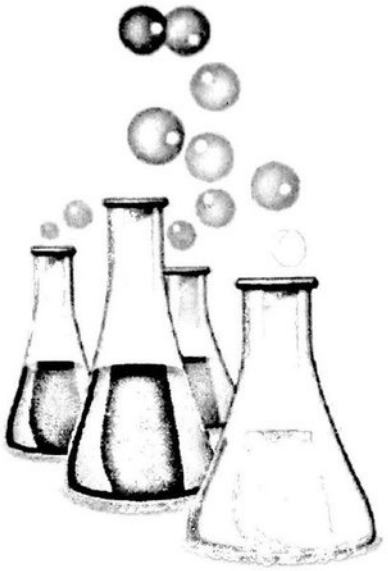
الوحدة الأولى:



المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الوحدة رقم 01:
المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

الملخص:

1- تركيز محلول مائي و كمية المادة:

- علاقة كمية المادة بالكتلة:

$n = \frac{m}{M}$ حيث: n كمية المادة وتقدر بالمول mol، و m كتلة المادة الصلبة أو السائلة وتقدر بـ g، و M تقدر بـ g/mol.

- علاقة كمية المادة بحجم غاز:

$n = \frac{V_g}{V_M}$ حيث V_g حجم الغاز و يقدر بـ L و V_M الحجم المولي ويقدر بـ L/mol وله علاقة بالشروط النظامية.

- التركيز المولي:

$c = \frac{n}{V}$ حيث: c يقدر بـ mol/L والحجم V يقدر بـ L.

- التركيز الكتلي:

$c_m = \frac{m}{V}$ حيث: c_m يقدر بـ g/L

- العلاقة بين c و c_m:

$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{c_m}{M}$ ومنه: $c = \frac{c_m}{M}$

- العلاقة بين التركيز المولي و درجة النقاوة:

$$c = \frac{10.P\,d}{M}$$

حيث: P درجة النقاوة $(\%)$.

- d كثافة المذاب بالنسبة للماء.

- M الكتلة المولية الجزيئية g/mol.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2. قانون الغازات المثالية:

$$PV = n.RT$$

حيث: P ضغط الغاز ويقدر بـ: الباسكال Pa

$1bar = 10^5 Pa$ و $1atm = 1,013 \times 10^5 Pa$.

V: حجم الغاز بـ m^3.

n: كمية مادة الغاز بـ mol.

R: ثابت الغازات المثالية $R = 8,314 SI$.

T: درجة الحرارة المطلقة بالكلفن (K°).

$$T(K^\circ) = \theta(C^\circ) + 273$$

$\theta(C^\circ)$ درجة الحرارة المئوية بالسلسيس.

3. الناقلية الكهربائية:

- الناقلية G عبارتها: $G = \frac{1}{R} = k\sigma$ حيث G تقدر بـ السيمنس (S) و R: المقاومة (Ω).

و $k = \frac{S}{L}$ ثابت خلية القياس ويقدر بـ (m)، S السطح المغمور، L البعد بين اللبوسين.

σ الناقلية النوعية: عبارتها $\sigma = \lambda_i c_i$ وتقدر بـ: $S.m^{-1}$.

λ_i: الناقلية النوعية المولية الشاردية وتقدر بـ $(S.m^2.mol^{-1})$.

c_i: التركيز المولي للشاردة: mol/m^3.

- في محلول شاردي يحتوي على شوارد X^+ و X^-: $\sigma = \lambda_{X^+}[X^+] + \lambda_{X^-}[X^-]$

4. تقدم التفاعل وجدول التقدم:

- **تقدم التفاعل:**

يرمز له بالرمز x ويقدر بالمول (mol)، ويسمح لنا بمتابعة تطور التحول الكيميائي.

- **جدول تقدم التفاعل:** ينمذج التحول الكيميائي بمعادلة التفاعل التالية:

$$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$$

حيث: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ تسمى المعاملات الستوكيومترية و A, B المتفاعلان، C, D الناتجان.

حالة الجملة	التقدم $x\,(mol)$	$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$			
الابتدائية	$x = 0$	n_{0A}	n_{0B}	0	0
الانتقالية	$x > 0$	$n_{0A} - \alpha x$	$n_{0B} - \beta x$	γx	δx
النهائية	x_f	$n_{0A} - \alpha x_f$	$n_{0B} - \beta x_f$	γx_f	δx_f

المتفاعل المحد:

هو المتفاعل الذي تستهلك كمية مادته قبل كل المتفاعلات.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المزيج الستوكيومتري: يكون المزيج ستوكيومتريا إذا تحقق ما يلي: $\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$

5. الأكسدة و الإرجاع:

- مفهوم المؤكسد (Ox): هو كل فرد كيميائي (ذرة، شاردة، جزيء) قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.
- مفهوم المرجع (Red): هو كل فرد كيميائي (ذرة، شاردة، جزيء) قادر على فقد إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.
- مفهوم عملية الأكسدة: هو تحول كيميائي يحدث خلاله فقدان إلكترون أو أكثر من طرف المرجع $Red \rightarrow Ox + n\bar{e}$.
- مفهوم عملية الإرجاع: هو تحول كيميائي يحدث خلاله اكتساب إلكترون أو أكثر من طرف المؤكسد $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$.

التفاعل أكسدة إرجاع:

هو تفاعل يتم خلاله انتقال إلكترون أو أكثر من مرجع الثنائية الأولى (Ox_1/Red_1) إلى مؤكسد الثنائية الثانية (Ox_2/Red_2) أو من مرجع الثنائية الثانية إلى مؤكسد الثنائية الأولى.

ملاحظـــــات:

من أجل الكتابة السليمة لمعادلات تفاعل الأكسدة الإرجاعية نتبع ما يلي:

1- نكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع.

2- نوازن المعادلتين النصفيتين بالاعتماد على مبدأ انحفاظ العنصر الكيميائي، ثم مبدأ إنحفاظ الشحنة الكهربائية.

3- زيادة الأكسجين في طرف يعدل بالماء في الطرف الآخر.

4- زيادة الهيدروجين في طرف يعدل في الطرف الآخر بشوارد الهدروجين (H^+) أو شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) إذا كان الوسط حمضي، أو (OH^-) إذا كان الوسط أساسي.

6. المدة الزمنية المستغرقة في تحول كيميائي:

تصنف التحولات الكيميائية إلى ثلاثة أنواع وذلك بالاعتماد على المدة الزمنية المستغرقة في هذا التحول.

1- التحولات الكيميائية السريعة:

هي التحولات التي تتم في مدة زمنية قصيرة جدا، بحيث لا يمكن متابعتها بالعين المجردة أو باستعمال وسائل قياس، أي هي تحولات لحظية.

2- التحولات الكيميائية البطيئة:

هي التحولات التي تستغرق عدة ثواني، دقائق، أو ساعات.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3. التحولات الكيميائية البطيئة جدا:

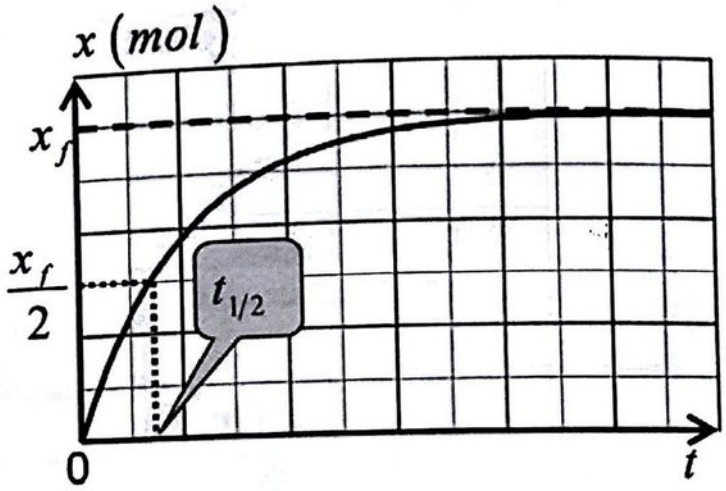
هي التحولات التي تستغرق عدة أيام أو عدة أشهر، فنقول أن الجملة الكيميائية عاطلة حركيا.

7. المتابعة الزمنية لتحول كيميائي:

أ. الطريقة الكيميائية: تعتمد على المعايرة.

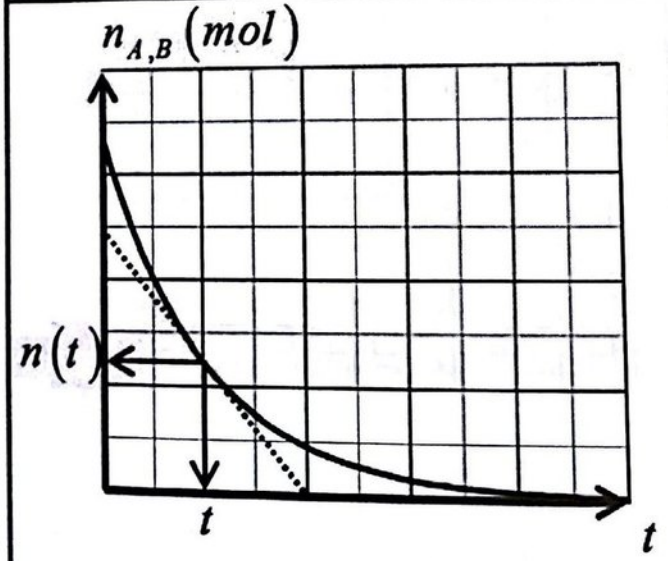
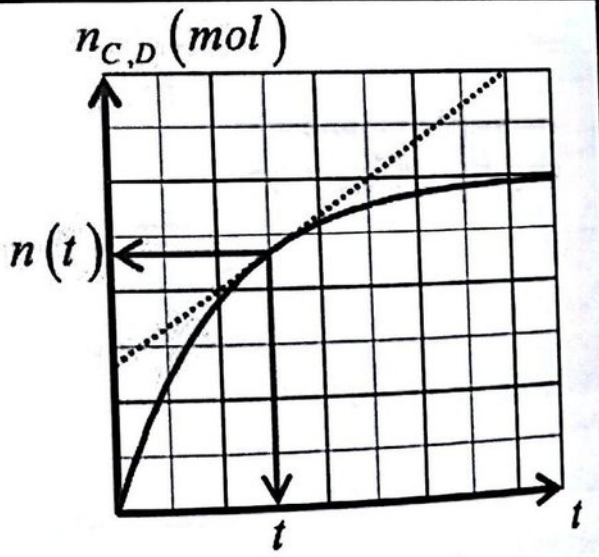
ب. الطريقة الفيزيائية: تعتمد على قياس مقدار فيزيائي مثل الضغط (p)، الحجم (V)، الناقلية (G) .....الخ.

- **زمن نصف التفاعل** $t_{1/2}$: هو المدة الزمنية اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.



8. سرعة التفاعل:

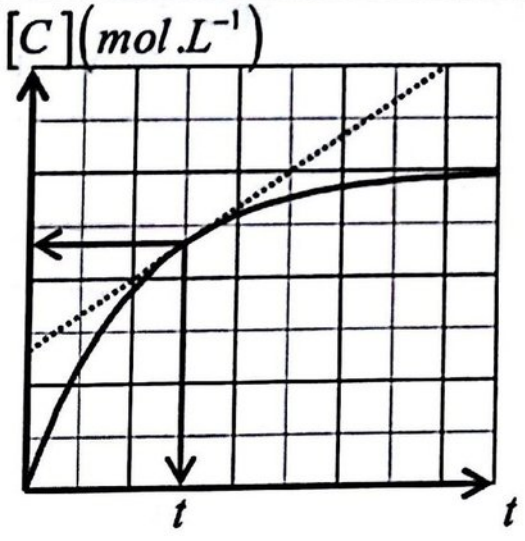
معادلة التفاعل: $\alpha.A + \beta.B = \gamma.C + \delta.D$

سرعة اختفاء A أو B	سرعة تشكل C أو D
	
$v_{A,B} = -\frac{dn_{A,B}}{dt}$	$v_{C,D} = \frac{dn_{C,D}}{dt}$

السرعة اللحظية تمثل ميل المماس عند اللحظة t

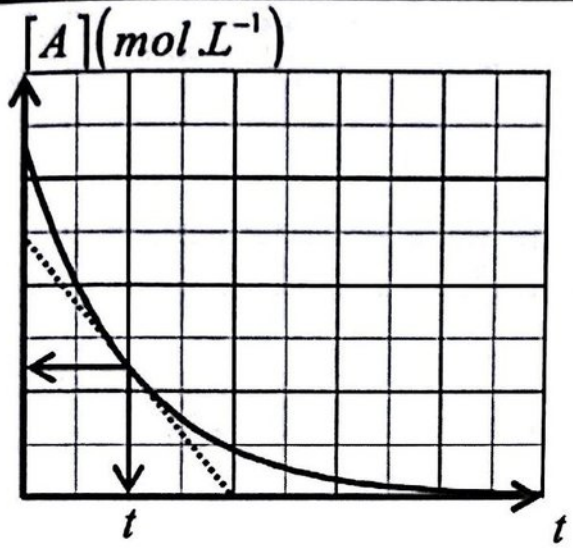
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

السرعة الحجمية لتشكل C أو D



$$v_{vol} = \frac{d[C]}{dt}$$

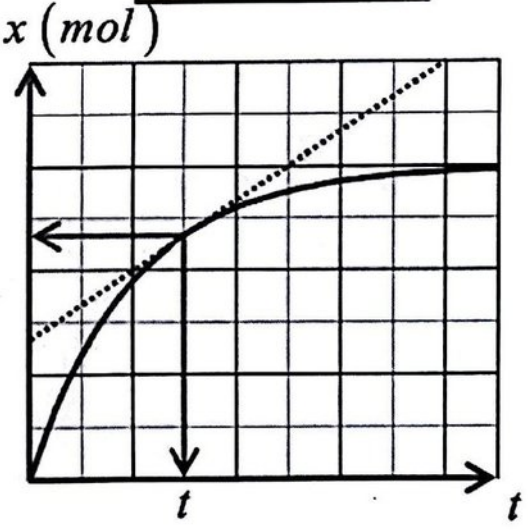
السرعة الحجمية لاختفاء A أو B



$$v_{vol} = -\frac{d[A]}{dt}$$

السرعة الحجمية تمثل ميل المماس عند اللحظة t

سرعة التفاعل



$v = \frac{dx}{dt}$ تمثل ميل المماس عند اللحظة t

السرعة الحجمية للتفاعل: $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$

ملاحظات

- وحدة السرعة المتوسطة و اللحظية للتشكل أو الاختفاء هي (mol/s).
- وحدة السرعة الحجمية هي: $(mol.L^{-1}s^{-1})$
- العلاقة بين سرعة التفاعل و السرع اللحظية للتشكل و الاختفاء هي:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

العوامل الحركية:

نسمي عاملا حركيا كل ما يغير في سرعة التفاعل و هي:

1- **درجة الحرارة.**

2- **التراكيز المولية للمتفاعلات.**

3- **الوسيط**

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين حول:
المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

التمرين 01:

- عرف المفاهيم التالية:

- المؤكسد (Ox) - المرجع (Red) - تفاعل الأكسدة الارجاعية - المتفاعل المحد

- التقدم النهائي x_f - التقدم الأعظمي x_{max} - زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

- السرعة الحجمية للتفاعل.

التمرين 02:

- أتمم المعادلات النصفية التالية، مبينا نوعها (نصفية للأكسدة أو نصفية للإرجاع) ثم استنتج الثنائية (Ox/Red).

1- $I_2 + ... \rightarrow ...I^-$

2- $H_2O_2 \rightarrow O_2 + ... + ...$

3- $...S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + ...$

4- $MnO_4^- + ...H^+ + ... \rightarrow Mn^{2+} + ...$

5- $H_2C_2O_4 \rightarrow ...CO_2 + ... + ...\bar{e}$

التمرين 03:

استنتج الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في كل تفاعل:

1- $Mg_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$

2- $S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$

3- $2MnO^-_{4(aq)} + 5H_2O_{2(aq)} + 6H^+_{(aq)} = 2Mn^{2+}_{(aq)} + 5O_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$

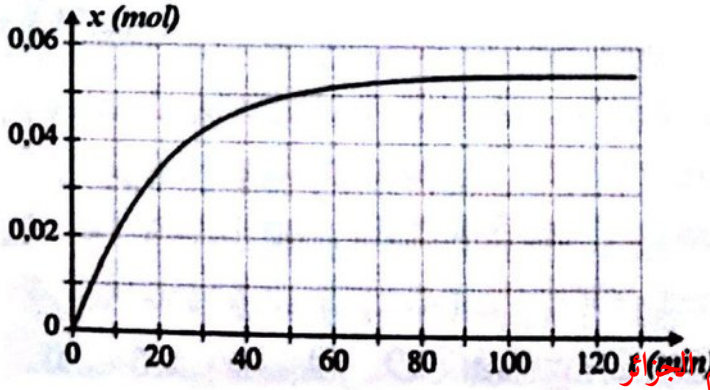
4- $3C_2H_2O_{4(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 8H^+_{(aq)} = 6CO_{2(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$

التمرين 04:

يمثل البيان التالي تغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن $x = f(t)$ لتفاعل شوارد البيروكسوديكبريتات مع شوارد اليود في محلول مائي حجمه $V = 1L$.

معادلة التفاعل هي:

$$S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$$



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1ـ أنجز جدولا لتقدم هذا التفاعل.

2ـ حدد قيمة سرعة التفاعل عند اللحظتين: $t = 0$ و $t = 50\,\text{min}$.

3ـ أعط تفسيرا لتطور سرعة التفاعل.

4ـ حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

التمرين 05:

خلال التتبع الزمني للتحول الكيميائي بين شوارد البيروكسوديكبريتات مع شوارد اليود في محلول مائي حجمه V و المنمذج بالمعادلة التالية: $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^{-} = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$.

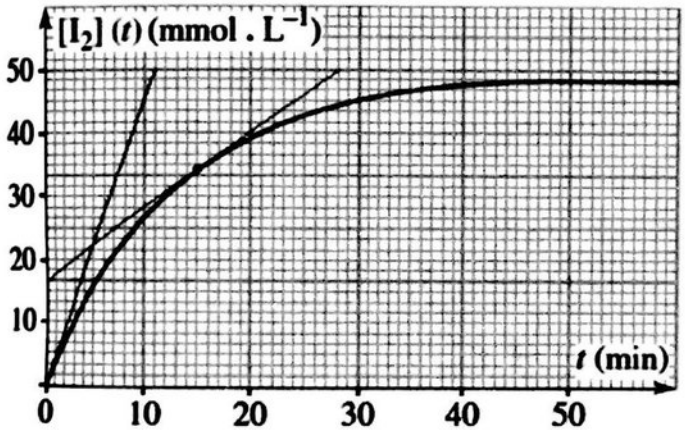
مكنت معايرة كمية مادة ثنائي اليود المتشكلة من رسم المنحنى البياني التالي:

1ـ أنجز جدولا لتقدم التفاعل.

2ـ جد عبارة التقدم x عند اللحظة t بدلالة $[I_2]$

3ـ استنتج عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة تركيز ثنائي اليود $[I_2]$

4ـ باستغلال البيان حدد السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين: $t = 0$ و $t = 15\,\text{min}$.



التمرين 06:

لتتبع التحول الكيميائي التام و البطيء لتفاعل حمض الأكساليك $(H_2C_2O_4)$ مع شوارد البرمنغنات $(MnO_{4(aq)}^{-})$ نقوم بمزج حجما $V_1 = 50mL$ من محلول (S_1) لحمض الأكساليك تركيزه المولي $C_1 = 0,18mol.L^{-1}$، مع حجما $V_2 = 50mL$ من محلول (S_2) لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه المولي $C_2 = 0,08mol.L^{-1}$.

1ـ إذا علمت أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما:

(MnO_4^-/Mn^{2+}) و $(CO_2/H_2C_2O_4)$.

ـ أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع، ثم استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية.

2ـ أنجز جدولا لتقدم التفاعل.

3ـ حدد المتفاعل المحد، و التقدم الأعظمي x_{max}.

4ـ جد العلاقة بين كمية مادة غاز CO_2 و التقدم x.

ـ نتتبع تتطور حجم غاز CO_2 المنطلق عند درجة حرارة ثابتة فنحصل على النتائج التالية:

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$t(s)$	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
$V_{CO_2}(mL)$	0	36	64	86	104	120	132	154	170	200
$x(10^{-4}.mol)$										

5ـ إذا علمت أن الحجم المولي في شروط التجربة هو: $V_M = 25L.mol^{-1}$، أكمل الجدول السابق.

6ـ أرسم البيان $x = f(t)$ بالاعتماد على سلم الرسم التالي: $\begin{cases} 1cm \rightarrow 10^{-4}.mol \\ 1cm \rightarrow 100s \end{cases}$.

7ـ احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t_1 = 0s$ و $t_2 = 250s$.

8ـ استنتج السرعة الحجمية لتشكل شوارد $\left(Mn^{2+}_{(aq)}\right)$ عند نفس اللحظتين السابقتين.

التمرين 07:

يباع الماء الأكسجيني في الصيدليات، ويستعمل كمطهر. إن الماء الأكسجيني يتحلل ببطئ ليعطي غاز الأكسجين وفق التفاعل التالي: $2H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

لدراسة حركية تحلل الماء الأكسجيني نضع في كأس حجما $V_0 = 100mL$ من محلول الماء الأكسجيني تركيزه $C_0 = 6\times10^{-2}mol/L$ عند اللحظة $t = 0$، وبطريقة مناسبة نعاير في لحظات مختلفة تركيز الماء الأكسجيني المتبقي في المحلول.

يعطي الجدول النتائج المحصل عليها خلال التجربة:

$t(min)$	0	5	10	15	20	25	30	40	60
$[H_2O_2]10^{-2}mol/L$	6,0	4,7	3,8	3,0	2,3	1,8	1,5	0,90	0,28
$x(mol)$									

1ـ أنشئ جدولا لتقدم التفاعل، ثم استنتج العلاقة بين $n_0(H_2O_2)$ كمية مادة الماء الأكسجيني عند اللحظة $t = 0$ و $n(H_2O_2)$ كمية مادة الماء الأكسجيني عند اللحظة t والتقدم x.

2ـ أحسب مقدار القدم x بالنسبة لمختلف اللحظات المسجلة في الجدول.

3ـ أرسم البيان $x = f(t)$ باستعمال سلم الرسم التالي: $\begin{cases} 1cm \rightarrow 0,5m.mol \\ 1cm \rightarrow 5min \end{cases}$.

4ـ أحسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 5min$ و $t = 30min$، ماذا تستنتج؟.

5ـ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم استنتج قيمته.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 08:

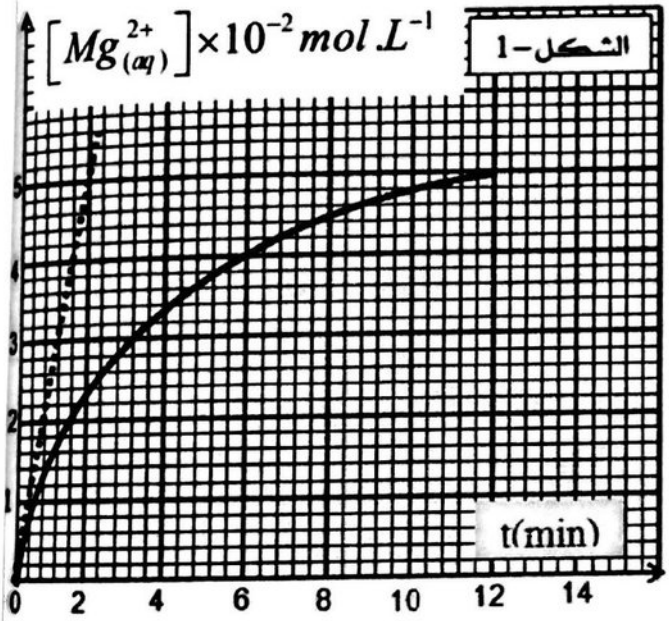
لدراسة سرعة تشكيل شاردة المغنيزيوم $Mg^{2+}_{(aq)}$ ، نجري تفاعل لمحلول حمض كلور الماء $(H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)})$ مع معدن المغنيزيوم $Mg_{(s)}$ ، فينتج غاز ثنائي الهيدروجين، و تشكل شوارد $Mg^{2+}_{(aq)}$ وفق المعادلة التالية: $Mg_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$.

عند اللحظة $t = 0$، نضع $1,0g$ من المغنزيوم الصلب في حجم $V = 30mL$ من محلول حمض كلور الماء، تركيزه المولي $C = 0,10mol/L$.

1- أ- حدد الثنائيتين (Ox / Red) الداخلتين في التفاعل، مع كتابة المعادلتين النصفيتين.

ب- أنجز جدول تقدم التفاعل، ثم استنتج المتفاعل المحد.

جـ- استنتج تركيز شاردة $Mg^{2+}_{(aq)}$ عند نهاية التفاعل.



2- بمتابعة تطور شاردة $H^{+}_{(aq)}$ خلال الزمن ، واستنتاج التركيز المولي لشاردة $Mg^{2+}_{(aq)}$ نحصل على البيان الموضح في الشكل-1-

أ- هل ينتهي التفاعل عند $t = 12\min$؟علل.

ب - عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم استنتج قيمته.

جـ - أعط التركيب المولي للوسط التفاعلي عند اللحظة $t = 2,8\min$.

د- اعتمادا على البيان استنتج السرعة الحجمية لتشكل $Mg^{2+}_{(aq)}$ عند اللحظة $t = 0$.

يعطى: $M(Mg) = 24g/mol$.

التمرين 09:

- نقترح دراسة حركية تحول بطيء لتفكك الماء الأكسجيني بشوارد اليود، بوجود حمض الكبريت، نعتبر التحول تام.

- معادلة التفاعل المنمذجة لتحول الأكسدة - الإرجاعية هي:

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

1- الدراسة النظرية للتفاعل:

أ- أعط تعريف المؤكسد و المرجع.

ب- حدد الثنائيتين (Ox / Red) للتفاعل السابق، مع كتابة المعادلتين النصفيتين لهما.

2- متابعة التفاعل:

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

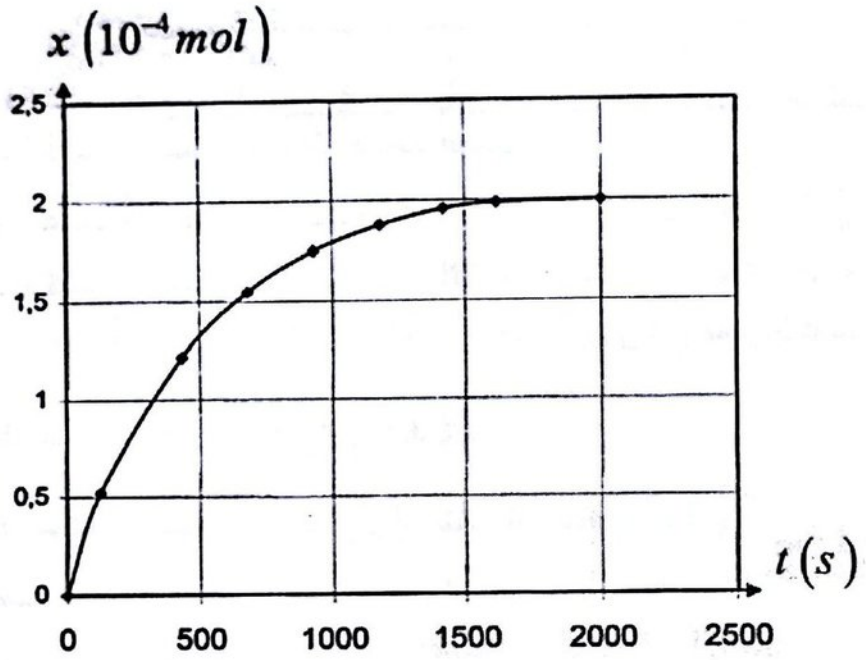
عند اللحظة $t = 0$، نمزج $20mL$ من محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه $0,10mol/L$، محمض بحمض الكبريت بالزيادة و $8,0mL$ من الماء و $2,0mL$ من الماء الأكسجيني تركيزه $0,10mol/L$.

أ- هل المزيج الابتدائي ستوكيومتري؟.

ب- شكل جدول تقدم التفاعل.

جـ- أعط العلاقة بين التركيز المولي: $[I_{2(aq)}]$ والتقدم x للتحول.

د- حدد التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل ، ثم استنتج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود المتشكل عند انتهاء التحول.



3- استغلال النتائج:

المنحنى المرفق يمثل تغيرات تقدم التفاعل x للتحول بدلالة الزمن.

أ- أعط التركيب المولي للمزيج عند اللحظ $t = 300s$.

ب- كيف تتغير سرعة التفاعل ؟ برر إجابتك.

جـ- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم استنتج قيمته بيانيا.

التمرين 10:

ندرس السرعة الحجمية لتفكك الماء الأكسجيني (H_2O_2) بوجود وسيط و هو محلول يحتوي على شوارد الحديد III.

ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بالمعادلة التالية: $2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

1- حدد الثنائيتين (Ox / Red) الداخلتين في التفاعل.

2- لدراسة تطور هذا التفاعل نحضر حجما $V_0 = 10mL$ من الماء الأكسجيني التجاري تركيزه المولي C في بيشر، نمدده بإضافة حجما $V_1 = 88mL$ من الماء المقطر. عند اللحظة $t = 0min$ نضيف لهما حجما $V_2 = 2mL$ من الوسيط.

أ- بين أن التركيز المولي الابتدائي للماء الأكسجيني في المزيج هو: $[H_2O_2]_0 = \dfrac{C}{10}$.

ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

جـ- أكتب عبارة التركيز المولي للماء الأكسجيني $[H_2O_2]$ في المزيج خلال التفاعل بدلالة $[H_2O_2]_0$، حجم المزيج V_T وتقدم التفاعل x.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3. لمتابعة تركيز الماء الأكسجيني بدلالة الزمن، نأخذ في أزمنة مختلفة عينات من المزيج حجمها $V' = 10mL$ نبردها مباشرة بالماء البارد و الجليد و نعايرها بمحلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + MnO^-_{4(aq)})$ المحمض تركيزه المولي $C_3 = 2\times10^{-2} mol/L$ و نسجل الحجم اللازم لاستقرار اللون البنفسجي لمحلول برمنغنات البوتاسيوم فنحصل على جدول القياسات التالي:

$t(min)$	0	10	20	30	45	60
$V_3(mL)$	18,0	9,0	5,2	3,1	1,6	1,0
$[H_2O_2](m.mol/L)$						

أ- لماذا تبرد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج؟.

ب- علما أن إحدى الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هي: $(MnO^-_{4(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)})$.

- أكتب المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين للأكسدة و الإرجاع، ثم معادلة تفاعل المعايرة.

جـ- بين أن التركيز المولي للماء الأكسجيني في العينة عند نقطة التكافؤ يعطى بالعلاقة التالية: $[H_2O_2] = \frac{5}{2}\frac{C_3V_3}{V'}$.

د- أكمل الجدول السابق و استنتج التركيز المولي C للماء الأكسجيني التجاري.

هـ- أرسم على ورق ميليمتري البيان $[H_2O_2] = f(t)$ باستعمال سلم رسم مناسب، ثم حدد بيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

و- أعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة $[H_2O_2]$ و احسب قيمتها في اللحظة $t = 20min$.

4. نعيد التجربة السابقة باستعمال حجما $V_2 = 5mL$ من الوسيط. أرسم كيفيا في نفس المعلم المنحنى $g(t) = [H_2O_2]$.

التمرين 11:

من أجل دراسة حركية التحول الحاصل بين الشوارد $(S_2O_8^{2-})$ و الشوارد (I^-) نمزج حجما $(V_1 = 50mL)$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ذي التركيز المولي $C_1 = 2,0\times10^{-1} mol.L^{-1}$ مع حجم $(V_2 = 2V_1)$ من محلول يود الصوديوم ذي التركيز المولي C_2، في درجة حرارة ثابتة $30°C$.

أعطت متابعة تغيرات كمية مادة الشوارد $(S_2O_8^{2-})$ خلال فترات زمنية مختلفة البيان المبين في الوثيقة-1.

ينمذج التفاعل المدروس بالمعادلة التالية: $S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1ـ ما هو النوع الكيميائي المرجع؟ و ما هو النوع الكيميائي المؤكسد؟ علل جوابك.

2ـ جد قيمة التركيز المولي (C_2) علما أن المزيج الابتدائي ستوكيومتري.

3ـ أ ـ أنجز جدولا لتقدم التفاعل.

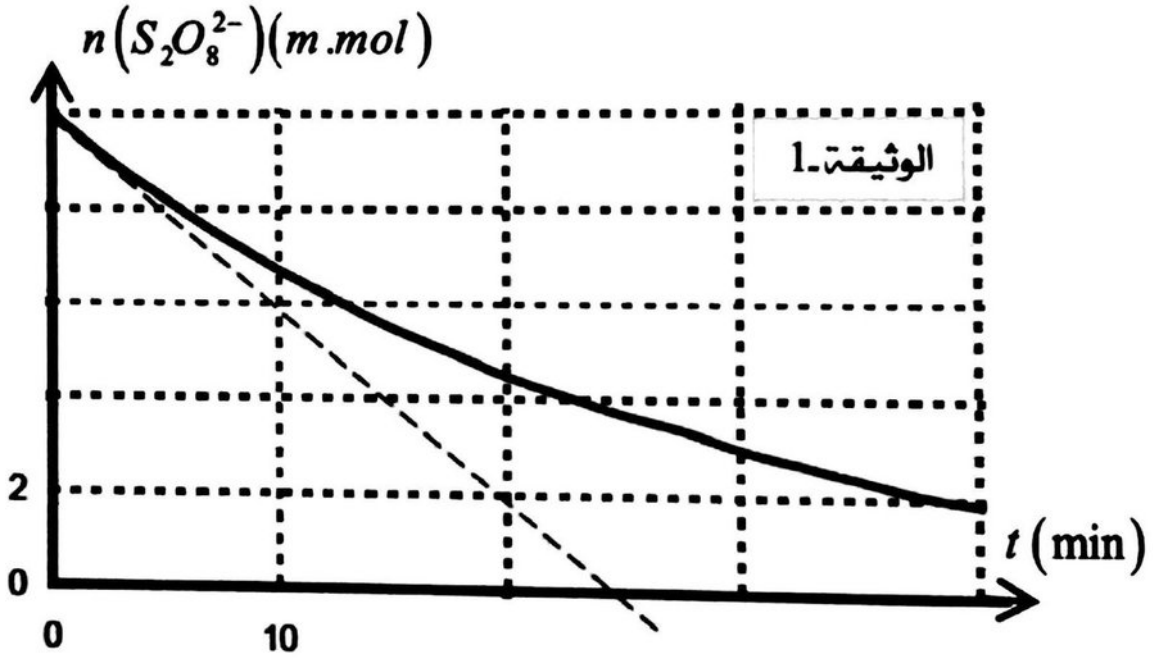
ب ـ بين اعتمادا على جدول التقدم صحة العلاقة التالية: $\left[S_2O_8^{2-}\right]=\frac{C_1}{3}-\frac{1}{2}\left[SO_4^{2-}\right]$.

4ـ أ ـ أكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل، ثم احسب قيمتها الأعظمية.

ب ـ استنتج قيمة السرعة الحجمية لتشكل شوارد الكبريتات SO_4^{2-}.

جـ ـ تتناقص قيمة هذه السرعة تدريجيا مع مرور الزمن. ما هو العامل الحركي المسؤول عن هذا التناقص؟.

5ـ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم عين قيمته العددية.



التمرين 12:

نمزج عند اللحظة $t=0$، حجما V_1 من محلول ماني لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $\left(2K^+_{(aq)}+S_2O^{2-}_{8(aq)}\right)$ تركيزه المولي C_1 مع حجم $V_2=200mL$ من محلول ماني ليود البوتاسيوم $\left(K^+_{(aq)}+I^-_{(aq)}\right)$ تركيزه المولي C_2. نتابع تغيرات كمية مادة $\left(I^-_{(aq)}\right)$ المتبقية في الوسط التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة، فتحصلنا على بيان الوثيقة 01.

1ـ إذا علمت أن الثنائيتين الداخلتين في التحول الكيميائي الحاصل هما:

$\left(S_2O^{2-}_{8(aq)}/SO^{2-}_{4(aq)}\right)$ و $\left(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}\right)$.

أ ـ أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية المنمذجة للتحول الكيميائي الحاصل.

ب ـ أنجز جدول تقدم التفاعل.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2. اعتمادا على البيان:

أ. استنتج التركيز المولي C_2 لمحلول يود البوتاسيوم.

