

التمرين الأول :

-1 جدول تقدم التفاعل :

المعادلة	2H ₂ O ₂ (aq) = O ₂ (g) + 2H ₂ O(l)	
حالة الجملة	كمية المادة بالمول (mol)	
حالة ابتدائية	0	0
حالة إنتقالية	x	2x
حالة نهائية	X _{max}	2 X _{max}

-2 العلاقة بين n(H₂O₂) و n(H₂O) والتقدم x

من جدول التقدم نجد أن :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x \quad \dots\dots\dots(1)$$

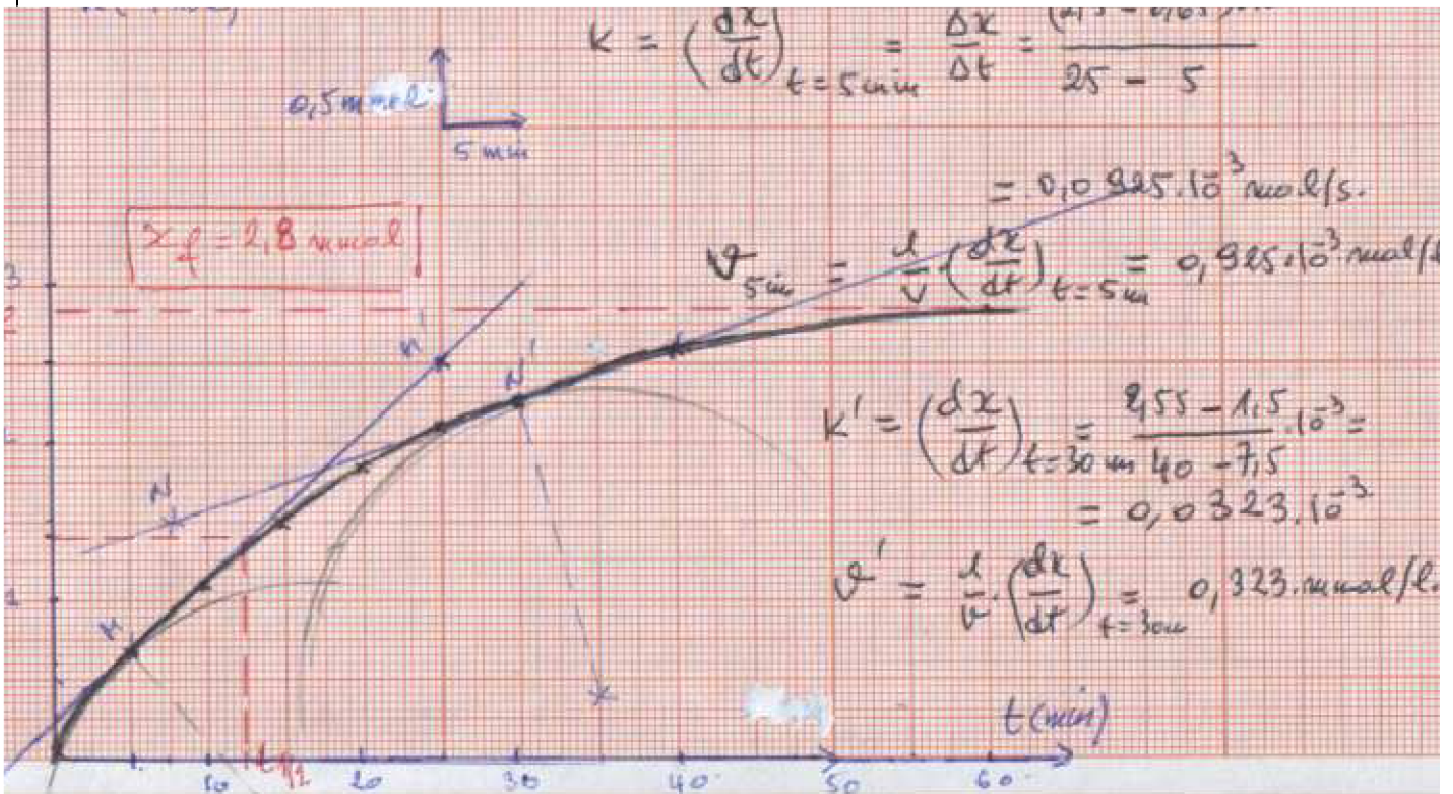
-3 حساب x بالنسبة لمختلف اللحظات

من العلاقة (1) نجد أن :

$$x = \frac{1}{2}(c \times v - n(\text{H}_2\text{O}_2))$$

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	40	60
X(mmol)	0	0.65	1.1	1.5	1.85	2.1	2.25	2.55	2.86

