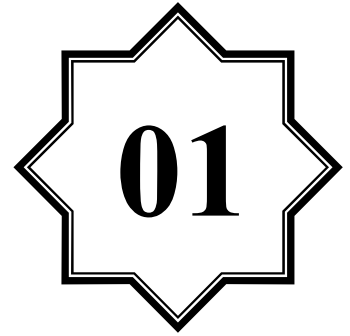


عمر بنظري و تمارين

من التطورات الرتبة ٥

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في محلول مائي



الشعب : علوم تجريبية
رياضيات ، تقني رياضي

www.sites.google.com/site/faresfergani

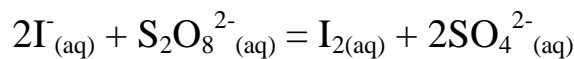
السنة الدراسية : 2015/2014

المحتوى المفاهيمي : 04

سلسلة تمارين - 1 (مستوى 02)

التمرين (1) :

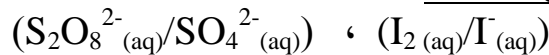
عندما نمزج حجما $V_1 = 50 \text{ mL}$ من محلول (S_1) لبيروكسوديكتريبات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_1 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 50 \text{ mL}$ من محلول (S_2) ليود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 1 \text{ mol/L}$ ، يحدث تفاعل كيميائي بين شوارد اليود I^- و شوارد البيروكسوديكتريبات $S_2O_8^{2-}$ وفق المعادلة :



- 1- حدد الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل .
- 2- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل ، عين المتفاعل المحد علما أن التحول تام .
- 4- أوجد تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t = t_{1/2}$ ، علما أن حجم الوسط التفاعلي هو $V_s = 100 \text{ mL}$.

الأجوبة :

1- الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل :



2- جدول التقدم و المتفاعل المحد :

حالة الجملة	التقدم	$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$			
ابتدائية	$x = 0$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0	0
انتقالية	x	$5 \cdot 10^{-2} - 2x$	$10^{-2} - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$5 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	$10^{-2} - x_f$	x_f	$2x_f$

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$5 \cdot 10^{-2} - 2x = 0 \rightarrow x = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

- إذا اختفى $S_2O_8^{2-}$ كلياً :

$$10^{-2} - x = 0 \rightarrow x = 10^{-2}$$

إذن : $x_{\max} = x_f = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

3- الأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$:

- اليود I_2 الناتج .

- شوارد الكبريت الناتجة .

- شوارد اليود I^- المتبقية .

- شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ المتبقية .

- شوارد البوتاسيوم K^+ التي لم تدخل إلى التفاعل .

4- تراكيز الأفراد الكيميائية عند اللحظة $t_{1/2}$:

- الأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$ هي : SO_4^{2-} ، I_2 ، I^- ، $S_2O_8^{2-}$ بالإضافة إلى شوارد K^+ التي لم تدخل إلى التفاعل و لم تظهر في المعادلة .

- حسب تعريف زمن نصف التفاعل :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- اعتمادا على جدول التقدم يكون :

$$\bullet [S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(S_2O_8^{2-})}{V_S} = \frac{10^{-2} - x_{1/2}}{V_S} = \frac{10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}}{0.10} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$\bullet [I^-]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(I^-)}{V_S} = \frac{5 \cdot 10^{-2} - 2x_{1/2}}{V_S} = \frac{5 \cdot 10^{-2} - (2 \cdot 5 \cdot 10^{-3})}{0.10} = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$\bullet [I_2]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(I_2)}{V_S} = \frac{x_{1/2}}{V_S} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0.10} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$\bullet [SO_4^{2-}]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(SO_4^{2-})}{V_S} = \frac{2x_{1/2}}{V_S} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{0.10} = 0.1 \text{ mol/L}$$

■ الشوارد K^+ لم تدخل في التفاعل كما ذكرنا و عليه يكون عدد مولات K^+ عند اللحظة $t_{1/2}$ مساوي عدد مولات K^+ في اللحظة $t = 0$ ، و هذا الأخير يكون مساوي لمجموع عدد مولات K^+ في المحلولين الممزوجين لأن كلاهما يحتوي على الشوارد K^+ ، لذلك يكون :

$$[K^+]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(K^+)}{V_S} = \frac{n_0(K^+)}{V_S} = \frac{n_1(K^+) + n_2(K^+)}{V_S}$$

حيث : $n_1(K^+)$ هي كمية مادة K^+ في المحلول (S_1) لمحلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم .

$n_2(K^+)$ هي كمية مادة K^+ في المحلول (S_2) لمحلول يود البوتاسيوم .

و منه :

$$[K^+]_{1/2} = \frac{[K^+]_{01} V_1 + [K^+]_{02} V_2}{V_S}$$

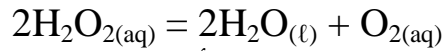
في المحلول $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ يكون : $[K^+]_{01} = 2C_1$ و في المحلول $(K^+ + I^-)$ يكون : $[K^+]_{02} = C_2$ و منه يصبح :

$$[K^+]_{1/2} = \frac{2C_1V_1 + C_2V_2}{V_S}$$

$$[K^+]_{1/2} = \frac{(2 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 0.05) + (1 \cdot 0.05)}{0.05 + 0.05} = 0.7 \text{ mol/L}$$

التمرين (2) :

يحفظ الماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)}$ (يسمى أيضا محلول بروكسيد الهيدروجين) في قارورات خاصة بسبب التفكك الذاتي البطيء وفق المعادلة :



تحمل الورقة الملصقة على قارورته في المختبر الكتابة ماء أكسجيني (10V) ، و تعني (1L) من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين حيث الحجم المولي $V_M = 22.4 \text{ L.mol}^{-1}$.

1- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج لتفكك الماء الأكسجيني .
2- أثبت أن التركيز المولي للماء الأكسجيني يعبر عنه بدلالة $V(H_2O_2)$ حجم الماء الأكسجيني المتفكك و $V(O_2)$ حجم غاز ثنائي الأكسجين الناتج عن هذا التفكك في الشرطين النظاميين بالعلاقة التالية :

$$C = \frac{2}{V_M} \cdot \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)}$$

3- بين أن التركيز المولي للماء الأكسجيني السابق هو : $C = 0.893 \text{ mol.L}^{-1}$.

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

الحالة	$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_2$		
ابتدائية	$n_0(H_2O_2)$	بزيادة	0
انتقالية	$n_0(H_2O_2) - 2x$	بزيادة	x
نهائية	$n_0(H_2O_2) - 2x_f$	بزيادة	x_f

$$\underline{\underline{2- إثبات}} \quad C = \frac{2}{V_M} \cdot \frac{V(O_2)}{V}$$

من جدول التقدم :

- كمية مادة H_2O_2 المتفككة (ليس المتبقية) في كل لحظة هي :

$$\blacksquare n(H_2O_2) = 2x \quad \text{..... (1)}$$

- كمية O_2 الناتجة عن التفكك هي :

$$\blacksquare n(O_2) = x \quad \text{..... (2)}$$

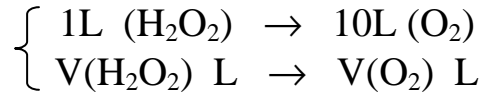
- بتعويض (2) في (1) نجد :

$$n(H_2O_2) = 2(O_2)$$

$$C.V(H_2O_2) = 2 \frac{V(O_2)}{V_M} \rightarrow C = \frac{2}{V_M} \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)}$$

3- حساب تركيز الماء الأكسجيني :

حسب تعريف (10V) يمكن كتابة القاعدة الثلاثية التالية :



و منه نكتب :

$$10 V(H_2O_2) = V(O_2) \rightarrow \frac{V(O_2)}{V(H_2O_2)} = 10$$

بالتعويض في عبارة C السابقة نجد :

$$C = \frac{2}{V_M} . 10 = \frac{2}{22.4} . 10 = 0.893 \text{ mol/L}$$

التمرين (3) :

يعرف محلول بيروكسيد الهيدروجين بالماء الأكسجيني ، الذي يستعمل في تطهير الجروح و تنظيف العدسات اللاصقة و كذلك في التبييض .

يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



في مخبر الثانوية توجد قارورة تحتوي على 500 mL من الماء الأكسجيني S_0 منتج حديثا كتب عليها ماء أكسجيني 10V ، قام أحد التلاميذ بحساب قيمة التركيز الموافقة فوجد : $C_0 = 0.89 \text{ mol/L}$.

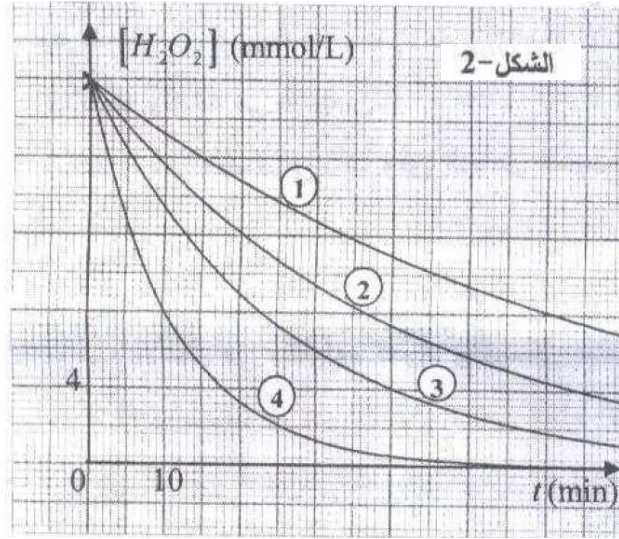
طلب الأستاذ من مجموعة من التلاميذ تحضير 200 L من محلول (S) بتمديد عينة من المحلول (S_0) 40 مرة . تأخذ كل مجموعة حجما من المحلول S ، و تضيف إليه حجما معيناً من محلول يحتوي على شوارد الحديد الثلاثي كوسيط وفق الجدول التالي :

رمز المجموعة	A	B	C	D
حجم الوسيط المضاف (mL)	1	5	0	2
حجم H_2O_2 (mL)	49	45	50	48
حجم الوسيط التفاعلي	50	50	50	50

1- ضع بروتوكولا تجريبيا لتحضير المحلول S مع ذكر الزجاجيات و الأدوات المستعملة .

2- ما دور الوسيط ؟ ما نوع الوساطة ؟

3- تأخذ كل مجموعة ، في لحظات زمنية مختلفة ، حجما مقداره 10 mL من الوسيط التفاعلي الخاص بها و يوضع في الماء البارد و الجليد و تجرى له عملية المعايرة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة (بإضافة قطرات من حمض الكبريت المركز) . سمحت عملية المعايرة برسم المنحنيات البيانية (الشكل-2) .



أ- حدد البيان الخاص بكل مجموعة .

الأجوبة :

1- البروتوكول التجريبي :

- نحسب أولاً حجم المحلول S_0 الواجب أخذه بالماصة .
- باعتبار V_0 حجم المحلول S_0 قبل التمديد و V حجم المحلول الناتج بعد التمديد ، و حيث أن معامل التمديد هو $f = 40$ يكون :

$$V = 40 V_0 \rightarrow V_0 = \frac{V}{40} = \frac{200}{40} = 5 \text{ mL}$$

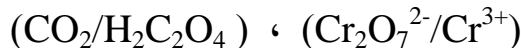
- نأخذ 5 mL من المحلول S_0 بواسطة ماصة سعتها 5 mL و نضعها في حوجة سعتها 200 mL ثم نضيف الماء المقطر حتى خط العيار مع الرج للحصول على محلول متجانس .
- 2- دور الوسيط : هو تسريع التفاعل من دون أن يدخل فيه .
- نوع الوسيطة : متجانسة لأن الوسيط و المحلول يشكلان طوراً واحداً (سائل) .
- 3- أ- البيان الخاص بكل مجموعة :
- يكون التفاعل أسرع كلما كان الوسيط مناسب و بازدياد كمية الوسيط يكون التفاعل أسرع و أسرع ، و حيث أن التراكيز الابتدائية للمتفاعلات نفسها في كل مجموعة يكون :

- البيان (1) ← المجموعة (C)
- البيان (2) ← المجموعة (A)
- البيان (3) ← المجموعة (D)
- البيان (4) ← المجموعة (B)

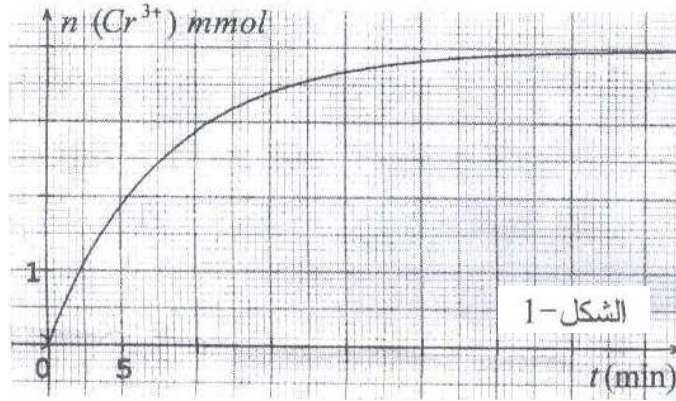
التمرين (4) :

لدراسة تطور حركية التحول بين شوارد البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ (aq) و محلول حمض الأوكساليك $C_2H_2O_4$ (aq) نمزج في اللحظة $t = 0s$ حجماً $V_1 = 40 \text{ mL}$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)})$ تركزه المولي $C_1 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ مع حجم $V_2 = 60 \text{ mL}$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول C_2 .

1- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث ، علماً أنه تفاعل أكسدة إرجاعية تشارك فيه الثنائيتان :



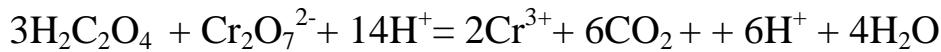
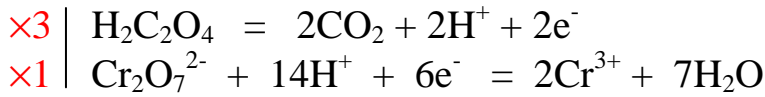
- 2- أحسب الكمية الابتدائية شوارد البيكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ ثم أنشئ تقدم التفاعل المذكور .
3- يمثل (الشكل-1) المنحنى البياني لتطور كمية مادة $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ بدلالة الزمن .



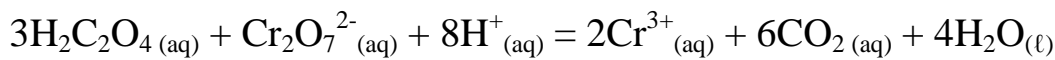
- 3- كيف نصنف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه ؟
4- عبر عن السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة التركيز المولي لشوارد الكروم $[\text{Cr}^{3+}(\text{aq})]$.
5- تتناقص سرعة التفاعل بمرور الزمن ، فسر ذلك على المستوى المجهرى .
6- أوجد من البيان :
أ- التقدم النهائي x_f .
ب- باعتبار التحول تاما عين المتفاعل المحد علما أن H^+ بوفرة .
ج- أوجد التركيز المولي لمحلول حمض الأوكساليك C_2 .

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



و باختزال H^+ نجد :



2- كمية مادة $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و جدول التقدم :

$$\bullet n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_1 V_1 = 0.2 \cdot 0.04 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

الحالة	التقدم	$3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$					
ابتدائية	$x = 0$	C_2V_2	$8 \cdot 10^{-3}$	زيادة	0	0	زيادة
انتقالية	x	$\text{C}_2\text{V}_2 - 3x$	$8 \cdot 10^{-3} - x$	زيادة	$2x$	$6x$	زيادة
نهائية	x_f	$\text{C}_2\text{V}_2 - 3x_f$	$8 \cdot 10^{-3} - x_f$	زيادة	$2x_f$	$6x_f$	زيادة

3- تصنيف التفاعل :

من البيان التفاعل بلغ حده بعد حوالي 20 دقيقة ، إذن يمكن القول عن التفاعل الحادث أنه بطيء .

4- عبارة السرعة الحجمية بدلالة $[\text{Cr}^{3+}]$:

إذا رمزنا للسرعة الحجمية بـ v يكون :

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

- من جدول التقدم :

$$n(\text{Cr}^{3+}) = 2x \rightarrow x = \frac{n(\text{Cr}^{3+})}{2}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{n(\text{Cr}^{3+})}{2}\right)}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]V}{dt} = \frac{V}{2V} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} \rightarrow v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

5- التفسير المجهرى لتناقص السرعة :

أثناء التفاعل تتناقص تراكيز المتفاعلات ، و هذا يؤدي إلى تناقص التصادمات الفعالة بين جزيئات المتفاعلات و بتناقص التصادمات الفعالة بين جزيئات المتفاعلات تتناقص سرعة التفاعل .

6- أ- التقدم النهائي :

من البيان :

$$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}^{3+}) = 2x_f \rightarrow x_f = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ب- المتفاعل المحد :

بما أن التفاعل تام يكون :

$$x_{\max} = x_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

و من جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 8 \cdot 10^{-3} - x_f = 8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \neq 0$$

هذا يعني أن $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ لم يختفي كلياً في نهاية التفاعل ، أي أنه ليس المتفاعل المحد و بما أن التفاعل لم يكون في نسب ستوكيومترية فمن المؤكد أن المتفاعل المحد هو حمض الأوكساليك .

ب- التركيز المولي لمحلول حمض الأوكساليك :

بما أن حمض الأوكساليك متفاعل محد يكون اعتماداً على جدول التقدم :

$$C_2V_2 - 3x_f = 0 \rightarrow C_2 = \frac{3x_f}{V_2} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0.06} = 0.1 \text{ mol/L}$$

تمارين مقترحة

التمرين (5): (بكالوريا 2008 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 02 على الموقع)

ندرس تفكك الماء الأكسجيني (H_2O_2) ، عند درجة حرارة ثابتة $\theta = 12^\circ C$ و في وجود وسيط مناسب . نمذج التحول الكيميائي الحاصل بتفاعل كيميائي معادلته :



(نعتبر أن حجم المحلول يبقى ثابتا خلال مدة التحول ، و أن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة ($V_M = 24 \text{ L/mol}$) . نأخذ في اللحظة $t = 0$ حجما $V_S = 500 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني تركيزه المولي الابتدائي $[H_2O_2]_0 = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

نجمع ثنائي الأكسجين المتشكل و نقيس حجمه (V_{O_2}) تحت ضغط ثابت كل أربع دقائق ، و نسجل النتائج كما في الجدول التالي :

t(min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
V_{O_2} (mL)	0	60	114	162	204	234	253	276	288	294	300
$[H_2O_2]$ (mol/L)											

- 1- أنشئ جدول لتقدم التفاعل الكيميائي الحاصل .
- 2- أكتب عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ للماء الأكسجيني في اللحظة t بدلالة : V_{O_2} ، V_M ، V_S ، $[H_2O_2]_0$
- 3- أ/ أكمل الجدول السابق .
ب/ ارسم المنحنى البياني $[H_2O_2] = f(t)$ باستعمال سلم مناسب .
ج/ أعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي .
د/ أحسب سرعة التفاعل الكيميائي في اللحظتين $t_1 = 16 \text{ min}$ و $t_2 = 24 \text{ min}$. و استنتج كيف تتغير سرعة التفاعل مع الزمن .
هـ/ عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بيانيا .
- 4- إذا أجريت التجربة السابقة في الدرجة $\theta' = 35^\circ C$ ، أرسم كيفيا شكل منحنى تغير $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن على البيان السابق مع التبرير .

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$		
ابتدائية	$x = 0$	$4 \cdot 10^{-2}$	0	0
انتقالية	x	$4 \cdot 10^{-2} - 2x$	2x	x
نهائية	x_f	$4 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	2x _f	x _f

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - 2 \frac{V(O_2)}{V_S \cdot V_M} \quad (2)$$

$$[H_2O_2] = 8.10^{-2} - \frac{2}{0.5 \cdot 24} V(O_2) \quad (3-أ)$$

اعتمادا على هذه العلاقة نكمل الجدول :

t (min)	0	4	8	12	16	20
V(O ₂) (mL)	0	60	114	162	204	234
[H ₂ O ₂] mol/L	8.0 . 10 ⁻²	7.0 . 10 ⁻²	6.1 . 10 ⁻²	5.3 . 10 ⁻²	4.6 . 10 ⁻²	4.1 . 10 ⁻²
	24	28	32	36	40	
	253	276	288	294	300	
	3.8 . 10 ⁻²	3.4 . 10 ⁻²	3.2 . 10 ⁻²	3.1 . 10 ⁻²	3.0 . 10 ⁻²	

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad (3-ب)$$

$$v = -\frac{V}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} \quad (د)$$

و اعتمادا على المنحنى :

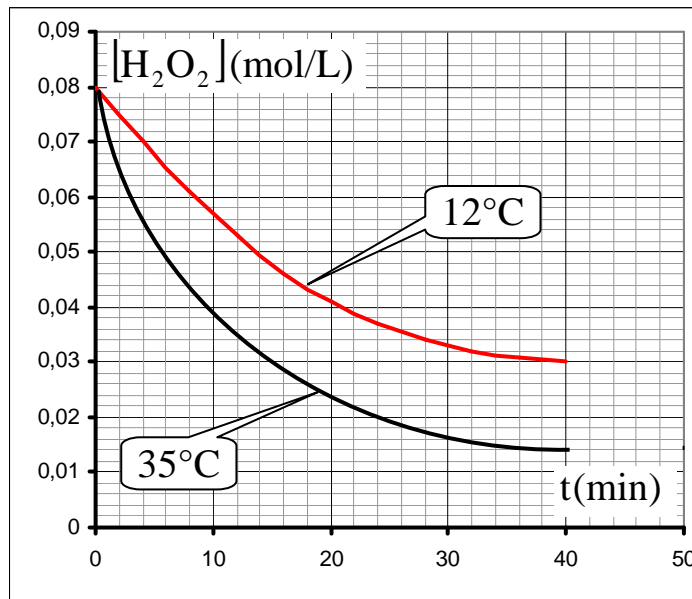
$$t = 16 \text{ min} \rightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -1.6.10^{-3} \rightarrow v = 4.0.10^{-4} \text{ mol/min}$$

$$t = 24 \text{ min} \rightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -8.0.10^{-4} \rightarrow v = 2.0.10^{-4} \text{ mol/min}$$

من النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن السرعة تتناقص مع مرور الزمن .

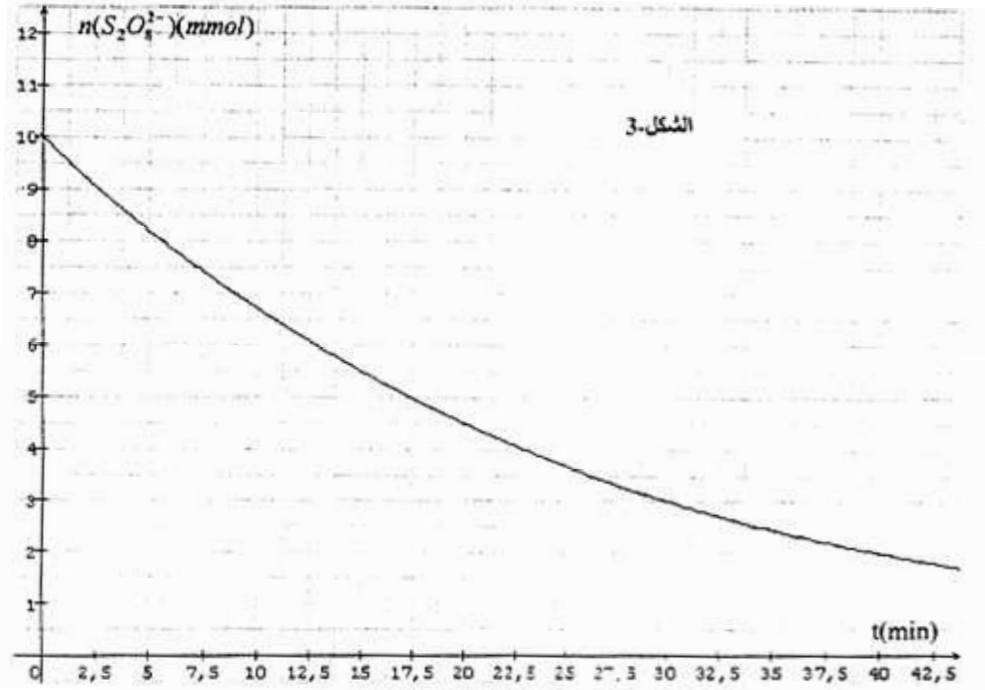
هـ) اعتمادا على تعريف $t_{1/2}$ نجد : $x_{1/2} = 10^{-2} \text{ mol}$ و عند حساب $[H_2O_2]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

نجد : $[H_2O_2]_{1/2} = 0.04 \text{ mol/L}$ ، بالاسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 20 \text{ min}$

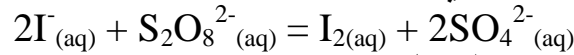


التمرين (6) : (بكالوريا 2008 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 04 على الموقع)

نريد دراسة تطور التحول الكيميائي الحاصل بين شوارد محلول (S_1) لبيروكسيد كبريتات البوتاسيوم ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) و شوارد محلول (S_2) ليود البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) في درجة حرارة ثابتة . لهذا الغرض نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 50 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) تركيزه المولي $C_1 = 2.0 \cdot 10^{-1}$ مع حجم $V_2 = 50 \text{ mL}$ من المحلول (S_2) تركيزه المولي $C_2 = 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$. نتابع تغيرات كمية $S_2O_8^{2-}$ المتبقية في الوسط التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة ، فنحصل على البيان الموضح (الشكل-3) .



نمذج التحول الكيميائي الحاصل بالتفاعل الذي معادلته :



- 1- حدد الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .
- 3- حدد المتفاعل المحد علما أن التحول تام .
- 4- عرف زمن نصف التفاعل ($t_{1/2}$) و استنتج قيمته بيانيا .
- 5- أوجد التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$.
- 6- استنتج بيانيا قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 10 \text{ min}$.

أجوبة مختصرة :

- (1) $(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$ ، $(S_2O_8^{2-}_{(aq)}/SO_4^{2-}_{(aq)})$.
- (2) جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$			
ابتدائية	$x = 0$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0	0
انتقالية	x	$5 \cdot 10^{-2} - 2x$	$10^{-2} - x$	x	2x
نهائية	x_f	$5 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	$10^{-2} - x_f$	x_f	$2x_f$

(3) $x_{\max} = x_f = 10^{-2} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو شوارد البيروكسيدوكبريتات $S_2O_8^{2-}$.

(4) زمن نصف العمر $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي ، و منه :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

نحسب $n_{1/2}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ عند $t_{1/2}$ فنجد : $n_{1/2}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 5.10^{-3} \text{ mol}$ ، بالإسقاط في البيان مع الأخذ بعين الاعتبار سلم الرسم نجد : $t_{1/2} = 17.5 \text{ min}$.

$$[\text{I}_2]_{1/2} = 0.05 \text{ mol/L} , [\text{I}^-]_{1/2} = 0.4 \text{ mol/L} , [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{1/2} = 0.05 \text{ mol/L} \quad (5)$$

$$[\text{K}^+]_{1/2} = 0.7 \text{ mol/L} , [\text{SO}_4^{2-}]_{1/2} = 0.1 \text{ mol/L} \quad (\text{الشوارد } \text{K}^+ \text{ لم تدخل في التفاعل}) .$$

$$v = -\frac{1}{V_S} \frac{dn(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = 2.7.10^{-3} \text{ mol/L.min} \quad (6) \quad \text{حيث : } \frac{dn(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = -2.7.10^{-4} \text{ هو ميل}$$

المماس عند اللحظة : $t = 10 \text{ min}$.

التمرين (7) : (بكالوريا 2011 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 09 على الموقع)

يعرف محلول بيروكسيد الهيدروجين بالماء الأكسجيني ، الذي يستعمل في تطهير الجروح و تنظيف العدسات اللاصقة و كذلك في التبييض .

يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



1- أقترح على التلاميذ في حصة الأعمال التطبيقية دراسة حركية التحول السابق . وضع الأستاذ في متناولهم المواد و الوسائل التالية :

- قارورة تحتوي على 500 mL من الماء الأكسجيني S_0 منتج حديثا كتب عليها ماء أكسجيني 10V (كل 1L من الماء الأكسجيني يحرر 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين ، الحجم المولي $V_M = 22.4 \text{ L/mol}$)
- الزجاجيات :

- حوجلات عيارية : 250 mL ، 200 mL ، 100 mL ، 50 mL .
- ماصات عيارية : 1 mL ، 5 mL ، 10 mL و إجابة مص .
- سحاحة مدرجة سعتها : 50 mL .
- بيشر سعته : 250 mL .
- قارورة حمض الكبريت المركز 98% .
- حامل .

قام الأستاذ بتفويض التلاميذ إلى أربع مجموعات مصغرة (A ، B ، C ، D) ثم طلب منهم القيام بما يلي :

أولا : تحضير محلول S بحجم 200 mL أي بتمديد عينة من المحلول S_0 40 مرة .

1- ضع بروتوكولا تجريبيا لتحضير المحلول S .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . (تفكك الماء الأكسجيني) .

3- أحسب التركيز المولي S_0 . استنتج التركيز المولي للمحلول S .

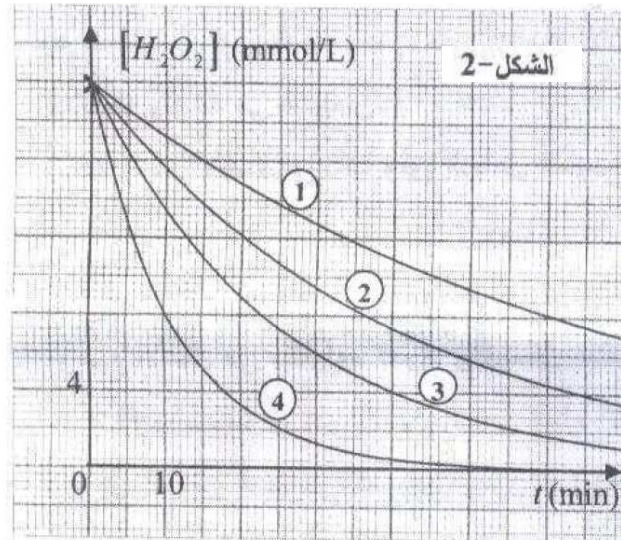
ثانيا : تأخذ كل مجموعة حجما من المحلول S ، و تضيف إليه حجما معينا من محلول يحتوي على شوارد الحديد الثلاثي كوسيط وفق الجدول التالي :

رمز المجموعة	A	B	C	D
حجم الوسيط المضاف (mL)	1	5	0	2
حجم H_2O_2 (mL)	49	45	50	48
حجم الوسيط التفاعلي	50	50	50	50

1- ما دور الوسيط ؟ ما نوع الوساطة ؟

2- تأخذ كل مجموعة ، في لحظات زمنية مختلفة ، حجما مقداره 10 mL من الوسيط التفاعلي الخاص بها و يوضع في الماء البارد و الجليد و تجرى له عملية المعايرة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة (بإضافة قطرات من حمض الكبريت المركز) . ما الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد ؟

3- سمحت عملية المعايرة برسم المنحنيات البيانية (الشكل-2) .



- أ- حدد البيان الخاص بكل مجموعة .
 ب- أوجد من البيان التركيز المولي S للمحلول المعايير . استنتج التركيز المولي للمحلول S_0 .
 ج- هل النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل على القارورة ؟

أجوبة مختصرة :

أولا :

(1) البروتوكول التجريبي :

- نحسب أولا حجم المحلول S_0 الواجب أخذه بالماسة .
 - باعتبار V_0 حجم المحلول S_0 قبل التمديد و V حجم المحلول الناتج بعد التمديد ، و حيث أن معامل التمديد هو $f = 40$ يكون :

$$V = 40 V_0 \rightarrow V_0 = \frac{V}{40} = \frac{200}{40} = 5 \text{ mL}$$

- نأخذ 5 mL من المحلول S_0 بواسطة ماصة سعتها 5 mL و نضعها في حوجة سعتها 200 mL ثم نضيف الماء المقطر حتى خط العيار مع الرج للحصول على محلول متجانس .

(2) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O = O_2 + 2H_2O$		
ابتدائية	$x = 0$	n_0	0	بزيادة
انتقالية	x	$n_0 - 2x$	x	بزيادة
نهائية	x_f	$n_0 - 2x_f$	x_f	بزيادة

$$C = \frac{C_0}{40} = 2.23 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} , C_0 = 0.89 \text{ mol/L} \quad (3)$$

ثانيا :

1) دور الوسيط : هو تسريع التفاعل من دون أن يدخل فيه ، نوع الوساطة : متجانسة لأن الوسيط و المحلول يشكلان طوراً واحد (سائل) .

2- الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد هو إيقاف تطور التفاعل .

3- أ) البيان (1) ← المجموعة (C) ، البيان (2) ← المجموعة (A) ، البيان (3) ← المجموعة (D) ،
البيان (4) ← المجموعة (B) .

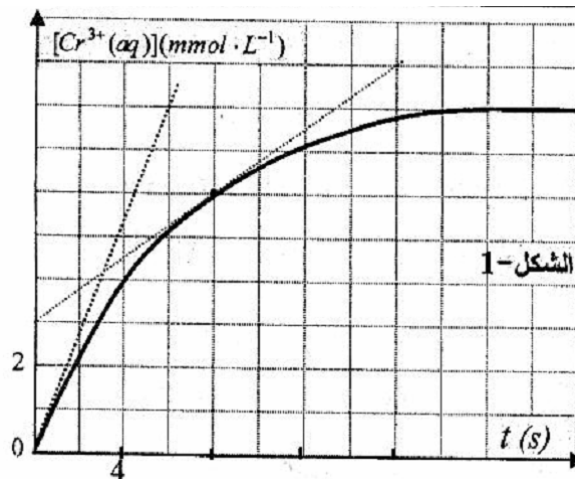
ب) من البيان : $[H_2O_2]_0 = C = 5.4 \cdot 10^{-3} = 2.10^{-2} \text{ mol/L}$ ، و هو التركيز الابتدائي لمحلول الماء

الأكسجيني المخفف و حيث أن $C = \frac{C_0}{40}$ يكون : $C_0 = 40 C = 0.8 \text{ mol/L}$

ج) النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل في القارورة في حدود أخطاء التجربة و القياس .

التمرين (8) : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 10 على الموقع)

لدراسة تطور التفاعل الحادث بين محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_{4(aq)}$ و محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)})$ بدلالة الزمن ، حضرنا مزيجاً تفاعلياً يحتوي على حجم $V_1 = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض الأوكساليك الذي تركيزه المولي $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و حجم $V_2 = 100 \text{ mL}$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $C_2 = 0.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و بضع قطرات من حمض الكبريت المركز . نتابع تطور المزيج التفاعلي من خلال معايرة شوارد الكروم $Cr^{3+}_{(aq)}$ المتشكلة بدلالة الزمن فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-1) الذي يمثل تطور التركيز المولي لشوارد الكروم $[Cr^{3+}_{(aq)}]$ بدلالة الزمن t .



1- كيف نصنف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه ؟

2- اعتماداً على المعطيات و المنحنى البياني أكمل جدول التقدم المميز لهذا التفاعل . (اتقل الجدول الآتي على ورقة الإجابة) .

	$3H_2C_2O_{4(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 6CO_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$				
الحالة	كمية المادة (mmol)				
ابتدائية					
انتقالية					
نهائية					

- هل التفاعل تام أم غير تام ؟ لماذا ؟
- 3- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم قدر قيمته بيانيا .
- 4- أ- عرف السرعة الحجمية v للتفاعل ، ثم عبر عنها بدلالة التركيز المولي لشوارد الكروم $[Cr^{3+}]$.
 ب- احسب السرعة الحجمية في اللحظتين $t = 0$ و $t = 8$ s .
 ج- فسر على المستوى المجهرى تناقص هذه السرعة مع مرور الزمن .

أجوبة مختصرة :

- (1) من البيان التفاعل بلغ حده بعد حوالي 20 دقيقة ، إذن يمكن القول عن التفاعل الحادث أنه بطيء .
- (2) جدول التقدم :

الحالة	كمية المادة (mmol)					
ابتدائية	3	0.8	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	$3 - 3x$	$0.8 - x$	بوفرة	$2x$	$6x$	بوفرة
نهائية	$3 - 3x_f$	$0.8 - x_f$	بوفرة	$2x_f$	$6x_f$	بوفرة

$x_{\max} = x_f = 8 \cdot 10^{-4}$ mol و المتفاعل المحد هو $Cr_2O_7^{2-}$.

- (3) زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي ، $x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol ،

بالإسقاط في البيان : $t_{1/2} = 4$ s .

- 4- أ) السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في 1L من الوسط التفاعلي يعبر عنها

بالعلاقة : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، $v = \frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$.

ب) $v = \frac{1}{2} \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$ ، حيث $\frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$ هو ميل مماس المنحنى ، من البيان :

▪ $t = 0 \rightarrow \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = 1.33 \cdot 10^{-3} \rightarrow v = 0.667 \cdot 10^{-3}$ mol/L.s

▪ $t = 8$ s $\rightarrow \frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = 0.75 \cdot 10^{-3} \rightarrow v = 0.375 \cdot 10^{-3}$ mol/L.s

ج) تناقص تركيز المتفاعلات أثناء التفاعل يؤدي إلى تناقص التصادمات الفعالة بين جزيئات المتفاعلات و بتناقص التصادمات الفعالة بين جزيئات تتناقص سرعة التفاعل .

التمرين (9) : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 11 على الموقع)

لأجل الدراسة الحركية لتفاعل محلول يود البوتاسيوم مع الماء الأكسجيني ، نحضر في بيشر في اللحظة $t = 0$ المزيج التفاعلي S المشكل من الحجم $V_1 = 368$ mL من محلول يود البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $C_1 = 0.05$ mol.L⁻¹ و الحجم $V_2 = 32$ mL من الماء الأكسجيني الذي تركيزه المولي $C_2 = 0.10$ mol.L⁻¹ و كمية كافية من حمض الكبريت المركز ، فيتم إرجاع الماء الأكسجيني بواسطة شوارد اليود $I_{(aq)}^-$ وفق تفاعل بطيء ينتج عنه ثنائي اليود . نمذج التفاعل الكيميائي الحادث بالمعادلة الآتية :

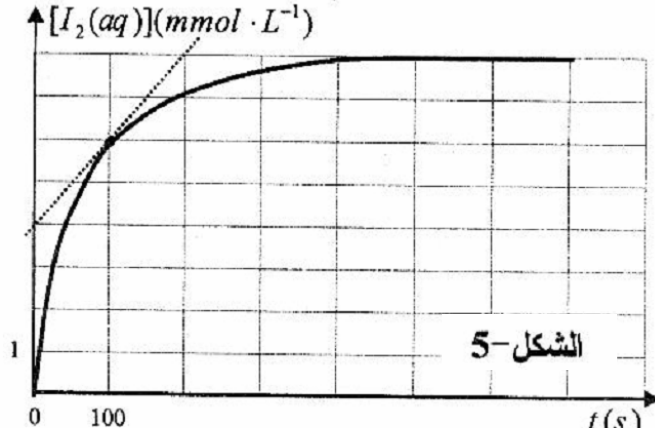


نتابع التطور الحركي للتفاعل من خلال قياس التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل في لحظات زمنية متعاقبة ، و ذلك

باستعمال طريقة المعايرة اللونية الآتية :

نأخذ في اللحظة t عينة حجمها $V = 40.0 \text{ mL}$ من المزيج التفاعلي S و نسكبها في بيشر يحتوي الجليد المنصهر و النشاء ، فيتلون المزيج بالأزرق ، بعد ذلك نضيف تدريجيا إلى هذه العينة محلولاً مائياً لثيوكبريتات الصوديوم $(2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)})$ الذي تركيزه المولي $C_3 = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ إلى غاية اختفاء اللون الأزرق . باستغلال الحجم V_E لثيوكبريتات الصوديوم المضاف و معادلة تفاعل المعايرة نستنتج التركيز المولي لثنائي اليود في اللحظة t .

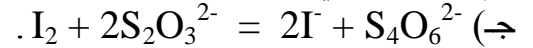
نعيد العملية في لحظات متعاقبة ، ثم نرسم تطور التركيز المولي لثنائي اليود $[\text{I}_{2(aq)}]$ المتشكل بدلالة الزمن t فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-5) .



- 1- أ- ارسم بشكل تخطيطي عملية المعايرة .
ب- ما هي الوسيلة التي نستعملها لأخذ 40 mL من المزيج التفاعلي ؟
ج- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .
- التناثباتان مرجع/مؤكسد المساهمتان في هذا التحول هما : $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-_{(aq)}$ و $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$.
- 2- عرف التكافؤ ، ثم جد العبارة الحرفية الموافقة للتركيز المولي لثنائي اليود $[\text{I}_{2(aq)}]$ بدلالة الحجم V و الحجم V_E و التركيز المولي C_3 لثيوكبريتات الصوديوم .
- 3- أنشئ جدولاً للتقدم المميز لتفاعل يود البوتاسيوم و الماء الأكسجيني و بين أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد
- 4- عرف v السرعة الحجمية للتفاعل ، ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 100 \text{ s}$.
- 5- جد بيانياً زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

أجوبة مختصرة :

(ب) الوسيلة التي نستعملها لأخذ 40 mL من المزيج التفاعلي هي ماصة عيارية بحجم 20 mL (على دفعتين)



(2) عند التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة المحلول المراد معايرته (الموجود في البشير) مع كل كمية مادة المحلول المعاير (الموجود بالسحاحة) المضافة عند التكافؤ ، بعبارة أخرى عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط

$$[\text{I}_2] = \frac{C_3 V_E}{2V} \quad \text{، الستوكيومترية ،}$$

(3) جدول التقدم :

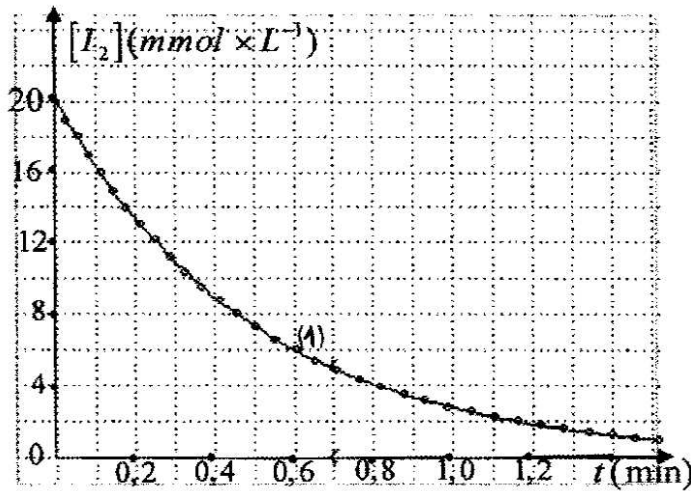
الحالة	التقدم	$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)} +$	$2\text{I}^-_{(aq)} +$	$2\text{H}^+_{(aq)} =$	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} +$	$\text{I}_{2(aq)}$
ابتدائية	$x = 0$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$	زيادة	زيادة	0
انتقالية	x	$3.2 \cdot 10^{-3} - x$	$1.84 \cdot 10^{-2} - 2x$	زيادة	زيادة	x
نهائية	x_f	$3.2 \cdot 10^{-3} - x_f$	$1.84 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	زيادة	زيادة	x_f

(4) السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في 1L من الوسط التفاعلي يعبر عنها بالعلاقة : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، $v = \tan \alpha = 2 \cdot 10^5 \text{ mol/L.min}$ ، حيث $\tan \alpha$ هو ميل مماس المنحنى عند اللحظة $t = 100 \text{ s}$.

(5) حسب تعريف زمن نصف التفاعل يمكن كتابة : $t = t_{1/2} \rightarrow x = x_{1/2} = \frac{x_f}{2} \rightarrow [I_2]_{1/2} = \frac{[I_2]_f}{2}$ بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 50 \text{ s}$.

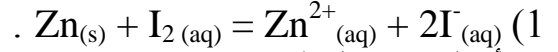
التمرين (10) : (بكالوريا 2010 - علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 16 على الموقع)

- نأخذ عينة من منظف طبي للجروح عبارة عن سائل يحتوي أساسا على ثنائي اليود $I_2(aq)$ تركيزه المولي C_0 . نضيف لها قطعة من الزنك $Zn(s)$ فنلاحظ تناقص الشدة اللونية للمنظف .
- 1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث ، علما أن التناقصين الداخليين في التفاعل هما : $(Zn^{2+}(aq)/Zn(s))$ ، $(I_2(aq)/I^-(aq))$
- 2- التجربة الأولى : عند درجة الحرارة $20^\circ C$ نضيف إلى حجم $V = 50 \text{ mL}$ من المنظف قطعة من Zn ، و نتابع عن طريق المعايرة تغيرات $[I_2(aq)]$ بدلالة الزمن t فنحصل على البيان $[I_2(aq)] = f(t)$ (الشكل) .



- أ- اقترح بروتوكولا تجريبيا للمعايرة المطلوبة مع رسم الشكل التخطيطي .
- ب- عرف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مبينا طريقة حسابها بيانيا .
- ج- كيف تتطور السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مع الزمن ؟ فسر ذلك .
- 3- التجربة الثانية : نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة عند الدرجة $20^\circ C$ ، نضعها في حوض عيارية سعتها 100 mL ثم نكمل الحجم بواسطة الماء المقطر إلى خط العيار و نسكب محتواها في بيشر و نضيف إلى المحلول قطعة من الزنك .
- توقع شكل البيان (2) $[I_2(aq)] = f(t)$ و ارسمه ، كيفيا ، في نفس المعلم مع البيان (1) للتجربة الأولى . علل .
- 4- التجربة الثالثة : نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة ، ترفع درجة الحرارة إلى $80^\circ C$ ، توقع شكل البيان (3) $[I_2(aq)] = f(t)$ و ارسمه كيفيا ، في نفس المعلم السابق .
- 5- ما هي العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب ؟ ماذا تستنتج ؟

أجوبة مختصرة :



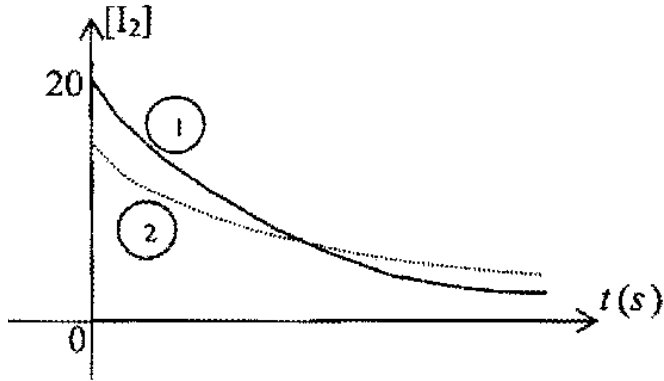
2- أ) البروتوكول التجريبي :

- نأخذ عينات مختلفة متساوية الحجم من الوسط التفاعلي .
- نضع في السحاحة محلول مرجع مثل ثيوكبريتات الصوديوم .
- عند لحظة t_1 معينة نضيف قطع من الجليد إلى العينة المراد معايرتها بغرض توقيف التفاعل ثم نضيف لها قطرات من صمغ النشاء فيتلون محلول العينة بالأزرق .
- نضيف قطرة قطرة من المحلول المرجع الموجود في السحاحة حتى يختفي اللون الأزرق مما يدل على بلوغ التكافؤ .
- من عبارة التكافؤ نستنتج تركيز I_2 في العينة و هو نفسه تركيز I_2 في الوسط التفاعلي .
- نعيد نفس العملية عند لحظات أخرى مختلفة و ندون النتائج في جدول .

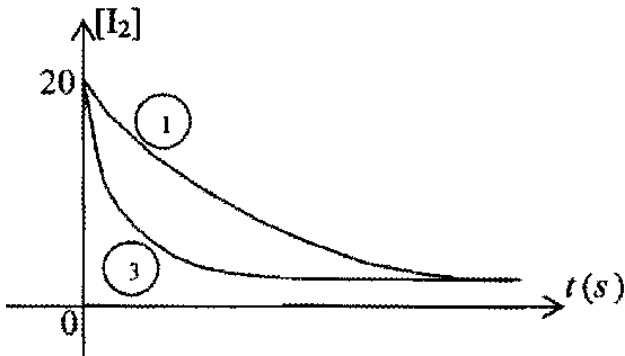
ب) السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم للوسط التفاعلي يعبر عنها بالعلاقة : $v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، تحسب من خلال علاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل عند لحظة t و ميل مماس المنحنى عند نفس اللحظة ، هذه العلاقة يمكن إيجادها باعتماد على جدول التقدم ، حيث نجد : $v' = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$.

ج) السرعة الحجمية تتناقص مع مرور الزمن بسبب تناقص تركيز الوسط التفاعلي بـ I_2 . يفسر ذلك بتناقص التصادمات الفعالة التي تتناقص بتناقص التركيز .

3) عند التمديد تتناقص تراكيز الأفراد الكيميائي في الوسط التفاعلي و بتناقصها تتناقص سرعة التفاعل بفعل تناقص التصادمات الفعالة ، إذن يكون البيان (2) كما يلي :



4) بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل بفعل ازدياد التصادمات الفعالة و عليه يكون البيان (3) كما يلي :

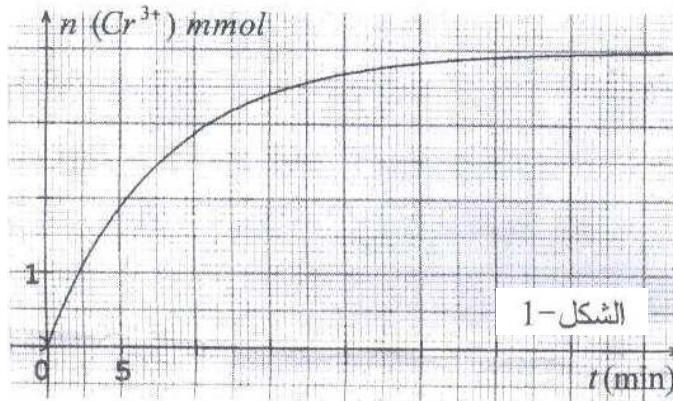


5) العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجربة هي : التركيز المولي للمفاعلات ، درجة الحرارة .

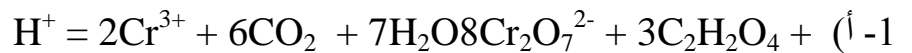
التمرين (11) : (بكالوريا 2011 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 17 على الموقع)

لدراسة تطور حركية التحول بين شوارد البيكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ و محلول حمض الأوكساليك $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$ نمزج في اللحظة $t = 0\text{s}$ حجما $V_1 = 40\text{ mL}$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}))$ تركزه المولي $C_1 = 0.2\text{ mol.L}^{-1}$ مع حجم $V_2 = 60\text{ mL}$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول C_2 .

- 1- إذا كانت الثنائيتان المشاركتان في التفاعل هما :
 $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq}))$ و $(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))$.
 أ- أكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة - إرجاع النمذج للتحول الكيميائي الحادث .
 ب- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .
- 2- يمثل (الشكل-1) المنحنى البياني لتطور كمية مادة $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ بدلالة الزمن .



- أوجد من البيان :
- أ- سرعة تشكل شوارد $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ في اللحظة $t = 20\text{ min}$
 - ب- التقدم النهائي x_f .
 - ج- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- 3- أ- باعتبار التحول تاما عين المتفاعل المحد .
 ب- أوجد التركيز المولي لمحلول حمض الأوكساليك C_2 .

أجوبة مختصرة :

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$					
ابتدائية	$x = 0$	$8 \cdot 10^{-3}$	C_2V_2	زيادة	0	0	زيادة
انتقالية	x	$8 \cdot 10^{-3} - x$	$\text{C}_2\text{V}_2 - 3x$	زيادة	$2x$	$6x$	زيادة
نهائية	x_f	$8 \cdot 10^{-3} - x_f$	$\text{C}_2\text{V}_2 - 3x_f$	زيادة	$2x_f$	$6x_f$	زيادة

$$\text{أ- 2} \quad x_f = \frac{n_f(\text{Cr}^{3+})}{2} = 2 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \quad \text{ب} , \quad v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{dn(\text{Cr}^{3+})}{dt} = 3.5 \cdot 10^{-5}\text{ mol/min}$$

$$\text{ج-} \quad t_{1/2} = 5.1\text{ min} \quad \text{بالاسقاط في البيان نجد :} \quad x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 10^{-3}\text{ mol}$$

3- أ) بما أن التفاعل تام يكون : $x_{\max} = x_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، و من جدول التقدم :

$$n_f(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 8 \cdot 10^{-3} - x_f = 8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \neq 0$$

هذا يعني أن $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ لم يختفي كلياً في نهاية التفاعل ، أي أنه ليس المتفاعل المحد و بما أن التفاعل لم يكون في الشروط الستوكيومترية فمن المؤكد أن المتفاعل المحد هو حمض الأوكساليك .

ب) بما أن حمض الأوكساليك متفاعل محد يكون اعتماداً على جدول التقدم : $C_2 = \frac{3x_f}{V_2} = 0.1 \text{ mol/L}$.

التمرين (12) : (بكالوريا 2013 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 19 على الموقع)

كتب على قارورة ماء جافيل المعلومات التالية :

- يحفظ في مكان بارد معزولاً عن الأشعة الضوئية .

- لا يمزج مع منتجات أخرى .

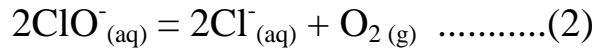
- بلامسته لمحلول حمضي ينتج غاز سام .

إن ماء جافيل منتج شائع يستعمل في التنظيف و التطهير . نحصل على ماء جافيل من تفاعل غاز ثنائي الكلور Cl_2

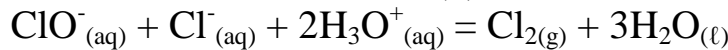
مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$ ينمذج هذا التحول بالمعادلة (1) :



يتفكك ماء جافيل ببطء في الشروط العادية وفق المعادلة (2) :



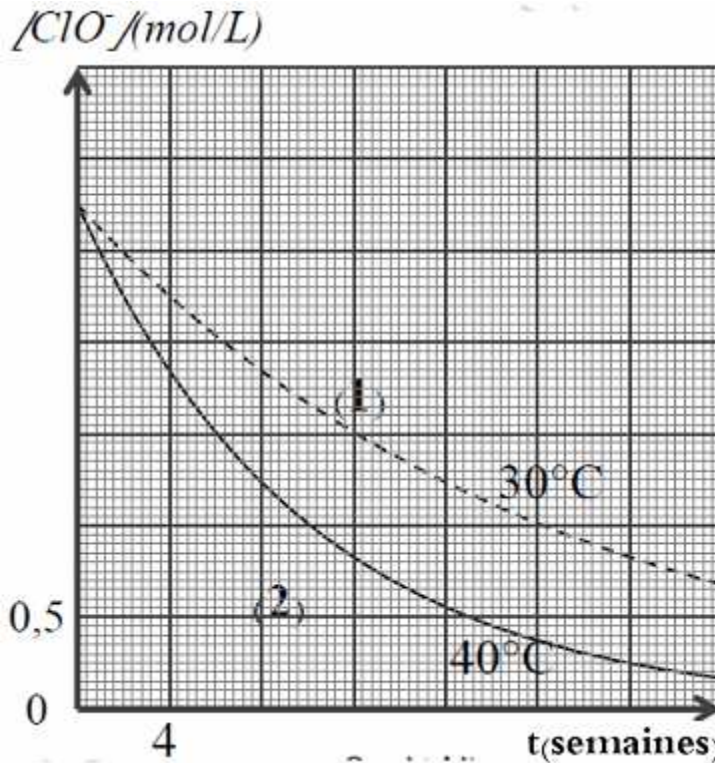
أما في وسط حمضي ينمذج التفاعل وفق المعادلة (3) :



1- أنجز جدول التقدم للتفاعل المنمذج وفق المعادلة (2)

2- اعتماداً على البيانيين (الشكل-8) ، المعبرين عن تغيرات تركيز شوارد $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ في التفاعل المنمذج

بالمعادلة (2) بدلالة الزمن .



أ- استنتج تركيز شوارد $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ في اللحظة : $t = 8 \text{ semaines}$ من أجل درجتي الحرارة : $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$ و $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$.

ب- عرف السرعة الحجمية للتفاعل ، و بين أن عبارتها تكتب بالشكل التالي : $v = -\frac{1}{2} \times \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$.

ج- أحسب قيمة السرعة الحجمية في اللحظة : $t = 0$ من أجل درجتي الحرارة : $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$ و $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$.

د- هل النتائج المتحصل عليها في السؤالين (2-أ) ، (2-ج) تبرر المعلومة " يحفظ في مكان بارد " ؟ علل

3- عرف زمن نصف التفاعل ، ثم جد قيمته انطلاقا من المنحنى (2) ، علما أن التفكك تام .

4- أعط رمز و اسم الغاز السام المشار على القارورة .

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

الحالة	2ClO^-	$=$	2Cl^-	$+$	O_2
ابتدائية	$n_0(\text{ClO}^-)$		0		0
انتقالية	$n_0(\text{ClO}^-) - 3x$		$2x$		x
نهائية	$n_0(\text{ClO}^-) - 3x_f$		$2x_f$		x

(2-أ) $[\text{ClO}^-] = 1.25 \text{ mol/L} \leftarrow \theta = 40^\circ$ ، $[\text{ClO}^-] = 1.85 \text{ mol/L} \leftarrow \theta = 30^\circ$

(ج) $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$. حيث $\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$ هو ميل مماس المنحنى :

$$\theta = 30^\circ \rightarrow \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = -0.135 \rightarrow v = 6.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.sem}$$

$$\theta = 40^\circ \rightarrow \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = -0.270 \rightarrow v = 1.35 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.sem}$$

(د) نعم هذه النتائج تبرر ما كتب على اللاصقة ، لأن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة التفاعل و بالتالي ازدياد سرعة تفكك ClO^- ، هذه الشاردة هي التي تضيف على ماء جافيل ميزة التنظيف و لجعلها تبقى في ماء جافيل مدة أطول يجب وضع ماء جافيل في مكان بارد .

(3) زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي ، بما أن التفاعل تام فإن كمية ClO^- في

نهاية التفاعل تكون معدومة ، و بالتالي عند اللحظة $t = t_{1/2}$ يكون : $[\text{ClO}^-]_{1/2} = \frac{[\text{ClO}^-]_0}{2}$ بالإسقاط في البيان

نجد $t_{1/2} = 7.2 \text{ sem}$.

التمرين (13) : (بكالوريا 2009 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 20 على الموقع)

يحفظ الماء الأكسجيني (محلول ليروكسيد الهيدروجين $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$ في قارورات خاصة بسبب التفكك الذاتي البطيء) . تحمل الورقة الملصقة على قارورته في المختبر الكتابة ماء أكسجيني (10V) ، و تعني (1L) من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشروط النظميين حيث الحجم المولي $V_M = 22.4 \text{ L.mol}^{-1}$.

1- ينمذج التفكك الذاتي للماء الأكسجيني بالتفاعل ذي المعادلة الكيميائية التالية :



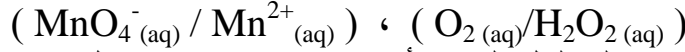
أ- بين أن التركيز المولي الحجمي للماء الأكسجيني هو : $C = 0.893 \text{ mol.L}^{-1}$.

ب- نضع في حوجة حجما V_i من الماء الأكسجيني و نكمل الحجم بالماء المقطر إلى 100 mL .
• كيف تسمى هذه العملية ؟

• استنتج الحجم V_i علما أن المحلول الناتج تركيزه المولي $C_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- لغرض التأكد من الكتابة السابقة (10V) عايرنا 20 mL من المحلول الممدد بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ($\text{K}^+_{(aq)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)}$) المحمض ، تركيزه المولي $C_2 = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ فكان الحجم المضاف عند التكافؤ $V_E = 38 \text{ mL}$.

أ- أكتب معادلة التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج لتحول المعاييرة علما أن الشنائيتين الداخلتين في هذا التفاعل هما :



ب- استنتج التركيز المولي الحجمي لمحلول الماء الأكسجيني الابتدائي ، و هل تتوافق هذه النتيجة التجريبية مع ما كتب على ملصوقة القارورة ؟

أجوبة مختصرة :

1- أ) - إذا اعتبرنا $n(\text{O}_2)$ هي كمية O_2 المادة الناتجة في كل لحظة ، و $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ هي كمية H_2O_2 المختفية في كل لحظة يكون اعتمادا على جدول التقدم :

$$n(\text{O}_2) = x , n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2x$$

ومنه نجد في النهاية :

$$C = \frac{2 V(\text{O}_2)}{V_M \cdot V} = \frac{2V(\text{O}_2)}{22.4 \times V}$$

ومن تعريف (10V) يتشكل $V(\text{O}_2) = 10L$ من O_2 مقابل اختفاء $V = 1L$ من H_2O_2 ، بالتعويض في العبارة الأخيرة :

$$C = \frac{2 \times 10}{22.4 \times 1} = 0.893 \text{ mol/L}$$

ب) تسمى العملية بالتخفيف (أو التمديد) .

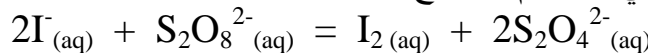
$$V_i = \frac{C_1 V_1}{C} = 0.011 L = 11 \text{ mL} \quad (\text{ج})$$

2- أ) $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$.

ب) $C = \frac{5 C_2 V_E}{2V} = 0.095 \text{ mol/L}$ ، و هي نفس القيمة تقريبا المتحصل عليها سابقا $C = 0.1 \text{ mol/L}$.

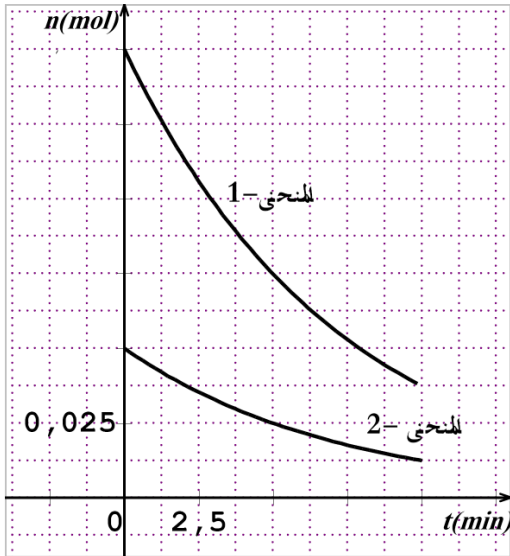
التمرين (14) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 21 على الموقع)

نريد دراسة التحول الكيميائي البطيء و التام النمذج بالمعادلة الآتية :



لهذا الغرض نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 50 \text{ mL}$ من المحلول ($2\text{K}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$) تركيزه المولي $C_1 = 1 \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 50 \text{ mL}$ من المحلول ($\text{K}^+_{(aq)} + \text{I}^-_{(aq)}$) ذي التركيز المولي C_2 .

إن متابعة تغيرات كمية المادة المتبقية في الوسط التفاعلي لكل من : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و I^- خلال الزمن سمحت بالحصول على المنحنيين (1) ، (2) :



- 1- حدد المنحنى الموافق لتطور كمية المادة لشوارد اليود المتبقية $n(I^-)$.
- 2- هل المزيج الابتدائي في نسب ستوكيومترية ؟ استنتج المتفاعل المحدد علما أن التفاعل تام و كذا مقدار التقدم الأعظمي X_{max} .
- 3- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و احسب قيمته بيانيا.
- 4- إذا علمت أن سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}$ هي :
 $v(S_2O_8^{2-}) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
استنتج سرعة اختفاء I^- و كذا سرعة التفاعل.

أجوبة مختصرة :

- 1) نحسب $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 = 0.05 \text{ mol}$ فنجد :
و هذا يتوافق مع المنحنى (2) ، و بالتالي المنحنى (1) يوافق تطور $n(I^-)$.
- 2) المزيج الابتدائي ليس في الشروط الستوكيومترية لأن :

$$\frac{n_0(I^-)}{2} = 0.075 \text{ mol} , n_0(S_2O_8^{2-}) = 0.05 \text{ mol} , \text{ فهما غير متساويين} , \text{ المتفاعل المحد هو } S_2O_8^{2-} , X_{max} = 0.75 \text{ mol} .$$

- 3) زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي ، قيمته : $t_{1/2} = 0.025 \text{ mol}$.
- 4) $v = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$ ، $v(I^-) = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$

التمرين (15) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 22 على الموقع)

ندرس تجريبيا التفاعل البطيء بين شوارد H^+ و شوارد الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ وفق المعادلة :

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S + SO_3 + H_2O$$

قمنا بثلاث تجارب في ظروف مختلفة ، الجدول المرفق يعطي شروط و نتائج التجارب الثلاث .

رقم التجربة	01	02	03
V_0 (mL) : حجم الماء (mL)	0	20	20
V_1 (mL) : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C_1 = 1 \text{ mol/L}$	5	5	5
V_2 (mL) : حجم محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $C_2 = 0.2 \text{ mol/L}$	45	25	25
درجة الحرارة ($^{\circ}C$)	20	20	0
كتلة الكبريت المترسبة خلال $t_1 = 20 \text{ min}$ (10^{-3} g) . ($t_1 < t_f$)	$m_1 = 16$	m_2	m_3

- 1- ما هو الهدف من إضافة الماء في التجارب .
 - 2- عرف العامل الحركي .
 - 3- أحسب التراكيز الابتدائية لكل من $S_2O_3^{2-}$ و H^+ في كل من التجربتين (1) ، (2) . استنتج أي هاتين التجربتين يكون فيها التفاعل أسرع .
 - 4- قارن بين الكتلتين m_1 و m_2 خلال 20 دقيقة الأولى من التفاعل من دون حساب m_2 .
 - 5- مثل جدول تقدم التفاعل و اعتمادا عليه أحسب كتلة الكبريت المترسبة في نهاية التفاعل في التجربة (3) و اعتمادا على هذه النتيجة . أذكر كيف نغير في درجة الحرارة θ في هذه التجربة للحصول على نفس كتلة الكبريت المترسبة في التجربة (1) أي : $m_1 = m_3$. برر إجابتك .
- يعطى : $M(S) = 32 \text{ g/mol}$.

أجوبة مختصرة :

- (1) هو تخفيف التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي ، و بتخفيف التراكيز المولية تقل سرعة التفاعل مما يجعل دراسة تطور الجملة أسهل .
- (2) العامل الحركي هو كل عامل يؤثر في سرعة التفاعل من دون المساس بالتركيب المولي (حالة الجملة) عند نهاية التفاعل .

$$(3) \text{ التجربة (1) : } [H^+]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0.18 \text{ mol/L} , [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\text{التجربة (2) : } [H^+]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_0} = 0.10 \text{ mol/L} , [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2 + V_0} = 0.10 \text{ mol/L}$$

- التفاعل الأسرع : نلاحظ أن التركيز الابتدائي لـ $S_2O_3^{2-}$ في المزيج هو نفسه في التجريبتين و أن التركيز الابتدائي لـ H^+ يكون أكبر في التجربة (1) لذا فالتفاعل يكون أسرع في التجربة (1) ، لأن التفاعل يكون أسرع كلما كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .

(4) كون أن التفاعل يكون أسرع في التجربة (1) تكون سرعة تشكل النواتج أكبر في هذه التجربة ، لذا فكتلة (S) المترسبة في التجربة (1) تكون أكبر ، أي $m_1 > m_2$ ، و هذا خلال 20 دقيقة الأولى من التفاعل .

5- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S + SO_3 + H_2O$				
ابتدائية	$x = 0$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0	0	0
انتقالية	x	$5 \cdot 10^{-3} - x$	$5 \cdot 10^{-3} - 2x$	x	x	2x
نهائية	x_f	$5 \cdot 10^{-3} - x_f$	$5 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	x_f	x_f	$2x_f$

■ كتلة (S) المترسبة في نهاية التفاعل (1) : $m(S) = 80 \cdot 10^{-3} \text{ g} = m_3$

(6) $m_3 > m_1$ لذلك يجب تخفيض سرعة التفاعل في التجربة (3) حتى نحصل على $m_3 = m_1$ ، و حيث أن زيادة السرعة متعلق بزيادة درجة الحرارة (و العكس صحيح) يجب إذن خفض درجة الحرارة لخفض سرعة التفاعل في التجربة (3) حتى نحصل على $m_3 = m_1$.

التمرين (16) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 23 على الموقع)

نمزج في اللحظة $t = 0$ كمية قدرها 0.03 mol من محلول برمنغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) مع كمية قدرها 0.05 mol من محلول حمض الأوكزاليك $H_2C_2O_4$ في وسط حمضي $V = 1 \text{ L}$ ، نحصل على وسط تفاعلي حجمه $V = 1 \text{ L}$.

تكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل بالشكل :



لمتابعة هذا التحويل نأخذ خلال أزمنة مختلفة t حجما $V_p = 10 \text{ mL}$ للمزيج ثم نعاير كمية شوارد البرمنغنات المتبقية بواسطة محلول لكبريتات الحديد الثنائي ذي التركيز $C = 0.25 \text{ mol/L}$.

1- مثل جدول التقدم التفاعل (1) . هل المزيج الابتدائي ستوكيومترى ؟

2- بين أنه في أي لحظة t تتحقق العلاقة : $[CO_2] = 0.15 - 5[MnO_4^-]$.

3- أكتب معادلة المعايرة ثم :

- أ- عرف التكافؤ ، استنتج عبارة حجم محلول كبريتات الحديد الثنائي المضاف عند التكافؤ V_E بدلالة C ، V_P و $[\text{MnO}_4^-]$.
- ب- أكمل جدول القياسات التالي ثم ارسم المنحنى $[\text{MnO}_4^-] = f(t)$.

t(s)	0	30	60	90	120	150	210
V_E (mL)	6	4.8	3.8	3	2.4	2	1.2
$[\text{MnO}_4^-] 10^{-2} \text{ mol/L}$							

- ج- أحسب السرعة الحجمية لتشكل CO_2 في اللحظة $t = 90 \text{ s}$.
- د- عرف ثم حدد زمن نصف التفاعل .
- يعطى : $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ، $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$.

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

الحالة	$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$					
ابتدائية	0.05	0.03	زيادة	0	0	زيادة
انتقالية	$0.05 - 5x$	$0.03 - 2x$	زيادة	$2x$	$10x$	زيادة
نهائية	$0.05 - 5x_f$	$0.03 - 2x_f$	زيادة	$2x_f$	$10x_f$	زيادة

- (2) المزيج الابتدائي ليس في الشروط الستوكيومترية أن : $\frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{2} = 0.015 \text{ mol}$ ،

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} = 0.01 \text{ فهما ليس متساويان .}$$

- 3- أ) $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ، أ) عند التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة MnO_4^{2-} الموجودة في البيشر مع كل كمية مادة Fe^{2+} المضافة عند اللتكافؤ ، أي أن تفاعل المعايرة عند التكافؤ يكون في

$$V_E = \frac{5[\text{MnO}_4^-] V_E}{C} \text{ ، الشروك الستوكيومترية .}$$

(ب) إكمال الجدول :

t(s)	0	30	60	90	120	150	210
V_E (mL)	6	4.8	3.8	3	2.4	2	1.2
$[\text{MnO}_4^-] \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	3	2.4	1.9	1.5	1.2	1	0.6

- د) زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي ، نحسب $[\text{MnO}_4^-]_{1/2}$ ، ثم نقوم بالإسقاط فنجد : $t_{1/2} \approx 50 \text{ s}$.