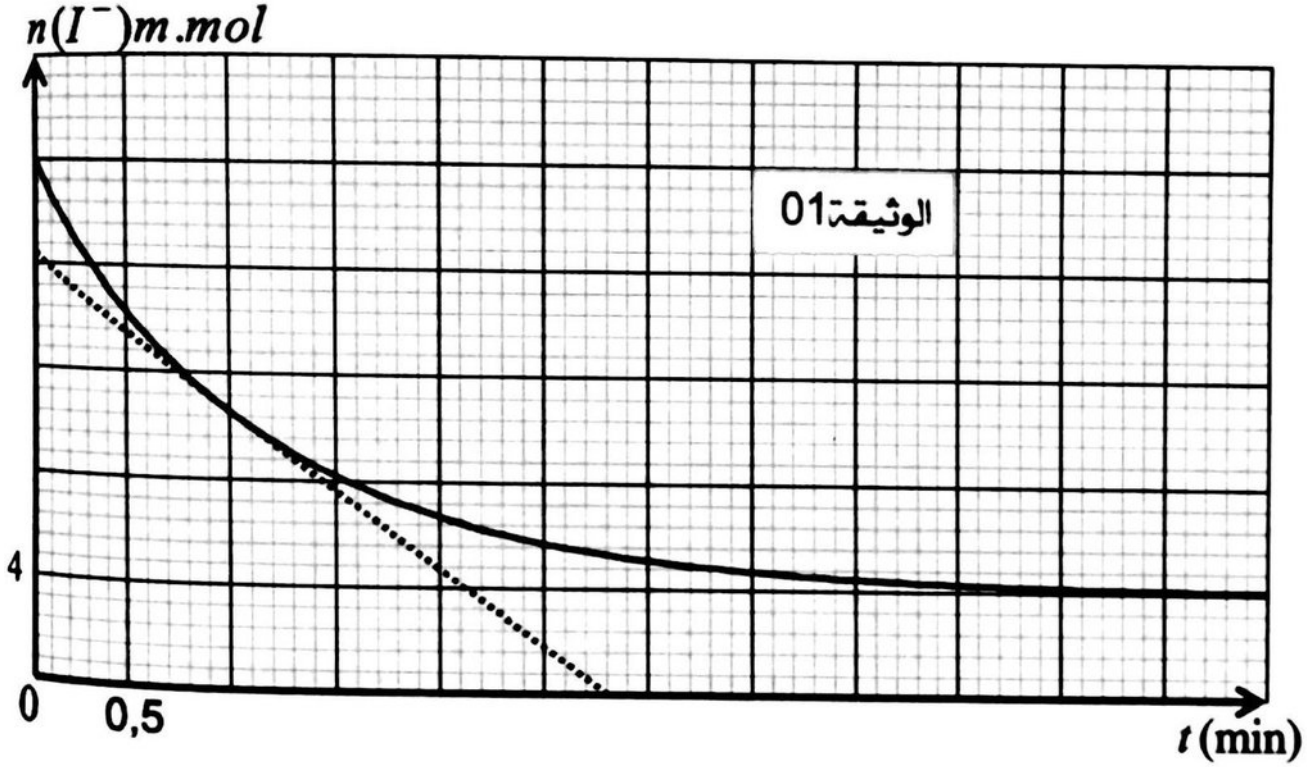
ب. حدد المتفاعل المحد علما أن التفاعل تام.

جـ. استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

3. أ. استنتج بيانيا قيمة سرعة اختفاء شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ عند اللحظة $t = 1\,min$.

ب. جد قيمة الحجم الكلي V_T للوسط التفاعلي علما أن قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 1\,min$ هي $v_{vol} = 9{,}1\times10^{-3}\,mol.L^{-1}.min^{-1}$.

جـ. استنتج قيمة الحجم V_1 لمحلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم و تركيزه C_1.



4. أ. عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب. بين أن كمية مادة شوارد اليود $n_{I^-}(t_{1/2})$ عند اللحظة $t_{1/2}$ تعطى بالعلاقة:

$$n_{I^-}(t_{1/2}) = \frac{n_0(I^-) + n_f(I^-)}{2}$$

حيث: $n_0(I^-)$ هي كمية مادة شوارد اليود الابتدائية في الوسط التفاعلي، $n_f(I^-)$ هي كمية مادة شوارد اليود في الوسط التفاعلي عند نهاية التفاعل.

جـ. استنتج قيمة $t_{1/2}$ بيانيا.

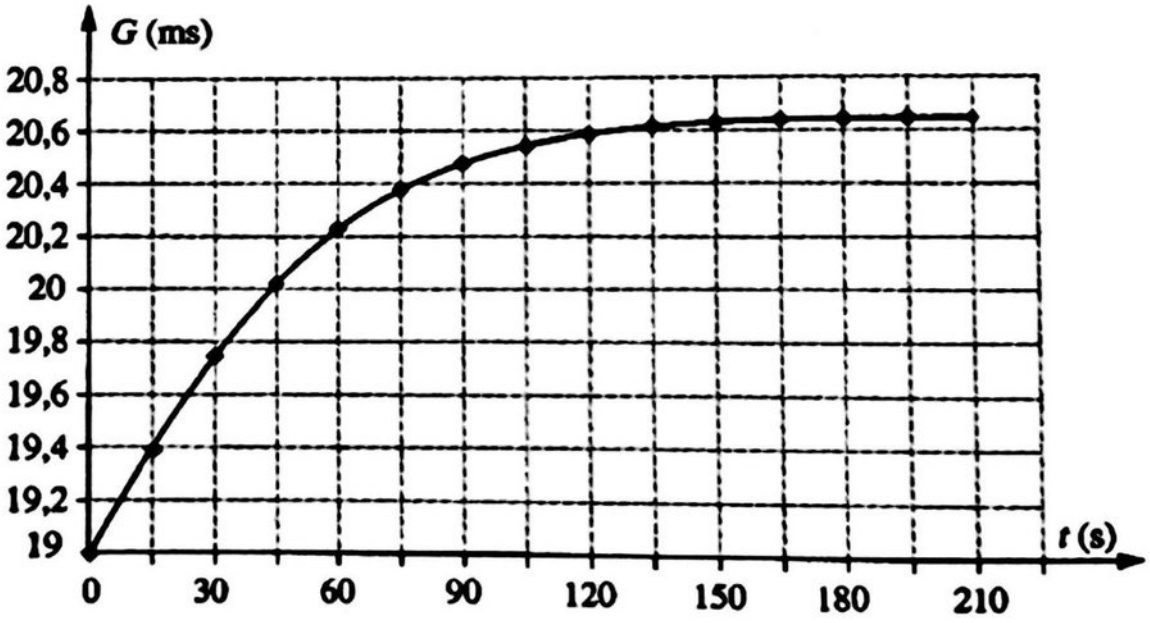
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 13:

في هذا التمرين نهتم بدراسة التفاعل أكسدة ـ إرجاع الحادث بين شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ و شوارد اليود I^- في محلول مائي. تعطى الثنائيتين الداخلتين في التفاعل: $\left(S_2O_{8(aq)}^{2-}/SO_{4(aq)}^{2-}\right)$ و $\left(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^{-}\right)$.

نضع في كأس بيشر حجما قدره $V_1 = 40mL$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $\left(2K_{(aq)}^{+} + S_2O_{8(aq)}^{2-}\right)$ تركيزه المولي $C_1 = 10^{-1} mol.L^{-1}$. عند اللحظة $t = 0$، نضيف للكأس حجما قدره $V_2 = 60mL$ من محلول يود البوتاسيوم $\left(K_{(aq)}^{+} + I_{(aq)}^{-}\right)$ ذي التركيز المولي $C_2 = 1,5\times10^{-1} mol.L^{-1}$.

جهاز قياس الناقلية موصول بنظام معلوماتي لمعالجة المعطيات عن طريق الحاسوب ، سمح بمتابعة تطور الناقلية G للمحلول خلال الزمن، فتحصلنا على البيان التالي:



1. أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع.
2. إستنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية المنمذجة للتحول الكيميائي الحادث.
3. نرمز بـ x لتقدم التفاعل عند اللحظة t.

أ. أنشئ جدول تقدم التفاعل.

ب. أعط عبارات التراكيز المولية لمختلف الشوارد الموجودة في الوسط التفاعلي بدلالة تقدم التفاعل x و حجم المحلول V.

4. نذكر بأن عبارة الناقلية G للمحلول هي:

$$G = K\left(\lambda_1\left[S_2O_8^{2-}\right] + \lambda_2\left[I^-\right] + \lambda_3\left[SO_4^{2-}\right] + \lambda_4\left[K^+\right]\right)$$

حيث λ_i تمثل الناقليات المولية الشاردية للشوارد الموجودة في المحلول و K ثابت خلية القياس

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

بين أن العلاقة بين الناقلية G وتقدم التفاعل x هي من الشكل: $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$.

من أجل متابعة الدراسة نعطي في شروط التجربة قيمة الثابتين: $A=1,9mS.L$ و $B=42mS.L.mol^{-1}$.

5ـ عرف السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة t. ثم استنتج عبارة هذه السرعة بدلالة G ثم احسب قيمتها عند اللحظة $t=60s$.

6ـ حدد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل.

7ـ باستغلال نتيجة السؤال السابق حدد اللحظة التي عندها يمكن اعتبار عمليا أن التفاعل قد انتهى.

التمرين 14:

لأكسدة شوارد اليود (I^-) بواسطة شوارد البيروكسوديكبريتات $(S_2O_8^{2-})$، هو تفاعل تام وبطيء، وهذا التحول الكيميائي ينمذج بمعادلة التفاعل الكيميائية التالية:

$$S_2O_{8(aq)}^{2-}+2I_{(aq)}^{-}=2SO_{4(aq)}^{2-}+I_{2(aq)}.$$

ـ نمزج عند اللحظة $t=0s$، حجما $V_1=40mL$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم (KI) تركيزه المولي $C_1=0,20mol.L^{-1}$، مع حجم $V_2=40mL$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(K_2S_2O_8)$، تركيزه المولي $C_2=0,05mol.L^{-1}$.

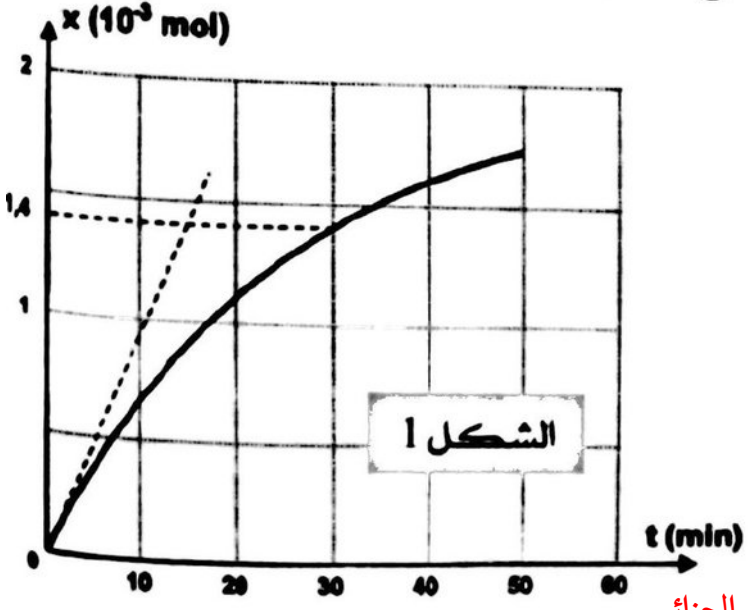
و بالاعتماد على طريقة تجريبية مناسبة نتتبع تطور تشكل كمية مادة اليود (I_2) بدلالة الزمن t.

1ـ أ حدد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

بـ حدد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات مع احترام الترميز n_{01} و n_{02}.

جـ أنجز جدول تقدم التفاعل.

د ـ حدد المتفاعل المحد و التقدم الأعظمي x_{max}.



الشكل 1

2ـ بالاعتماد على النتائج التجريبية خلال الخمسين دقيقة الأولى من التجربة تمكنا من رسم المنحني $x=f(t)$ الممثل في الشكل ـ01ـ.

أ ـ بين بالاعتماد على البيان أن التفاعل لم يتوقف بعد عند اللحظة $t=30\,min$.

بـ جد التركيب المولي للمزيج عند اللحظة $t=30\,min$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

جـ- استنتج زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

د- أحسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0\,min$.

4. نعيد نفس التجربة السابقة ، و لكن باستعمال محلول يود البوتاسيوم تركيزه المولي $C_1' = 0,40 mol\,L^{-1}$.

- أرسم المنحنى $x = f(t)$ على نفس الشكل-01-.

التمرين 15:

نتوفر في اللحظة $t = 0s$ على مزيج ستوكيومتري من شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ و شوارد اليود I^- ، يحدث تحول كيميائي بين الشاردتين عند درجة الحرارة $\theta = 25°C$. جدول النتائج المرفق يبين تطور كمية مادة البيروكسوديكبريتات بدلالة الزمن t.

$t\,(min)$	0,0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
$n(S_2O_8^{2-})(m.mol)$	10,0	9,0	8,3	7,0	6,2	5,4	4,9	4,4

1- أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع، و معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية الحادث. تعطى الثنائيتين الداخلتين في التفاعل: $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$ و (I_2/I^-).

2- استنتج كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات.

3- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

4- أرسم البيان الممثل لتغيرات كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ بدلالة الزمن.

5- جد التركيب المولي للمزيج عند اللحظة $t = 7,5\,min$.

6- أحسب سرعة إختفاء شوارد البيروكسوديكبريتات عند اللحظة $t = 7,5\,min$.

بـ- استنتج سرعة اختفاء شوارد اليود عند اللحظة $t = 7,5\,min$، مع التعليل.

جـ- استنتج قيمة سرعة التفاعل عند نفس اللحظة السابقة و كيف تتغير خلال هذا التحول؟ و لماذا؟

7- استنتج زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، و كيف تتغير قيمته إذا أجريت التجربة عند $100°C$.

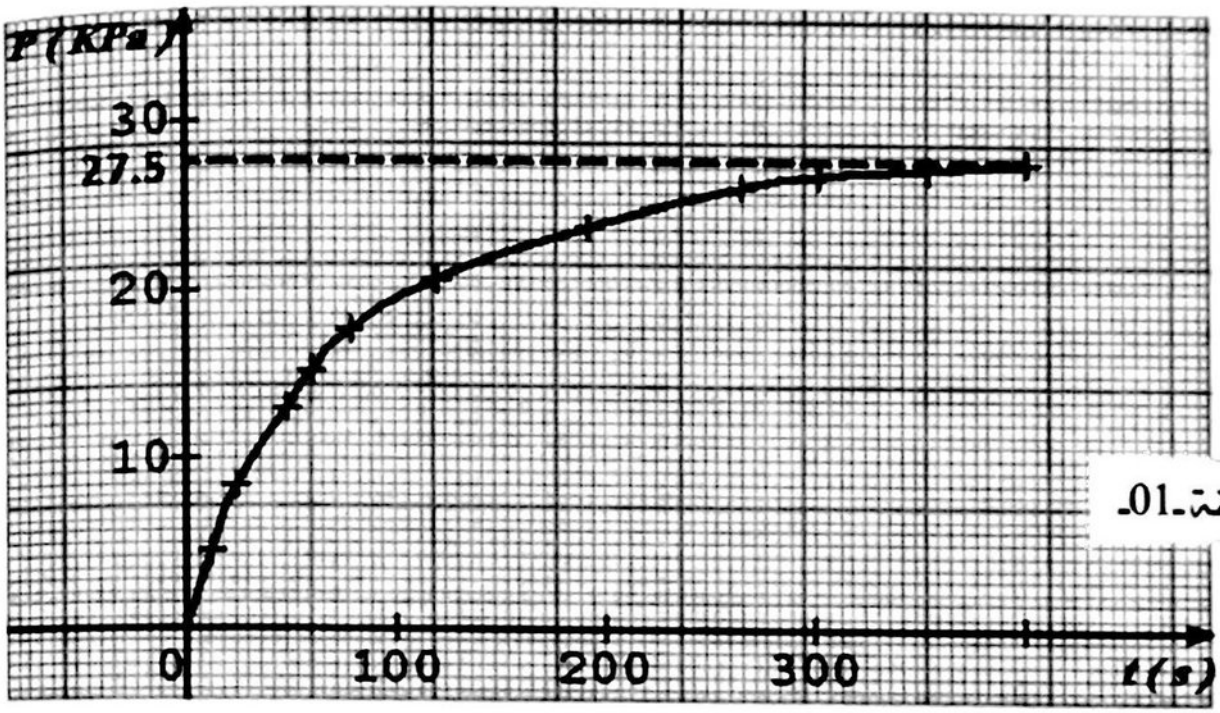
التمرين 16:

ندخل في قارورة سعتها $V = 1,4L$ مفرغة من الهواء حجما $V = 50mL$ من محلول حمض الإيثانويك $CH_3COOH_{(aq)}$ تركيزه المولي $C = 1,0 mol\,L^{-1}$، و $m = 1,26g$ من هيدروجينوكربونات الصوديوم $(Na^+ + HCO_3^-)$. نقوم بغلق القارورة و ربطها مباشرة بجهاز لقياس ضغط الغاز المنطلق خلال التفاعل.

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع هيدروجينوكربونات الصوديوم تحولا تاما و ينمذج بالمعادلة التالية: $CH_3COOH_{(aq)} + HCO_{3(aq)}^- = CH_3COO_{(aq)}^- + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

نتابع هذا التحول و ذلك بتسجيل قيم ضغط الغاز المنطلق خلال كل لحظة t عند الدرجة $\theta = 25°C$ ، و بالاستعانة ببرمجية خاصة تحصلنا على المنحنى التالي:



الوثيقة-01-

1- حدد كمية المادة الإبتدائية للمتفاعلات.

2- ما نوع وصنف هذا التفاعل؟

3- من خلال جدول تقدم التفاعل لهذا التحول جد:

أ- المتفاعل المحد، و التقدم الأعظمي.

ب- كمية المادة النظرية لثنائي أكسيد الكربون في الحالة النهائية.

4- بالاعتماد على البيان:

- هل يمكن اعتبار اللحظة $t = 400s$ لحظة نهاية التفاعل ؟ علل.

5- بين أن عبارة سرعة التفاعل المدروس يمكن كتابتها على الشكل التالي: $v = A \times \frac{dP}{dt}$،

حيث A ثابت يطلب تعيين قيمته و وحدته. أحسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 100s$.

6- كيف سيكون شكل المنحنى الممثل للضغط بدلالة الزمن في الحالة :

ونبقي $C' = 2,0mol.L^{-1}$، $\theta = 25°C$ ، $m = 1,26g$ ، و $V = 50mL$.

يعطى : $M\left(NaHCO_3\right) = 84g/mol$ و $R = 8,314J.mol^{-1}.K^{-1}$.

التمرين 17:

منحنى الوثيقة-1 يبين لنا تطور كمية المادة بدلالة تقدم التفاعل x، لثلاثة أنواع كيميائية مجهولة A, B, C ، وذلك في وسط حمضي. و معادلة التفاعل المنمذجة لهذا التحول الذي نعتبره تاما هي: $a.A + b.B + 2H_3O^+ = 10H_2O + c.C$

1- حدد التركيب المولي الابتدائي للمزيج.

2- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3ـ حدد المعاملات الستوكيومترية a, b و c.

4ـ حدد المتفاعل المحد وذلك بطريقتين مختلفتين.

5ـ منحنى الوثيقة ـ2 يمثل تطور كمية مادة أحد الانواع الكيميائية المجهولة بدلالة الزمن t.

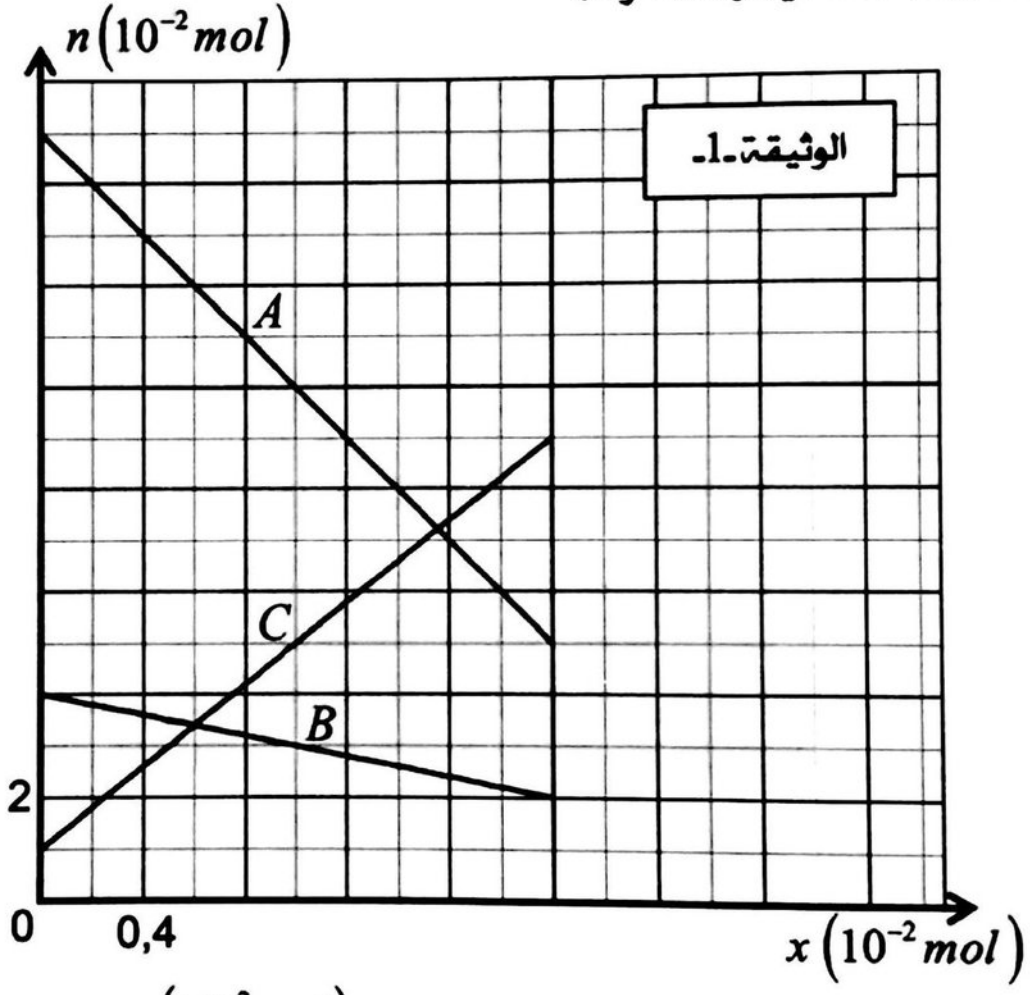
أ ـ بين أن هذا التحول بطيء.

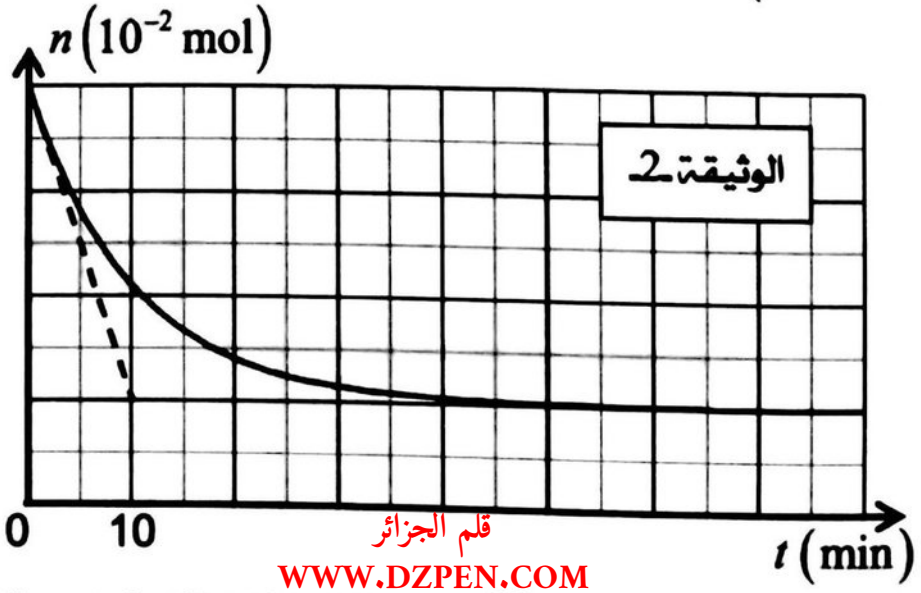
ب ـ ما هو النوع الكيميائي المعني في الوثيقة ـ2؟ علل.

جـ ـ ضع سلما مناسبا للمحور العمودي الخاص بالوثيقة ـ2.

د ـ جد عبارة السرعة اللحظية للتفاعل بدلالة كمية مادة هذا النوع الكيميائي.

هـ ـ حدد بيانيا القيمة الاعظمية لهذه السرعة.





قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 18:

تتفاعل كربونات الكالسيوم الصلبة $\left(CaCO_{3(s)}\right)$ مع محلول حمض كلور الماء وفق تفاعل تام ينمذج بالمعادلة التالية: $CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

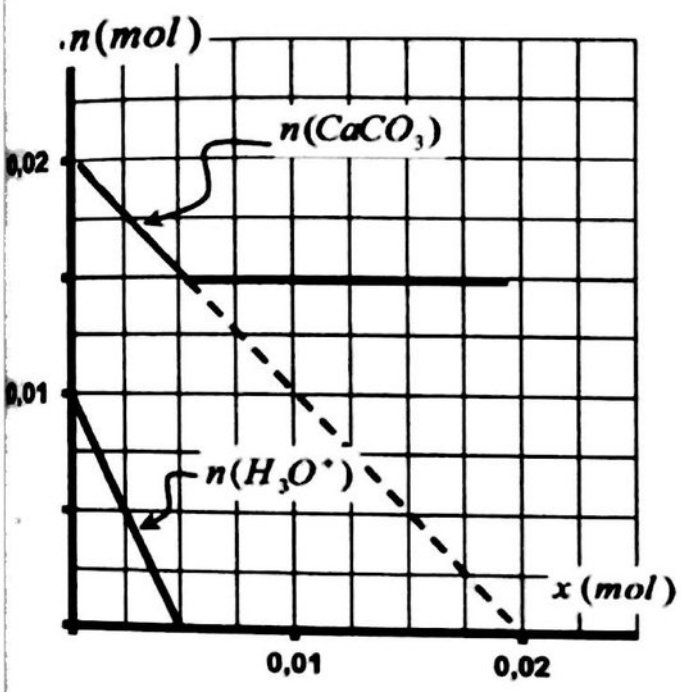
1ـ يمثل الشكل 1 تغيرات كميات مادة المتفاعلات بدلالة تقدم التفاعل x.

أ ـ أنجز جدولا لتقدم هذا التفاعل.

ب ـ هل المزيج الابتدائي ستوكيومتري؟.

جـ ـ عين المتفاعل المحد، و استنتج قيمة التقدم الاعظمي x_{max} للتفاعل.

د ـ بين أنه يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بالعبارة: $v = \frac{dn(CO_2)}{dt}$ حيث $n(CO_2)$ تمثل كمية مادة ثاني أكسيد الفحم المتشكل عند اللحظة t.

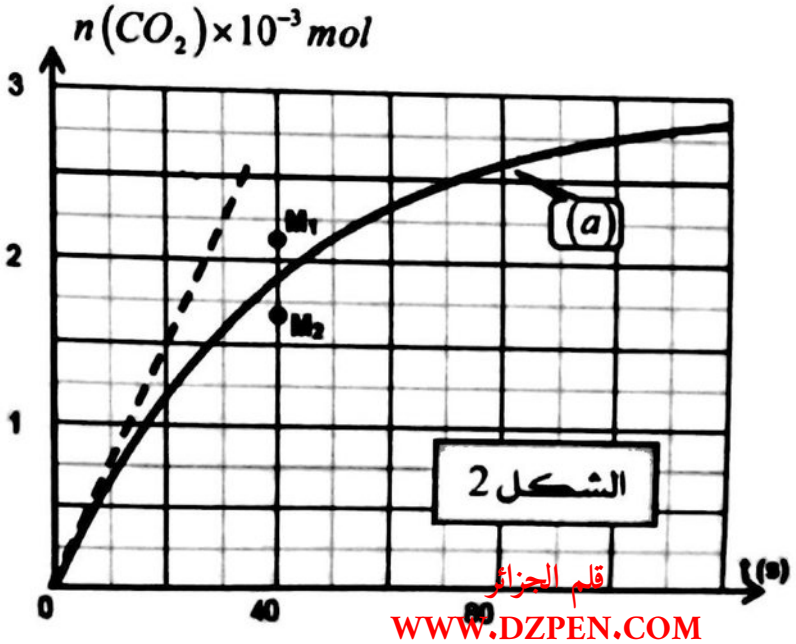


2ـ يمثل المنحني (a) المعطى في الشكل ـ 2 تغير كمية المادة $n(CO_2)$ بدلالة الزمن t.

أ ـ احسب السرعة الابتدائية v_0 لهذا التفاعل.

ب ـ إن قيمة سرعة التفاعل عند اللحظة $t_1 = 60s$ تساوى $v_1 = 1,5 \times 10^{-5} mol\,s^{-1}$، قارن بين v_0 و v_1. ما هو العامل الحركي المسؤول عن هذا الفرق بين القيمتين؟.

3ـ تؤدي المتابعة الزمنية لنفس الوسط التفاعلي و في نفس الشروط و لكن في وجود وسيط، إلى منحنى آخر يمر بإحدى النقطتين M_1 أو M_2 الموضحتين في الشكل 2. ما هي النقطة المقصودة؟ علل اختيارك.



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 19:

بنتا أوكسيد الأزوت (N_2O_5) مركب غازي ينبعث من المصانع و السيارات و البراكين....إلخ، و يساهم في تلويث الجو و زيادة حموضة الأمطار.

يتفكك هذا الغاز عند الدرجة $45^\circ C\,(318^\circ K)$ ذاتيا وفق المعادلة التالية:

$$2N_2O_{5(g)} = 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

من أجل تحقيق المتابعة الزمنية لهذا التحول البطيء و التام، نضع كمية من غاز N_2O_5 في حوجلة سعتها $(500mL)$ مسدودة بإحكام و متصلة بجهاز قياس الضغط الذي يشير عند اللحظة $t = 0$ إلى القيمة: $P_0 = 4,638\times10^4\,Pa$.

تعطى القراءات المتواصلة للضغط الموافق في لحظات زمنية متتالية و عند الدرجة $45^\circ C$ النتائج التجريبية التالية:

$t\,(s)$	0	10	20	40	60	80	100
(P/P_0)	1 ,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422

1ـ أ احسب كمية المادة الابتدائية (n_0) لغاز N_2O_5 المحصور داخل الحوجلة.

ب ـ أنشئ جدول التقدم الموافق للتفاعل الحادث.

جـ ـ احسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

2ـ لتكن n_g كمية المادة الكلية للغازات المتواجدة في الحوجلة.

أ ـ بالاستعانة بجدول التقدم عبر عن قيمة الكمية n_g بدلالة كمية المادة n_0 و التقدم x.

ب ـ برهن بتطبيق قانون الغازات المثالية صحة العلاقة التالية: $\dfrac{P}{P_0} = 1 + \dfrac{3x}{n_0}$.

جـ ـ احسب قيمة المقدار $\dfrac{P_{max}}{P_0}$ حيث P_{max} يمثل قيمة الضغط الأعظمي المقاس أثناء هذا التحول الكيميائي.

د ـ هل انتهى التحول عند اللحظة $t = 100s$؟ برر إجابتك.

3ـ أ رسم على ورقة مليمتريه المنحنى البياني $\dfrac{P}{P_0} = f\,(t)$ باستعمال سلم رسم مناسب.

ب ـ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم عين قيمته بيانيا.

يعطى: $R = 8,31\,J.mol^{-1}.K^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 20:

في اللحظة $t=0$ نشكل خليطا حجمه V، يحتوي على $n_0=10m.mol$ من شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ وكمية مادة n_0' من شوارد اليود $I_{(aq)}^-$، نتابع تطور الجملة الكيميائية عند درجة حرارة ثابتة $25^\circ C$. المنحنى البياني المبين في الشكل 1 : $[I^-]=f(x)$ حيث x تقدم التفاعل.

1ـ اكتب معادلة التفاعل المنمذجة للتحول الكيميائي الحادث، علما أن ناتج التحول هو ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ و شوارد الكبريتات $SO_{4(aq)}^{2-}$.

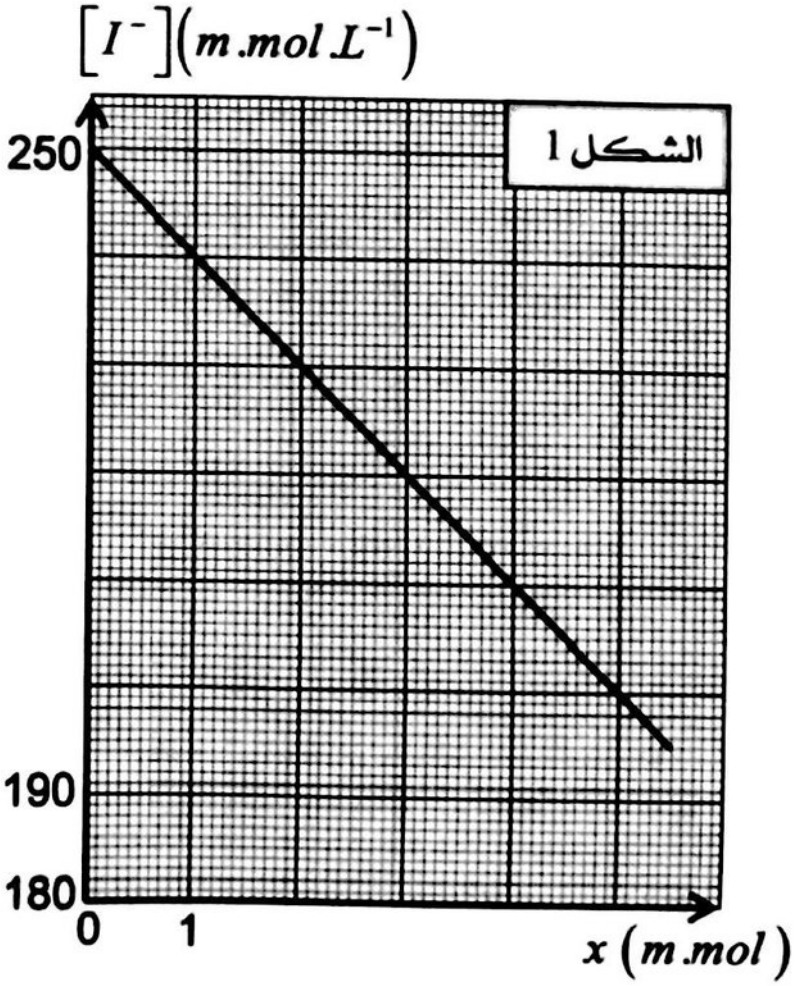
2ـ كيف يمكن كيفيا التبرير أن الجملة الكيميائية تتطور؟.

3ـ أنجز جدولا لتقدم هذا التفاعل.

4ـ جد عبارة $[I^-]$ بدلالة x، n_0' و V، و بين أنه يمكن كتابتها على الشكل: $[I^-]=ax+b$. ثم استنتج عبارة: a و b.

5ـ بالاعتماد على المنحنى البياني جد كل من: حجم الوسط التفاعلي V وكمية المادة n_0'.

6ـ من هو المتفاعل المحد ؟ علل جوابك.



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

حلول التمارين:
المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

حل التمرين 01

- **مفهوم المؤكسد** (Ox) : هو كل فرد كيميائي (ذرة، شاردة، جزيء) قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.
- **مفهوم المرجع** (Red) : هو كل فرد كيميائي (ذرة، شاردة، جزيء) قادر على فقد إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.

التفاعل أكسدة إرجاع :هو تفاعل يتم خلاله انتقال إلكترون أو أكثر من مرجع الثنائية الأولى (Ox_1/Red_1) إلى مؤكسد الثنائية الثانية (Ox_2/Red_2) أو من مرجع الثنائية الثانية إلى مؤكسد الثنائية الأولى.

- **المتفاعل المحد**:هو المتفاعل الذي تستهلك كمية مادته قبل كل المتفاعلات.
- **التقدم النهائي** x_f : هو قيمة التقدم x عند نهاية التفاعل.

التقدم الأعظمي x_{max} : هو قيمة التقدم x الموافقة للاختفاء التام المتفاعل المحد.

- **زمن نصف التفاعل** $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحد.
- **السرعة الحجمية للتفاعل**: هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم و عبارتها $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$.

حل التمرين 02

1. $I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$ ..... المعادلة النصفية للإرجاع (I_2/I^-)
2. $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$ ..... المعادلة النصفية للأكسدة (O_2/H_2O_2)
3. $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\bar{e}$ ..... المعادلة النصفية للأكسدة $(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$
4. $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

المعادلة النصفية للإرجاع (MnO_4^-/Mn^{2+})

5. $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$

المعادلة النصفية للأكسدة $(CO_2/H_2C_2O_4)$

حل التمرين 03

1. $Mg_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$

المعادلة النصفية للأكسدة: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e}$ ..... $(Mg^{2+}_{(s)}/Mg_{(s)})$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المعادلة النصفية للإرجاع: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ ..... $\left(H^+_{(aq)}/H_{2(g)}\right)$

2. $S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$

المعادلة النصفية للارجاع: $S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2\bar{e} \rightarrow 2SO^{2-}_{4(aq)}$ ..... $\left(S_2O^{2-}_{8(aq)}/SO^{2-}_{4(aq)}\right)$

المعادلة النصفية للاكسدة: $2I^-_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\bar{e}$ ..... $(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$

3. $2MnO^-_{4(aq)} + 5H_2O_{2(aq)} + 6H^+_{(aq)} = 2Mn^{2+}_{(aq)} + 5O_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$

المعادلة النصفية للإرجاع:

$\left(MnO^-_{4(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}\right)$ ..... $MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$

المعادلة النصفية للأكسدة:

$\left(O_{2(g)}/H_2O_{2(l)}\right)$ ..... $H_2O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2\bar{e}$

4. $3C_2H_2O_{4(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 8H^+_{(aq)} = 6CO_{2(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$

- المعادلة النصفية للأكسدة:

$(CO_{2(aq)}/C_2H_2O_{4(aq)})$ ..... $C_2H_2O_{4(aq)} \rightarrow 2CO_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2\bar{e}$

- المعادلة النصفية للإرجاع:

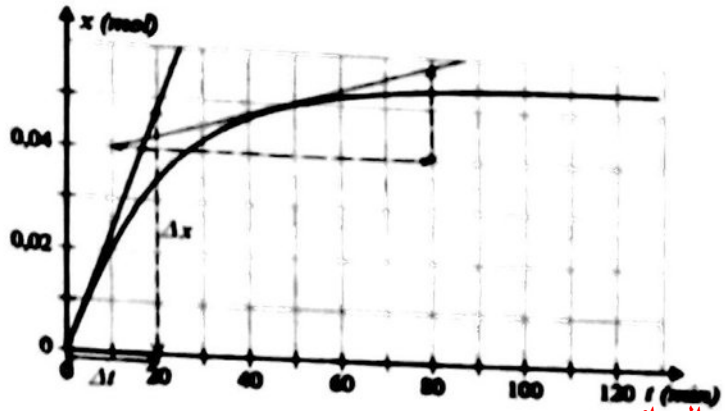
$(Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)})$ ..... $Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$

حل التمرين 04

1. جدول تقدم التفاعل

التقدم	$S_2O^{2-}_{8(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO^{2-}_{4(aq)} + I_{2(aq)}$			
$x = 0$	n_{01}	n_{02}	0	0
$x(t)$	$n_{01} - x(t)$	$n_{02} - 2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
x_f	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

2. سرعة التفاعل عند اللحظتين: $t = 0$ و $t = 50\,\text{min}$:



عبارة سرعة التفاعل هي: $v = \dfrac{dx}{dt}$

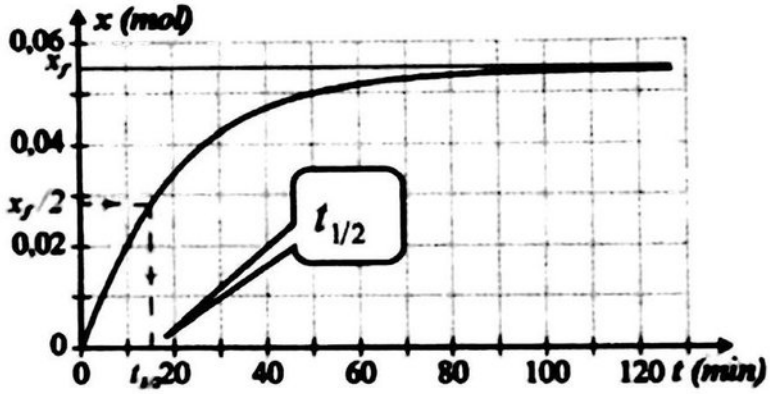
حيث $\dfrac{dx}{dt}$ يمثل ميل المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ومنه: $v_0 = \frac{0,048}{20} = 2,4\times10^{-3} mol.\min^{-1}$

و $v_{50} = \frac{0,018}{70} = 2,57\times10^{-4} mol.\min^{-1}$

3ـ نلاحظ أن $v_0 \rangle v_{50}$ أي سرعة التفاعل تتناقص مع الزمن، وهذا راجع إلى تناقص تركيز المتفاعلات مع الزمن بسبب استهلاكها.



4ـ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو المدة الزمنية اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

ومن المنحنى نقرأ $t_{1/2} = 15\min$.

حل التمرين 05

1ـ جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^{-} = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$			
$x = 0$	n_{01}	n_{02}	0	0
$x(t)$	$n_{01} - x(t)$	$n_{02} - 2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
x_f	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

2ـ عبارة التقدم x عند اللحظة t بدلالة $[I_2]$:

من جدول التقدم عند اللحظة t لدينا: $n(I_2) = x$ وبالقسمة على نفس حجم الوسط التفاعلي V نحصل على $[I_2] = \frac{x}{V}$ ومنه: $x = [I_2]V$.

3ـ عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة تركيز ثنائي اليود $[I_2]$:

عبارة السرعة الحجمية للتفاعل هي: $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ ولدينا مما سبق $x = [I_2]V$

وباشتقاق هذه العبارة الأخيرة بالنسبة للزمن t نجد: $\frac{dx}{dt} = V.\frac{d[I_2]}{dt}$

وعليه: $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$ حيث $\frac{d[I_2]}{dt}$ تمثل ميل المماس للمنحنى عند اللحظة t.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4ـ السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين: $t=0$ و $t=15\min$:

$$v_{vol}(0)=\frac{50}{11}=4,5m.mol.L^{-1}.\min^{-1}$$

و $$v_{vol}(15\min)=\frac{50-20}{28-3}=1,2m.mol.L^{-1}.\min^{-1}$$

حل التمرين 06

1ـ المعادلتين النصفيتين:

المعادلة النصفية للإرجاع: $2\times\left(MnO_4^- +8H^+ +5\bar{e}\rightarrow Mn^{2+}+4H_2O\right)$

المعادلة النصفية للأكسدة: $5\times\left(H_2C_2O_4\rightarrow 2CO_2+2H^+ +2\bar{e}\right)$.

استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية: $2MnO_4^- +5H_2C_2O_4+6H^+ =2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$.

2ـ جدول تقدم التفاعل:

الحالة	$2MnO_4^- +5H_2C_2O_4+6H^+ =2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$					
الابتدائية	n_{01}	n_{02}	بوفرة	0	0	بوفرة
الانتقالية	$n_{01}-2x(t)$	$n_{02}-5x(t)$		$2x(t)$	$10x(t)$	
النهائية	$n_{01}-2x_f$	$n_{02}-5x_f$		$2x_f$	$10x_f$	

3ـ المتفاعل المحد و التقدم الأعظمي x_{max}.

إذا كان MnO_4^- : $n_{02}-2x_{max}=0\Rightarrow x_{max}=\frac{C_2V_2}{2}=2\times10^{-3}mol$.

إذا كان: $H_2C_2O_4$: $n_{01}-5x_{max}=0\Rightarrow x_{max}=\frac{C_1V_1}{5}=1,8\times10^{-3}mol$.

إذن المتفاعل المحد هو $H_2C_2O_4$ و التقدم الأعظمي $x_{max}=1,8\times10^{-3}mol$.

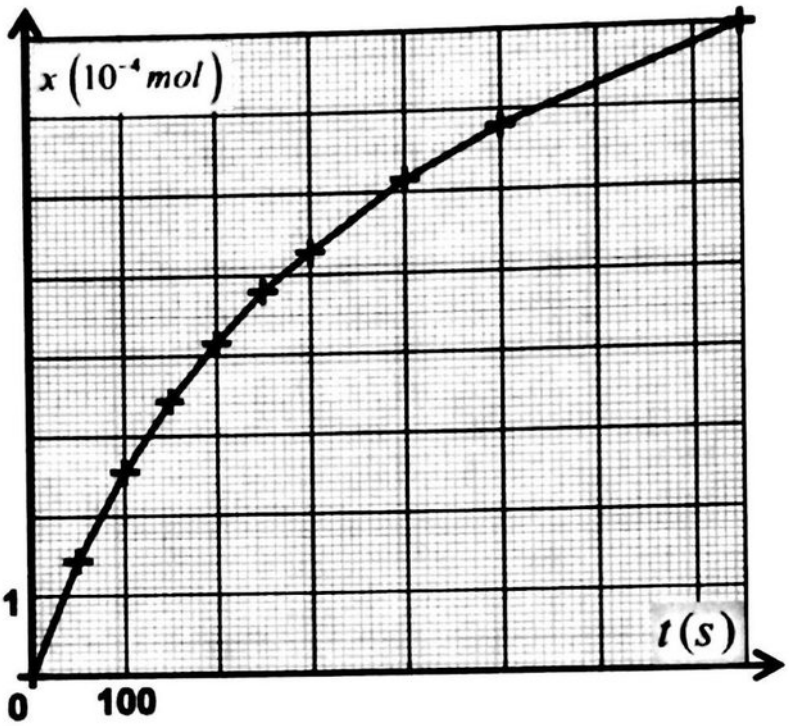
4ـ العلاقة بين كمية مادة CO_2 و التقدم x هي: من جدول التقدم لدينا $n_{CO_2}=10x(t)$.

5ـ إتمام الجدول: يتم إتمام الجدول باعتماد على العلاقة: $x(t)=\frac{1}{10}n_{CO_2}=\frac{V_{CO_2}}{10V_M}$

$t(s)$	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
$x\left(10^{-4}mol\right)$	0	1,44	2,56	3,44	4,16	4,8	5,28	6,16	6,8	8,0

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

6ـ رسم البيان $x = f(t)$.



7ـ حساب السرعة الحجمية للتفاعل:

$v_{vol}(t=0) = \frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 8\times10^{-5}\ mol.L^{-1}s^{-1}$ حيث $\frac{dx}{dt}$ يمثل ميل المماس للمنحني $x = f(t)$ عند اللحظة $t = 0$.

إذن: $v_{vol}(t=250s) = \frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=250s} = 1,08\times10^{-5}\ mol.L^{-1}s^{-1}$

8ـ استنتاج السرعة الحجمية لتشكل Mn^{2+} :

من جدول التقدم لدينا: $n(Mn^{2+}) = 2x$ وبالاشتقاق بالنسبة للزمن نجد:

$\frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = 2\frac{dx}{dt}$ وبالقسمة على الحجم V_T نجد: $\frac{1}{V_T}\frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = 2\frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt}$

إذن: $v_{vol}(Mn^{2+}) = \frac{1}{V}\frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = 2\times\frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = 2v_{vol}$.

$v_{vol}(Mn^{2+})_{t=0} = 2\times8\times10^{-5} = 16\times10^{-5}\ mol.L^{-1}s^{-1}$

$v_{vol}(Mn^{2+})_{t=250s} = 2\times1,08\times10^{-5} = 2,16\times10^{-5}\ mol.L^{-1}s^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1ـ جدول تقدم التفاعل:

الحالة	$2H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$		
الابتدائية	$n_0 = CV$	0	بالزيادة
الانتقالية	$n_0 - 2x(t)$	$x(t)$	بالزيادة
النهائية	$n_0 - 2x_f$	x_f	بالزيادة

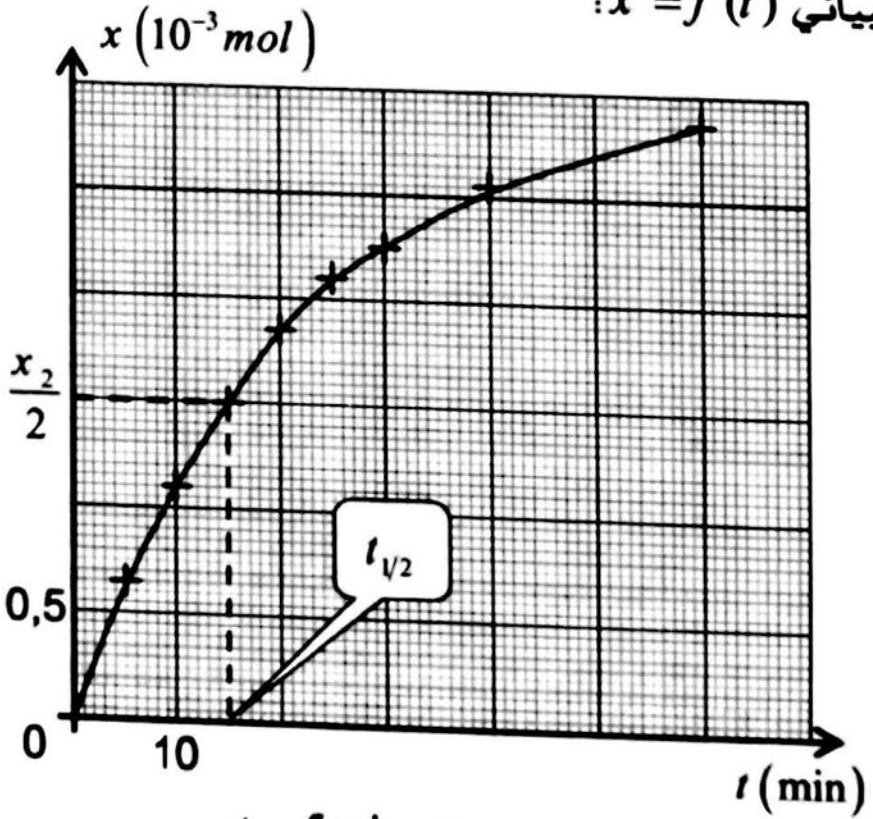
استنتاج العلاقة بين $n_0(H_2O_2)$ ، $n(H_2O_2)$ والتقدم x:

من جدول التقدم $n(H_2O_2) = n_0 - 2x(t)$ ومنه $x(t) = \frac{n_0 - n}{2} = \frac{C_0V_0 - CV_0}{2}$

2ـ ملأ الجدول:

$t(mn)$	0	5	10	15	20	25	30	40	60
$x(mol)\times10^{-3}$	0	0,65	1,10	1,50	1,85	2,10	2,25	2,55	2,86

3ـ رسم المنحنى البياني $x = f(t)$:



4ـ حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 5\min$:

$v_{vol} = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$ حيث $\frac{dx}{dt}$ يمثل ميل المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t.

وعليه $v_{vol}(5\min) = \frac{1}{V}.\left.\frac{dx}{dt}\right|_{5\min}$ من المنحنى $x = f(t)$ نحسب ميل المماس $\left.\frac{dx}{dt}\right|_{5\min}$

ومنه $v_{vol}(5\min) = 0,107\times10^{-2}\, mol\,L^{-1}.\min^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 30\,min$:

$$v_{vol}(30\,min) = 0,033\times10^{-2}\,mol.L^{-1}.min^{-1}$$

ـ نستنتج أن السرعة تتناقص مع مرور الزمن.

5ـ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

المتفاعل المحد هو H_2O_2 ومن جدول التقدم $x_f = \frac{n_0}{2} = \frac{C_0V_0}{2} = 3\times10^{-3}\,mol$

ومنه $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 1,5\times10^{-3}\,mol$ ونقرأ من البيان $t_{1/2} = 15\,min$.

حل التمرين 08

1ـ أ ـ تحديد الثنائيتين $(Ox\ /\ Red)$ الداخلتين في التفاعل، مع كتابة المعادلتين النصفيتين:

ـ المعادلة النصفية للأكسدة: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e}$ والثنائية هي: $(Mg^{2+}_{(aq)}/Mg_{(s)})$.

ـ المعادلة النصفية للإرجاع: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ والثنائية هي: $(H^+_{(aq)}/H_{2(g)})$.

ب ـ جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$Mg_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$			
$x = 0$	n_{01}	n_{02}	0	0
$x(t)$	$n_{01} - x(t)$	$n_{02} - 2x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
x_{max}	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	x_f	x_f

ـ تحديد المتفاعل المحد:

إذا كان $Mg_{(s)}$ فإن: $n_{01} - x_{max} = 0$ ومنه $x_f = n_{01} = \frac{m}{M} = 0,04mol$.

إذا كان $H^+_{(aq)}$ فإن: $x_f = \frac{n_{02}}{2} = \frac{CV}{2} = 1,5\times10^{-3}\,mol$

ومنه المتفاعل المحد هو $H^+_{(aq)}$ والتقدم النهائي: $x_f = 1,5\times10^{-3}\,mol$

جـ استنتاج تركيز شاردة $Mg^{2+}_{(aq)}$ عند نهاية التفاعل:

من جدول التقدم عند نهاية التفاعل: $n_f(Mg^{2+}) = x_f = 1,5\times10^{-3}\,mol$

ومنه: $[Mg^{2+}]_f = \frac{x_f}{V} = 5\times10^{-2}\,mol.L^{-1}$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2-أ هل ينتهي التفاعل عند $t = 12\,min$؟:

من المنحنى البياني عند اللحظة $t = 12\,min$: $\left[Mg^{2+}\right]_{t=12\,min} = 5\times10^{-2}\,mol\,L^{-1}$

نلاحظ أن $\left[Mg^{2+}\right]_{t=12\,min} = \left[Mg^{2+}\right]_f$ إذن: التفاعل ينتهي عند اللحظة $t = 12\,min$.

2-ب: تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x\left(t_{1/2}\right) = \frac{x_f}{2}$

- استنتاج قيمة $t_{1/2}$: $x\left(t_{1/2}\right) = \frac{x_f}{2} = \frac{1,5\times10^{-3}}{2} = 0,75\times10^{-3}\,mol$

ومنه $\left[Mg^{2+}\right]_{t_{1/2}} = \frac{x\left(t_{1/2}\right)}{V} = 2,5\times10^{-2}\,mol\,L^{-1}$

ونقرأ على المنحنى البياني $t_{1/2} = 2,4\,min$.

2-جـ التركيب المولي للوسط التفاعلي عند اللحظة $t = 2,8\,min$:

الأفراد الكيميائية المتواجدة عند اللحظة $t = 2,8\,min$ هي: $Mg_{(s)}$ ، $Mg^{2+}_{(aq)}$ ، $H^{+}_{(aq)}$ ، $H_{2(g)}$ و $Cl^{-}_{(aq)}$.

- من المنحنى عند اللحظة $t = 2,8\,min$

$$\left[Mg^{2+}\right]_{2,8} = \frac{n_{2,8}(Mg)}{V} = \frac{x\,(2,8)}{V} = 2,8\times10^{-2}\,mol\,l^{-1}$$

ومنه $x\,(2,8) = 8,4\times10^{-4}\,mol$.

ومن جدول التقدم لدينا:

$$n\left(Mg_{(s)}\right) = n_{01} - x\,(2,8) = 0,039mol$$

$$n\left(H^{+}_{(aq)}\right) = n_{02} - 2x\,(2,8) = 1,32\times10^{-3}\,mol$$

و $n\left(Mg^{2+}_{(aq)}\right) = n\left(H_{2(g)}\right) = x\,(2,8) = 8,4\times10^{-4}\,mol$

و $n\left(Cl^{-}_{(aq)}\right) = CV = 3\times10^{-3}\,mol$.

2-د- السرعة الحجمية لتشكل $Mg^{2+}_{(aq)}$ عند اللحظة $t = 0$:

$v_{vol} = \frac{d\left[Mg^{2+}\right]}{dt}$ وهي تمثل ميل المماس للمنحنى عند اللحظة $t = 0$.

ومنه $v_{vol} = 2,5\times10^{-2}\,mol\,L^{-1}.min^{-1}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1ـ تعريف المؤكسد و المرجع:

ـ مفهوم المؤكسد (Ox) : هو كل فرد كيميائي (ذرة، شاردة، جزيء) قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.

ـ مفهوم المرجع (Red) : هو كل فرد كيميائي (ذرة، شاردة، جزيء) قادر على فقد إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي.

2ـ تحديد الثنائيتين (Ox / Red) :

ـ المعادلة النصفية للإرجاع: $H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

و الثنائية هي : (H_2O_2/H_2O).

ـ المعادلة النصفية للأكسدة: $2I^- \rightarrow I_2 + 2\bar{e}$ و الثنائية هي : (I_2/I^-).

3ـ هل المزيج الابتدائي ستوكيومتري؟:

يكون المزيج ستوكيومتري إذا تحقق ما يلي: $\frac{n_0(H_2O_2)}{1} = \frac{n_0(I^-)}{2}$.

$n_0(H_2O_2) = CV = 0,2\times10^{-3}mol$ و $\frac{n_0(I^-)}{2} = \frac{CV}{2} = 10^{-3}mol$

ومنه $\frac{n_0(H_2O_2)}{1} \neq \frac{n_0(I^-)}{2}$ و المزيج ليس ستوكيومتريا.

4ـ جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2H_2O$				
الابتدائية	n_{01}	n_{02}	بوفرة	0	بوفرة
الانتقالية	$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$	بوفرة	x	بوفرة
النهائية	$n_{01} - x_{max}$	$n_{02} - 2x_{max}$	بوفرة	x_{max}	بوفرة

5ـ العلاقة بين التركيز المولي: $[I_{2(aq)}]$ و التقدم x:

من جدول التقدم $n(I_2) = x$ بقسمة العلاقة على نفس الحجم V_T نجد $[I_2] = \frac{x}{V_T}$.

6ـ التقدم الأعظمي x_{max} :

ـ إذا كان $H_2O_{2(aq)}$ هو المتفاعل المحد فإن: $n_{01} - x_{max} = 0$

ومنه: $x_{max} = 0,2\times10^{-3}mol$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- إذا كان $I^-_{(aq)}$ هو المتفاعل المحد فإن: $n_{02} - 2x_{max} = 0$ ومنه: $x_{max} = 10^{-3} mol$.

ومنه الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد و التقدم الأعظمي: $x_{max} = 2 \times 10^{-4} mol$

- استنتاج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود: $[I_2]_{max} = \frac{x_{max}}{V_T} = 6,7 \times 10^{-3} mol.l^{-1}$.

7- التركيب المولي للمزيج عند اللحظة $t = 300s$:

الأفراد الكيميائية المتواجدة عند اللحظة $t = 300s$ هي: $H_2O_{2(aq)}$ ، $I^-_{(aq)}$ ، $I_{2(aq)}$ و $K^+_{(aq)}$.

- بالاعتماد على البيان نجد أن: $x(300s) = 10^{-4} mol$

- و بالاعتماد على جدول التقدم نكتب:

$$n(H_2O_2) = n_{01} - x(300s) = 10^{-4} mol$$

$$n(I^-) = n_{02} - 2x(300s) = 1,8 \times 10^{-3} mol$$

$$n(K^+) = CV = 2 \times 10^{-3} mol \text{ و } n(I_2) = x(300s) = 10^{-4} mol$$

8- سرعة التفاعل عبارتها هي $v = \frac{dx}{dt}$ وهي تمثل ميل المماس للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t، و برسم المماس عند لحظات زمنية مختلفة نلاحظ أن ميلها يتناقص بمرور الزمن

9- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 10^{-4} mol$.

- استنتاج قيمته بيانيا: من البيان نقرأ $t_{1/2} = 300s$.

حل التمرين 10

1- تحديد الثنائيتين (Ox / Red) الداخلتين في التفاعل:

- المعادلة النصفية للإرجاع: $H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O$ ..... $\leftarrow (H_2O_2/H_2O)$

- المعادلة النصفية للأكسدة: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$ ..... $\leftarrow (O_2/H_2O_2)$

2- لتبيين أن: $[H_2O_2]_0 = \frac{C}{10}$: $[H_2O_2]_0 = \frac{n_0}{V_T} = \frac{CV_0}{V_0 + V_1 + V_2} = \frac{C \times 10}{100} = \frac{C}{10}$

ب- جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	$2H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$		
الابتدائية	$n_0 = CV$	0	بالزيادة
الانتقالية	$n_0 - 2x(t)$	$x(t)$	بالزيادة
النهائية	$n_0 - 2x_f$	x_f	بالزيادة

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

جـ- عبارة $[H_2O_2]$ في المزيج بدلالة $[H_2O_2]_0$، حجم المزيج V_T وتقدم التفاعل x:

من جدول التقدم لدينا: $n(H_2O_2) = n_0 - 2x\,(t)$

وبالقسمة على V_T نجد $[H_2O_2] = \frac{n_0 - 2x\,(t)}{V_T} = [H_2O_2]_0 - \frac{2x\,(t)}{V_T}$

3أ- تبرد العينات لإيقاف التفاعل و إجراء معايرة دقيقة.

3ب- كتابة المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع، ثم معادلة تفاعل المعايرة:

المعادلة النصفية للإرجاع: $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

المعادلة النصفية للأكسدة: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$.

استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية:

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

3جـ- التأكد من صحة العلاقة التالية $[H_2O_2] = \frac{5}{2}\frac{C_3V_3}{V'}$:

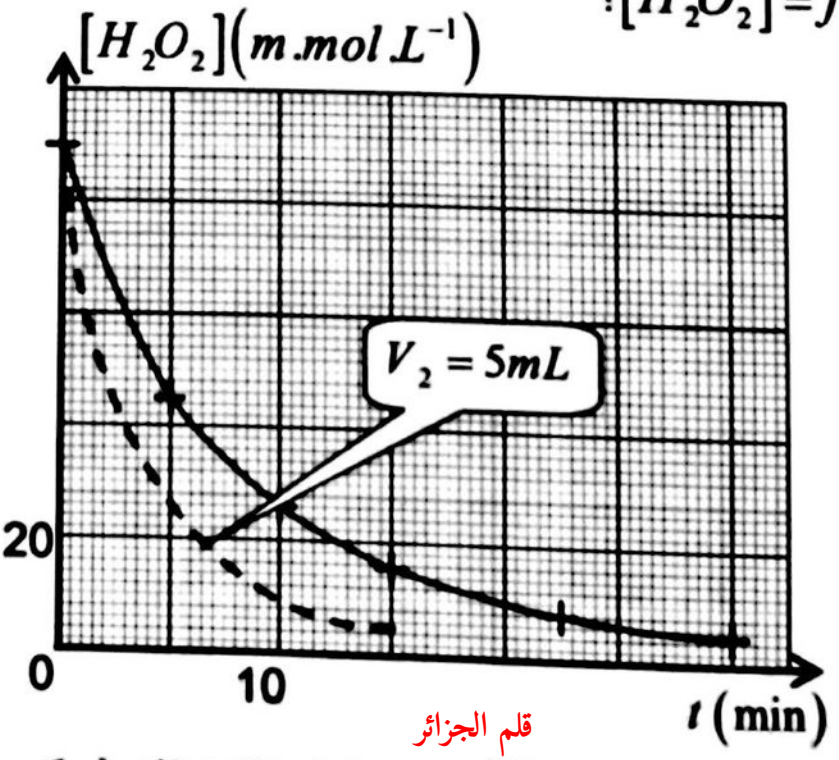
عند نقطة التكافؤ تكون الجملة في الشروط الستوكيومترية أي

$\frac{n(H_2O_2)}{5} = \frac{n(MnO_4^-)}{2}$ ومنه: $[H_2O_2] = \frac{5}{2}\frac{C_3V_3}{V'}$.

3د- إكمال الجدول: مما سبق $C = 10[H_2O_2]_0 = 0,9mol.l^{-1}$

$t\,(min)$	0	10	20	30	45	60
$[H_2O_2]\,(m.mol/L)$	90	45	26	15,5	8	5

3هـ- رسم البيان $[H_2O_2] = f\,(t)$:



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- استنتاج زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

من جدول التقدم لدينا: $n(H_2O_2) = n_0 - 2x$ ومنه: $n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0 - 2x(t_{1/2})$

ومنه: $n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0 - x_f = n_0 - \frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{2}$ وبالقسمة على حجم المزيج نجد:

$[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$ ومن البيان نقرأ: $t_{1/2} = 10\min$.

3- و- عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة $[H_2O_2]$:

عبارة السرعة الحجمية هي $v_{vol} = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt}$

ومن جدول التقدم لدينا $n(H_2O_2) = n_0 - 2x$

ومنه $x = \frac{n_0 - n(H_2O_2)}{2}$ وبالاشتقاق بالنسبة للزمن نجد $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$

وعليه $v_{vol} = -\frac{1}{2V_T}\frac{dn(H_2O_2)}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt}$

- حساب قيمتها في اللحظة $t = 20min$: $v_{vol} = 0,76m.molL^{-1}.\min^{-1}$.

4- رسم كيفيا المنحنى $g(t) = [H_2O_2]$.

حل التمرين 11

1- النوع الكيميائي المرجع هو: الشاردة I^- لأن $2I^-_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\bar{e}$

النوع الكيميائي المؤكسد هو: الشاردة $S_2O_8^{2-}$ لأن $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-}$

2- إيجاد قيمة التركيز C_2:

بما ان المزيج الابتدائي المستعمل ستوكيومتري فان المساواة التالية محققة:

$n_0(S_2O_8^{2-}) = \frac{n_0(I^-)}{2}$ ومنه $C_2 = \frac{2 \times C_1 \times V_1}{V_2} = 0,2mol.L^{-1}$

3- أ- جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I^-_{(aq)} = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$			
$x = 0$	$n_{01} = C_1V_1$	$n_{02} = C_2V_2$	0	0
$x(t)$	$n_{01} - x(t)$	$n_{02} - 2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
x_f	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ب- التأكد من صحة العلاقة:

من جدول التقدم لدينا عند اللحظة t: $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x\,(t)$ و $n\left(SO_4^{2-}\right)=2x\,(t)$

ومن العلاقتين نجد: $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-\dfrac{n\left(SO_4^{2-}\right)}{2}$

وبالقسمة على حجم المزيج $V_T=3V_1$ نجد: $\left[S_2O_8^{2-}\right]=\dfrac{C_1}{3}-\dfrac{1}{2}\left[SO_4^{2-}\right]$.

4.أ- عبارة السرعة الحجمية للتفاعل: $v_v=\dfrac{1}{V_T}\dfrac{dx}{dt}$

وبالاعتماد على جدول التقدم نجد: $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x\,(t)$ وبالاشتقاق بالنسبة للزمن

نجد: $\dfrac{dx}{dt}=-\dfrac{dn\left(S_2O_8^{2-}\right)}{dt}$ وعليه نستنتج أن سرعة التفاعل تساوي سرعة اختفاء

شوارد $S_2O_8^{2-}$.

إذن: $v_v=\dfrac{1}{V_T}\dfrac{dx}{dt}=-\dfrac{1}{V_T}\dfrac{dn\left(S_2O_8^{2-}\right)}{dt}$ حيث: $\dfrac{dn\left(S_2O_8^{2-}\right)}{dt}$ يمثل ميل المماس

وعند اللحظة $t=0$ نجد: $v_v=-\dfrac{1}{V_T}\dfrac{dn\left(S_2O_8^{2-}\right)}{dt}\Bigg|_{t=0}=2{,}67\,m.mol.L^{-1}.\min$

جـ- العامل الحركي المسؤول عن هذا التناقص هو تناقص التراكيز المولية للمتفاعلات.

5- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو المدة الزمنية اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي.

-من جدول التقدم: $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x\,(t)$ وبما أن المزيج الابتدائي ستوكيومتري

فإن: $x\left(t_{1/2}\right)=\dfrac{x_f}{2}=\dfrac{n_{01}}{2}$ ومنه عند: $t=t_{1/2}$: $n_{t_{1/2}}\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-\dfrac{n_{01}}{2}=\dfrac{n_{01}}{2}$

ومن البيان نقرأ: $t_{1/2}\simeq 17\,\min$.

حل التمرين 12

1- كتابة معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية:

المعادلة النصفية للأكسدة: $S_2O_{8(aq)}^{2-}+2\bar{e}\rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-}$

المعادلة النصفية للإرجاع: $2I_{(aq)}^{-}\rightarrow I_{2(aq)}+2\bar{e}$

معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية: $S_2O_{8(aq)}^{2-}+2I_{(aq)}^{-}=2SO_{4(aq)}^{2-}+I_{2(aq)}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1- بـ جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^{-} = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$			
$x = 0$	n_{01}	n_{02}	0	0
$x(t)$	$n_{01} - x(t)$	$n_{02} - 2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
x_{max}	$n_{01} - x_{max}$	$n_{02} - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

2- اعتمادا على البيان:

لاستنتاج التركيز المولي C_2 لمحلول يود البوتاسيوم: $C_2 = \frac{n_{02}}{V_2}$

ومن البيان عند اللحظة $t = 0$ نقرأ $n_{02} = 20 \times 10^{-3} mol$ وعليه: $C_2 = 0,1 mol.l^{-1}$

بـ تحديد المتفاعل المحد: المتفاعل المحد هو المتفاعل الذي تنتهي كمية مادته أولا.

من المنحنى $n(I^-) = f(t)$ نلاحظ أن $n_f(I^-) \neq 0$ و عليه فإن شوارد (I^-) لا تمثل المتفاعل المحد و شوارد $S_2O_8^{2-}$ هي المتفاعل المحد.

جـ استنتاج قيمة التقدم الأعظمي x_{max}:

بالاعتماد على جدول التقدم نجد: $n_f(I^-) = n_{02} - 2x_{max}$

ومن المنحنى البياني: $n_f(I^-) = 4 \times 10^{-3} mol$

وعليه نجد: $x_{max} = 8 \times 10^{-3} mol$

3- لـ استنتاج قيمة سرعة اختفاء شوارد اليود $I_{(aq)}^-$ عند اللحظة $t = 1 min$:

$v(I^-) = -\frac{dn(I^-)}{dt}$ وهي تمثل ميل المماس للمنحنى البياني

$$v_{1min} = -\frac{\Delta n(I^-)}{\Delta t} = 7,14 \times 10^{-3} mol.min^{-1}$$

بـ إيجاد قيمة الحجم الكلي V_T للوسط التفاعلي:

نعلم أن $v = \frac{dx}{dt}$ ومن جدول التقدم لدينا $n_{I^-}(t) = n_{02} - 2x(t)$ باشتقاق طرفي المعادلة بالنسبة للزمن نجد $\frac{dn(I^-)}{dt} = -2.\frac{dx}{dt}$ ومنه $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2}.\frac{dn(I^-)}{dt}$

و بالقسمة على الحجم الكلي للمزيج V_T نجد $\frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2V_T}.\frac{dn(I^-)}{dt}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ومنه $v_{vol}(1\min)=\frac{1}{2}.\frac{v_{1\min}(I^-)}{V_T}$ إذن: $V_T=0,392L\approx 0,4L$

جـ استنتاج قيمة الحجم V_1:

$V_T=V_1+V_2$ ومنه $V_1=V_T-V_2$ وعليه: $V_1=200mL$.

4ـ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي

$$x(t_{1/2})=\frac{x_{max}}{2}$$

بـ إثبات العلاقة: $n_{I^-}(t_{1/2})=\frac{n_0(I^-)+n_f(I^-)}{2}$:

من جدول التقدم عند اللحظة t: $n(I^-)=n_{02}-2x(t)$

وعند اللحظة $t=t_{1/2}$ نكتب: $n_{I^-}(t_{1/2})=n_{02}-2x(t_{1/2})$

وعند نهاية التفاعل $n_f(I^-)=n_{02}-2x_{max}$ وعليه $x_{max}=\frac{n_{02}-n_f}{2}$ وبالتعويض

في العلاقة السابقة نجد $n_{I^-}(t_{1/2})=n_{02}-\frac{n_{02}-n_f}{2}=\frac{n_{02}+n_f}{2}$ وهو المطلوب

جـ استنتاج قيمة $t_{1/2}$ بيانيا:

بالاعتماد على العلاقة السابقة نجد: $n_{I^-}(t_{1/2})=12m.mol$

ومن البيان نقرأ $t_{1/2}=0,8\min$.

حل التمرين 13

1ـ المعادلتان النصفيتان:

المعادلة النصفية للأكسدة: $(I_2/I^-):2I^-\rightarrow I_2+2\overline{e}$

المعادلة النصفية للإرجاع: $(S_2O_{8(aq)}^{2-}/SO_{4(aq)}^{2-}):S_2O_8^{2-}+2\overline{e}\rightarrow 2SO_4^{2-}$

2ـ استنتاج معادلة الأكسدة الإرجاعية: $S_2O_{8(aq)}^{2-}+2I_{(aq)}^-=2SO_{4(aq)}^{2-}+I_{2(aq)}$

3ـ جدول التقدم:

الحالة	$S_2O_{8(aq)}^{2-}+2I_{(aq)}^-=2SO_{4(aq)}^{2-}+I_{2(aq)}$			
الابتدائية	$n_{01}=C_1V_1$	$n_{02}=C_2V_2$	0	0
الانتقالية	$n_{01}-x(t)$	$n_{02}-2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
النهائية	$n_{01}-x_{max}$	$n_{02}-2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3ـ عبارة التراكيز المولية للشوارد الموجودة في المزيج:

الشوارد الموجودة في المحلول هي: $I^-, 2SO_4^{2-}, S_2O_8^{2-}$ و K^+

$$n_0(I^-)=C_2V_2=9\times10^{-3}mol\ ,\ n_0(S_2O_4^{2-})=C_1V_1=4\times10^{-3}mol$$

$$n_0(K^+)=2C_1V_1+C_2V_2=0,017mol$$

$$\left[S_2O_8^{2-}\right]=\frac{4\times10^{-3}-x}{V},\left[I^-\right]=\frac{9\times10^{-3}-2x}{V},\left[SO_4^{2-}\right]=\frac{2x}{V},\left[K^+\right]=\frac{0,017}{V}$$

حيث: $V=V_1+V_2$

4ـ تبيين أن عبارة الناقلية G تعطى بالعلاقة: $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$.

$$G=K\left(\lambda_1\left[S_2O_8^{2-}\right]+\lambda_2\left[I^-\right]+\lambda_3\left[SO_4^{2-}\right]+\lambda_4\left[K^+\right]\right)$$

و بالتالي:

$$G=K\left(\lambda_1\frac{4\times10^{-3}-x}{V}+\lambda_2\frac{9\times10^{-3}-2x}{V}+\lambda_3\frac{2x}{V}+\lambda_4\frac{0,017}{V}\right)$$

$$G=\frac{1}{V}\left(\underbrace{K\times\left(4\times10^{-3}\lambda_1+9\times10^{-3}\lambda_2+0,017\lambda_4\right)}_{A}+\underbrace{K\times\left(2\lambda_3-2\lambda_2-\lambda_1\right)}_{B}x\right)$$

ومنه: $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$

5ـ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: $v_{vol}=\frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$

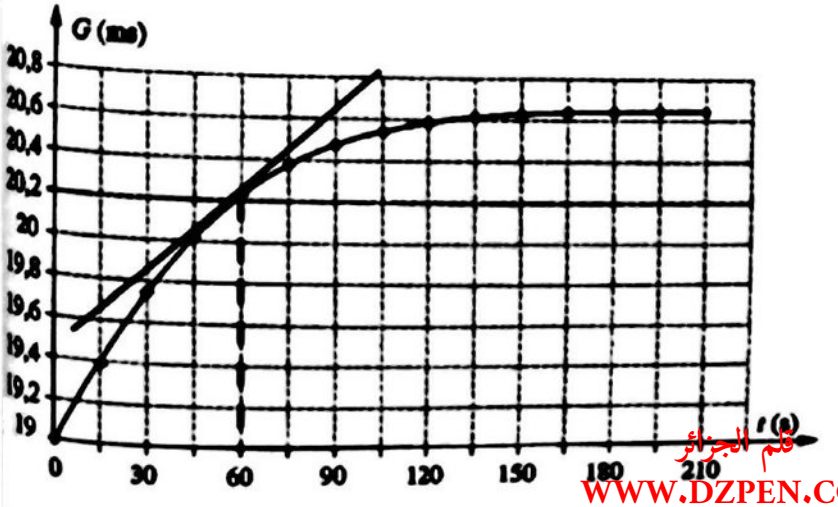
وبما أن $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$ ومنه: $\frac{dG}{dt}=\frac{B}{V}\frac{dx}{dt}$ ومنه: $\frac{dx}{dt}=\frac{V}{B}\frac{dG}{dt}$ و

عليه $\frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}=\frac{1}{V}.\frac{V}{B}.\frac{dG}{dt}$ إذن: $v_{vol}=\frac{1}{B}\frac{dG}{dt}$

ـ قيمتها عند اللحظة $t=60s$:

ميل المماس للمنحنى هو:

$$\left.\frac{dG}{dt}\right|_{t=60s}=1,24\times10^{-5}S.s^{-1}$$



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ومن: $v_{vol}(60s)=\frac{1}{B}\times\left.\frac{dG}{dt}\right|_{t=60s}=2,95\times10^{-4}\cong3\times10^{-4}\,mol\,L^{-1}s^{-1}$

6ـ تحديد التقدم الأعظمي:

ـ إذا كان $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ هو المتفاعل المحد: $x_{max}=n_{01}=C_1V_1=4\times10^{-3}mol$

ـ إذا كان $I_{(aq)}^{-}$ هو المتفاعل المحد: $x_{max}=\frac{n_{02}}{2}=\frac{C_2V_2}{2}=4,5\times10^{-3}mol$

إذن المتفاعل المحد هي شوارد $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ والتقدم الأعظمي: $x_{max}=4\times10^{-3}mol$

7ـ تحديد اللحظة التي ينتهي عندها التفاعل:

من العلاقة: $G=\frac{1}{V}(A+B\,x)$ عند نهاية التفاعل $x=x_{max}$

وعليه: $G_{max}=\frac{1}{V}(A+B\,x_{max})=20,68mS$

وبالاعتماد على المنحنى البياني يمكن تحديد اللحظة التي ينتهي عندها التفاعل، والتي توافق تقريبا: $t=165s$.

حل التمرين 14

1ـ أ. تحديد الثنائيتين (ox/red) الداخلتين في التفاعل:

ـ المعادلة النصفية للأكسدة: $2I^{-}\rightarrow I_2+2\bar{e}$ والثنائية هي: (I_2/I^{-}).

ـ المعادلة النصفية للإرجاع: $S_2O_8^{2-}+2\bar{e}\rightarrow2SO_4^{2-}$ والثنائية هي: $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$

ب ـ كمية المادة n_{01} و n_{02}:

$n_{01}(I^{-})=C_1V_1=8\times10^{-3}mol$ و $n_{02}(S_2O_8^{2-})=C_2V_2=2\times10^{-3}mol$

جـ ـ جدول تقدم التفاعل:

الحالة	$S_2O_{8(aq)}^{2-}+2I_{(aq)}^{-}=2SO_{4(aq)}^{2-}+I_{2(aq)}$			
الإبتدائية	n_{01}	n_{02}	0	0
الانتقالية	$n_{01}-x(t)$	$n_{02}-2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
النهائية	$n_{01}-x_{max}$	$n_{02}-2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

د ـ المتفاعل المحد والتقدم الأعظمي x_{max}:

إذا كان $S_2O_{8(aq)}^{2-}$: $x_{max}=n_{01}=2\times10^{-3}mol$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3ـ عبارة التراكيز المولية للشوارد الموجودة في المزيج:

الشوارد الموجودة في المحلول هي: I^- , $2SO_4^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ و K^+

$$n_0(I^-)=C_2V_2=9\times10^{-3}mol\ ,\ n_0(S_2O_4^{2-})=C_1V_1=4\times10^{-3}mol$$

$$n_0(K^+)=2C_1V_1+C_2V_2=0,017mol$$

$$\left[S_2O_8^{2-}\right]=\frac{4\times10^{-3}-x}{V},\left[I^-\right]=\frac{9\times10^{-3}-2x}{V},\left[SO_4^{2-}\right]=\frac{2x}{V},\left[K^+\right]=\frac{0,017}{V}$$

حيث: $V=V_1+V_2$

4ـ تبيين أن عبارة الناقلية G تعطى بالعلاقة: $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$.

$$G=K\left(\lambda_1\left[S_2O_8^{2-}\right]+\lambda_2\left[I^-\right]+\lambda_3\left[SO_4^{2-}\right]+\lambda_4\left[K^+\right]\right)$$

و بالتالي: $$G=K\left(\lambda_1\frac{4\times10^{-3}-x}{V}+\lambda_2\frac{9\times10^{-3}-2x}{V}+\lambda_3\frac{2x}{V}+\lambda_4\frac{0,017}{V}\right)$$

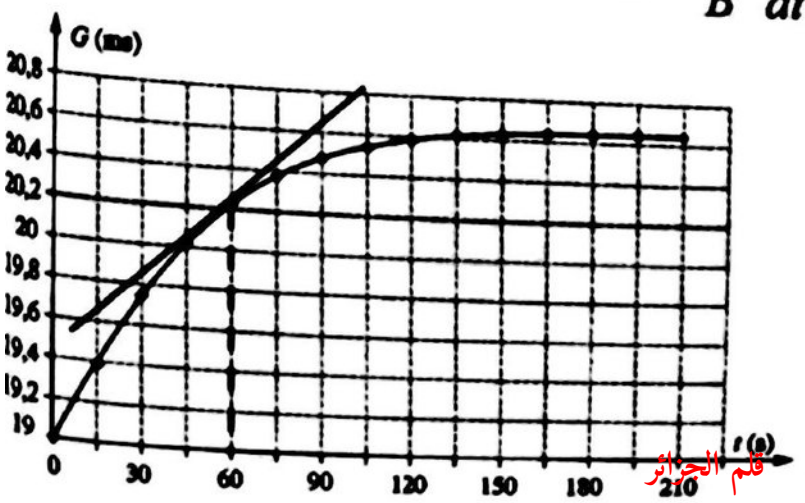
$$G=\frac{1}{V}\left(\underbrace{K\times\left(4\times10^{-3}\lambda_1+9\times10^{-3}\lambda_2+0,017\lambda_4\right)}_{A}+\underbrace{K\times\left(2\lambda_3-2\lambda_2-\lambda_1\right)}_{B}x\right)$$

ومنه: $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$

5ـ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: $v_{vol}=\frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{dt}$

وبما أن $G=\frac{1}{V}(A+Bx)$ ومنه: $\frac{dG}{dt}=\frac{B}{V}\frac{dx}{dt}$ ومنه: $\frac{dx}{dt}=\frac{V}{B}\frac{dG}{dt}$ و

عليه $\frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{dt}=\frac{1}{V}\cdot\frac{V}{B}\cdot\frac{dG}{dt}$ إذن: $v_{vol}=\frac{1}{B}\frac{dG}{dt}$



قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ـ قيمتها عند اللحظة $t=60s$:

ميل المماس للمنحنى هو:

$$\left.\frac{dG}{dt}\right|_{t=60s}=1,24\times10^{-5}S\,s^{-1}$$

ومن: $v_{vol}(60s)=\frac{1}{B}\times\left.\frac{dG}{dt}\right|_{t=60s}=2,95\times10^{-4}\cong3\times10^{-4}\,mol\,L^{-1}s^{-1}$

6ـ تحديد التقدم الأعظمي:

ـ إذا كان $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ هو المتفاعل المحد: $x_{max}=n_{01}=C_1V_1=4\times10^{-3}mol$

ـ إذا كان $I_{(aq)}^{-}$ هو المتفاعل المحد: $x_{max}=\frac{n_{02}}{2}=\frac{C_2V_2}{2}=4,5\times10^{-3}mol$

إذن المتفاعل المحد هي شوارد $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ والتقدم الأعظمي: $x_{max}=4\times10^{-3}mol$

7ـ تحديد اللحظة التي ينتهي عندها التفاعل:

من العلاقة: $G=\frac{1}{V}(A+B\,x)$ عند نهاية التفاعل $x=x_{max}$

وعليه: $G_{max}=\frac{1}{V}(A+B\,x_{max})=20,68mS$

وبالاعتماد على المنحنى البياني يمكن تحديد اللحظة التي ينتهي عندها التفاعل، والتي توافق تقريبا: $t=165s$.

حل التمرين 14

1ـ أ تحديد الثنائيتين (ox/red) الداخلتين في التفاعل:

ـ المعادلة النصفية للأكسدة: $2I^{-}\rightarrow I_2+2\bar{e}$ والثنائية هي: (I_2/I^{-}).

ـ المعادلة النصفية للإرجاع: $S_2O_8^{2-}+2\bar{e}\rightarrow2SO_4^{2-}$ والثنائية هي: $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$

ب ـ كمية المادة n_{01} و n_{02}:

$n_{01}(I^{-})=C_1V_1=8\times10^{-3}mol$ و $n_{02}(S_2O_8^{2-})=C_2V_2=2\times10^{-3}mol$

جـ ـ جدول تقدم التفاعل:

الحالة	$S_2O_{8(aq)}^{2-}+2I_{(aq)}^{-}=2SO_{4(aq)}^{2-}+I_{2(aq)}$			
الإبتدائية	n_{01}	n_{02}	0	0
الانتقالية	$n_{01}-x(t)$	$n_{02}-2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
النهائية	$n_{01}-x_{max}$	$n_{02}-2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

د ـ المتفاعل المحد والتقدم الأعظمي x_{max}:

إذا كان $S_2O_{8(aq)}^{2-}$: $x_{max}=n_{01}=2\times10^{-3}mol$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

إذا كان $I^-_{(aq)}$: $x_{max} = \frac{n_{02}}{2} = 4\times10^{-3} mol$

ومنه $S_2O^{2-}_{8(aq)}$ هو المتفاعل المحد و $x_{max} = 2\times10^{-3} mol$.

2ـ أ بالاعتماد على البيان: نلاحظ أن $x_{max} \rangle x(30\,\text{min}) = 1,4\times10^{-3} mol$

ب ـ التركيب المولي للمزيج عند اللحظة $t = 30\,\text{min}$:

الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول هي: $K^+; I_2; SO_4^{2-}; I^-; S_2O_8^{2-}$.

$$n\left(S_2O_8^{2-}\right) = n_{01} - x\,(30) = 0,6\times10^{-3} mol$$

$$n\left(I^-\right) = n_{02} - 2x\,(30) = 5,2\times10^{-3} mol$$

$$n\left(SO_4^{2-}\right) = 2x\,(30) = 2,8\times10^{-3} mol$$

$$n\left(I_2\right) = x\,(30) = 1,4\times10^{-3} mol$$

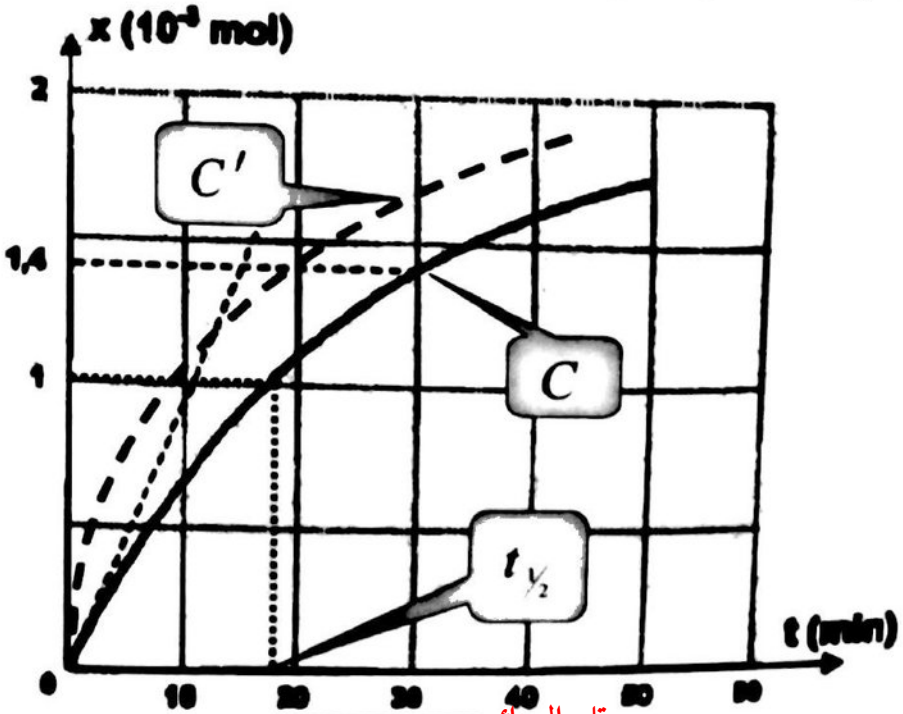
$$n\left(K^+\right) = C_1V_1 + 2C_2V_2 = 12\times10^{-3} mol$$

جـ ـ استنتاج زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$x\left(t_{1/2}\right) = \frac{x_{max}}{2} = 10^{-3} mol$ ونقرأ على البيان $t_{1/2} = 17\,\text{min}$

د ـ حساب سرعة التفاعل: $v_{t=0} = \frac{dx}{dt} = 9,3\times10^{-5} mol.\text{min}^{-1}$

4ـ أرسم المنحنى $x = f(t)$ على نفس الشكل ـ01ـ.



شكل ـ01ـ

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

حل التمرين 15

01ـ المعادلتان النصفيتان و معادلة الأكسدة الإرجاعية:

ـ المعادلة النصفية للأكسدة: $2I^- \rightarrow I_2 + 2\bar{e}$

ـ المعادلة النصفية للإرجاع: $S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2SO_4^{2-}$

استنتاج معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية: $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^- = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$

02ـ كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات:

من الجدول المرفق نجد: $n_0(S_2O_8^{2-}) = 10m.mol = 10^{-2}mol$

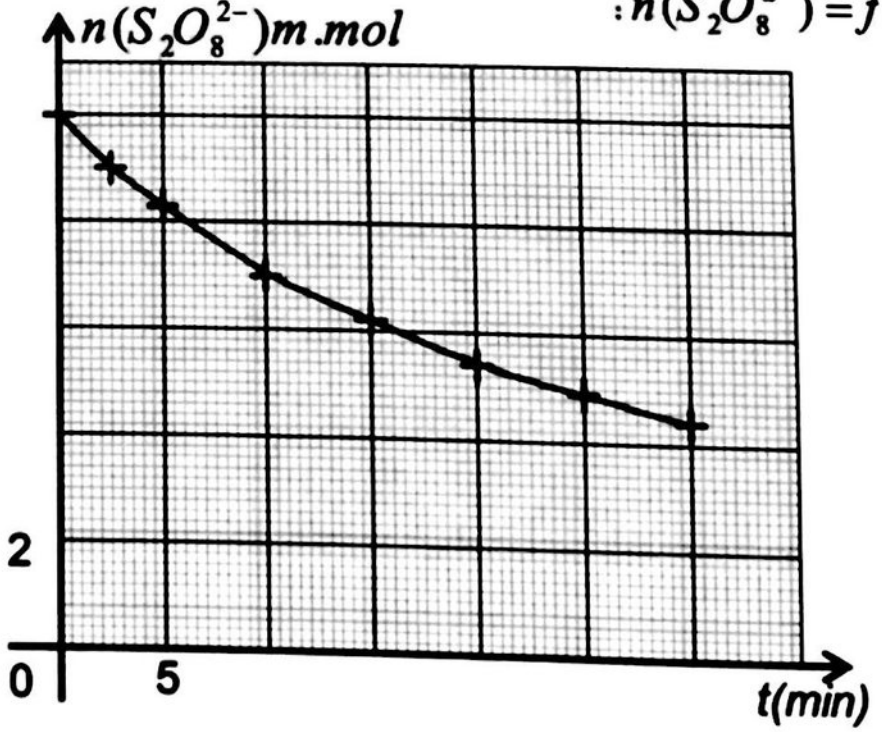
وبما أن المزيج ستوكيومتري فإن: $\frac{n_0(S_2O_8^{2-})}{1} = \frac{n_0(I^-)}{2}$

ومنه: $n_0(I^-) = 2n_0(S_2O_8^{2-}) = 20m.mol = 2\times10^{-2}mol$

03ـ جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^- = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$			
$x = 0$	n_{01}	n_{02}	0	0
$x(t)$	$n_{01} - x(t)$	$n_{02} - 2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
x_f	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

04ـ رسم المنحنى $n(S_2O_8^{2-}) = f(t)$:



05ـ التركيب المولي للمزيج عند اللحظة $t = 7,5\min$:

من المنحنى: $n(S_2O_8^{2-}) = 7,5m.mol$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ومن جدول التقدم لدينا: $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x\left(7,5\right)$ وعليه: $x\left(7,5\right)=2,4m.mol$

ومنه: $n\left(I^-\right)=n_{02}-2x\left(7,5\right)=15,2m.mol$

$n\left(SO_4^{2-}\right)=2x\left(7,5\right)=4,8m.mol$ و $n\left(I_2\right)=x\left(7,5\right)=2,4m.mol$

06ـ سرعة اختفاء شوارد البيروكسوديكبريتات:

$$v_{7,5}(S_2O_8^{2-})=-\frac{dn_{(S_2O_8^{2-})}}{dt}=0,257\times10^{-3}mol/\min$$

حيث: $\frac{dn_{(S_2O_8^{2-})}}{dt}$ تمثل ميل المماس للمنحني.

06ـ ب ـ استنتاج سرعة اختفاء شوارد اليود:

من جدول التقدم لدينا: $n\left(I^-\right)=n_{02}-2x$ و $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x$

و بالاشتقاق العبارتين بالنسبة للزمن نجد:

$$\frac{dn\left(I^-\right)}{dt}=-2\frac{dx}{dt}.....(1)$$ و $$\frac{dn\left(S_2O_8^{2-}\right)}{d}=-\frac{dx}{dt}.....(2)$$

وعليه: $\frac{dn\left(I^-\right)}{dt}=2\frac{dn\left(S_2O_8^{2-}\right)}{d}$ إذن: $v\left(I^-\right)=2v\left(S_2O_8^{2-}\right)$

$$v_{7,5}(I^-)=-\frac{dn_{(I^-)}}{dt}=2v_{7,5}(S_2O_8^{2-})=0,514\times10^{-3}mol/\min$$

06ـ جـ ـ استنتاج قيمة سرعة التفاعل:

من العبارة (2) نجد أن: $v=\frac{dx}{dt}=-\frac{dn_{(S_2O_8^{2-})}}{dt}=0,257\times10^{-3}mol/\min$

07ـ استنتاج زمن نصف التفاعل:

من جدول التقدم: $n\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x$

وعند اللحظة: $t=t_{1/2}$ نكتب: $n_{t_{1/2}}\left(S_2O_8^{2-}\right)=n_{01}-x\left(t_{1/2}\right)=n_{01}-\frac{x_f}{2}$

وبما أن المزيج ستوكيومتري نجد: $x_f=n_{01}$ إذن: $n_{t_{1/2}}\left(S_2O_8^{2-}\right)=\frac{n_{01}}{2}=5m.mol$

من البيان نقرأ $t_{1/2}=24\min$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

01ـ كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات:

$$n_{01}(CH_3COOH) = CV = 5\times10^{-2}mol$$

$$n_0(NaHCO_3) = \frac{m}{M} = 1,5\times10^{-2}mol$$

02ـ التفاعل حمض ـ أساس وصنفه بطيء.

03ـ أ ـ جدول التقدم:

التقدم x	$CH_3COOH_{(aq)} + HCO_{3(aq)}^- = CH_3COO_{(aq)}^- + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$				
$x=0$	n_{01}	n_{02}	0	0	بالزيادة
$x(t)$	$n_{01}-x(t)$	$n_{02}-x(t)$	$x(t)$	$x(t)$	بالزيادة
x_{max}	$n_{01}-x_{max}$	$n_{02}-x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بالزيادة

ـ المتفاعل المحد:

ـ إذا كان CH_3COOH فإن: $x_{max} = n_{01} = 5\times10^{-2}mol$.

ـ إذا كان HCO_3^- فإن: $x_{max} = n_{02} = 1,5\times10^{-2}mol$

المتفاعل المحد هو: HCO_3^- والتقدم الأعظمي: $x_{max} = 1,5\times10^{-2}mol$

03ـ ب: كمية المادة النظرية لـ CO_2:

من جدول التقدم عند نهاية التفاعل: $n_f(CO_2) = x_{max} = 1,5\times10^{-2}mol$

04ـ بالاعتماد على البيان:

$$PV = n.RT \quad \text{و} \quad (V_{CO_2} = 1,4-0,05 = 1,35L)$$

ومنه: $$n_f(CO_2) = \frac{PV}{RT} = 1,498\times10^{-2}mol$$

نلاحظ ان كمية مادة غاز CO_2 التجريبية تتوافق مع القيمة النظرية عند نهاية التفاعل ومنه يمكن اعتبار اللحظة $t = 400s$ لحظة نهاية التفاعل.

05ـ أ عبارة سرعة التفاعل:

من جدول التقدم: $n(CO_2) = x$ ومنه: $$n(CO_2) = \frac{PV}{RT} = x$$

وبالاشتقاق بالنسبة للزمن نجد: $$v = \frac{dx}{dt} = \frac{V}{RT}.\frac{dP}{dt} = A.\frac{dP}{dt}$$ وهو المطلوب.

ـ قيمة الثابت A: $$A = \frac{V}{RT} = 5,45\times10^{-7}\frac{m^3.mol}{J}$$

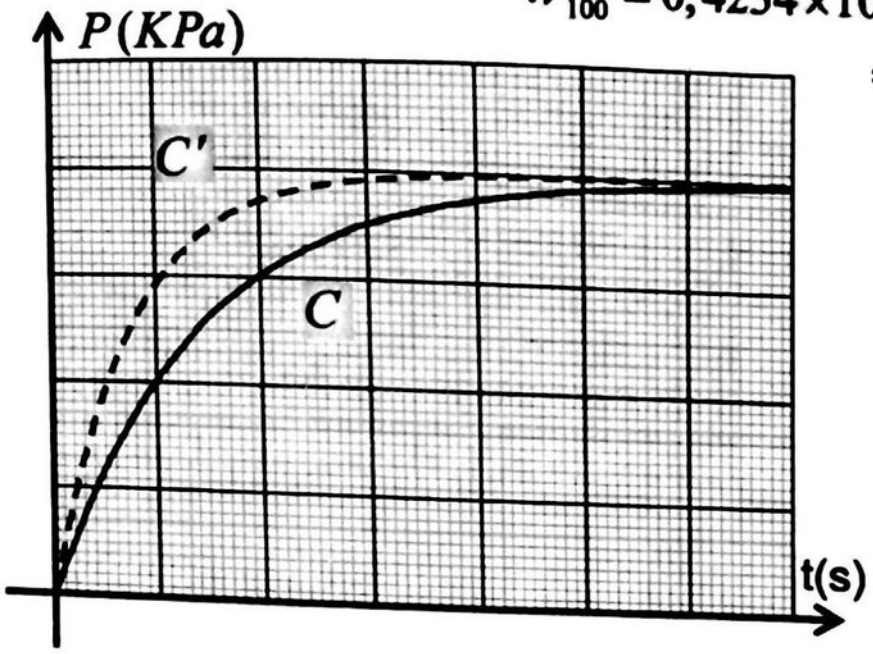
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

05ـ ب ـ حساب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 100s$:

من البيان عند اللحظة $t = 100s$: $\left.\frac{dP}{dt}\right|_{t=100s} = 77,687\frac{Pa}{s}$

ومنه: $v_{100} = 0,4234\times10^{-4} mol/s$.

06ـ شكل المنحنى:



حل التمرين 17

1ـ التركيب المولي الابتدائي للمزيج:

بالاعتماد على الوثيقة-1- عندما $x = 0mol$ نجد:

$n_{0A} = 15\times10^{-2} mol, n_{0B} = 4\times10^{-2} mol, n_{0C} = 10^{-2} mol$

2ـ جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$aA + bB + 2H_3O^+ = 10H_2O + cC$				
$x = 0$	n_{0A}	n_{0B}	بالزيادة	بالزيادة	n_{0C}
$x(t)$	$n_{0A} - ax(t)$	$n_{0B} - bx(t)$	بالزيادة	بالزيادة	$n_{0C} + cx(t)$
x_f	$n_{0A} - ax_{max}$	$n_{0B} - bx_{max}$	بالزيادة	بالزيادة	$n_{0C} + cx_{max}$

3ـ تحديد المعاملات الستوكيومترية a, b, c:

بالاعتماد على الوثيقة-1- نجد:

$$(1)\begin{cases} n_A = -5x + 15\times10^{-2} \\ n_B = -x + 4\times10^{-2} \\ n_A = 4x + 10^{-2} \end{cases}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$$(2)\begin{cases} n_A = n_{0A} - ax = -ax + 15\times10^{-2} \\ n_B = n_{0B} - bx = -bx + 4\times10^{-2} \\ n_A = n_{0C} + cx = cx + 10^{-2} \end{cases}$$

وبالاعتماد على جدول التقدم نجد:

وبالمطابقة بين (1) و (2) نجد أن: $a = 5$ و $b = 1$ و $c = 4$.

4ـ المتفاعل المحد بطريقتين مختلفتين:

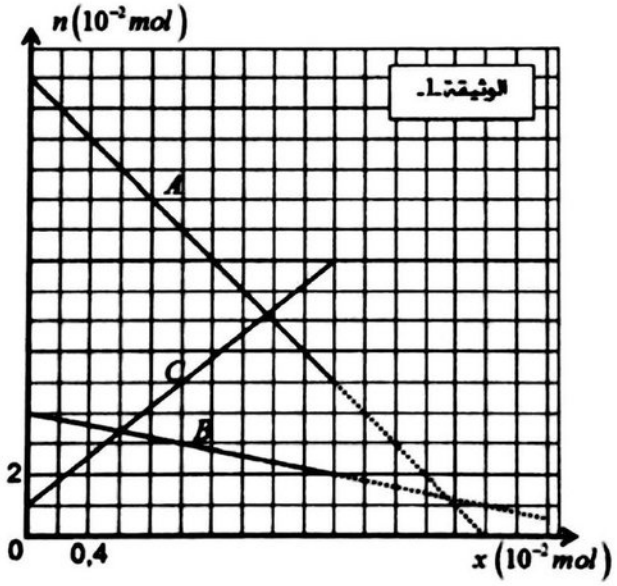
الطريقة رقم 01:

ـ إذا كان A هو المتفاعل المحد: $n_{0A} - ax_{max} = 0$ ومنه: $x_{max} = \frac{n_{0A}}{a} = 3\times10^{-2}\,mol$

ـ إذا كان B هو المتفاعل المحد: $n_{0B} - bx_{max} = 0$ ومنه: $x_{max} = \frac{n_{0B}}{b} = 4\times10^{-2}\,mol$

ومنه المتفاعل المحد هو النوع الفرد الكيميائي A والتقدم الأعظمي $x_{max} = 3\times10^{-2}\,mol$

الطريقة رقم 02: بالاعتماد عل الوثيقة ـ1ـ



بما أن التفاعل تام، نتمم رسم المنحنيات فنلاحظ أن الفرد الكيميائي A هو الذي تنتهي كمية مادته أولا وعليه فهو المتفاعل المحد والتقدم الأعظمي

$$x_{max} = 3\times10^{-2}\,mol$$

5ـ التحول الكيميائي المدروس تحول بطيء لأنه من خلال الوثيقة ـ2ـ نلاحظ أنه استغرق عدة دقائق.

بـ النوع الكيميائي المعني في الوثيقة ـ2ـ هو النوع الكيميائي B. لأنه ليس بمتفاعل محد و الوثيقة2 توضح ذلك $n_f(B) \neq 0$ عند نهاية التفاعل.

جـ ـ السلم المناسب: لدينا $n_0(B) = 4\times10^{-2}\,mol$

وعليه نستنتج أن: $1cm \rightarrow 10^{-2}\,mol$ في الوثيقة ـ2ـ

دـ عبارة السرعة اللحظية للتفاعل:

من جدول التقدم لدينا: $n_B(t) = n_{0B} - x(t)$ وبالاشتقاق بالنسبة للزمن t نجد العبارة:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dn_B}{dt}$$ إذن: $$v = -\frac{dn_B}{dt}.$$

هـ ـ القيمة الأعظمية لسرعة التفاعل:

تكون السرعة أعظمية عند اللحظة $t = 0$ وهي تمثل ميل المماس عند المبدأ

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1ـ أ جدول تقدم التفاعل.

حالة الجملة	$CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$				
الابتدائية	n_{01}	n_{02}	0	0	بوفرة
الانتقالية	$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$	x	x	بوفرة
النهائية	$n_{01} - x_{max}$	$n_{02} - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

ب ـ من منحنى الشكل ـ 01 لدينا: $n_0(CaCO_3) = 0,02mol$

و $n_0(H_3O^+) = 0,01mol$ وبما أن $\frac{n_{01}(CaCO_3)}{1} \neq \frac{n_{02}(H_3O^+)}{2}$

فإن المزيج ليس ستوكيومتريا.

جـ ـ المتفاعل المحد: هو المتفاعل الذي تنتهي كمية مادته أولا و هو شوارد الهيدروجين كما يوضحه الشكل 01.

استنتاج قيمة التقدم النهائي x_{max} :

بما أن شوارد الهيدروجين هي المتفاعل المحد فإن من جدول التقدم: $n_{02} - 2x_{max} = 0$

ومنه: $x_{max} = \frac{n_{02}}{2} = 5mmol$.

د ـ عبارة سرعة التفاعل:

من جدول التقدم لدينا $n(CO_2) = x(t)$ باشتقاق طرفي المعادلة بالنسبة للزمن نجد:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{dn(CO_2)}{dt}$$

2ـ أ حساب السرعة الابتدائية v_0 :تمثل ميل المماس للمنحني $n(CO_2) = f(t)$ عند المبدأ و عليه: $v_0 = \frac{1,5\times10^{-3} - 0}{20 - 0} = 7,5\times10^{-5} mol\,s^{-1}$

ب ـ المقارنة:

نلاحظ أن: $v_1 \langle v_0$ ، أي السرعة تتناقص تدريجيا بمرور الزمن، و يعود ذلك لتناقص كمية مادة المتفاعلات (تناقص التراكيز المولية للمتفاعلات).

3ـ إن وجود وسيط يؤدي إلى تسريع التفاعل أكثر أي الزيادة في السرعة اللحظية للتفاعل و بلوغ التفاعل حده في مدة أقل و منه النقطة المقصودة هي النقطة M_1 .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

1ـ أ حساب كمية المادة الابتدائية (n_0):

$$P_0V = n_0RT \Rightarrow n_0 = \frac{P_0V}{RT} = \frac{4,638\times10^4\times0,5\times10^{-3}}{8,31\times318} = 8,77\times10^{-3}\,mol$$

ب ـ جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	$2N_2O_{5(g)} = 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$		
الابتدائية	n_0	0	0
الانتقالية	$n_0 - 2x$	$4x$	x
النهائية	$n_0 - 2x_{max}$	$4x_{max}$	x_{max}

جـ ـ حساب قيمة التقدم الأعظمي x_{max}:

من جدول التقدم: $n_0 - 2x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n_0}{2} = 4,39\times10^{-3}\,mol$.

2ـ أ عبارة n_g بدلالة كمية المادة n_0 والتقدم x: عند اللحظة t

يكون: $n_g = n(N_2O_5) + n(NO_2) + n(O_2)$

ومنه: $n_g = (n_0 - 2x) + 4x + x = n_0 + 3x$

إذن: $n_g = n_0 + 3x$

ب ـ برهان صحة العلاقة التالية: $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$:

لدينا: $\begin{cases} PV = n_gRT \ldots\ldots(1) \\ P_0V = n_0RT \ldots\ldots(2) \end{cases}$ بقسمة العلاقة (1) على (2) نحصل على:

$\frac{P}{P_0} = \frac{n_g}{n_0} = \frac{n_0 + 3x}{n_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$ ، إذن: $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$ وهو المطلوب.

جـ ـ حساب قيمة المقدار $\frac{P_{max}}{P_0}$:

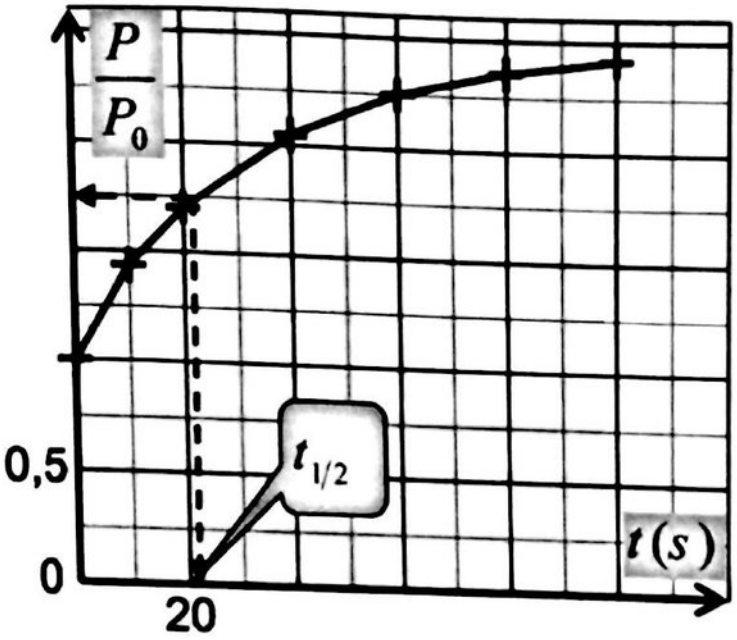
$$\frac{P_{max}}{P_0} = 1 + \frac{3x_{max}}{n_0} = 2,5$$

د ـ من جدول النتائج التجريبية نجد: $\frac{P_{100}}{P_0} = 2,422$ ولدينا: $\frac{P_{max}}{P_0} = 2,5$

نلاحظ أن: $2,422 \rangle 2,5$ وعليه فالتفاعل لم ينته عند اللحظة $t = 100s$

قام بالحل الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3ـ رسم المنحنى البياني $\frac{P}{P_0} = f(t)$:



بـ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x\left(t_{1/2}\right) = \frac{x_{max}}{2} = 2,2m.mol$

ومنه: $\frac{P\left(t_{1/2}\right)}{P_0} = 1 + \frac{3\times 2,2\times 10^{-3}}{8,78\times 10^{-3}} = 1,75$ ومن البيان نقرأ $t_{1/2} = 22s$

حل التمرين 20

1ـ معادلة التفاعل:

المعادلة النصفية للإرجاع: $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-}$

المعادلة النصفية للأكسدة: $2I_{(aq)}^{-} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\bar{e}$

معادلة تفاعل الأكسدة ـ الإرجاعية: $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^{-} = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$.

2ـ التبرير: الجملة الكيميائية تتطور بدلالة الزمن و ذلك لتغير لون الوسط التفاعلي من اللون الشفاف إلى اللون الأصفر الداكن.

3ـ بـ جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^{-} = 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$			
$x = 0$	n_0	n_0'	0	0
$x(t)$	$n_0 - x(t)$	$n_0' - 2x(t)$	$2x(t)$	$x(t)$
x_f	$n_0 - x_f$	$n_0' - 2x_f$	$2x_f$	x_f

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

4ـ عبارة $\left[I^-\right]$ بدلالة x، n'_0 و V:

من جدول التقدم عند اللحظة t لدينا: $n\left(I^-\right)=n'_0-2x$ وبقسمة طرفي العبارة على حجم الوسط التفاعلي V نجد:

$$\frac{n\left(I^-\right)}{V}=\frac{n'_0-2x}{V}$$ وعليه نجد: $$\left[I^-\right]=-\frac{2}{V}x+\frac{n'_0}{V}.....(1)$$

ومنه: $a=-\frac{2}{V}$ و $b=\frac{n'_0}{V}$

5ـ إيجاد قيمة كل من V وكمية المادة n'_0:

البيان عبارة عن خط مستقيم معادلته هي: $\left[I^-\right]=-10x+250\times10^{-3}.....(2)$

بالمطابقة بين العبارتين (1) و(2) نجد أن:

$$\begin{cases} a=-\frac{2}{V}=-10L^{-1}\Rightarrow V=0,2L=200mL \\ b=\frac{n'_0}{V}=250\times10^{-3}mol.L^{-1}\Rightarrow n'_0=50\times10^{-3}mol \end{cases}$$

6ـ المتفاعل المحد:

ـ إذا كان $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ هو المتفاعل المحد فإن: $n_0-x_f=0\Rightarrow x_f=n_0=10mmol$

ـ إذا كان $I_{(aq)}^-$ هو المتفاعل المحد فإن: $n'_0-2x_f=0\Rightarrow x_f=\frac{n'_0}{2}=25mmol$

إذن المتفاعل المحد هو: $S_2O_{8(aq)}^{2-}$ والتقدم النهائي: $x_f=10m.mol$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM