمنحنى c .

a ـ تفسير تأثير سطح الزنك الملامس للمحلول على سرعة التفاعل : سرعة التفاعل في التجربة 4 أكبر من سرعة التفاعل في التجربة 5 إذن مسحوق الزنك يعطي مساحة سطح التماس أكبر من الحبات و منه كلما كان سطح التماس أكبر كلما كبرت السرعة

b ـ تبيان مدى تأثير طبقة كربونات الزنك على سرعة التفاعل : في التجربة 6 ، التقدم يزداد بشكل بطيء جدا . تقريبا لا يوجد تفاعل بين الزنك و المحلول الحمضي . طبقة كربونات الزنك تقي معدن الزنك من التأثير المحمضي .

III ـ الأمطار الحمضية .

تبيان أن العوامل الحركية الثلاثة المدروسة في الفقرة (2) ، تسمح بتبرير استعمال صفائح الزنك لمدة طويلة في المباني :

ـ تركيز شوارد الهيدرونيوم : مياه الأمطار قليلة التركيز بشوارد H_3O^+ ، و منه سرعة التفاعل تكون بطيئة .

ـ مساحة سطح التماس للزنك :

سيالة الزنك توفر سطح تماس صغير بالنسبة لمسحوق الزنك . و هنا أيضا تصبح سرعة التفاعل بطيئة .

ـ طبقة كربونات الزنك : هذه الطبقة تنقص من التماس بين معدن الزنك و مياه الأمطار الحمضية . و هنا أيضا تصبح سرعة التفاعل بطيئة . كل العوامل الحركية تبرر استعمال صفائح الزنك لمدة طويلة في المباني .

التمرين ـ 19

في إطار بحث استكشافي Spéléologie ، أراد التلاميذ زيارة مغارة أين يمكن أن يصادفو سحابة لغاز CO_2 بتركيز مرتفع . إن استنشاق غاز CO_2 بكثافة كبيرة يمكن أن تؤدي إلى الإغماء و حتى إلى الموت . غاز CO_2 يتشكل بسبب تأثير المياه الباطنية الحمضية على كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المتواجدة في الصخور . أستاذ الكيمياء اقترح عليهم دراسة هذا التفاعل .

المعطيات : درجة حرارة المخبر عند إجراء التجارب 25°C ، الضغط الجوي $P_{atm} = 1,020 . 10^5$ Pa

قانون الغاز المثالي $PV = nRT$ حيث $R = 8,31$ SI . الكتل المولية : $M(Ca) = 40$g/mol ، كثافة غاز بالنسبة للهواء $d = M/29$ حيث M الكتلة المولية للغاز .

نضع في بالون كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ (s) و محلول حمض كلور الماء $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ فينتج غاز CO_2 خلال التفاعل والذي يمكن تجميعه في مخبار مدرج .

يضع أحد التلاميذ في البالون حجما $V = 100$ mL من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي 0,1 mol/L و 2,0 g من كربونات الكالسيوم بينما تلميذ آخر يشغل الكرونومتر عند اللحظة $t = 0$. يسجل التلاميذ $V(CO_2)$ الناتج في لحظات مختلفة حيث الضغط يبقى ثابتا .

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
$V(CO_2)$(mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103

t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
$V(CO_2)$(mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

WWW.DZPEN.COM

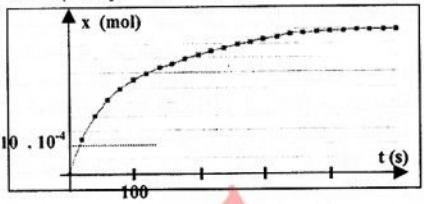
التحول الكيميائي الحادث ينمذج بالمعادلة التالية : $CaCO_{3(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_2(g) + 3\ H_2O_{(l)}$

1ـ احسب كثافة غاز CO_2 بالنسبة للهواء . في أي مناطق من المغارة يمكن لهذا الغاز أن يتكاثف ؟

2ـ عين كمية المادة الإبتدائية لكل متفاعل .