-4 رسم المنحنى البياني :



-5 السرعة الحجمية عند :

t=5min في اللحظة

$$v = \frac{1}{V} \times \left(\frac{dx}{dt} \right)$$

$$= \frac{1}{100 \times 100^3} \times \frac{1.85}{20} \times 10^3$$

$$= 0.925 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \times \text{min}$$

2-5: السرعة في اللحظة $t=30\text{min}$

$$V = \frac{1}{100 \times 100^{3-}} \times \frac{0.75}{22.5} \times 10^{3-} = 0.33 \times 10^{3-} \text{ mol/l} \times \text{min}$$

الإستنتاج : نستنتج أن السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص خلال تطور الجملة المتفاعلة

6- زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو المدة الضرورية لمكي يصبح التقدم X مساويا لنصف قيمته النهائية

$$X = x_f/2 = 3/2 = 1.5 \text{ m.mol}$$

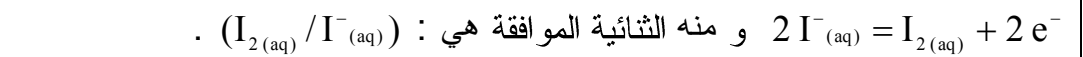
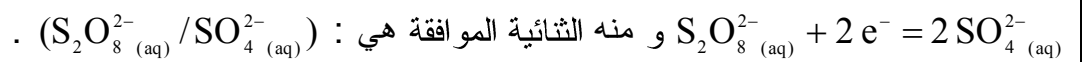
ومنه زمن نصف التفاعل هو : $t_{1/2} = 15\text{min}$

التمرين الثاني

1- نبرد الأجزاء في الجليد لنوقف التفاعل ، و بالتالي يمكن تعيين كمية مادة اليود المتشكلة في كل لحظة .

2- الثنائية (Ox/Red) الداخلة في التفاعل المدروس

المتفاعلات هي : شوارد البيروكسو دي كبريتات $S_2O_8^{2-} (aq)$ و شوارد اليود $I^- (aq)$ حيث :

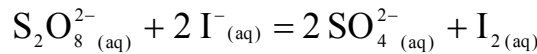


3- النوع الكيميائي المرجع هو $S_2O_8^{2-} (aq)$ لأنه اكتسب الكترولونات .

4- النوع الكيميائي المؤكسد هو $I^- (aq)$ لأنه فقد الكترولونات .

5- معادلة تفاعل الأكسدة ارجاع الحادث .

بجمع المعادلتين السابقتين ينتج :



6- كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات .

$$n_{(S_2O_8^{2-})i} = c_1 \cdot V_1 = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{(I^-)i} = c_2 \cdot V_2 = 0,5 \cdot c_2 \text{ mol}$$

7- جدول تقدم التفاعل

المعادلة	$S_2O_8^{2-} (aq)$	$+ 2I^- (aq)$	$= 2SO_4^{2-} (aq) + I_2 (aq)$
الحالة الابتدائية	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-1} \cdot c_2$	0
الحالة الانتقالية	$7,5 \cdot 10^{-3} - x(t)$	$5 \cdot 10^{-1} \cdot c_2 - 2x(t)$	$2x(t)$
الحالة النهائية	$7,5 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$5 \cdot 10^{-1} c_2 - 2x_{\max}$	$2x_{\max}$

* نبين أن البيان الممثل لتغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن يتطور بنفس الطريقة التي يتطور بها البيان

$[I_2(aq)] = f(t)$ الممثل في الشكل .

