

قام بحل هذه التمارين وتصويب الأخطاء المطبعية والعلمية فيها الأستاذ عبد القادر قزوري - تلمسان

الطبعة الأخيرة للكتاب المدرسي

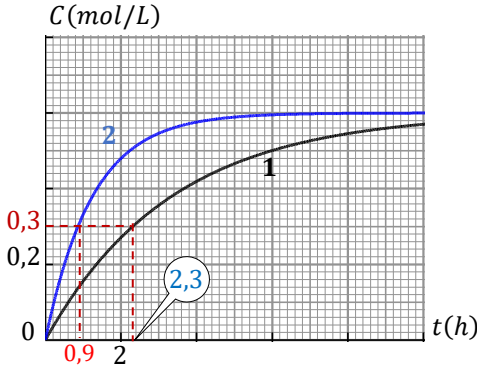
الجزء الثالث من التمارين

التمرين 23

معادلة التحوّل: $A + B = C + D$

1 - زمن نصف التفاعل:

[C] هو رمز التركيز المولي للفرد C . لو تم اختيار الفرد D لكان أحسن .



A	+	B	=	C	+	D
$n_0(A)$				0		
$n_0(A) - x$				x		

لدينا عند اللحظة t : $x = [C] \cdot V$ (1)

عندما $x = x_m$ ، فإن $[C] = [C]_m$ ، أي $x_m = [C]_m \cdot V$ و $\frac{x_m}{2} = \frac{1}{2} [C]_m \cdot V$

نعوض في العلاقة (1) التقدّم x بعبارة $\frac{x_m}{2}$: $\frac{1}{2} [C]_m \cdot V = [C] \cdot V$ ، وبالتالي $[C] = \frac{1}{2} [C]_m$ ، وبالتالي لكي نحدّد زمن نصف التفاعل نقوم بتقسيم التركيز الأعظمي للفرد C على 2 في البيانيين ونستنتج $t_{1/2}$.

البيان (1): $t_{1/2} = 2,3 \text{ h}$

البيان (2): $t_{1/2} = 0,9 \text{ h}$

2 - كلما كانت درجة حرارة المزيج أكبر كلما كانت مدّة التحوّل أقل. (درجة الحرارة عامل حركي).

التمرين 24

- 1

أ / سبب تحوّل اللون البنفسجي لعديم اللون هو تفاعل شاردة البرمنغنات وتحويلها لشاردة المنغنيز Mn^{2+} عديمة اللون. أما سبب زوال اللون، فيجب أن نبيّن أن شاردة البرمنغنات هي المتفاعل المحدّد.

كمية مادة البرمنغنات:

$$n(MnO_4^-) = [MnO_4^-] V_1 = 0,2 \times 0,2 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

كمية مادة حمض الأوكساليك:

$$n(H_2C_2O_4) = [H_2C_2O_4] V_2 = 0,005 \times 0,2 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

معادلة التفاعل الكيميائي هي: $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

$2MnO_4^-$	+	$5H_2C_2O_4$
4×10^{-5}		1×10^{-3}
$4 \times 10^{-5} - 2x_m$		$1 \times 10^{-3} - 5x_m$

$$4 \times 10^{-5} - 2x_m = 0 \Rightarrow x_m = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$1 \times 10^{-3} - 5x_m = 0 \Rightarrow x_m = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

إذن المتفاعل المحدّد هو برمنغنات البوتاسيوم (أصغر قيمة للتقدم الأعظم).

ونستنتج من هذا أن الكمية المضافة (0,2 mL) تختفي كلها عند إضافتها، أو نقول كمية مادة حمض الأوكساليك يلزمها لكي تختفي كلها كمية من البرمنغنات

قدرها $n(MnO_4^-) = \frac{2}{5} \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، وهذه القيمة أكبر من القيمة $4 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

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

لدينا $n(MnO_4^-) = 4 \times 10^{-5} - 2x$ ، ومنه $x = \frac{4 \times 10^{-5} - n(MnO_4^-)}{2}$ (2)

عند $t = 0$: $n(MnO_4^-) = 4 \times 10^{-5} mol$ ، وبالتعويض في العلاقة (2): $x_0 = \frac{4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}}{2} = 0$

عند $t = 45 s$: $n(MnO_4^-) = 0$ ، وبالتعويض في العلاقة (2): $x_1 = \frac{4 \times 10^{-5}}{2} = 2 \times 10^{-5} mol$

بالتعويض في العلاقة (1): $v_v = \frac{1}{V} \times \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{V} \times \frac{x_1 - x_0}{\Delta t} = \frac{1}{0,200} \times \frac{2 \times 10^{-5} - 0}{45 - 0} = 2,2 \times 10^{-6} mol.L^{-1}.s^{-1}$

أهملنا 0,2 mL أمام 200 mL

2 - بعد زوال اللون البنفسجي وجدنا $x = 2 \times 10^{-5} mol$ وهي نفسها التقدم الأعظمي، حينئذ تكون كمية مادة حمض الأكساليك الباقية في المزيج:

$n(H_2C_2O_4) = 1 \times 10^{-3} - 5x = 10^{-3} - 5 \times 2 \times 10^{-5} = 9,0 \times 10^{-4} mol$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{9 \times 10^{-4}}{0,2} = 4,5 \times 10^{-3} mol/L$$

- 3

أ / كمية مادة شوارد البرمنغنات المستهلكة خلال 28 ثانية هي $n(MnO_4^-) = 0,2 \times 0,2 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-5} mol$ السرعة المتوسطة الحجمية للتفاعل هي نصف السرعة المتوسطة لاختفاء البرمنغنات، وذلك حسب معادلة التفاعل.

$$v_v = -\frac{1}{2 \times 0,2} \left(\frac{0 - 4 \times 10^{-5}}{28 - 0} \right) = 3,57 \times 10^{-6} mol.L^{-1}.s^{-1}$$

ملاحظة:

وجدنا السرعة الثانية أكبر من الأولى، ومن المفروض في التفاعلات الأخرى نجد السرعة الثانية أصغر من الأولى، وتفسير هذا يعتمد على التحفيز الذاتي بواسطة شوارد Mn^{2+} ، وهذه الفقرة قد أُلغيت من المقرر 2024.

4 - في هذه الحالة (أي التجربة الثانية) يتدخل العامل الحركي (درجة الحرارة)، لهذا تكون السرعة أكبر، ويدوم التحول مدة أقصر.

التمرين 25

معادلة التفتك الذاتي للماء الأكسجيني : $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

نصح خطاين مطيعين: - إضافة رقم 2 أمام الماء الأكسجيني في المعادلة الكيميائية

- الحالة الفيزيائية للماء الأكسجيني (aq) وليس (l)

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

2 - في هذا التحول لدينا وساطة متجانسة، أي أن الوسيط والمتفاعلات من نفس الطور.

للعلم فقط أن في حالة الوساطة المتجانسة يظهر الناتج في جميع أنحاء البئر، أما في الوساطة غير المتجانسة يظهر الناتج بجوار الوسيط. يمكن تحفيز هذا التفاعل بواسطة سلك من البلاطين (وساطة غير متجانسة) بحيث نلاحظ انطلاق غاز الأكسجين بجوار السلك فقط.

3 - الشيء الذي يوضح أن الوسيط قد شارك في التفاعل هو صورة المرحلة (3) - اللون البني والفوران.

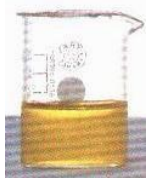
الفوران : انطلاق غاز تنائي الأكسجين O_2 .

اللون البني: ناتج عن المركبات المعقدة التي يمر بها الوسيط وهو يسرع التفاعل، حيث أنه يغير

آلية (ميكانيزم) التفاعل، حيث يعوض التفاعل البطيء بعدة تفاعلات سريعة ولا يغير الحالة النهائية.

4 - المعلومة المتعلقة بالوسيط التي تبرزها الصورة نرصدها في صورة المرحلة 4 ، بحيث أن هذا اللون

الأصفر الصدئي (برتقالي تقريبا) هو لون شوارد الحديد الثلاثية. يدل هذا على أن الوسيط أنهى مهمته وعاد إلى لونه الطبيعي (الأصلي).



المرحلة 4



المرحلة 3

التمرين 26

1 - نصّح الجملة الأولى: يتحلل الماء الأكسجيني وفق التفاعل ذي المعادلة التالية.
أ / من البيان نحدّد كمية مادة الماء الأكسجيني الموافقة للحظة $t = 10 \text{ mn}$:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,5 \text{ mol}$$

ب / من أجل إيجاد التركيب المولي للمزيج ننشئ جدول التقدم

تكون عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ كمية مادة

الماء الأكسجيني:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 7,8 - 2x = 4,5$$

$$x = 1,65 \text{ mol} \text{ وبالتالي}$$

ومنه كمية مادة ثنائي الأوكسجين هي $n(\text{O}_2) = 1,65 \text{ mol}$ ، لكن غاز ثنائي الأوكسجين غير موجود في المزيج لأنه انطلق.

الماء موجود بكثرة لأن الماء الأكسجيني في هذه الحالة عبارة عن محلول مائي، أي الماء موجود قبل التفاعل.

ج / سرعة اختفاء الماء الأكسجيني:

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -\left(-\frac{7}{29}\right) = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

- 2

أ / نقطة تقاطع بيان سرعة اختفاء الماء الأكسجيني مع محور الترتيب هي السرعة في غياب الوسيط.

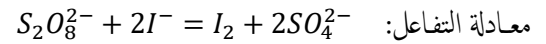
$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

ب / لإيجاد كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال - 1 ، نستعمل بيان السرعة وتأخذ القيمة الموافقة

$$n(\text{MnO}_2) = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ ، وهي: } v = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

ج / كلما استعملنا كمية أكبر من الوسيط نحصل على سرعة أكبر عند اللحظة $t = 0$. (مدة التحوّل تكون أقل)

التمرين 27



1 - السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغيّر التقدّم في وحدة الزمن، وذلك في لتر واحد من المزيج المتفاعل.

أي: $v_v = \frac{1}{V_T} \times \frac{dx}{dt}$ ، ولكي نعبر عنها بدلالة $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ ننشئ جزءاً من

جدول التقدّم:

لدينا كمية مادة $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ عند اللحظة t هي:

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$			
$n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$			
$n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x$			

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x}{V_T} \text{ والتركيز المولي للشاردة هو } n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x$$

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = \frac{1}{V_T} \left(\frac{dn_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt} \right) = -\frac{1}{V_T} \times \frac{dx}{dt} \text{ : باشتقاق طرفي هذه العلاقة بالنسبة للزمن:}$$

$$v_v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \text{ وبالتالي السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة تركيز شاردة البيروكسوتنائي الكبريتات هي:}$$

2 - ملاحظة خاصة بالمعطيات: في التجارب الأربعة استعملنا الوسيط فقط في التجربة الرابعة، وإلا سينطبق البيانان 1 و 4 .

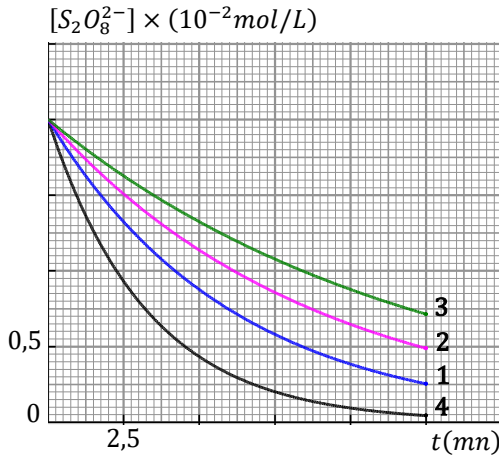
يوحي نص التمرين أن كل التجارب أُستعمل فيها الوسيط، مع الإشارة إلى أن شوارد الحديد الثنائية كافية لتحفيز هذا التفاعل.

المقصود من السؤال تعيين التركيز المولي عند اللحظة $t = 0$ لشوارد $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، وهذا التركيز هو الموجود على البيان، أي:

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3 - تتطوّر سرعة التفاعل مثل تطور سرعة اختفاء شوارد $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، بحيث تترتّب تصاعدياً من التجربة 3 إلى 2 إلى 1 (ميل المماس عند اللحظة

$t = 0$ يعبر عن قيمة السرعة).



لأن درجة الحرارة في هذه التجارب تتزايد من $15^{\circ}C$ إلى $23^{\circ}C$ إلى $32^{\circ}C$.
التجربة 4 أجريت في نفس درجة حرارة التجربة 1 ، لكن بوجود وسيط ، إذن في هذه التجربة تكون لدينا أكبر سرعة لإخفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$ عند $t = 0$.

4 - العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب هي:

التجربة 1 : درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات

التجربة 2 : درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات

التجربة 3 : درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات

التجربة 4 : درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات و الوسيط (شوارد Fe^{2+} أو Fe^{3+}) .

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

التمرين 28

المعطيات الناقصة في التمرين:

- الكتلة المولية للمركب العضوي: $M = 92,5 \text{ g/mol}$

- كثافة المركب العضوي: $d = 0,85$

- الكثافة الحجمية للماء: $\rho_e = 1 \text{ g/mL}$

- 1

أ / نحسب أولاً كتلة المركب العضوي: لتكن ρ الكثافة الحجمية للمركب العضوي و V حجمه و m كتلته. $m = \rho V$ (1)
ولدينا $\rho = d \times \rho_e = 0,85 \times 1 = 0,85 \text{ g/mL}$ ، وبالتعويض في العلاقة (1): $m = 0,85 \times 1 = 0,85 \text{ g}$
كمية مادة المركب العضوي: $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{0,85}{92,5} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

ب/ جدول التقدّم:

$n_0(H_2O_2) = \frac{m}{M} = \frac{36}{18} = 1,66 \text{ mol}$. نعتبر الماء بوفرة نظراً لكمية مادته الأكبر بكثير من كمية مادة المركب العضوي.

$(CH_3)_3CCl$	H_2O	$(CH_3)_3COH$	H^+	Cl^-
n_0	زيادة	0	0	0
$n_0 - x$	زيادة	x	x	x
$n_0 - x_m$	زيادة	x_m	x_m	x_m

ملاحظة: استعملنا الخلون لأن المركب العضوي قليل الذوبان في الماء، والخلون مذيب جيد لكثير من المواد العضوية.

(الخلون لا يشارك في التفاعل)

- 2

أ / الشوارد H^+ و Cl^- هي المسؤولة عن تطور الناقلية النوعية.

ب / لدينا من جدول التقدم عند نهاية التفاعل: $n(H^+) = n(Cl^-) = n_0$ ، أي $[H^+] = [Cl^-] = \frac{n_0}{V_T}$

(1) الناقلية النوعية عند نهاية التفاعل: $\sigma_{\infty} = \frac{n_0}{V_T} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})$

خلال التفاعل: $n(H^+) = n(Cl^-) = x$ ، أي $[H^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V_T}$

(2) $\sigma_t = \frac{x}{V_T} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})$

(3) بتقسيم العلاقتين (1) و (2) طرفاً لطرف: $\frac{\sigma_t}{\sigma_{\infty}} = \frac{x}{n_0}$ ، ومنه $x = n_0 \frac{\sigma_t}{\sigma_{\infty}}$

ج / حساب التقدم عن بعض اللحظات:

$t(mn)$	0	5	10	15	20	∞
$x(mm\text{ol})$	0	3,87	6,29	7,26	8,23	9,20

- من أجل $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$ لدينا $\sigma_\infty = 7,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

من بيان الناقلية النوعية المعطى نحدد بعض القيم لـ σ_t ، ونعوّضها في

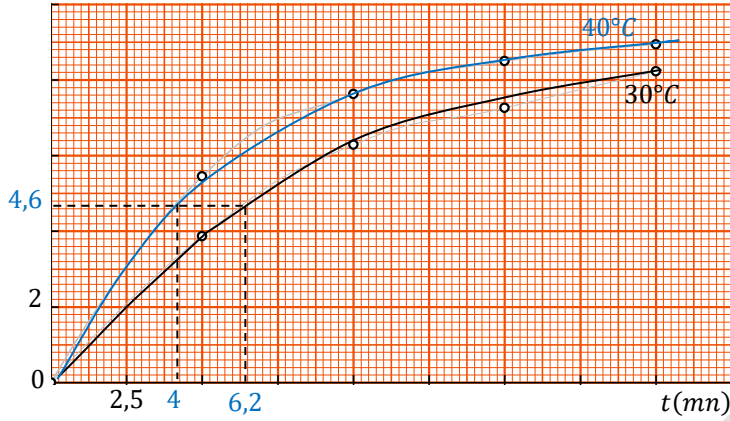
العلاقة (3) لأجل حساب قيمة التقدم عند نفس اللحظة.

- من أجل $\theta_1 = 40^\circ\text{C}$ لدينا $\sigma_\infty = 8,4 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

بنفس طريقة الحساب السابقة نحصل على النتائج في الجدول المقابل:

- 3

$t(mn)$	0	5	10	15	20	∞
$x(mm\text{ol})$	0	5,45	7,63	8,50	8,94	9,20



أ / التمثيل البياني $x = f(t)$

ب / تحديد زمن نصف التفاعل:

زمن نصف التفاعل يوافق $x = \frac{x_m}{2} = \frac{9,2}{2} = 4,6 \text{ mmol}$

- من أجل $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$ نجد $t_{1/2} = 6,2 \text{ mn}$

- من أجل $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$ نجد $t_{1/2} = 4 \text{ mn}$