3ـ قدم جدولا لتقدم التفاعل . استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} ثم حدد المتفاعل المحد

4ـ a ـ عبر ، في اللحظة t ، عن التقدم x بدلالة $V(CO_2)$ ، درجة الحرارة T ، الضغط P و ثابت الغاز المثالي R ثم احسب قيمته عند اللحظة $t = 20\ s$.



b ـ احسب الحجم الأعظمي لغاز CO_2 الذي يمكن الحصول عليه في شروط التجربة . هل التحول تاما ؟

5ـ بعد حساب قيم التقدم x في اللحظات السابقة ، رسم التلاميذ البيان الممثل في الشكل المرفق . $x = f(t)$

a ـ اعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة x و حجم الوسط التفاعلي Vs . كيف تتغير هذه السرعة ؟

b ـ عرف زمن نصف التفاعل ثم عين قيمته من البيان .

6ـ إذا كانت درجة حرارة المغارة المراد استكشافها أقل من 25 °C .

a ـ ما هو تأثير انخفاض درجة الحرارة على سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$.

b ـ ارسم كيفيا مع البيان السابق شكل المنحنى $x = g(t)$ لتقدم التفاعل في هذه الحالة .

7ـ إن التحول السابق يمكن أن يتابع بواسطة قياس ناقلية الوسط التفاعلي في كل لحظة .

a ـ ما هي الشوارد المتواجدة في الوسط التفاعلي ؟ ومن هي الشاردة الخاملة كيميائيا (تركيزها لا يتغير) ؟

b ـ نلاحظ تجريبيا تناقص في الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي ، برر هذه الملاحظة (دون أي حساب) ، علما أن عند 25 °C : $\lambda_{H3O^+} = 35\ mS . m^2/mol$ ، $\lambda_{Ca^{2+}} = 12\ mS . m^2/mol$ ، $\lambda_{Cl^-} = 7,5\ mS . m^2/mol$

c ـ احسب σ_0 عند اللحظة $t = 0$. d ـ بين أنه توجد علاقة بين σ و التقدم x بحيث : $\sigma = 4,25 - 580 . x$

e ـ احسب σ من أجل التقدم الأعظمي x_{max} .

الحل ـ 19

1ـ حساب كثافة غاز CO_2 بالنسبة للهواء : $d = M/29 = 44/29 = 1,5$. إذن CO_2 أكبر كثافة من الهواء و منه غاز CO_2 يتكاثف في المناطق السفلى للمغارة .

2ـ تعيين كمية المادة الإبتدائية لكل متفاعل : $n(H_3O^+) = C . V_s = 0,100 . 0,1 = 1,0 . 10^{-2}\ mol$

$n(CaCO_3) = m/M = 2,0 /100 = 2,0 . 10^{-2}\ mol$

3ـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$CaCO_{3(s)}$ +	$2\ H_3O^+_{(aq)}$ =	$Ca^{2+}_{(aq)}$ +	$CO_2(g)$ +	$3\ H_2O_{(l)}$
الحلة الابتدائية	0	$2,0 . 10^{-2}\ mol$	$1,0 . 10^{-2}\ mol$	0	0	بالزيادة
الحالة أثناء التحول	x	$2,0 . 10^{-2} - x$	$1,0 . 10^{-2} - 2\ x$	x	x	بالزيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$2,0 . 10^{-2} - x_{max}$	$1,0 . 10^{-2} - 2\ x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بالزيادة

إما $2,0 . 10^{-2} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 2,0 . 10^{-2}\ mol$. أو $1,0 . 10^{-2} - 2\ x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 5,0 . 10^{-3}\ mol$

إذن القيمة الأعظمية للتقدم : $x_{max} = 5,0 . 10^{-3}\ mol$. و منه نستنتج أن شوارد الهيدرونيم هي المتفاعل المحد .

4ـ a ـ عبارة التقدم x : حسب معادلة التفاعل الغاز الوحيد المنطلق هو CO_2 ، و لدينا : $n(CO_2) = x$ ،

و منه : $P_{atm} V(CO_2) = n(CO_2) R T \Rightarrow P_{atm} V(CO_2) = x R T \Rightarrow x = [P_{atm} V(CO_2)]/[R T]$

ـ قيمته عند اللحظة $t = 20\ s$: من الجدول : $V(CO_2) = 29 . 10^{-6}\ m^3$: $x = [P_{atm} V(CO_2)]/[R T] = 1,2 . 10^{-3}\ mol$

b ـ حساب الحجم الأعظمي لغاز CO_2 : $V(CO_2)_{max} = [x_{max} . R T]/[P_{atm}] = 1,21 . 10^{-4}\ m^3 = 121\ mL$

نلاحظ أن $V(CO_2)_{max} = V(CO_2)_f$ عند اللحظة $t = 440\ s$ إذن : $x_{max} = x_f$ و منه التحول تام .