نلاحظ من جدول تقدم التفاعل أن : $n_{(I_2)}(t) = x(t)$ و من جهة أخرى $[I_2(aq)] = \frac{n_{(I_2)}(t)}{V}$

إذن : $[I_2(aq)]$ و $x(t)$ يتناسبان طرديا و منه البيان $[I_2(aq)] = f(t)$ و البيان $x(t) = g(t)$ يتطوران بنفس الطريقة

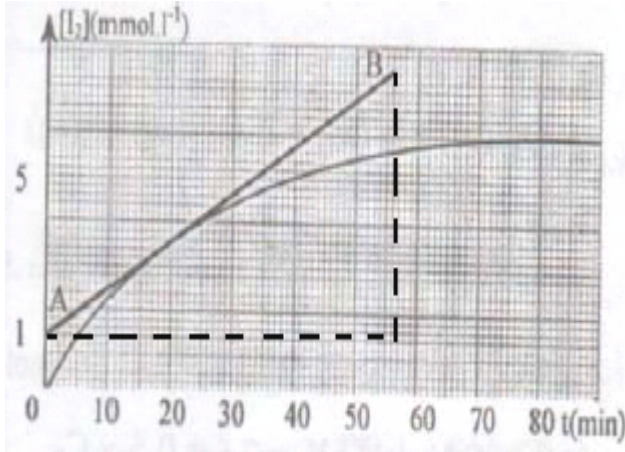
مع الزمن .

8 - حساب السرعة الحجمية للتفاعل المدروس في اللحظة $t = 25 \text{ mn}$.

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt} = \frac{d(x(t)/V)}{dt} = \frac{d[I_2](t)}{dt}$$

و منه فالسرعة عند اللحظة $t = 25 \text{ mn}$ هي ميل المماس للمنحني في النقطة الموافقة لهذه اللحظة.

$$v(25 \text{ min}) = 8,9 \times 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



9 - التركيز المولي النهائي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$

من المنحني البياني نجد : $[I_{2(aq)}]_f = 6 \text{ mmol/L}$

استنتاج المتفاعل المحد

لدينا : $x_f = [I_{2(aq)}]_f \cdot V = 6 \times 10^{-3} \times 1 = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$

و من جهة أخرى : $n_{(S_2O_8^{2-})_{(aq)}i} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

نلاحظ أن كمية $S_2O_8^{2-}$ الابتدائية أكبر من x_f إذن المتفاعل المحد هو شوارد I^- (aq).

10 - تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

« هو المدة الزمنية التي يبلغ فيها التفاعل نصف تقدمه النهائي »

من البيان : اللحظة الموافقة لـ $\frac{[I_2]_f}{2}$ هي : $t_{1/2} = 15 \text{ min}$.

11 - حساب التركيز المولي c_2 لمحلول يود البوتاسيوم

بما أن I^- (aq) هو المتفاعل المحد فإن :

$$0,5 \cdot c_2 - 2 \cdot x_f = 0$$

$$c_2 = \frac{2 \cdot x_f}{0,5} = \frac{2 \times 6 \times 10^{-3}}{0,5} = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

التمرين الثالث:

1 - الطريقة الاولى: يمكن متابعة تطور هذا المزيج بطريقة المعايرة اللونية: نأخذ عينات من المزيج في لحظات زمنية مختلفة، نصلدها ثم نعاير شوارد (H^+) بواسطة محلول ماءات الصوديوم.

الطريقة الثانية: نلاحظ ان هذا التفاعل ينتج شوارد باستطاعتها تغيير ناقلية الوسط و بالتالي يمكن متابعة هذا التطور بقياس ناقلية الوسط.

2 - جدول تقدم التفاعل:

المعادلة	$RBr(\ell) + 2H_2O \rightarrow ROH(\ell) + H^+(aq) + Br^-(aq)$				
التركيز في اللحظة $t = 0$	$[RBr]_0$	بوفرة	0	0	0
التركيز في اللحظة $t > 0$	$[RBr]_0 - \frac{x}{V}$	بوفرة	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

3 - عبارة التقدم الحجمي الاعظمي:

بما ان الماء موجود بوفرة، هذا يعني ان المتفاعل المحد هو $RBr(\ell)$.

إذن:

$$[RBr]_0 - \frac{x_{Max}}{V} = 0$$

ومنه نجد:

$$\frac{x_{Max}}{V} = [RBr]_0$$

من البيان نقرا هذه القيمة من اجل $t = 0$ فنجد:

$$\frac{x_{Max}}{V} = [RBr]_0 = 104 \text{ mmol/L}$$

4 - استنتاج زمن نصف التفاعل:

بالتعريف، عند اللحظة $t = \tau_{1/2}$ يكون لدينا:

$$\left(\frac{x}{V}\right)_{t=\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} \frac{x_{Max}}{V}$$

و بالتالي:

$$\left(\frac{x}{V}\right)_{t=\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} \frac{x_{Max}}{V} = \frac{1}{2} [RBr]_0 = 52 \text{ mmol/L}$$

$$\left(\frac{x}{V}\right)_{t=\tau_{1/2}} = 52 \text{ mmol/L}$$

نضع هذه القيمة في محور التراكيز ثم نسقطها على محور الازمنة مرورا بالدالة (f) فنجد:

$$\tau_{1/2} = 13,8 \text{ h}$$

5 - عبارة السرعة الحجمية اللحظية تعطى بالعلاقة:

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)_t$$

بما ان حجم المزيج ثابت، نستنتج:

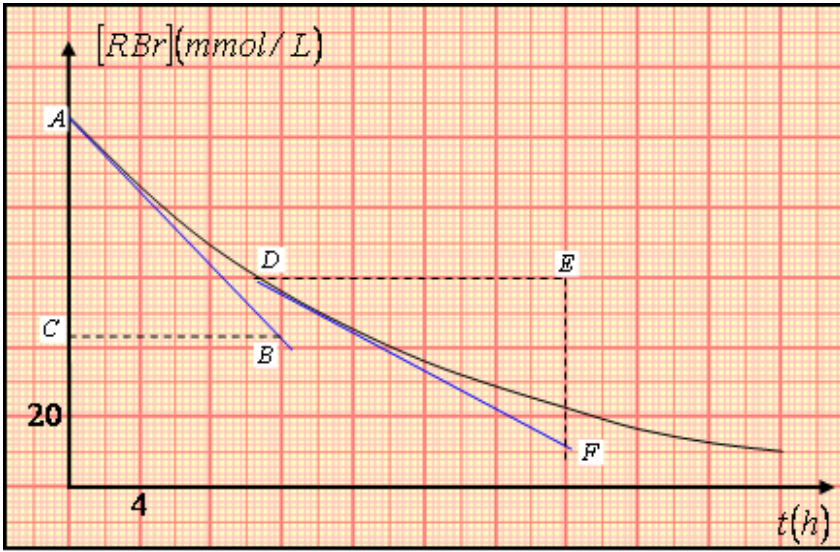
$$v(t) = - \left(\frac{d[RBr]}{dt} \right)_t$$

- لحساب هذه السرعة في اللحظة الابتدائية نرسم المماس للمنحنى في النقطة التي فاصلتها $t = 0$ ثم نحسب ميل هذا المماس فنجد:

$$v(0) = 5,2 \text{ mmol/L.h}$$

- لحساب السرعة في اللحظة $t = \tau_{1/2}$ نكرر نفس العملية فنجد:

$$v(\tau_{1/2}) = 2,7 \text{ mmol/L.h}$$



تعطي مقارنة السرعتين:

$$\frac{v(0)}{v(\tau_{1/2})} = \frac{5,2}{2,9} = 1,79$$

نرى ان السرعة الحجمية تتناقص مع مرور زمن التجربة و السبب في هذا يرجع لتراكيز الافراد المتفاعلة التي هي في تناقص مستمر.

هذه النتيجة تبرز كيفية تاثير تراكيز الافراد المتفاعلة على السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي يحدث في جملة كيميائية.

6- ا / مقارنة السرعتين الابتدائيتين:

$$\frac{v(t=0, T=50^{\circ}\text{C})}{v(t=0, T=20^{\circ}\text{C})} = 14,8$$

6- ب /

نلاحظ ان ارتفاع في درجة حرارة الجملة المتحولة بمقدار 30°C جعل سرعة التحول تتضاعف ب 15 مرة. إذن ارتفاع درجة حرارة جملة متفاعلة يزيد من سرعة التفاعل و ينقص من زمن نصف التفاعل. العامل الحركي الذي تبرزه هذه التجربة هو كيفية تاثير درجة الحرارة على السرعة الحجمية.

التمرين الرابع :

1 - كمية المادة الخاصة بشوارد البيكرومات:

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times V_1 = C_1 \cdot V_1$$

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{60} \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L} = 0,83 \text{ mmol}$$

كمية المادة الخاصة بحمض الاوكساليك

$$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2) = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2] \times V_2 = C_2 \cdot V_2$$

$$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2) = 6 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L} = 3 \text{ mmol}$$

2 - جدول تقدم التفاعل:

المعادلة	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{CO}_2(\text{g}) + 15\text{H}_2\text{O}(\ell)$					
كمية المادة الاصلية (mmol)	0,83	3	$n_0(\text{H}^+)$	0	0	بالزيادة
كمية المادة عند لحظة (t) (mmol)	$0,83 - x(t)$	$3 - 3x(t)$	$n_0(\text{H}^+) - 8x$	$2x(t)$	$6x(t)$	بالزيادة

استنتاج التقدم الاعظمي:

نقارن بين $n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ و $\frac{n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2)}{3}$

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,83 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_0(H_2C_2O_2)}{3} = 1 \text{ mmol}$$

المتفاعل المحد للتفاعل هي شاردة البيكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) و بالتالي التقدم الاعظمي يكون:

$$x_{Max} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3 - عبارة السرعة الحجمية اللحظية للتفاعل:

$$v = \left(\frac{1}{V} \frac{dx(t)}{dt} \right)_t$$

4 - عبارة السرعة بدلالة Cr^{3+}

نلاحظ من خلال جدول تقدم التفاعل ان : $n_{Cr^{3+}} = 2 \cdot x$ هذا يعني ان عدد مولات شوارد الكروم المتشكلة عند لحظة

(t) يكون يساوي ضعف تقدم التفاعل عند هذه اللحظة : $n_{Cr^{3+}}(t) = 2 \cdot x(t)$.

و بذلك نجد:

$$x(t) = \frac{n_{Cr^{3+}}(t)}{2}$$

نطبق قانون السرعة الحجمية اللحظية فنجد:

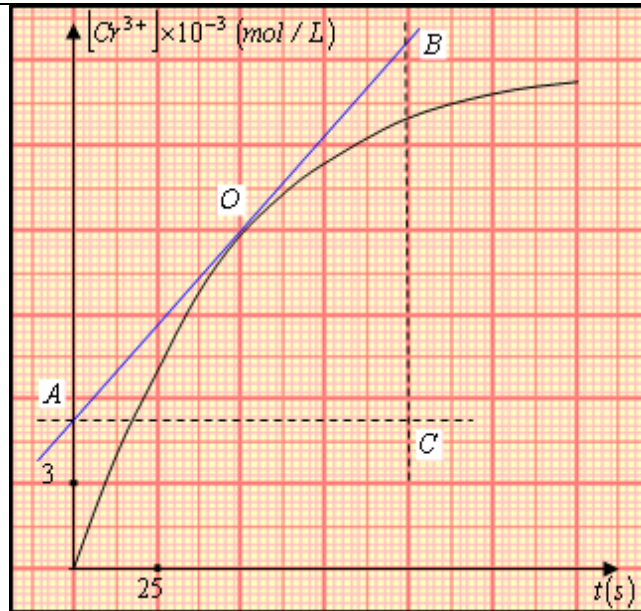
$$v = \left(\frac{1}{V} \frac{dx(t)}{dt} \right)_t = \left(\frac{1}{V} \frac{d \left(\frac{n_{Cr^{3+}}(t)}{2} \right)}{dt} \right)_t = \left(\frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}](t)}{dt} \right)_t$$

$$v = \left(\frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}](t)}{dt} \right)_t$$

5 - استنتاج قيمة هذه السرعة عند اللحظة $t = 50s$ يكون كما يلي:

$$v = \left(\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \right)_{t=50s} = \left(\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} \right)_{t=50s}$$

يمثل هذا المقدار بيانيا ميل المماس للمنحنى $[Cr^{3+}] = f(t)$ في النقطة (0) التي فاصلتها $t = 50s$



$$v = \frac{BC}{AC} = \frac{(18,6 - 5,4) \cdot 10^{-3}}{(100 - 0)}$$

$$v = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L.s}$$

6 - نعلم ان السرعة اللحظية الحجمية تتناسب طرديا مع معامل توجيه المماس للمنحنى عند اللحظة (t) . من خلال البيان نرى بوضوح ان قيمة هذا المعامل تتناقص من لحظة لآخرى و هو ما يجعلنا نستنتج ان سرعة التفاعل الكيميائي تتناقص مع مرور زمن التحول الكيميائي. السبب في هذا يعود إلى كون التراكيز المولي للمتفاعلات في تناقص مستمر خلال التحول الكيميائي، و نحن نعلم ان تركيز المتفاعلات يعتبر عاملا من العوامل الحركية.

7 - من جدول تقدم التفاعل لدينا: $n_{Cr^{3+}} = 2 \cdot x$

يكون التركيز المولي لسوارد الكروم في المزيج :

$$[Cr^{3+}]_{Max} = \frac{(n_{Cr^{3+}})_{Max}}{V_1 + V_2} = \frac{2 \cdot x_{Max}}{V_1 + V_2} = \frac{2 \times 0,83 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}}$$

$$[Cr^{3+}]_{Max} = 17 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

تتفق هذه القيمة مع معادلة الخط المقارب الافق للدالة $\|Cr^{3+}\| = f(t)$

8 - في اللحظة $\tau_{1/2}$ يكون التقدم الحجمي للتفاعل يساوي نصف قيمته الانتهائية و بالتالي:

$$[Cr^{3+}]_{t=\tau_{1/2}} = \frac{[Cr^{3+}]_{Max}}{2}$$

$$[Cr^{3+}]_{t=\tau_{1/2}} = \frac{17 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$[Cr^{3+}]_{t=\tau_{1/2}} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

9 - اعتمادا على تركيز شوارد الكروم في اللحظة نجد بيانيا زمن نصف التفاعل و هو الزمن الذي يكون فيه

$$[Cr^{3+}] = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

بيانيا نجد :

$$\tau_{1/2} = 30s$$

التمرين الخامس:

/ الدراسة النظرية للتفاعل:

(أ) المؤكسد: هو الفرد الكيميائي الذي باستطاعته أن يكتسب إلكترون أو أكثر.

المرجع: هو الفرد الكيميائي الذي باستطاعته أن يفقد إلكترون أو أكثر.

(ب) الثنائية: $H_2O_{2(aq)} / H_2O_L$ إرجاع الماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{aq} + 2e^- = 2H_2O_L$

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

/2 متابعة التحول الكيميائي:

$$n_1 = n(H_2O_2) = 20 \cdot 10^{-3} = 20 \text{ mmol}$$

$$n_2 = n(H_2O_2) = 20 \cdot 10^{-3} = 20 \text{ mmol}$$

حتى نقول أن المزيج ستكويومتري وطبقا لمعادلة التفاعل يجب: $\frac{n(I^-)}{2} = n(H_2O_2)$

لكن: $\frac{n(I^-)}{10} = n(H_2O_2)$ وبالتالي المتفاعلان لا يحققان الشروط الستوكيومترية.

(ب)

المعادلة		$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4H_2O_{(L)}$			
ح. ابتدائية	n_2	n_1	زيادة	0	زيادة
ح. انتقالية	$n_2 - x$	$n_1 - 2x$	زيادة	x	زيادة
ح. نهائية	$n_2 - x_f$	$n_1 - 2x_f$	زيادة	x_f	زيادة

(ج) العلاقة: $[I_{2(aq)}] = \frac{x}{V_T} \Rightarrow V_T = 20,0 + 8,0 + 2,0 = 30,0 \text{ mL}$

(د) إذا كان ثنائي اليود المحد لدينا: $n_1 - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{n_1}{2} = \frac{20}{2} = 10 \text{ mmol}$

إذا كان الماء الأكسجيني هو المحد لدينا: $n_2 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_2 = 20 \text{ mmol}$ هي الصغيرة.

القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود: $[I_{2(aq)}] = \frac{x_{\max}}{V_T} = \frac{0,20}{30} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ عند نهاية التحول.

(أ/3) من البيان عند اللحظة $t = 300 \text{ s}$ كمية المادة $x = 0,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,09 \text{ mmol}$

تركيب المزيج : $mmol$ = $1 - 0,20n_{0,09} = 0,80n_{0,09}$

$$n_{(2)}(300n)2,0x20,09=1,8 \times = mmol$$

$$n_{(2)}(300n)0,09=0,09 = mmol$$

(ت) السرعة الحجمية: $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ حيث: ميل المماس للمنحنى عند اللحظة t . وبما أن هذه القيمة تنقص مع الزمن ، وبالتالي السرعة الحجمية تتناقص أيضاً مع الزمن.

العامل الحركي المسؤول عن هذا النقصان هو تراكيز المتفاعلات.

(ج) زمن نصف التفاعل هو المدة الضرورية لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي x_f .

$$x_{max} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad x = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t_{1/2} = 300s \quad \text{بالإسقاط نحصل على}$$

zaakir

Mazigh.batna@yahoo.fr