

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

التمرين 01

1 - يدلّ الصدأ على أن الحديد تفاعل مع ثنائي الأوكسجين.

2 - معادلة التفاعل الكيميائي : $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$

3 - تفاعل بطيء .

التمرين 02

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

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

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

3 - معادلة الأوكسدة - إرجاع : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = I_2 + S_4O_6^{2-}$

4 - قبل التكافؤ يزول لون ثنائي اليود كلما امتزج مع ثيوكبريتات الصوديوم (ثنائي اليود هو المتفاعل المحدّ). ولما نصل للتكافؤ فأية قطرة إضافية منه تنزل للكأس يستقر لونها الأسمر .

التمرين 03

1 - يحدث التفاعل بين الثنائيتين Ox/Red : I_2/I^- و $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$

2 - المعادلتان النصفيتان :

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

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

3 - معادلة الأوكسدة - إرجاع : $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$

4 - سبب ظهور اللون الأسمر هو تشكل ثنائي اليود I_2 .

التمرين 04

1 - الغاز الذي ينطلق هو غاز ثنائي الأوكسجين (O_2). نكشف عنه مثلا بإشعال عود ثقاب، ثم إطفائه وإدخاله مباشرة في أنبوب التجربة فنلاحظ أن جمرته تزداد توهجا .

2 - نعلم أن شاردة البرمنغنات هي مؤكسد قوي، إذن في هذه الحالة الماء الأوكسجيني يلعب دور مرجع .

الثنائيتان هما : O_2/H_2O_2 و MnO_4^-/Mn^{2+}

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيان هما :

$2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O)$

$5(H_2O_2 = O_2 + 2e^- + 2H^+)$

معادلة الأوكسدة - إرجاع هي : $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$

التمرين 05

1 - الغاز المنطلق هو غاز ثنائي الهيدروجين (H_2). نكشف عنه مثلا بتقريب عود ثقاب مشتعل من فوهة الأنبوب بعد سده لبعض الدقائق حتى تتجمع كمية معتبرة منه، تحدث فرقة ناتجة عن تفاعل ثنائي الهيدروجين مع ثنائي الأوكسجين الموجود في الهواء .

2 - المرجع هو الصوديوم (Na)

المؤكسد هو الماء

3 - الثنائيتان هما : H_2/H_2O و Na^+/Na

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيان هما : $2(Na = Na^+ + e^-)$

$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$

معادلة الأوكسدة إرجاع : $2Na + 2H_2O = 2Na^+ + 2HO^- + H_2$

التمرين 06

1 - الثنائيتان هما : Fe^{2+}/Fe و Cu^{2+}/Cu

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيان هما : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ إرجاع

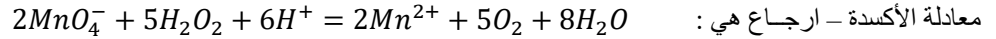
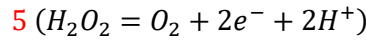
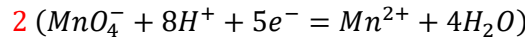
أوكسدة $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$

معادلة الأوكسدة - إرجاع هي : $Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$

- 2 - يدل زوال اللون الأزرق على أن كل شوارد النحاس الثنائية قد تحوّلت إلى ذرات نحاس (نلاحظ لون أحمر فوق برادة الحديد الفائضة وهو لون النحاس) . هذا التفاعل سريع، لا يدوم إلا بعض الثواني .
- 3 - لكي نكشف عن الشوارد المتشكلة نرشح ناتج التفاعل ونضيف للمحلول محلولاً لهيدروكسيد الصوديوم (Na^+, HO^-) فيتشكل راسب أخضر لهيدروكسيد الحديد الثنائي (معروف بلونه الخاص) $Fe(OH)_2$ ، دلالة على أن الشوارد الناتجة هي شوارد الحديد الثنائي.

التمرين 07

- 1 - الثنائتان هما : O_2/H_2O_2 و MnO_4^-/Mn^{2+}
- 2 - المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :



- 3 - نحن بمثابة معايرة محلول الماء الأوكسوجيني بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ، إذن المتفاعل المحدّ قبل التكافؤ هو برمنغنات البوتاسيوم . قبل التكافؤ كلما تنزل كمية من برمنغنات البوتاسيوم يزول لونها لتفاعلها مع H_2O_2 (عديم اللون) وظهور Mn^{2+} (عديم اللون) . وعندما نبلغ التكافؤ ، أية قطرة زيادة من برمنغنات البوتاسيوم يستقر لونها لعدم وجود H_2O_2 لتتفاعل معه لأن هذا الأخير ينتهي عند التكافؤ . (عندما تجيب لست مطالباً بكل هذا الشرح ، بل قل فقط : عندما نبلغ التكافؤ يستقر اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم) .

4 - جدول التقدم

| | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|--------------------|---|--------|---|------------|---|--------|---|---------|
| $2MnO_4^-$ | + | $5H_2O_2$ | + | $6H^+$ | = | $2Mn^{2+}$ | + | $5O_2$ | + | $8H_2O$ |
| $n(MnO_4^-)$ | | $n(H_2O_2)$ | | | | 0 | | 0 | | بوفرة |
| $n(MnO_4^-) - 2x$ | | $n(H_2O_2) - 5x$ | | | | $2x$ | | $5x$ | | بوفرة |
| $n(MnO_4^-) - 2x_E$ | | $n(H_2O_2) - 5x_E$ | | | | $2x_E$ | | $5x_E$ | | بوفرة |

- 5 - عند التكافؤ يكون لدينا : (1) $n(MnO_4^-) - 2x_E = 0$

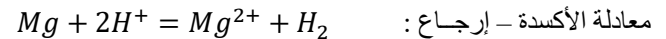
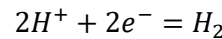
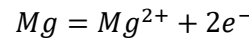
$$(2) n(H_2O_2) - 5x_E = 0$$

نستخرج عبارة x_E من العلاقة (1) ونعوّضها في (2) ، نجد : $n(MnO_4^-) = \frac{5}{2} n(H_2O_2)$ ، أي $C'V_E = \frac{5}{2} CV$

$$C = \frac{5}{2} \frac{C'V_E}{V} = \frac{2,5 \times 0,13 \times 15,8}{25} = 0,2 \text{ mol/L}$$

التمرين 08

- 1 - الثنائتان هما : H^+/H_2 و Mg^{2+}/Mg
- المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :



- 2 - نحسب كميتي مادة H^+ و Mg الابتدائيتين : $n(H^+) = C_1V_1 = 1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$

$$n(Mg) = \frac{36,45 \times 10^{-3}}{24,3} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

المتفاعل المحد : ننشئ جدول التقدم :
من حل المعادلتين التاليتين

| | | | | | | |
|----------------------------|---|---------------|---|-----------|---|-------|
| Mg | + | $2H^+$ | = | Mg^{2+} | + | H_2 |
| $1,5 \times 10^{-3}$ | | 0,01 | | 0 | | 0 |
| $1,5 \times 10^{-3} - x$ | | $0,01 - 2x$ | | x | | x |
| $1,5 \times 10^{-3} - x_m$ | | $0,01 - 2x_m$ | | x_m | | x_m |

$$0,01 - 2x_m = 0$$

$$1,5 \times 10^{-3} - x_m = 0$$

نجد القيمة الصغرى لـ x_m هي $x_m = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

الموافقة لكمية مادة المغنزيوم ، وبالتالي المغنزيوم هو المتفاعل المحد .

$$n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_M} = \frac{31 \times 10^{-3}}{22,4} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وهذه القيمة أصغر من x_m ، إذن التفاعل لم ينته عند اللحظة $t = 15 \text{ mn}$.

التمرين 09

التفاعل منمذج بالمعادلة : $2A + B = C + D$ ، وهو من الشكل : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

لدينا العلاقة بين سرعات اختفاء وظهور الأفراد الكيميائية A ، B ، C ، D هي $\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta} = v$

في حالتنا هذه لدينا $\alpha = 2$ ، $\beta = \gamma = \delta = 1$ ،

$$v_C = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$
 ، وبالتعويض : $\frac{v_A}{2} = \frac{v_C}{1}$

التمرين 10

1 - يُعتبر التفاعل بطيئا (دقيقتان و 20 ثانية).

2 - السرعة الحجمية المتوسطة: $v_m = -\frac{1}{V} \frac{\Delta n(MnO_4^-)}{\Delta t}$ (1)

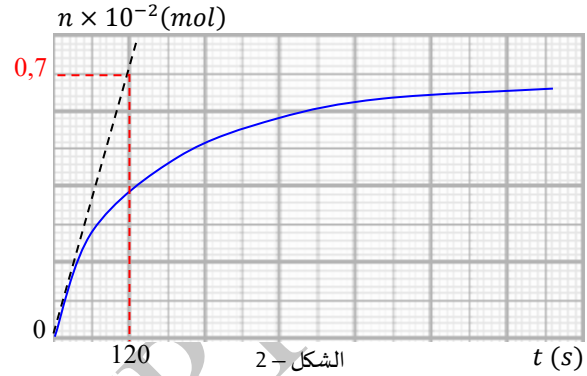
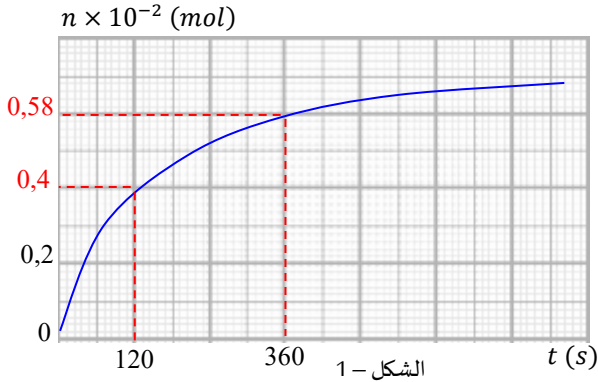
لدينا: $n = CV = 0,01 \times 0,05 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

بالتعويض في (1): $v = -\frac{1}{0,1} \frac{(0-5 \times 10^{-4})}{140} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

التمرين 11

1 - السرعة المتوسطة لتشكل $CH_3 - COO - C_2H_5$ في المجال الزمني [120 , 360 s] هي:

(الشكل - 1) $v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{(0,58-0,40) \times 10^{-2}}{360-120} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



2 - السرعة عند اللحظة $t = 0$: (المقصود السرعة اللحظية لتشكل $CH_3 - COO - C_2H_5$)

تمثل هذه السرعة ميل المماس للبيان $n = f(t)$ في المبدأ (الشكل - 2)، $v = \frac{(0,7-0) \times 10^{-2}}{120-0} = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3 - زمن نصف التفاعل: لدينا $n_{max} = 0,64 \times 10^{-2} \text{ mol}$ من البيان، ومنه $\frac{n_{max}}{2} = 0,32 \times 10^{-2} \text{ mol}$. الزمن الموافق لهذه القيمة على البيان هو $t_{1/2} = 60 \text{ s}$.

التمرين 12

1 - خاطئة (الصحيح: أكبر ما يمكن)

2 - خاطئة (الصحيح: تنتهي نحو الصفر)

3 - لكي نتأكد من صحة أو خطأ النتيجة نحسب ميل المماس للبيان في النقطة التي فاصلتها $t = 40 \text{ s}$ ، ثم نقسم النتيجة على حجم المزيج

$$V_1 + V_2 = 0,4 \text{ L}$$

$$(1) \quad v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{7,5 \times 10^{-3}}{64} = 1,17 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1}$$

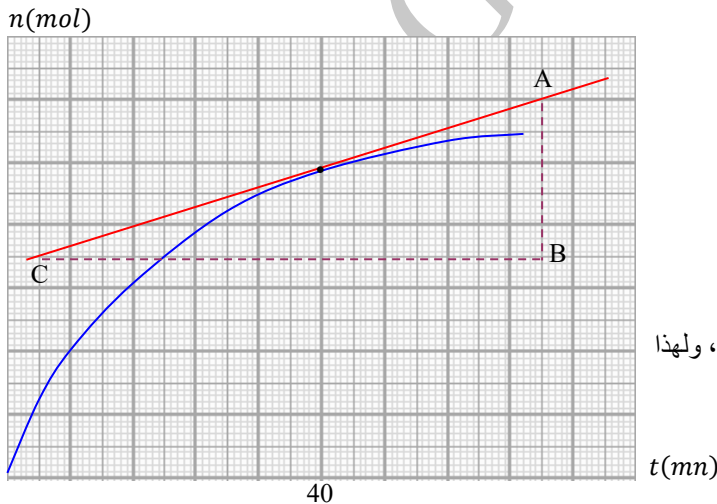
بالتعويض في (1):

$$v = \frac{1}{0,4} \times 1,17 \times 10^{-4} = 2,92 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

يُعتبر الاقتراح صحيح، حيث (تتعلق النتيجة بالدقة في رسم المماس)

ملاحظة:

لا يمكن لكل التلاميذ أن يجدوا نفس قيمة الميل، لأن هذا راجع لدقة الرسم، ولهذا في تصحيح امتحان البكالوريا في هذه الحالة يُعطى مجال لقيم الميل، مثلا من 5,5 إلى 5,8. كل هذه القيم تعتبر صحيحة.



التمرين 13

1 - جدول التقدّم:

| | | | | | | | | |
|-------------------|---|-----------------|---|--------|---|-------|---|--------|
| H_2O_2 | + | $2I^-$ | + | $2H^+$ | = | I_2 | + | H_2O |
| $n(H_2O_2)$ | | $n(I^-)$ | | وفرة | | 0 | | وفرة |
| $n(H_2O_2) - x$ | | $n(I^-) - 2x$ | | وفرة | | x | | وفرة |
| $n(H_2O_2) - x_m$ | | $n(I^-) - 2x_m$ | | وفرة | | x_m | | وفرة |

2 - من الجدول لدينا: $n(I_2) = x$
ومن جهة أخرى لدينا $n(I_2) = [I_2]V$
وبالتالي $x = 0,2 [I_2]$

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

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

البيان $x = f(t)$: انظر للشكل .

3 -

أ / السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير التقدّم في وحدة الزمن في لتر من المزيج المتفاعل .

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

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$:

نحسب ميل المماس T_0 ونقسم النتيجة على حجم المزيج V .

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{5 \times 0,4 \times 10^{-3}}{8} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol. mn}^{-1}$$

$$v_0 = \frac{1}{0,2} \times 2,5 \times 10^{-4} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} \quad \text{عند } t = 0$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{10} = \frac{1,7 \times 0,4 \times 10^{-3}}{49} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol. mn}^{-1}$$

$$v_{10} = \frac{1}{0,2} \times 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

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

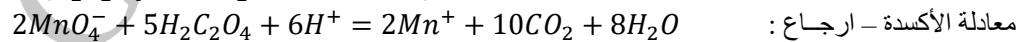
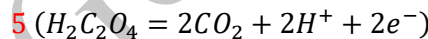
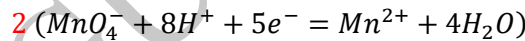
لو رسمنا المماس للبيان $x = f(t)$ لكان أفقيا ، أي ميله معدوم ، ومنه $v_{100} = 0$.

ج / نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن ، والسبب هو تناقص تراكيز المتفاعلات .

التمرين 14

1 - الثنائيتان هما : MnO_4^- / Mn^{2+} و $CO_2 / H_2C_2O_4$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونييتان هما :



2 - كمية مادة شاردة البرمغنات : $n(MnO_4^-) = C_1V_1 = 1 \times 10^{-3} \times 0,05 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$

كمية مادة حمض الأكساليك : $n(H_2C_2O_4) = C_2V_2 = 0,1 \times 0,05 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

3 - نحسب كمية مادة حمض الأكساليك التي تكفي لتفاعل كل كمية مادة البرمغنات المعطاة : $n(H_2C_2O_4) = \frac{5}{2} \times n(MnO_4^-)$

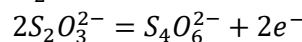
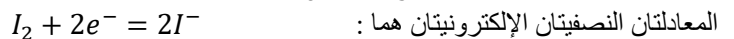
$$n(H_2C_2O_4) = 2,5 \times 5 \times 10^{-5} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ونحن لدينا كمية أكبر من هذه ($5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) ، وبالتالي : نعم الكمية كافية لزوال لون برمغنات البوتاسيوم .

4 - خارج المقرّر 2023 (التحفيز الذاتي)

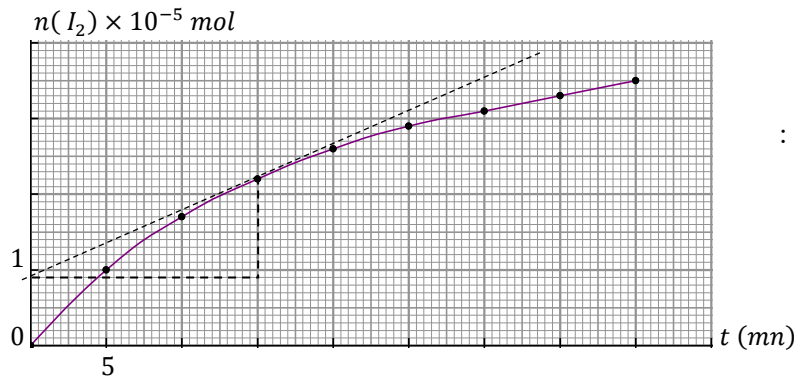
التمرين 15

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



2 - عند التكافؤ يكون : $n(I_2) = \frac{1}{2}n(S_2O_8^{2-})$ ، أي $n(I_2) = \frac{1}{2}C'V'$

3 - التمثيل البياني $n(I_2) = f(t)$



4 - أ / السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل I_2 بين t_1 و t_2 :

عند اللحظة t_1 : $n(I_2) = 3,4 \times 10^{-5} mol$

عند اللحظة t_2 : $n(I_2) = 5,2 \times 10^{-5} mol$

$$v_m = \frac{1}{V} \frac{(n_2 - n_1)}{\Delta t} = \frac{1}{0,01} \frac{(5,2 - 3,4) \times 10^{-5}}{10}$$

$$v_m = 1,8 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1} \cdot mn^{-1}$$

ملاحظة : سبب إضافة الماء البارد هو إيقاف التفاعل ، وحجم الماء الذي أضفناه لا يؤثر على كمية مادة ثنائي اليود .

ب / السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود عند اللحظة $t = 15 mn$:

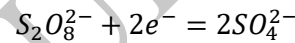
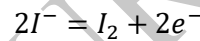
$$\frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{1,3 \times 10^{-5}}{15} = 8,7 \times 10^{-7} \text{ ، حيث } \frac{dn(I_2)}{dt} \text{ هو } v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{dn(I_2)}{dt}$$

$$v(I_2) = \frac{1}{V} \frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{1}{0,01} \times 8,7 \times 10^{-7} = 8,7 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} \cdot mn^{-1}$$

5 -

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

المعادلتان النصفيتان :



معادلة الأكسدة - إرجاع : $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$

ب / العلاقة بين سرعة التفاعل وسرعة اختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$:

من معادلة الأكسدة - إرجاع لدينا : $v = v(S_2O_8^{2-})$

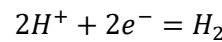
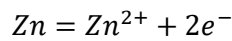
ج / السرعة الحجمية للتفاعل هي السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود ، لأن السرعة الحجمية للتفاعل هي $v_v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ولدينا $n(I_2) = x$

$$v_v = 8,7 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} \cdot mn^{-1}$$

التمرين 16

1 - الثنائتان هما : H^+/H_2 و Zn^{2+}/Zn

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :



معادلة الأكسدة - إرجاع : $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$

2 - جدول التقدّم : $n_0(H^+) = C_A V = 0,2 \times 0,1 = 2 \times 10^{-2} mol$ ، $n_0(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{2,3}{65,4} = 3,5 \times 10^{-2} mol$

| Zn | + | $2H^+$ | = | Zn^{2+} | + | H_2 |
|----------------------------|---|---------------|---|-----------|---|-------|
| $3,5 \times 10^{-2}$ | | 0,02 | | 0 | | 0 |
| $3,5 \times 10^{-2} - x$ | | $0,02 - 2x$ | | x | | x |
| $3,5 \times 10^{-2} - x_m$ | | $0,02 - 2x_m$ | | x_m | | x_m |

تعيين المتفاعل المحدّ :

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

$$2,0 \times 10^{-2} - 2x_m = 0 \Rightarrow x_m = 1,0 \times 10^{-2} mol$$

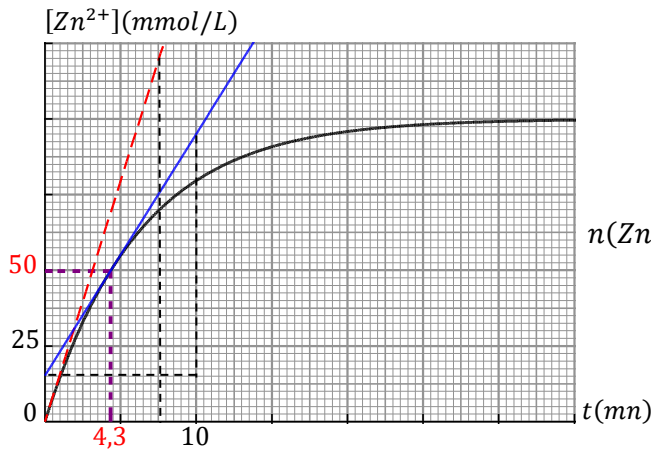
إذن المتفاعل المحدّ هو حمض كلور الهيدروجين (لا تتسأن HCl) $n(H^+) = n(Cl^-) = n(HCl)$.

من جدول التقدّم لدينا $n(Zn^{2+}) = x$ ، $[Zn^{2+}]V = x$ ، $x = 0,1[Zn^{2+}]$ (1)

3 - زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدّمه النهائي .

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

عند زمن نصف التفاعل يكون $x = \frac{x_m}{2}$ ، وحسب العلاقة (1) فإنّ عند زمن نصف التفاعل يكون $[Zn^{2+}] = \frac{[Zn^{2+}]_m}{2}$



$t_{1/2} \approx 4,3 \text{ mn}$ ومن البيان $[Zn^{2+}] = \frac{100}{2} = 50 \text{ mmol/L}$
4 - التركيب المولي للمزيج عند اللحظة $t_{1/2}$:

$$n(Zn^{2+}) = 50 \times 10^{-3} \times 0,1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x = 0,1[Zn^{2+}] = 0,1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ولدينا وبالتالي

$$n(H^+) = 0,02 - 2 \times 5 \times 10^{-3} = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - x = 3,5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 0,03 \text{ mol}$$

التركيب المولي للمزيج عند $t = t_f$:

$$n(Zn^{2+}) = 100 \times 10^{-3} \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

$$x_m = 0,1[Zn^{2+}] = 0,1 \times 100 \times 10^{-3} = 0,01 \text{ mol}$$

وبالتالي

$$n(H^+) = 0,02 - 2 \times 0,01 = 0$$

$$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - x = 3,5 \times 10^{-2} - 0,01 = 0,025 \text{ mol}$$

ملاحظة : لم نحسب كمية مادة غاز ثنائي الهيدروجين لأنه لا يوجد في الوسط التفاعلي ، حيث غاز الهيدروجين ينطلق ولا ينحل في الماء .

5 - السرعة الحجمية للتفاعل : $v_v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، ولدينا $x = 0,1[Zn^{2+}]$ ، وباشتقاق طرفي هذه العلاقة بالنسبة للزمن :

$$v_v = \frac{1}{V} \times 0,1 \frac{d[Zn^{2+}]}{dt}$$

حيث $\frac{dx}{dt} = 0,1 \frac{d[Zn^{2+}]}{dt}$ هو ميل المماس. وتكون السرعة الحجمية للتفاعل

$$\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = \frac{4,8 \times 25 \times 10^{-3}}{7,5} = 1,6 \times 10^{-2} \quad : t = 0$$

عند اللحظة $t = 0$

$$v_v = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

وبالتالي

$$\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = \frac{3,2 \times 25 \times 10^{-3}}{10} = 8 \times 10^{-3} \quad : t = t_{1/2}$$

عند اللحظة $t = t_{1/2}$

التمرين 17

1 - جدول التقدّم :

| | | | | | | |
|----------------------|---|--------|---|----------------|---|----------------|
| $C_{12}H_{22}O_{11}$ | + | H_2O | = | $C_6H_{12}O_6$ | + | $C_6H_{12}O_6$ |
| n_0 | | زيادة | | 0 | | 0 |
| $n_0 - x$ | | زيادة | | x | | x |
| $n_0 - x_m$ | | زيادة | | x_m | | x_m |

2 - المقصود هي السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t .

وهي مقدار تغير التقدّم في وحدة الزمن في لتر من المزيج المتفاعل .

المطلوب هنا أن نبيّن أن السرعة الحجمية للتفاعل هي $\frac{dy}{dt}$.

$$لدينا $[S_i] = \frac{n_0}{V}$ و $[S] = \frac{n_0 - x}{V}$ ، ولدينا كذلك $y = [S_i] - [S]$ ، وبالتالي : $y = \frac{n_0}{V} - \frac{n_0 - x}{V} = \frac{x}{V}$$$

وبالاشتقاق $\frac{dy}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، إذن $\frac{dy}{dt}$ هي السرعة الحجمية للتفاعل.

3 - الجدول :

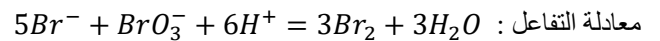
| | | | | | | | |
|--------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| $t(\text{mn})$ | 0 | 100 | 300 | 500 | 700 | 900 | 1100 |
| $y(\text{mmol/L})$ | 0 | 100 | 250 | 325 | 363 | 381 | 390,7 |

4 -

$$لدينا $y = \frac{x}{V}$ ، أي $x = V \times y$$$

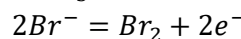
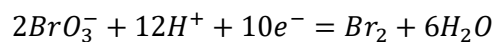
إنّ ازدياد y يؤدّي إلى ازدياد x ، وتناقص $\frac{dy}{dt}$ ، أي أن كلما ازداد التقدّم تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل.

التمرين 18



للمزيد : الثنائيتان هما Br_2/Br^- و BrO_3^-/Br_2

المعادلتان النصفيتان :



1 - جدول التقدّم

حصيلة المادة معناه التركيب المولي للمزيج أي كمية المادة لكل متفاعل ولكل ناتج .

| | | | | | | | | |
|--------------------|---|----------------------|---|-------------------|---|---------|---|---------|
| $5Br^-$ | + | BrO_3^- | + | $6H^+$ | = | $3Br_2$ | + | $3H_2O$ |
| $n_0(Br^-)$ | | $n_0(BrO_3^-)$ | | $n_0(H^+)$ | | 0 | | وفرة |
| $n_0(Br^-) - 5x$ | | $n_0(BrO_3^-) - x$ | | $n_0(H^+) - 6x$ | | $3x$ | | وفرة |
| $n_0(Br^-) - 5x_m$ | | $n_0(BrO_3^-) - x_m$ | | $n_0(H^+) - 6x_m$ | | $3x_m$ | | وفرة |

عند اللحظة $t = 0$:

| الفرد الكيميائي | Br^- | BrO_3^- | H^+ | Br_2 | H_2O |
|-----------------|--------|-----------|-------|--------|--------|
| $n(mol)$ | 12 | 2 | 12 | 0 | زيادة |

عند اللحظة $t = t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل)

نبحث أولاً عن المتفاعل المحدّد، بحيث نعدم كمية مادة كل متفاعل ونأخذ أصغر قيمة لـ x_m .

$$n_0(Br^-) - 5x_m = 0 \rightarrow x_m = \frac{12}{5} = 2,4 \text{ mol}$$

$$n_0(BrO_3^-) - x_m = 0 \rightarrow x_m = 2 \text{ mol}$$

$$n_0(H^+) - 6x_m = 0 \rightarrow x_m = \frac{12}{6} = 2 \text{ mol}$$

المتفاعلات المحدّتان هما: BrO_3^- و H^+ ، ومنه $x_m = 2 \text{ mol}$

عند زمن نصف التفاعل تكون لدينا نصف قيمة x_m ، أي: $x = \frac{2}{2} = 1 \text{ mol}$ ، وبالتالي يكون التركيب المولي للمزيج:

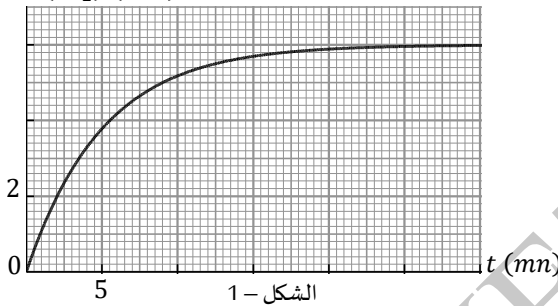
| الفرد الكيميائي | Br^- | BrO_3^- | H^+ | Br_2 | H_2O |
|-----------------|--------|-----------|-------|--------|--------|
| $n(mol)$ | 7 | 1 | 6 | 3 | زيادة |

عند نهاية التفاعل:

عند نهاية التفاعل يكون $x = x_m$ ، ويكون حينئذ التركيب المولي للمزيج:

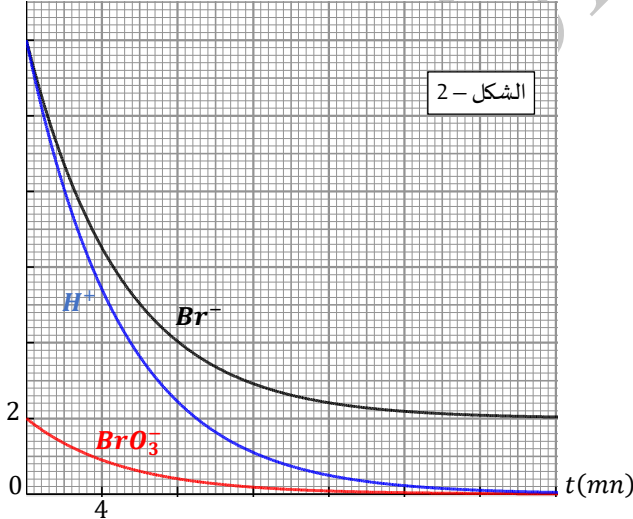
| الفرد الكيميائي | Br^- | BrO_3^- | H^+ | Br_2 | H_2O |
|-----------------|--------|-----------|-------|--------|--------|
| $n(mol)$ | 2 | 0 | 0 | 6 | زيادة |

$n(Br_2) (mol)$



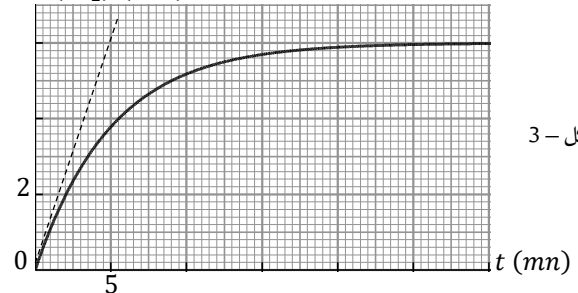
الشكل - 1

$n(mol)$



الشكل - 2

$n(Br_2) (mol)$



الشكل - 3

ميل المماس $\frac{dn(Br_2)}{dt} = \frac{6}{5} = 1,2$ ، وبالتالي $v_v = \frac{1}{3 \times 0,1} \times 1,2 = 4 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot mn^{-1}$

ملاحظة: يمكن إيجاد السرعة الحجمية للتفاعل بالاعتماد على أحد البيانات الثلاثة في الشكل - 2.

التمرين 19

1- النواتج هي : شوارد المغنيزيوم (Mg^{2+}) وغاز ثنائي الهيدروجين (H_2).
- 2

كمية مادة شوارد الهيدروجين : $n(HCl) = n(H^+) = CV' = 0,1 \times 0,2 = 0,02 \text{ mol}$
كمية مادة المغنيزيوم : (لكي تكون النتائج متطابقة مع الجدول المعطى نأخذ كتلة المغنيزيوم $m = 8,6 \text{ cg}$)

$$n(Mg) = \frac{m}{M} = \frac{8,6 \times 10^{-2}}{24,3} = 3,54 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3 - المتفاعل المحد :

| | | | | | | |
|-----------------------------|---|---------------|---|-----------|---|-------|
| Mg | + | $2H^+$ | = | Mg^{2+} | + | H_2 |
| $3,54 \times 10^{-3}$ | | 0,02 | | 0 | | 0 |
| $3,54 \times 10^{-3} - x$ | | $0,02 - 2x$ | | x | | x |
| $3,54 \times 10^{-3} - x_m$ | | $0,02 - 2x_m$ | | x_m | | x_m |

$$3,54 \times 10^{-3} - x_m = 0$$

$$x_m = 3,54 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,02 - 2x_m = 0$$

$$x_m = 0,01 \text{ mol}$$

وبالتالي المتفاعل المحد هو المغنيزيوم

4 - العبارة الحرفية للتقدم بدلالة P_{H_2} :

لدينا $P_{H_2} = P - P_{atm}$ ، ولدينا قانون الغازات المثالية $P_{H_2} V = n RT$ ، حيث n كمية مادة ثنائي الهيدروجين عند اللحظة t ، والذي يمثل التقدم حسب جدول التقدم ، وبالتالي نكتب : $(P - P_{atm}) V = x RT$ ، مع العلم أن V هو حجم الحيز الذي ينطلق فيه غاز ثنائي الهيدروجين

$$\text{العبارة هي : } x = P_{H_2} \cdot V \cdot \frac{1}{RT} \quad (1)$$

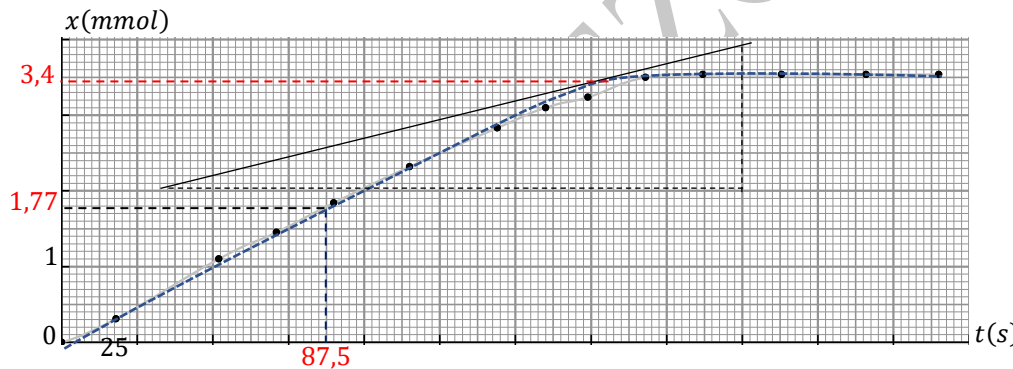
5 - ننشئ جدولاً به قيم التقدم والزمن ، بالتعويض في العبارة (1) ، علماً أن $V = 500 - 200 = 300 \text{ mL} = 3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ،

$$x = (P - P_{atm}) \times 1,23 \times 10^{-7} \quad \text{وبالتالي } T = 20 + 273 = 293$$

من أجل القيمة الأولى لدينا $P - P_{atm} = 0$ ، وبالتالي $x = 0$

من أجل القيمة الثانية لد $P - P_{atm} = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}$ ، وبالتالي $x = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، وهكذا بالنسبة للقيم الباقية .

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t(s)$ | 0 | 18 | 52 | 71 | 90 | 115 | 144 | 160 | 174 | 193 | 212 | 238 | 266 | 290 |
| $x \text{ (mmol)}$ | 0 | 0,31 | 1,10 | 1,45 | 1,84 | 2,32 | 2,83 | 3,10 | 3,24 | 3,50 | 3,54 | 3,54 | 3,54 | 3,54 |



6 - زمن نصف التفاعل يوافق $x = \frac{x_m}{2}$

$$x = \frac{3,54}{2} = 1,77 \text{ mmol}$$

من البيان نحدد $t_{1/2} = 87,5 \text{ s}$

7 - السرعة الحجمية للتفاعل :

$$\text{لدينا } v_v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1,9 \times 10^{-3}}{7,7 \times 25} = 9,9 \times 10^{-6}$$

$$v_v = \frac{1}{0,2} \times 9,9 \times 10^{-6} = 4,9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

8 - حجم غاز الهيدروجين هو حجم الحيز الذي ينطلق فيه .

إذا كان المقصود هو حساب حجم غاز الهيدروجين في الشراطين ($T = 293^\circ \text{K}$; $P = 1,009 \times 10^5 \text{ Pa}$) ، نقوم بما يلي :

لدينا عند اللحظة $t = 180 \text{ s}$ من البيان قيمة التقدم $x \approx 3,4 \text{ mmol}$ ، وبالتالي $n(H_2) = 3,4 \text{ mmol}$
نحسب الحجم المولي للغازات عند درجة الحرارة 293°K ، أي الحجم الذي يشغله 1 mol من الغاز .

$$PV_M = n RT \Rightarrow V_M = \frac{n RT}{P} = \frac{1 \times 8,31 \times 293}{1,009 \times 10^5} = 2413 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 24,13 \text{ L}$$

حجم ثنائي الهيدروجين هو V_{H_2} حيث $n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_M}$ ، وبالتالي : $V_{H_2} = 24,13 \times 3,4 \times 10^{-3} = 82 \times 10^{-3} \text{ L}$

التركيز المولي لشوارد المغنيزيوم : لدينا من جدول التقدم x ، وبالتالي $n(Mg^{2+}) = x$
 $Mg^{2+} = \frac{3,4 \times 10^{-3}}{0,2} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

التمرين 20

ملاحظة : على البيان المرفق مع التمرين ، لدينا على الترتيب (mmol/L) وليس (mol/L) .

1 - نبرّد الجزء الذي نريد معايرته من أجل إيقاف التفاعل فيه (أي إيقاف تكوّن ثنائي اليود) ، وذلك للتمكن من معايرة فقط الكمية التي تكون موجودة

عند لحظة التبريد.

ملاحظة: في مقررنا لا يعرف التلميذ تحديد المؤكسد والمرجع إلا بوجود الثنائيتين أو المعادلتين النصفيتين أو معادلة الأكسدة – ارجاع . هذا التمرين مأخوذ من دولة تلاميذها يدرسون درجة الأكسدة في السنة الثانية ثانوي .

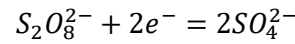
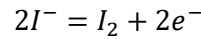
نتابع حل التمرين بأقل الخسائر.

2 – الثنائيتان هما : I_2/I^- و $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$

3 - النوع الكيميائي المرجع هو محلول يود البوتاسيوم ، حيث الشاردة الفعالة هي : I^-

4 - النوع الكيميائي المؤكسد هو محلول بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم ، حيث الشاردة الفعالة هي : $S_2O_8^{2-}$

5 - المعادلتان النصفيتان :



معادلة الأكسدة – ارجاع : $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$

6 – كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات :

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 1,5 \times 10^{-2} \times 0,5 = 7,5 \times 10^{-3} mol$$

$$n_0(I^-) = C_2V_2 = 0,5C_2$$

7 – جدول التقدم :

| | | | | | | |
|----------------------------|---|-----------------|---|-------|---|--------------|
| $2I^-$ | + | $S_2O_8^{2-}$ | = | I_2 | + | $2SO_4^{2-}$ |
| $7,5 \times 10^{-3}$ | | $0,5C_2$ | | 0 | | 0 |
| $7,5 \times 10^{-3} - x$ | | $0,5C_2 - 2x$ | | x | | $2x$ |
| $7,5 \times 10^{-3} - x_m$ | | $0,5C_2 - 2x_m$ | | x_m | | $2x_m$ |

لكي نتأكد أن التقدم x يتغير بنفس الطريقة التي يتغير بها $[I_2]$ بدلالة الزمن ، نجد العلاقة بين x و $[I_2]$.

لدينا من جدول التقدم : $n(I_2) = x$ ، ومنه : $x = [I_2]V$ ، حيث V هو حجم المزيج وقيمته $1L$ ، وبالتالي $[I_2] = x$. إذن التقدم والتركيز المولي لثنائي اليود يتطوران بنفس الكيفية .

8 – السرعة الحجمية للتفاعل هي $v_v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ (1)

لدينا $x = [I_2]V$

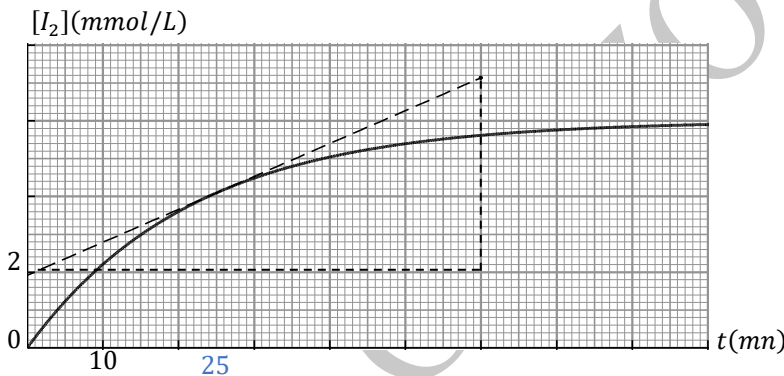
نشتق بالنسبة للزمن طرفي هذه العلاقة : $\frac{dx}{dt} = V \frac{d[I_2]}{dt}$

نعوض في العلاقة (1) : $v_v = \frac{1}{V} \times V \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$ (1)

نحسب ميل المماس T والذي يمثل $\frac{d[I_2]}{dt}$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{2,6 \times 2 \times 10^{-3}}{5,9 \times 10} = 8,8 \times 10^{-5}$$

وبالتالي $v_v = 8,8 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} \cdot mn^{-1}$



9 – من البيان نستنتج التركيز المولي النهائي لثنائي اليود ، وهو $[I_2] = 6 \times 10^{-3} mol/L$ ، ومنه كمية مادة ثنائي اليود : $n(I_2) = [I_2]V = 6 \times 10^{-3} \times 1 = 6 \times 10^{-3} mol$. لو كان المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}$ لكنا قد وجدنا كمية مادة ثنائي اليود $7,5 \times 10^{-3} mol$ ، أي كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ التي حسبناها سابقاً . إذن المتفاعل المحد هو شوارد اليود .

ملاحظة: في مثل هذا التحول يجب أن تكون شوارد اليود دائماً بزيادة ، والسبب المذكور في الدرس ، ومع ذلك نتابع حل التمرين .

10 – زمن نصف التفاعل هو الزمن الموافق لنصف قيمة التقدم النهائي .

من البيان التقدم الأعظمي $x_m = n(I_2)_m = 6 \times 10^{-3} mol$ ، وبالتالي $\frac{x_m}{2} = 3 \times 10^{-3} mol$. الزمن الموافق على البيان هو

$$t_{1/2} = 15mn$$

11 – بما أن المتفاعل المحد هو شاردة اليود ، فإن $n(I^-) - 2x_m = 0$ ، ومنه $n(I^-) = 2 \times 6 \times 10^{-3} = 1,2 \times 10^{-2} mol$ ، ولدينا $n(I^-) = 0,5C_2$ ، ومنه : $C_2 = 2,4 \times 10^{-2} mol/L$

المركب العضوي 2-كلور - 2-ميثيل بروبان هو $\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ ، من أجل اختصار الكتابة نمثله بـ $R - Cl$ ، حيث الجذر الألكيلي R هو $-C(\text{CH}_3)_3$

نكتب المعادلة إذن : $R - Cl + \text{H}_2\text{O} = R - \text{OH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$

1 - يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأن في المزيج المتفاعل توجد الشوارد، وهي Cl^- و H^+ ، ونعلم أن الشوارد هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية للمحاليل.

2 - التركيز الكتلي لـ $R - Cl$ هو $S = 4 \text{ g/L}$

التركيز المولي هو التركيز الكتلي مقسوم على الكتلة الجزيئية المولية ، أي $C = \frac{S}{M}$

كمية مادة $R - Cl$ هي : $n_0(R - Cl) = C V = \frac{S}{M} \times V = \frac{4}{92,5} \times 2 \times 10^{-3} = 8,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

الماء موجود بزيادة ، حيث لدينا الحجم المضاف هو $76 \text{ mL} = 80 \times \frac{95}{100}$. ونعلم أن الكتلة الحجمية للماء هي $\rho_e = 1 \text{ g/mL}$

إن كتلة الماء المضافة هي $m_e = 76 \text{ g}$ ، وهذا يوافق $n_0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{76}{18} = 4,22 \text{ mol}$ ، وهي كمية كبيرة بالنسبة لكمية $R - Cl$

3 - جدول التقدم:

| $R - Cl$ | $+ \text{H}_2\text{O}$ | $=$ | $R - \text{OH}$ | $+$ | Cl^- | $+$ | H^+ |
|----------------------------|------------------------|-----|-----------------|-----|---------------|-----|--------------|
| $8,6 \times 10^{-5}$ | زيادة | | 0 | | 0 | | 0 |
| $8,6 \times 10^{-5} - x$ | زيادة | | x | | x | | x |
| $8,6 \times 10^{-5} - x_m$ | زيادة | | x_m | | x_m | | x_m |

4 - تُعطى الناقلية النوعية بالعلاقة $\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$ ، ولدينا : $[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V}$ و $[\text{H}^+] = \frac{n(\text{H}^+)}{V}$

ومن جدول التقدم لدينا $n(\text{Cl}^-) = n(\text{H}^+) = x$ ، ومنه : $\sigma = \frac{(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}^+})}{V} x$ (1)

5 - الناقلية النوعية معدومة عند اللحظة $t = 0$ ، لأن المزيج يكون خاليا من الشوارد (يتواجد نوعان كيميائيان جزيئيان هما $R - Cl$ و H_2O) . نشير إلى أننا أهملنا شوارد H^+ و HO^- الناتجة عن التفكك الذاتي للماء . (التركيز المولي لكل منهما 10^{-7} mol/L عند الدرجة 25°C)

6 - عند نهاية التفاعل يكون $x = x_m$ ، وبالتالي تكون الناقلية النوعية : $\sigma_f = \frac{(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}^+})}{V} x_m$ (2)

7 - التقدم الأعظمي يساوي كمية مادة 2-كلور - 2-ميثيل بروبان ، أي $x_m = 8,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

8 - بتقسيم العلاقتين (1) و (2) طرفا لطرف نجد $\frac{\sigma_f}{\sigma} = \frac{x_m}{x}$ ، ومنه $x = x_m \cdot \frac{\sigma}{\sigma_f}$ (3)

9 - نستعمل العلاقة (3) لحساب التقدم عند كل لحظة، مع العلم أن $\sigma_f = 298,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (من الجدول).

من أجل كل لحظة نقسم σ على σ_f ونضرب الناتج في x_m ، مع ترك الناقليتين النوعيتين بنفس الوحدة.

10 - تمثيل التقدم بدلالة الزمن :

| | | | | | | | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t(\text{s})$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| $x(\mu\text{mol})$ | 0 | 15,2 | 21,5 | 28,6 | 34,9 | 41,2 | 46,6 | 49,3 | 55,5 | 59,1 |
| $t(\text{s})$ | 100 | 110 | 120 | 140 | 160 | 190 | 220 | 240 | 285 | 315 |
| $x(\mu\text{mol})$ | 61,8 | 65,4 | 67,2 | 71,6 | 75,2 | 78,8 | 80,6 | 82,4 | 84,2 | 85,1 |
| $t(\text{s})$ | 365 | 375 | 380 | 450 | | | | | | |
| $x(\mu\text{mol})$ | 86,0 | 86,0 | 86,0 | 86,0 | | | | | | |

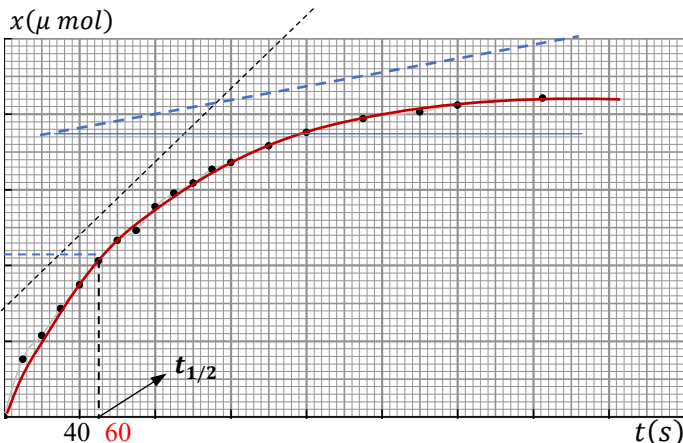
على محور الترتيب غيرت السلم بـ :

$$1 \text{ cm} \rightarrow 20 \mu\text{mol}$$

للتذكير : $1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}$

على محور الزمن $1 \text{ cm} \rightarrow 40 \text{ s}$

(سُمي وأنا حرّ فيه)



11 - زمن نصف التفاعل هو الزمن الموافق لنصف قيمة التقدم النهائي.

لدينا من جدول القياسات : $x_m = 86 \mu\text{mol}$ ، وبالتالي

$$t_{1/2} = 50 \text{ s} ، \text{ ونحدد من البيان } \frac{x_m}{2} = 43 \mu\text{mol}$$

12 - السرعة الحجمية للتفاعل هي $v_v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، حيث $V = 82 \text{ mL}$

عند اللحظة $t = 60 \text{ s}$: $\frac{dx}{dt} = 5 \times 10^{-7}$ ، وبالتالي

$$v_v = \frac{1}{0,082} \times 5 \times 10^{-7} = 6,1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

عند اللحظة $t = 120 \text{ s}$: $\frac{dx}{dt} = 9,3 \times 10^{-8}$ ، وبالتالي

$$v_v = \frac{1}{0,082} \times 9,3 \times 10^{-8} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

13 - السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 200 \text{ s}$ أصغر من السرعة عند اللحظة $t = 60 \text{ s}$. إن تناقص السرعة سببه تناقص تركيز $R - Cl$ بمرور الزمن.

الذي يوضح ذلك بيانيا هو تناقص ميل المماس كلما زاد الزمن ، إلى أن يصبح هذا الميل معدوما عندما يصبح المماس أفقيا .

التمرين 22

معادلة التفاعل الكيميائي : $3HNO_2 = 2NO + H_3O^+ + NO_3^-$

1 - جدول التقدم :

| | | | | | | |
|---------------------|-----|--------|-----|----------|-----|----------|
| $3HNO_2$ | $=$ | $2NO$ | $+$ | H_3O^+ | $+$ | NO_3^- |
| $n_0(HNO_2)$ | | 0 | | 0 | | 0 |
| $n_0(HNO_2) - 3x$ | | $2x$ | | x | | x |
| $n_0(HNO_2) - 3x_m$ | | $2x_m$ | | x_m | | x_m |

لدينا في اللحظة t كمية مادة حمض الأزوتيد هي : $n(HNO_2) = n_0(HNO_2) - 3x$ ، ومنه تركيزه المولي هو :

$$[HNO_2] = \frac{n(HNO_2)}{V} = \frac{n_0(HNO_2)}{V} - \frac{3x}{V}$$

$$(1) \quad [HNO_2] = C_0 - \frac{3x}{V}$$

أما كمية مادة شاردة النترات (NO_3^-) فهي : $n(NO_3^-) = x$ ، ومنه التركيز المولي لهذه الشاردة :

$$(2) \quad [NO_3^-] = \frac{x}{V}$$

- 2

السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير التقدم في مجال زمني صغير dt في لتر من المزيج

المتفاعل ، وتمثل مشتق التقدم بالنسبة للزمن في لتر من المزيج المتفاعل . أي : $v_v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

• بالنسبة للمنحنى $f(t)$ ، فهو يمثل اختفاء حمض الأزوتيد HNO_2 خلال الزمن .

نرمز لسرعة الاختفاء بـ v_d ، ونكتب :

$$v_d = - \frac{d[HNO_2]}{dt}$$

$$v_d = - \frac{dC_0}{dt} + \frac{3}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{3}{V} \frac{dx}{dt}$$

$$(3) \quad v_v = \frac{v_d}{3}$$

وإلتالي نكتب $v_d = 3v_v$ ، ومنه $v_v = \frac{v_d}{3}$

إذن يمكن معرفة السرعة الحجمية للتفاعل من البيان $f(t)$.

• بالنسبة للمنحنى $g(t)$ ، فهو يمثل تشكل شاردة النترات خلال الزمن . نرمز لسرعة

$$v_a = \frac{d[NO_3^-]}{dt}$$

$$(4) \quad v_v = v_a$$

وإلتالي نكتب $v_a = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، وبالتالي نكتب $v_v = v_a$

إذن يمكن معرفة السرعة الحجمية للتفاعل من البيان $g(t)$.

3 - السرعة الحجمية الابتدائية للتفاعل (v_0) : نحسبها بيانيا عند اللحظة $t = 0$

إما من البيان $f(t)$ أو $g(t)$

مثلا من البيان $g(t)$ ، أي البيان الموافق لتطور شاردة النترات (NO_3^-)

$$v_v = \frac{d[NO_3^-]}{dt} = \frac{0,26}{30} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

4 - نقطة تقاطع البيانيين توافق : $[HNO_2] = [NO_3^-] = 0,15 \text{ mol/L}$ ، وبالتالي $n(NO_3^-) = 0,15 \times V$

$$[H_3O^+] = \frac{0,15 \times V}{V} = 0,15 \text{ mol/L}$$

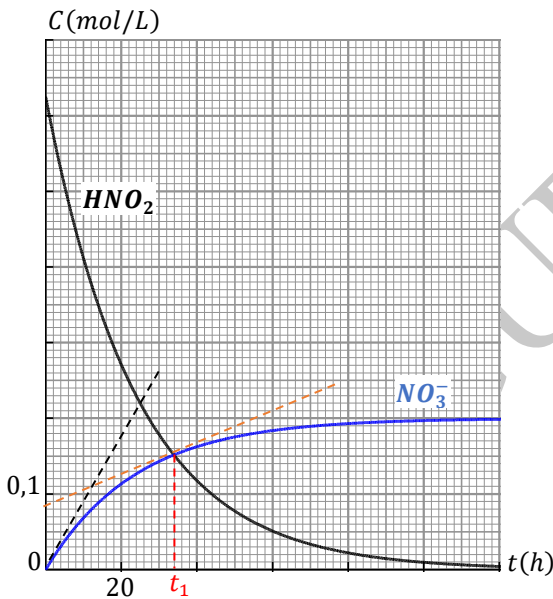
ومن جدول التقدم لدينا : $n(NO_3^-) = n(H_3O^+)$ ، وبالتالي $n(NO_3^-) = n(H_3O^+)$

حجم المحلول غير معروف .

$$v_v = \frac{d[NO_3^-]}{dt} = \frac{0,08}{36} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

5 - السرعة تتناقص ، والعامل الحركي هو التركيز المولي لحمض الأزوتيد .

6 - نعتبر التحول قد انتهى تقريبا عند اللحظة $t = 100 \text{ h}$ ، وعندها تتعدم السرعة الحجمية للتفاعل .

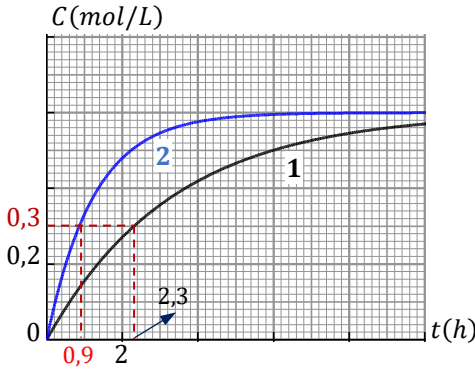


التمرين 23

معادلة التحول : $A + B = C + D$

1 - زمن نصف التفاعل :

C : المقصود به التركيز المولي للفرد الكيميائي C الذي ينتج في التحول الكيميائي ، أما $[C]$ 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 بعبارته $\frac{x_m}{2} : [C] \cdot V = \frac{x_m}{2} : \frac{1}{2} [C]_m \cdot V$ ، 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 التحول أقل . (درجة الحرارة عامل حركي)

التمرين 24

1 -

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

كمية مادة البرمنغنات : $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$

كمية مادة حمض الأوكساليك : $n(MnO_4^-) = [MnO_4^-] V_1 = 0,2 \times 0,2 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ، حيث V_1 هو حجم محلول برمنغنات البوتاسيوم .

كمية مادة حمض الأوكساليك : $n(H_2C_2O_4) = [H_2C_2O_4] V_2 = 0,005 \times 0,2 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ، حيث V_2 هو حجم محلول حمض الأوكساليك .

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} |
| $4 \times 10^{-5} - 2x_m$ | | $1 \times 10^{-3} - 5x_m$ |

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

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

إن المتفاعل المحد هو برمنغنات البوتاسيوم (أصغر قيمة للتقدم الأعظمي)

ونستنتج من هذا أن الكمية المضافة ($0,2 \text{ mL}$) 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) المقصودة 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 $t = 0$: $n(MnO_4^-) = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ، وبالتعويض في العلاقة (2) : $x_0 = \frac{4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}}{2} = 0$

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

وبالتالي $v_v = \frac{1}{V} \times \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{V} \times \frac{x_1 - x_0}{\Delta t} = \frac{1}{0,200} \times \frac{2 \times 10^{-5} - 0}{45 - 0} = 2,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

أهملنا $0,2 \text{ mL}$ أمام 200 mL

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

: $n(H_2C_2O_4) = 10^{-3} - 5x = 10^{-3} - 5 \times 2 \times 10^{-5} = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، أما التركيز المولي للحمض هو :

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

3 - بدون تكرار ، فإن السرعة المتوسطة الحجمية للتفاعل هي حاصل قسمة السرعة المتوسطة لاختفاء البرمنغنات على 2

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

ملاحظة :

وجدنا السرعة الثانية أكبر من الأولى، ومن المفروض في التفاعلات الأخرى نجد السرعة الثانية أصغر من الأولى، وتفسير هذا يعتمد على التحفيز الذاتي

وهذه الفقرة قد ألغيت من المقرر 2023

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 : $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

نصحّ خطأين مطبيين : - إضافة رقم 2 أمام الماء الأكسجيني

- استبدال 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 البيشر ، أما في الوساطة غير المتجانسة يظهر الناتج بجوار الوسيط . يمكن تحفيز هذا التفاعل بواسطة سلك من البلاتين (وساطة غير متجانسة) بحيث نلاحظ انطلاق غاز الأكسجين بجوار السلك فقط .



المرحلة 4



المرحلة 3

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

الفوران : انطلاق غاز ثنائي الأكسجين O_2 .

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

آلية (ميكانيزم) التفاعل .

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

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

التمرين 26

1 -

أ / من البيان نحدّد كمية مادة الماء الأكسجيني الموافقة للحظة $t = 10 \text{ mn}$:

$$n(H_2O_2) = 4,5 \text{ mol}$$

ب / من أجل إيجاد التركيب المولي ننشئ جدول التقدم

| | | | | |
|------------|---|---------|---|-------|
| $2H_2O_2$ | = | $2H_2O$ | + | O_2 |
| 7,8 | | زيادة | | 0 |
| $7,8 - 2x$ | | زيادة | | x |

عند اللحظة $t = 10 \text{ mn}$ تكون كمية مادة الماء الأكسجيني: $n(H_2O_2) = 7,8 - 2x = 4,5$ ، وبالتالي $x = 1,65 \text{ mol}$

ومنه كمية مادة ثنائي الأكسجين هي $n(O_2) = 1,65 \text{ mol}$ ، لكن غاز ثنائي الأكسجين 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 :

$$v(H_2O_2) = - \frac{dn(H_2O_2)}{dt} = - \left(- \frac{7}{29} \right) = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

2 -

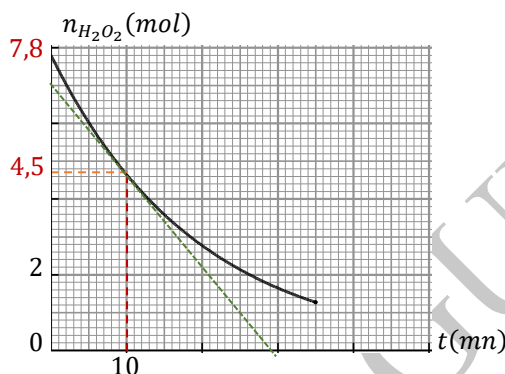
أ / نقطة تقاطع بيان سرعة اختفاء الماء الأكسجيني مع محور الترتيب هي السرعة في غياب الوسيط.

$$v(H_2O_2) = 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

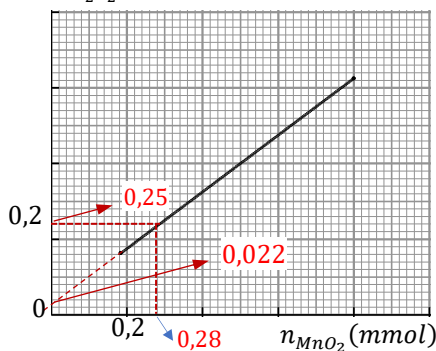
ب / لإيجاد كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال 1- ، نستعمل بيان السرعة ونأخذ القيمة الموافقة

$$n(MnO_2) = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ ، وهي } v = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

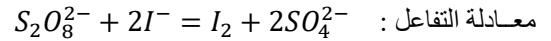
ج / كلما استعملنا كمية أكبر من الوسيط نحصل على سرعة أكبر عند اللحظة $t = 0$.



$v_{H_2O_2} (\text{mol} \cdot \text{mn}^{-1})$



التمرين 27



1 - السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغيّر التقدّم في وحدة الزمن ، وذلك في لتر واحد من المزيج المتفاعل . أي : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، ولكي نعبر عنها بدلالة $[S_2O_8^{2-}]$ ننشئ جزءاً من جدول التقدّم :

| | |
|---|--|
| $S_2O_8^{2-} + 2I^- = I_2 + 2SO_4^{2-}$ | |
| $n_0(S_2O_8^{2-})$ | |
| $n_0(S_2O_8^{2-}) - x$ | |

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

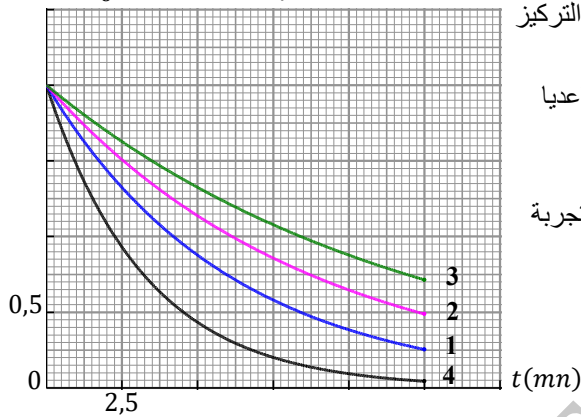
والتركيز المولي للشاردة هو $[S_2O_8^{2-}] = \frac{n_0(S_2O_8^{2-}) - x}{V}$

باشتقاق طرفي هذه العلاقة بالنسبة للزمن : $\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{1}{V} \left(\frac{dn_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt} \right) = -\frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

وبالتالي سرعة التفاعل بدلالة تركيز شاردة البروكسوثنائي الكبريتات هي : $v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$

2 - **ملاحظة خاصة بالمعطيات** : في التجارب الأربعة استعملنا الوسيط فقط في التجربة الرابعة ، وإلا كان للبيانيين 1 و 4 نفس ميل المماس عند $t = 0$ ، وذلك إجماعاً للمغوض في نص التمرين الذي يوحي أن كل التجارب أُستعمل فيها الوسيط ، مع الإشارة إلى أن شوارد الحديد الثنائية كافية لتحفيز هذا التفاعل .

$[S_2O_8^{2-}] \times (10^{-2} \text{ mol/L})$



المقصود من السؤال تعيين التركيز المولي عند اللحظة $t = 0$ لشوارد $S_2O_8^{2-}$ ، وهذا التركيز هو الموجود على البيان $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

3- تتطور سرعة التفاعل مثل تطور سرعة اختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$ ، بحيث تترتّب تصاعدياً من التجربة 3 إلى 2 إلى 1 (ميل المماس عند $t = 0$ يعبر عن قيمة السرعة) .

لأن درجة الحرارة في هذه التجارب تتزايد من 15°C إلى 23°C إلى 32°C التجربة 4 أجريت في نفس درجة حرارة التجربة 1 ، لكن بوجود وسيط ، إذن في هذه التجربة تكون لدينا أكبر سرعة لإختفاء 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 ماء الثلج .

التمرين 28

المعطيات الناقصة في التمرين :

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

- كثافة المركب العضوي : $d = 0,85$

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

- 1

أ / نحسب أولاً كتلة المركب العضوي : لتكن ρ الكتلة الحجمية للمركب العضوي و V حجمه و m كتلته .

$$m = \rho V \quad (1)$$

ولدينا $0,85 \text{ g/mL} = 0,85 \times 1 = \rho = d \times \rho_e$ ، 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 .

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 التقدّم عند نهاية التفاعل : $n(H^+) = n(Cl^-) = n_0$ ، أي $[H^+] = [Cl^-] = \frac{n_0}{V_T}$

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

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

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

(3) $x = n_0 \frac{\sigma_t}{\sigma_\infty}$ وبالتالي ، $\frac{\sigma_t}{\sigma_\infty} = \frac{x}{n_0}$ طرفا طرف (2) و (1) بتقسيم العلاقتين (1) و (2) طرفا طرف

ج / حساب التقدم عن بعض اللحظات :

- من أجل $\theta_1 = 30^\circ C$ 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 في نفس اللحظة .

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

$30^\circ C$

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

بنفس طريقة الحساب السابقة نحصل على النتائج في الجدول المقابل :

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

$40^\circ C$

-3

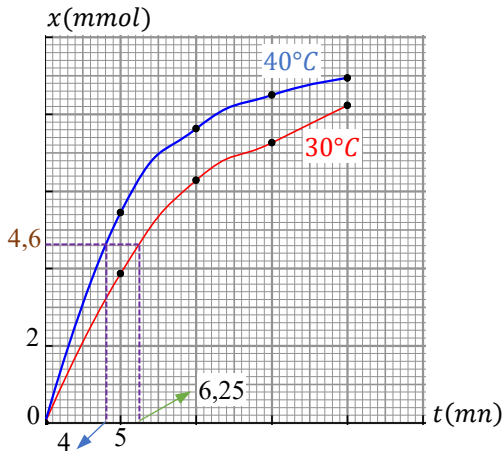
أ / التمثيل البياني $x = f(t)$

ب / تحديد زمن نصف التفاعل:

$$x = \frac{x_m}{2} = \frac{9,2}{2} = 4,6 \text{ mmol}$$

- من أجل $\theta_1 = 30^\circ C$ نجد $t_{1/2} = 6,25 \text{ mn}$

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



Guezouri Abdelkader, ancien élève de l'école normale supérieure.

Site: www.guezouri.org

Chaine Youtube : www.guezouri.org → Physianet Guezouri

Tél: 07 73 34 31 76

FB : Abdelkader Guezouri ... <https://www.facebook.com/Aek.guezouri>

Page FB: Guezouri Physique

Blog FB: Akhbar El-lil

كتاب الوريدي للأستاذ قزوري في جزأين... أطلبه من ديوان المطبوعات المدرسية لولايتك، حيث تجد هنا نقط البيع www.onps.dz ... خذ الوريدي، فلا تحتاج إلى مزيد للمزيد، إته الوحيد الفريد، فإذا كنت تأتها فاليوم بصرك حديد، وعن الشعوذة بعيد