5ـ a ـ عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة x و حجم الوسط التفاعلي Vs : $v = 1/V_s . dx/dt$. السرعة الحجمية للتفاعل لها علاقة مع تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن (معامل توجيه المماس للمنحنى) dx/dt . و بما أن dx/dt يتناقص مع الزمن إذن السرعة الحجمية كذلك تتناقص مع مرور الزمن .

b ـ تعريف زمن نصف التفاعل : هي المدة الزمنية أين يصل فيها تقدم التفاعل نصف التقدم النهائي : $x(t_{1/2}) = x_f /2$

في هذا التحول لدينا : $x_f = x_{max}$ إذن : $x(t_{1/2}) = x_{max} /2 = 0,9\ mmol$. نقرأ على المنحنى : $t_{1/2} = 57\ s$.

6ـ a ـ إذا انخفضت درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$ تكون أصغر مما هو عند 25 °C .

www.bac.dz.com
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

b_ رسم كيفيا مع البيان السابق شكل المنحنى $x = g(t)$ لتقدم التفاعل في هذه الحالة : انظر الشكل . قيمة التقدم النهائي لم تتغير و الذي يتغير هو لحظة الوصول إليها حيث تتطلب زمن أكبر من 440 s للوصول إليها .

ملاحظة : من أجل $t = 500\ s$ فإن $dx/dt \neq 0$ حيث التفاعل لم ينتهي .

7_ a_ الشوارد المتواجدة في الوسط التفاعلي هي : $H_3O^+_{(aq)}$ ، $Ca^{2+}_{(aq)}$ ، $Cl^-_{(aq)}$. _ الشاردة الخاملة هي : $Cl^-_{(aq)}$.

b_ تبرير تناقص الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي : حسب المعادلة ، حتى تتشكل شاردة واحدة من الكالسيوم $Ca^{2+}_{(aq)}$ يجب أن تختفي شاردتين من الهيدرونيوم $H_3O^+_{(aq)}$ التي قيمة ناقليتها النوعية المولية الشاردية أكبر مما هي للكالسيوم و منه الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي تنقص .

c_ حساب σ_0 عند اللحظة $t = 0$: عند اللحظة $t = 0$ لا توجد شوارد الكالسيوم و منه :

_ العلاقة التي تربط $[H_3O^+]$ و $[Cl^-_{(aq)}]$ عند كل لحظة t : حسب الجدول : $[Cl^-_{(aq)}] = C$ عند كل لحظة t .

c_ عبارة σ للمزيج بدلالة $[H_3O^+]$ و الناقليات النوعية المولية الشاردية : $\sigma_0 = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) . C = 4{,}25\ S/m$

d_ العلاقة بين σ و التقدم x بحيث : $\sigma = 4{,}25 - 580 . x$

$$\sigma = \lambda_{H3O+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl-} [Cl^-] + \lambda_{Ca2+} [Ca^{2+}] .$$

$$\sigma = \lambda_{H3O+} (C\ V - 2x)/V_s + \lambda_{Cl-} . C + \lambda_{Ca2+} . x/V_s .$$

$$\sigma = \lambda_{H3O+} . C - 2x\lambda_{H3O+})/V_s + \lambda_{Cl-} . C + \lambda_{Ca2+} . x/V_s .$$

$$\sigma = (\lambda_{H3O+} + \lambda_{Cl-}) . C + x/V_s [- 2\ \lambda_{H3O+}) + \lambda_{Ca2+}] .$$

$$\sigma = \sigma_0 + x/V_s [- 2\ \lambda_{H3O+}) + \lambda_{Ca2+}] = 4{,}25 + x/(0{,}1 . 10^{-3}) [- 2 . 35 . 10^{-3}) + 12 . 10^{-3}] .$$

و منه : $\sigma = 4{,}25 - 580 . x$

e_ حساب σ من أجل التقدم الأعظمي x_{max} : $\sigma = 4{,}25 - 580 . x_{max} = 1{,}35\ S/m$

www.dzpen.com

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM