

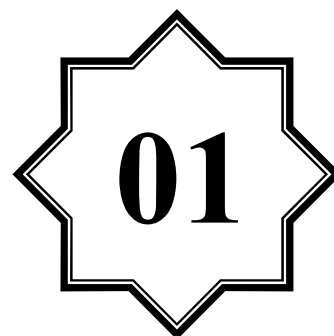
سلسلة دروس و تمارين في مادة العلوم الفيزيائية - ثالثة ثانوي

إعداد الأستاذ : فرقاني فارس

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 : 2014/2015

المحتوى المفاهيمي : 02

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

التحولات الكيميائية السريعة و البطيئة

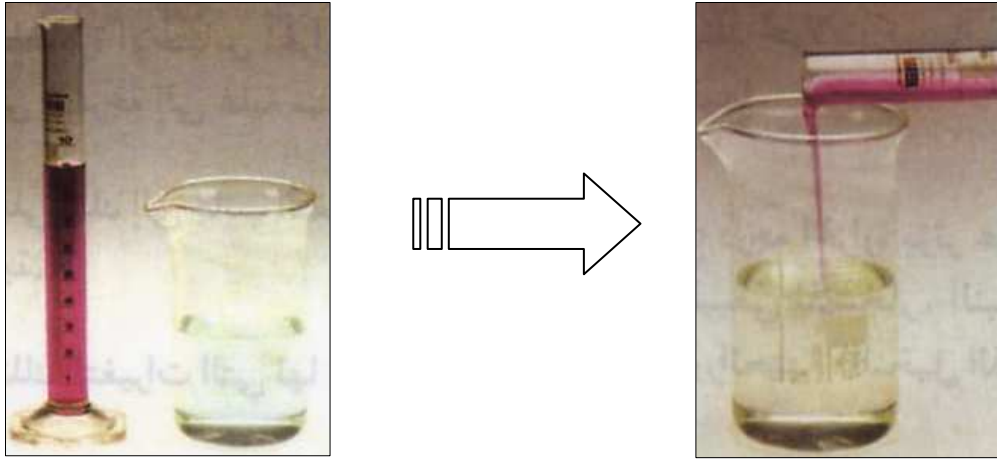
• التحول الكيميائي السريع :

- يكون التحول الكيميائي لحظيا أو سريعا إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية مباشرة عند التلامس بين المتفاعلات .

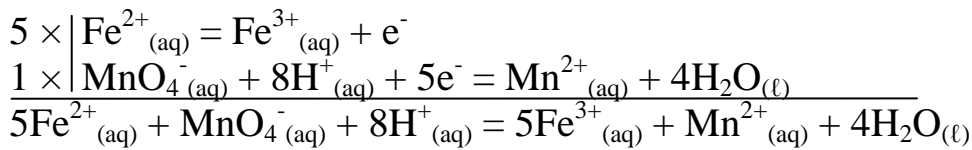
مثال :

نسكب تدريجيا محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم ($\text{MnO}_4^- + \text{K}^+$) على محلول كبريتات الحديد الثنائي ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) المحمض .

- نلاحظ زوال اللون البنفسجي لمحلول برمنغنات البوتاسيوم و المميز لشوارد البرمنغنات MnO_4^- بعد مزج المحلولين مباشرة ، هذا يدل على حدوث و انتهاء التفاعل الكيميائي الحادث بين شوارد البرمنغنات MnO_4^- و شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} مباشرة بعد تلاقي هذه المتفاعلين (الشكل) ، نستنتج أن التحول الكيميائي الحادث هو تحول كيميائي سريع .



- معادلة التفاعل :

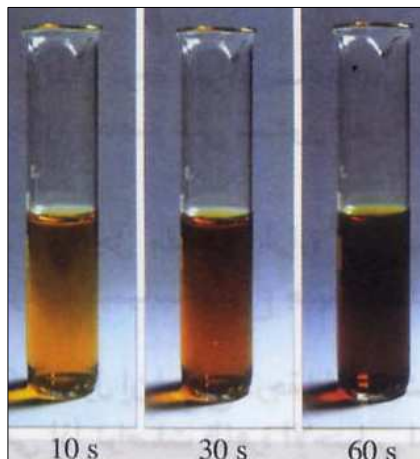


• التحول الكيميائي البطيء :

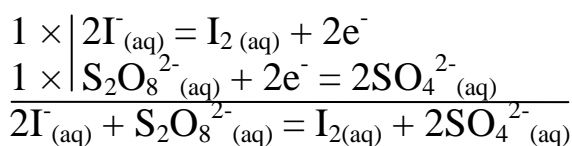
- يكون التحول الكيميائي بطيئاً إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد عدة ثواني أو عدة دقائق أو عدة ساعات كأقصى حد .

مثال :

نمزج 100 mL من محلول يود البوتاسيوم ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) تركيزه المولي $C_1 = 0.40 \text{ mol/L}$ مع 100 mL من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ($2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) تركيزه المولي $C_2 = 0.036 \text{ mol/L}$.
 - نلاحظ تغير تدريجي في اللون البني للمميز للشوارد I^- إلى اللون الأسمر المميز لثنائي اليود I_2 ، مما يدل على حدوث تحول كيميائي بطيء .



- معادلة التفاعل :



• التحول الكيميائي البطيء جدا :

- يكون التحول الكيميائي بطيئا جدا إذا كانت تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد عدة أيام أو أشهر أو حتى بعد سنوات .

مثال :

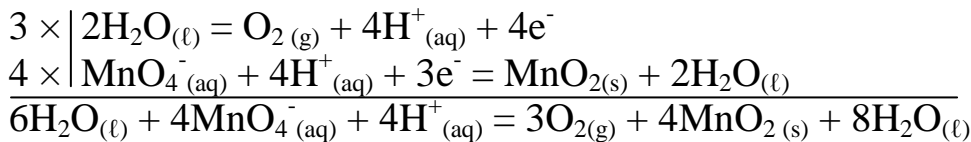
نذيب بضع بلورات من برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 في الماء المقطر ثم نضع المحلول في قارورة .
- بعد عدة أيام نلاحظ أن اللون البنفسجي للمحلول الناتج يبقى مستقرا دلالة على أن شوارد البرمنغنات أصل هذا اللون لم يحدث لها أي تفاعل تقريبا (ظاهريا) (الشكل) .
- بعد عدة أشهر نلاحظ تشكل راسب على جدران القارورة (الشكل) ، يتمثل هذا الراسب في ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 الذي ينتج عن إرجاع الشوارد MnO_4^- .



بعد عدة أشهر
→



- معادلة التفاعل :



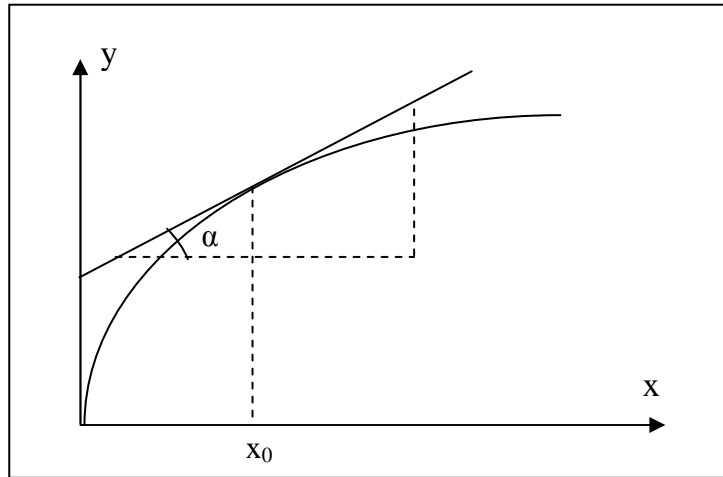
سرعة التفاعل

• تذكير بخواص المشتقة :

- في مادة الرياضيات ، نتعامل مع متغير واحد هو x ، لذلك تشتق الدوال فقط بالنسبة لهذا المتغير ، و نرمز للمشتقة اختصارا بـ (') ، بينما في الفيزياء نتعامل مع عدة متغيرات ، قد يكون زمن أو مسافة أو سرعة ، لذلك نرمز للمشتقة بالرمز التالي $(\frac{d}{dx})$ الذي نبين من خلاله نوع المتغير ، و في الجدول التالي نذكر ببعض خواص المشتقة بالكتابة الجديدة (غير المختصرة) :

خواص المشتقة بالكتابة المختصرة	خواص المشتقة بالكتابة غير المختصرة
$(f + g)' = f' + g'$	$\frac{d(f + g)}{dx} = \frac{df}{dx} + \frac{dg}{dx}$
$(\alpha f)' = \alpha f'$	$\frac{d(\alpha f)}{dx} = \alpha \frac{df}{dx}$
$(\alpha + \beta f)' = \beta f'$	$\frac{d(\alpha + \beta f)}{dx} = \beta \frac{df}{dx}$
$(\alpha - \beta f)' = -\beta f'$	$\frac{d(\alpha - \beta f)}{dx} = -\beta \frac{df}{dx}$

- في درسنا نعتد في حساب المشتقة $\frac{dy}{dx}$ على الطريقة الهندسية ، أين تساوي قيمة المشتقة من أجل الفاصلة $x = x_0$ ميل مماس المنحنى $y = f(x)$ عند هذه الفاصلة كما مبين فيما يلي :



حيث نكتب :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=x_0} = (\text{ميل المماس})_{x=x_0}$$

- يعبر عن ميل المماس هذا المنحنى في نقطة معينة بالكتابة :

$$\text{ميل المماس} = \frac{dy}{dt}$$

أمثلة أخرى :

- في المنحنى $n_C = f(t)$ يعبر عن ميل المماس بالعبارة : $\frac{dn_C}{dt}$.

- في المنحنى $n_A = f(t)$ يعبر عن ميل المماس بالعبارة : $\frac{dn_A}{dt}$.

- في المنحنى $x = f(t)$ يعبر عن ميل المماس بالعلاقة : $\frac{dx}{dt}$.
- في المنحنى $[A] = f(t)$ يعبر عن ميل المماس بالعلاقة : $\frac{d[A]}{dt}$. إلخ

• سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل:

- نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بمعادلة التفاعل التالية :

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

- سرعة تشكل نوع كيميائي (اللحظية) :
- تعرف سرعة تشكل نوع كيميائي و ليكن C عند لحظة t بالعلاقة التالية :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt}$$

- السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي (اللحظية) :
- تعرف السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي و ليكن C عند لحظة t في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

$$v'_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

- سرعة اختفاء نوع كيميائي (اللحظية) :
- تعرف سرعة اختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند لحظة t بالعلاقة :

$$v_A = - \frac{dn_A}{dt}$$

ملاحظة :

الدالة $n_A(t)$ متناقصة تماما ، و بالتالي إشارتها سالبة في كل لحظة ، لذلك سبقت العلاقة بالإشارة (-) .

- السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي (اللحظية) :
- تعرف السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند لحظة t في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

$$v = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

- سرعة التفاعل (اللحظية) :
- تعرف سرعة التفاعل عند لحظة t بالعلاقة التالية :

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

حيث x هو تقدم التفاعل .

■ السرعة الحجمية للتفاعل (اللحظية) :

- تعرف السرعة الحجمية للتفاعل في وسط تفاعلي حجمه V بالعلاقة :

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

■ السرعة المتوسطة (تشكل ، اختفاء ، تفاعل) :

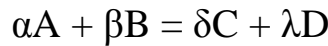
- يمكن كتابة عبارة السرعة المتوسطة أو السرعة الحجمية المتوسطة (تشكل ، اختفاء ، التفاعل) بين لحظتين زمنيتين t_1 ، t_2 ، بتعويض المشتقة d بـ التغير Δ في عبارات السرعة السابقة ، فمثلا : يعبر عن السرعة المتوسطة لتشكل نوع كيميائي و ليكن C بين لحظتين t_1 و t_2 بالعلاقة :

$$v_{mC} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{n_{2C} - n_{1C}}{t_2 - t_1}$$

حيث : n_1 ، n_2 كميتي مادة النوع الكيميائي المتشكل C عند اللحظتين t_1 ، t_2 على الترتيب .

ملاحظة-1 :

في التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية :



يمكن إيجاد علاقة بين السرعات اللحظية و السرعات الحجمية اللحظية (تشكل أو اختفاء أو تفاعل) كما يلي :

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

حيث : v_A ، v_B ، v_C ، v_D تمثل على الترتيب : سرعة اختفاء A ، سرعة اختفاء B ، سرعة تشكل C ، سرعة تشكل D ، أما إذا كانت : v'_A ، v'_B ، v'_C ، v'_D تمثل على الترتيب : السرعة الحجمية لاختفاء A ، السرعة الحجمية لاختفاء B ، السرعة الحجمية لتشكل C ، السرعة الحجمية لتشكل D يمكن كذلك كتابة العلاقة التالية :

$$v' = \frac{v}{V} = \frac{v'_A}{\alpha} = \frac{v'_B}{\beta} = \frac{v'_C}{\delta} = \frac{v'_D}{\lambda}$$

علما أن V هو حجم الوسط التفاعلي .

ملاحظة-2 :

- سرعة التفاعل تكون دوما موجبة .

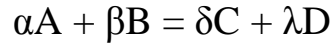
- وحدة سرعة التفاعل و كذا سرعة اختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/min وهكذا

- وحدة سرعة الحجمية للتفاعل و كذا السرعة الحجمية لاختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/L.s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/L.min و هكذا

زمن نصف التفاعل

• زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

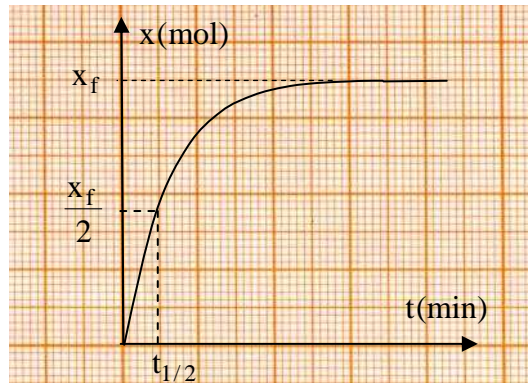
- نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بمعادلة التفاعل التالية :



- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي : $x = \frac{x_f}{2}$ أي :

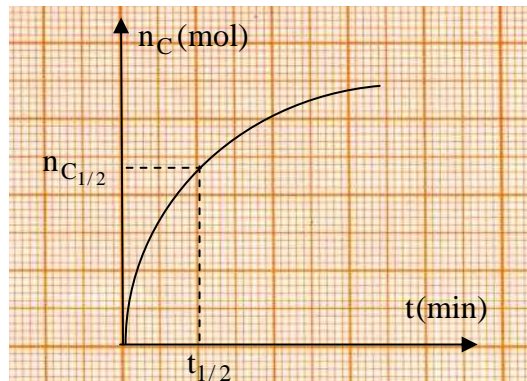
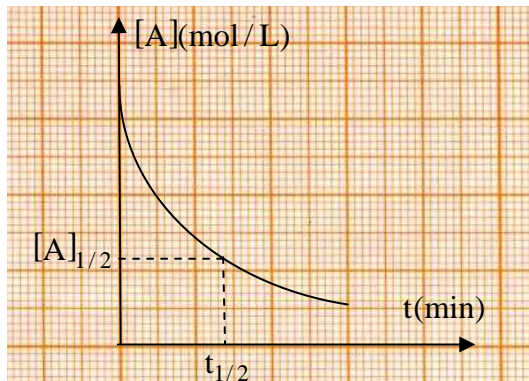
$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

بيانيا يكون :



- بالنسبة للمنحنيات الأخرى ، و لحساب قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، نحسب اعتمادا على قيمة $x_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل المساوي لـ $\frac{x_f}{2}$ و جدول التقدم ، المقدار المتغير بدلالة الزمن عند زمن نصف التفاعل ، أي نحسب : $n_{1/2}(A)$ ، $n_{1/2}(C)$ ، $\ln_A \frac{1}{2}$ ، $\ln_C \frac{1}{2}$ ، x ، عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، بعدها نسقط القيمة المتحصل عليها في البيان لنحصل في النهاية على قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

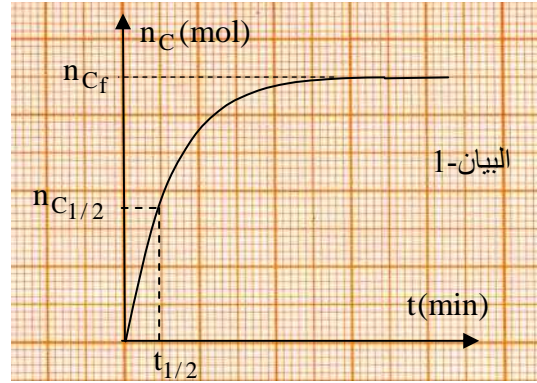
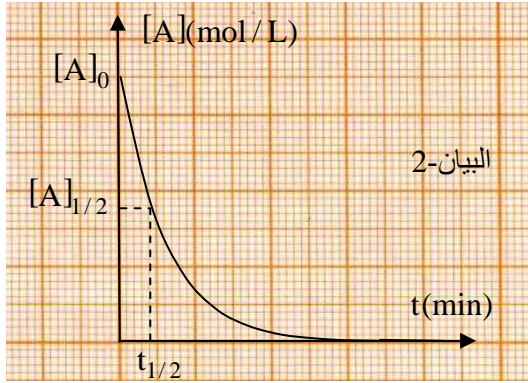
- يمكن توضيح ذلك بالمنحنيات التالية :



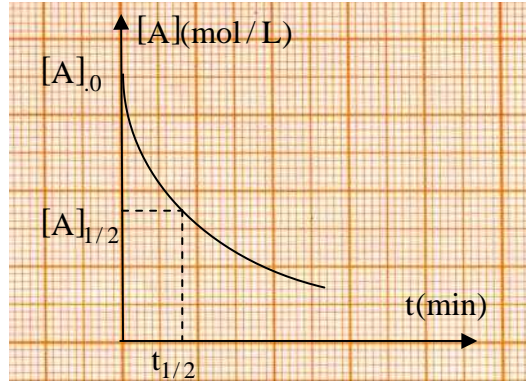
• حالات خاصة :

- في حالة منحنى موافق لنوع كيميائي ناتج و ليكن C ، يكون فيه للمنحنى قيمة حدية ، يمكن استنتاج قيمة زمن نصف التفاعل من المنحنى مباشرة دون اللجوء إلى الحساب ، حيث يوافق زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ نصف القيمة

الحدية (كمية مادة ، تركيز) (البيان-1) ، و في حالة نوع كيميائي متفاعل و ليكن A يوافق زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ نصف القيمة الابتدائية (كمية مادة ، تركيز) (البيان-2) .

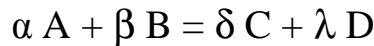


- إذا كان أحد النوعين الكيميائيين المتفاعلين A أو B محدا ، أو في حالة تفاعل تام يكون فيه متفاعل واحد (مثل : $A = B + C$) ، فإنه يمكن استنتاج زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بإسقاط نصف القيمة الأعظمية (كمية المادة ، تركيز) ، حتى لو لم يكن للمنحنى قيمة حدية ، كما مبين فيما المنحنى التالي :



التمرين (1) :

نعتبر التحول الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



- 1- عرف سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل .
- 2- مثل جدول التقدم ثم أثبت أن سرعة اختفاء النوع الكيميائي A يعبر عنها بدلالة سرعة تشكل C بالعلاقة :

$$\frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(C)}{\delta}$$

الأجوبة :

1- تعريف سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل :

- سرعة التفاعل الكيميائي هي تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن .
- السرعة الحجمية للتفاعل هي تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في وحدة الحجم (1L) ، أو هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم (1L) من الوسط التفاعلي .

$$2- \text{ إثبات أن } \frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(C)}{\sigma}$$

حالة الجملة	التقدم	αA	$+$	βB	$=$	δC	$+$	λD
ابتدائية	$x = 0$	n_{0A}		n_{0B}		0		0
انتقالية	x	$n_{0A} - \alpha x$		$n_{0B} - \beta x$		δx		λx
نهائية	x_f	$n_{0B} - \alpha x_f$		$n_{0B} - \beta x_f$		δx_f		λx_f

لدينا :

$$\bullet v(A) = - \frac{dn_A}{dt}$$

$$\bullet v(C) = - \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n_A = n_{0A} - \alpha x$$

$$n_C = \delta x$$

و منه يصبح لدينا :

$$\bullet v(A) = - \frac{d(n_{0A} - \alpha x)}{dt} = - (0 - (\alpha \frac{dx}{dt}))$$

$$v(A) = \alpha \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{v(A)}{\alpha} \dots\dots\dots (1)$$

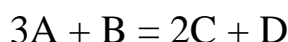
$$\bullet v(C) = \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(\delta x)}{dt}$$

$$v(C) = \delta \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{v(C)}{\delta} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{من (1) ، (2) يكون : } \frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(C)}{\delta}$$

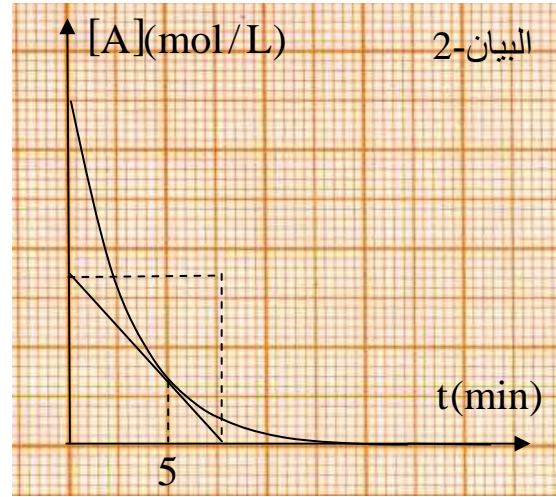
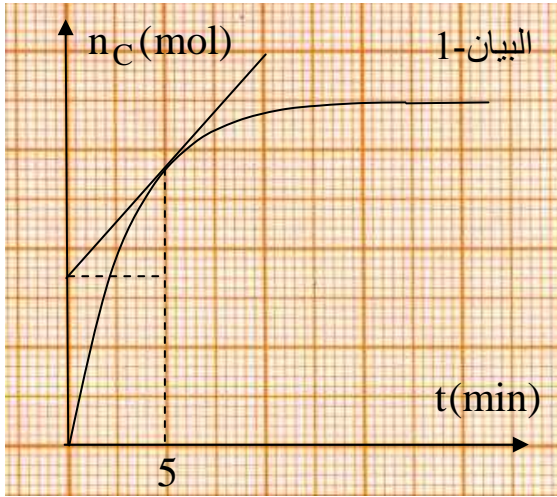
التمرين (2) :

نعتبر التحول الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية التالية



- نعتبر حجم الوسط التفاعلي هو : $V = 0.25 \text{ L}$.

- البيانين (1) ، (2) يمثلان على الترتيب تغيرات كمية مادة C ، و تركيز A بدلالة الزمن خلال التحول الكيميائي .



1- مثل جدول تقدم التفاعل .

2- إذا علمت أن ميل مماس المنحى $n_C = f(t)$ (البيان-1) عند اللحظة $t = 5 \text{ min}$ هو $\left(\frac{dn_C}{dt} = 0.2\right)$ أوجد

اعتمادا عليه عند هذه اللحظة :

أ- سرعة تشكل النوع الكيميائي C .

ب- السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C .

ج- سرعة التفاعل .

د- سرعة اختفاء النوع الكيميائي A .

3- إذا علمت أن ميل مماس المنحى $[A] = f_2(t)$ (البيان-2) عند اللحظة $t = 5 \text{ min}$ هو $\left(\frac{d[A]}{dt} = -1.2\right)$ أوجد

اعتمادا عليه عند هذه اللحظة:

أ- سرعة التفاعل .

ب- سرعة تشكل النوع الكيميائي (C) .

الاجوبة :

1- جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	3A	+	B	=	2C	+	D
ابتدائية	$x = 0$	n_{0A}		n_{0B}		0		0
انتقالية	x	$n_{0A} - 3x$		$n_{0B} - x$		$2x$		x
نهائية	x_f	$n_{0B} - 3x_f$		$n_{0B} - x_f$		$2x_f$		x_f

2- أ- سرعة تشكل النوع الكيميائي C :

- نكتب عبارة سرعة تشكل C بدلالة ميل المماس $\frac{dn_C}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف سرعة تشكل C :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt}$$

من البيان :

$$\frac{dn_C}{dt} = 0.2$$

إذن :

$$v_C = 0.2 \text{ mol/min}$$

ب- السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C بدلالة ميل المماس $\frac{dn_C}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية لتشكل C :

$$v'_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt}$$

من البيان :

$$\frac{dn_C}{dt} = 0.2$$

إذن :

$$v'_C = \frac{1}{0.25} \cdot 0.2 = 0.8 \text{ mol/L.min}$$

3- سرعة التفاعل :

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{dn_C}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

اعتمادا على جدول التقدم :

$$n_C = 2x$$

$$\frac{dn_C}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_C}{dt}$$

و منه تصبح عبارة سرعة التفاعل :

$$v = \frac{1}{2} \frac{dn_C}{dt}$$

من البيان :

$$\frac{dn_C}{dt} = 0.2$$

إذن :

$$v = \frac{1}{2} \cdot 0.2 = 0.1 \text{ mol/min}$$

4- سرعة اختفاء A :

- نكتب عبارة سرعة اختفاء A بدلالة ميل المماس $\frac{dn_C}{dt}$.
 - لدينا حسب تعريف سرعة اختفاء A :

$$v_A = - \frac{dn_A}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n_A = n_{0A} - 3x \quad \dots\dots (1)$$

$$n_C = 2x \quad \dots\dots\dots (2)$$

من (2) : $x = \frac{n_C}{2}$ بالتعويض في (1) :

$$n_A = n_{0A} - \frac{3}{2}n_C \rightarrow \frac{dn_A}{dt} = - \frac{3}{2} \frac{dn_C}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة اختفاء (A) :

$$v_A = - \left(- \frac{3}{2} \frac{dn_C}{dt} \right) \rightarrow v_A = \frac{3}{2} \frac{dn_C}{dt}$$

من البيان :

$$\frac{dn_C}{dt} = 0.2$$

إذن :

$$v_A = \frac{3}{2} \cdot 0.2 = 0.3 \text{ mol/min}$$

II-1- سرعة التفاعل :

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{d[A]}{dt}$.
 - لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم :

$$n_A = n_{0A} - 3x$$

$$[A].V = n_{0A} - 3x$$

$$V \frac{d[A]}{dt} = -3 \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = - \frac{V}{3} \frac{d[A]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة التفاعل :

$$v = - \left(\frac{V}{3} \frac{d[A]}{dt} \right)$$

من البيان :

$$\frac{d[A]}{dt} = -1.2$$

إذن :

$$v = \frac{0.25}{3} \cdot 1.2 = 2.4 \text{ mol/L}$$

2- سرعة تشكل C :

- نكتب عبارة سرعة تشكل C بدلالة ميل المماس $\frac{d[A]}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف سرعة تشكل C :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n_A = n_{0A} - 3x \quad \dots\dots (1)$$

$$n_C = 2x \quad \dots\dots\dots (2)$$

من (2) : $x = \frac{n_C}{2}$ بالتعويض في (1) :

$$n_A = n_{0A} - \frac{3}{2} n_C$$

$$[A]V = n_{0A} - \frac{3}{2} n_C$$

$$V \frac{d[A]}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{dn_C}{dt} \rightarrow \frac{dn_C}{dt} = -\frac{2V}{3} \frac{d[A]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة تشكل C :

$$v_C = -\frac{2V}{3} \frac{d[A]}{dt}$$

من البيان :

$$\frac{d[A]}{dt} = -1.2$$

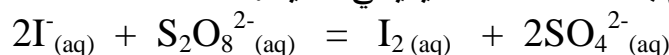
إذن :

$$v_C = -\frac{2 \cdot 0.25}{3} (-1.2) = 0.2 \text{ mol/L}$$

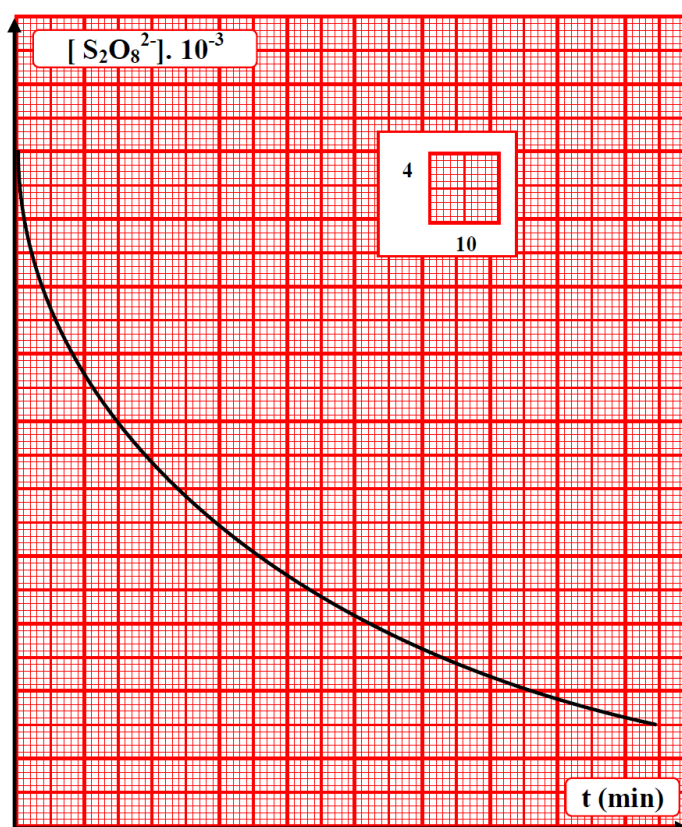
التمرين (3) :

لدراسة تطور التفاعل بين شوارد اليود I^- و شوارد البروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ ، نضيف عند اللحظة $t = 0$ حجما قدره $V_1 = 150 \text{ mL}$ من محلول (S_1) ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه المولي $C_1 = 0.06 \text{ mol/L}$ إلى حجما قدره $V_2 = 100 \text{ mL}$ من محلول (S_2) لبروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي $C_2 = 0.1 \text{ mol/L}$.

التحول الكيميائي الحادث منمذج بمعادلة التفاعل الكيميائي التالية :



المخطط البياني التالي يمثل تغيرات تركيز $S_2O_8^{2-}$ في الوسط التفاعلي (S) بدلالة الزمن .



- 1- أحسب كميات المادة الابتدائية للمفاعلات .
- 2- أنشئ جدول تقدم التفاعل و حدد من خلاله التقدم النهائي x_f و التفاعل المحد .
- 3- استنتج من البيان :
 - أ- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 40 \text{ min}$.
 - ب- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الأجوبة :

1- كميات المادة الابتدائية للمفاعلات :

- $n_0(I^-) = C_1 V_1 = 0.06 \cdot 0.15 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_2 V_2 = 0.1 \cdot 0.1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

2- جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$2\Gamma_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$			
ابتدائية	$x = 0$	$9 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0	0
انتقالية	x	$9 \cdot 10^{-3} - 2x$	$10^{-2} - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$9 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	$10^{-2} - x_f$	x_f	$2x_f$

- التقدم النهائي :

- إذا اختفى I^- كلياً :

$$9 \cdot 10^{-3} - 2x = 0 \rightarrow x = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- إذا اختفى $S_2O_8^{2-}$ كلياً :

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

إذن $x_{\max} = x_f = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو I^- .4- أ- سرعة التفاعل عند $t = 40 \text{ min}$:- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

من جدول التقدم :

$$n(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2} - x$$

$$[S_2O_8^{2-}]V = 10^{-2} - x$$

$$V \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = - \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = - V \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة التفاعل :

$$v = - V \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

من البيان عند اللحظة $t = 40 \text{ min}$:

$$\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = - \frac{2.5 \times 4.10^{-3}}{40} = - 2.5.10^{-4}$$

إذن :

$$v = - (0.15 + 0.1) (- 2.5.10^{-4}) = 6.25.10^{-5} \text{ mol/min}$$

ب- زمن نصف التفاعل :

نحسب $[S_2O_8^{2-}]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

حسب تعريف زمن نصف التفاعل :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{4.5.10^{-3}}{2} = 2.25.10^{-3} \text{ mol}$$

و من جدول التقدم :

$$n_{1/2}(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2} - 2.25.10^{-3} = 7.75.10^{-3} \text{ mol}$$

و منه :

$$[S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{n_{1/2}(S_2O_8^{2-})}{V_1 + V_2} \rightarrow [S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{7.75.10^{-3}}{0.25} = 3.1.10^{-2} \text{ mol/L}$$

بالقسمة على سلم الرسم (4.10^{-3}) نجد : 7.75 cm .

بالاسقاط في البيان نجد أن $t_{1/2}$ في البيان توافق 0.5 cm و بالاستعانة بسلم الزمن يكون : $t_{1/2} = 5 \text{ min}$.

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

من أجل المتابعة الزمنية لتحول كيميائي يجب دراسة تطور تقدم التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث ، و كون أنه لا يوجد تجهيز يقيس قيم x بطريقة مباشرة ، نلجأ في هذه الحالة إلى دراسة تطور مقدار فيزيائي ، شرط أن يكون هذا المقدار قابل للقياس بتجهيز معين ، كما يجب أن يكون متعلق بالمقدار x ، على سبيل المثال نذكر مقدار الناقلية G ، الناقلية النوعية σ ، الحجم المضاف عند التكافؤ V_E في حالة المعايرة ، حجم غاز ، الضغط P لغاز ، فهذه المقادير يمكن قياسها بتجهيزات خاصة ، كما يمكن إيجاد علاقة بينها و بين تقدم التفاعل x ، و من هذه العلاقة نتمكن من دراسة تطور التقدم x من خلال تطور المقدار الفيزيائي الذي قمنا بقياسه ، و من خلال تطور التقدم x ، يمكن أيضا استنتاج تطور مقادير أخرى لا يمكن قياسها مثل تركيز الأفراد الكيميائية الناتجة أو المتبقية في الجملة الكيميائية .

التمرين (4) :

النوع الكيميائي : 2- كلور 2- مثيل بروبان يتميه حسب المعادلة التالية :



نتابع التطور الزمني لهذا التحول بطريقة قياس الناقلية النوعية . لذا ندخل في بيشر $V_1 = 20 \text{ mL}$ من محلول 2- كلور 2- مثيل بروبان تركيزه المولي : $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ و مزيج يتكون من (ماء + acétone) حجمه $V_2 = 80 \text{ mL}$. نوصل جهاز الناقلية بشكل مناسب و بعد القياس و إجراء الحساب نحصل على النتائج التالية :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(\text{S/m})$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760
x (mmol)								

1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية .

2- شكل جدول تقدم التفاعل .

3- استنتج أن عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x للتفاعل هي : $\sigma = 426 x$.

4- شكل جدول يعطي قيمة التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن .

5- هل انتهى التفاعل عند اللحظة $t = 200 \text{ s}$. بين ذلك .

6- أ رسم البيان $x = f(t)$.

7- استنتج من المنحنى $x = f(t)$:

• سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 50 \text{ s}$.

• قيمة زمن نصف التفاعل .

8- بين أنه بمعرفة قيمة σ_f يمكن كتابة العلاقة بين σ و x من دون

الاستعانة $\lambda(\text{Cl}^-)$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$.

يعطى :

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7.6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} , \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35.0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

الأجوبة :

1- يمكن متابعة التحول عن طريق الناقلية لأن في المزيج (الوسط التفاعلي) توجد الشوارد Cl^- ، H_3O^+ ، ونحن نعلم أن الشوارد الموجبة و السالبة هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية في المحاليل .

2- جدول التقدم :

نرمز اختصاراً لـ $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ بـ (R-Cl) و لـ $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ بـ (R-OH) .

حالة الجملة	التقدم	$\text{R-Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{R-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$				
ابتدائية	$x = 0$	$2 \cdot 10^{-3}$	بزيادة	0	0	0
انتقالية	x	$2 \cdot 10^{-3} - x$	بزيادة	x	x	x
نهائية	x_f	$2 \cdot 10^{-3} - x_f$	بزيادة	x_f	x_f	x_f

$$n_0(\text{R-Cl}) = CV = 0.1 \cdot 0.02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3- استنتج العلاقة $\sigma = 426 x$:

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]$$

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_s} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_s}$$

من جدول التقدم :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x$$

$$n(\text{Cl}^-) = x$$

ومنه يصبح :

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{x}{V_s} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{x}{V_s}$$

$$\sigma = \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_s} x$$

$$\sigma = \frac{35.0 \cdot 10^{-3} + 7.6 \cdot 10^{-3}}{(20 + 80) \cdot 10^{-6}} x$$

$$\sigma = 426 x$$

نذكر أنه في حساب الناقلية يقدر الحجم بـ m^3 .

4- جدول لقيم x بدلالة الزمن :

من العلاقة السابقة $x = \frac{\sigma}{426}$ و اعتمادا على هذه العلاقة نملاً الجدول :

t(s)	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(\text{S/m})$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760
x (mmol)	0	0.577	0.967	1.178	1.354	1.471	1.615	1.784

5- إمكانية انتهاء التفاعل عند اللحظة $t = 200 \text{ s}$:

نقارن بين x_f و $x_{(200\text{s})}$ ، فإذا كان $x_{(200\text{s})} = x_f$ فالتفاعل انتهى عند اللحظة 200 s ، أما إذا كان $x_{(200\text{s})} < x_f$ فالتفاعل لم ينته عند هذه اللحظة .

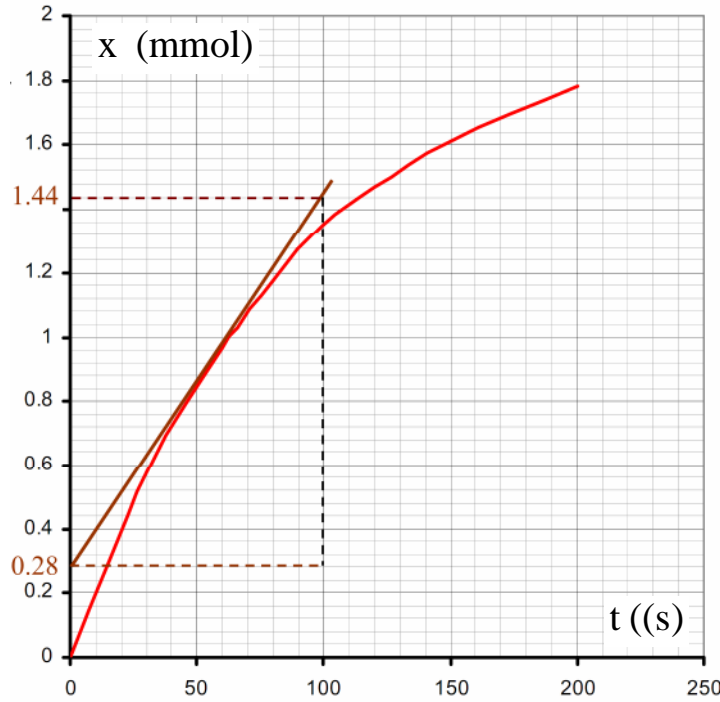
- عند نهاية التفاعل تتفاعل كل كمية (R-Cl) (الماء بزيادة) و عليه :

$$2 \cdot 10^{-3} - x_f = 0 \rightarrow x_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- من العلاقة $x = \frac{\sigma}{426}$ نكتب : $\sigma_{(200\text{s})} = 426 x_{(200\text{s})}$ و منه :

$$x_{(200\text{s})} = \frac{\sigma_{(200\text{s})}}{426} = \frac{0.760}{426} = 1.784 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

نلاحظ $x_{(200\text{s})} < x_f$ و منه التفاعل لم ينته عند اللحظة $t = 200 \text{ s}$.

6- المنحنى البياني $x = f(t)$:7- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 50$ s :

- لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

و من المنحنى $x(t)$ تمثل قيمة $\frac{dx}{dt}$ عند اللحظة $t = 50$ s ، ميل مماس هذا المنحنى عند هذه اللحظة و عليه يكون :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1.44 \cdot 10^{-3} - 0.28 \cdot 10^{-3}}{100 - 0} = 1.16 \cdot 10^{-5}$$

إذن :

$$v = 1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$$

زمن نصف التفاعل :

زمن نصف التفاعل هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي :

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

بالإسقاط في البيان و بالاستعانة بالسلم نجد : $t_{1/2} = 62$ s .8- إثبات أنه بمعرفة قيمة σ_f يمكن كتابة العلاقة بين x و σ من دون اللجوء إلى $\lambda(\text{Cl}^-)$ ، $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$:
لدينا سابقا :

$$\sigma = \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{V_s} x$$

عند نهاية التفاعل :

$$X = X_f \rightarrow \sigma = \sigma_f$$

و عليه يمكن كتابة :

$$\sigma_f = \frac{\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)}{V_s} X_f$$

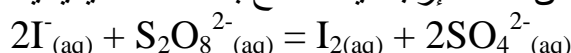
بقسمة عبارة σ على σ_f نجد :

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} = \frac{\frac{\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)}{V_s} X}{\frac{\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)}{V_s} X_f} = \frac{X}{X_f} \rightarrow \sigma = \frac{\sigma_f}{X} X$$

و منه يمكن إيجاد العبارة σ بدلالة X بمعرفة σ_f من دون الاستعانة بـ $\lambda(Cl^-)$ ، $\lambda(H_3O^+)$.

التمرين (5):

نمزج $V_1 = 100\text{mL}$ من محلول يود البوتاسيوم ذو الصيغة $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ و التركيز $C_1 = 0.8 \text{ mol/L}$ مع $V_2 = 100\text{mL}$ من محلول بيروكسوديكرات البوتاسيوم ذو الصيغة $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ و التركيز $C_2 = 0.5 \text{ mol/L}$ لنحصل على وسط تفاعلي نعتبره (A) . نلاحظ تغير اللون ببطء فهو يدل على تحول بطيء . التفاعل المنمذج لهذا التحول عبارة عن أكسدة إرجاعية منمذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



نعاير في لحظات مختلفة عينات من المحلول (A) حجم الواحدة منها $V_0 = 20 \text{ mL}$ بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-})$ تركيزه $C_3 = 0.4 \text{ mol/L}$.

قبل معايرة كل عينة نضيف في اللحظة المناسبة كمية من الماء البارد ، ثم نضع قطرات من صمغ النشاء حيث يصبح المحلول أزرقا ، و بعدها نضيف تدريجيا محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى بلوغ التكافؤ أين يزول اللون الأزرق دلالة على اختفاء ثنائي اليود كليا . سجلنا قيمة الحجم V_E المضاف عند التكافؤ بالنسبة لكل العينات فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول التالي :

t(min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$V_E(\text{mL})$	0.0	2.5	5.1	6.9	8.4	10.2	11.4	14.1	15.6	16.1	16.4
x(mmol)											
n(I) (mmol)											

- 1- أ- مثل برسم مخطط المعايرة .
- ب- ما هي الوسيلة التي نستعملها لأخذ 20 mL من المزيج التفاعلي ؟
- 2- ما هو الغرض من إضافة الماء البارد قبل كل معايرة .
- 3- ما الغرض من إضافة صمغ النشاء .
- 4- مثل جدول تقدم التفاعل المنمذج للمعايرة علما أن التفاعل المنمذج للمعايرة هو كما يلي :

$$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)} \dots\dots (2)$$
- 5- ما هي مميزات التحول الكيميائي الحادث أثناء المعايرة .
- 6- عرف التكافؤ .
- 7- مثل جدول تقدم التفاعل المدروس .

8- اعتمادا على جدول التقدم السابقين أثبت أن :

أ- التقدم x للتفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث في الوسط التفاعلي (A) يعبر عنه بدلالة الحجم المضاف عند التكافؤ V_E في العينة بالعلاقة التالية ثم أكمل الجدول :

$$x = \frac{C_3 (V_1 + V_2) V_E}{2V_0}$$

ب- التركيز المولي لثنائي I_2 المتشكل في الوسط التفاعلي (A) عند كل لحظة بالعلاقة :

$$[I_2] = \frac{C_3 \times V_E}{2V_0}$$

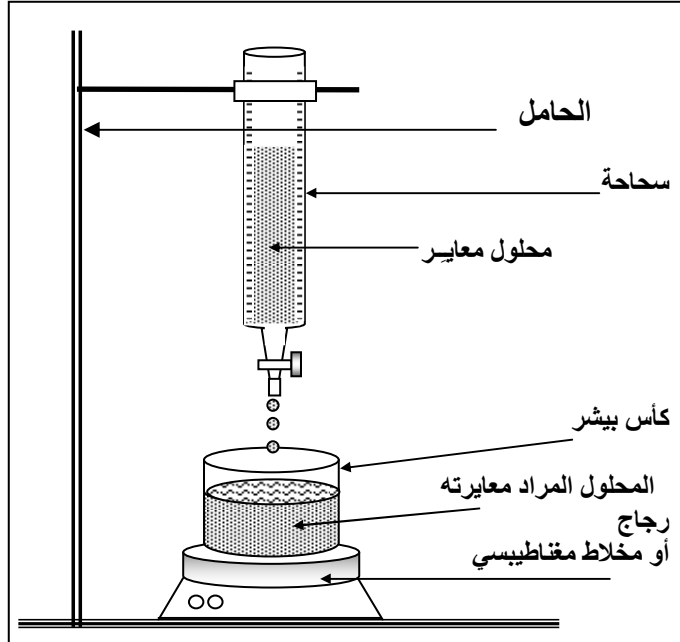
9- أكمل الجدول السابق .

10- أرسم البيان $n(I) = f(t)$.

11- استنتج من البيان سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$.

الأجوبة :

1- أ- مخطط المعايرة :



ب- الوسيلة التي نستعملها لأخذ 20 mL من المزيج التفاعلي هي ماصة عيارة بحجم 20 mL مزودة بإجاصة .

2- الغرض من إضافة الماء البارد قبل كل معايرة هو توقيف التفاعل .

3- الغرض من إضافة صمغ النشاء هو الكشف عن بلوغ التكافؤ ، أين تختفي كليا I_2 مع اختفاء اللون الأزرق .

4- جدول تقدم التفاعل المنمذج للمعايرة :

الحالة	التقدم	I_2	$+ 2S_2O_3^{2-}$	$= 2I^- + S_4O_6^{2-}$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(I_2)$	$n_0(S_2O_3^{2-})$	0
انتقالية	x	$n_0(I_2) - x$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x$	$2x$
تكافؤ	x_E	$n_0(I_2) - x_E$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$

5- مميزات التحويل الكيميائي أثناء المعايرة (أكسدة إرجاعية) هي : تام و سريع .

6- تعريف التكافؤ :

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 الستوكيومترية .

7- جدول تقدم التفاعل المدروس :

الحالة	التقدم	$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(I^-)$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	0	0
انتقالية	x	$n_0(I^-) - 2x$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	x	x
نهائية	x_f	$n_0(I^-) - 2x_f$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_f$	x_f	x_f

$$x = \frac{C_3 (V_1 + V_2) V_E}{2V_0} \quad \text{أ- إثبات :}$$

عند التكافؤ :

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$n_0(I_2) = \frac{[S_2O_3^{2-}] V_E}{2} \rightarrow n_0(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

و هي كمية مادة I_2 في العينة .

- من جدول تقدم التفاعل الحادث في الوسط التفاعلي (A) :

$$n(I_2) = x \quad \dots\dots\dots (2)$$

و هي كمية مادة I_2 في الوسط التفاعلي (A) .

- كمية مادة I_2 في العينة لا تساوي كمية مادة I_2 في الوسط التفاعلي A ، لكن تركيزهما متساوي ، أي :

$$[I_2] = [I_2]_0$$

$$\frac{n(I_2)}{(V_1 + V_2)} = \frac{n_0(I_2)}{V_0}$$

بتعويض (1) ، (2) يصبح :

$$\frac{x}{(V_1 + V_2)} = \frac{\frac{C_3 V_E}{2}}{V_0}$$

$$\frac{x}{(V_1 + V_2)} = \frac{C_3 V_E}{2V_0} \rightarrow x = \frac{C_3 (V_1 + V_2) V_E}{2V_0}$$

$$[I_2] = \frac{C_3 \times V_E}{2V_0} \quad \text{ب- إثبات :}$$

عند التكافؤ :

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$[I_2]_0 V_0 = \frac{C_3 V_E}{2} \rightarrow [I_2]_0 = \frac{C_3 V_E}{2 V_0}$$

تركيز I_2 في العينة مساوي لتركيز I_2 في الوسط التفاعلي (نفس المحلول) ، أي : $[I_2] = [I_2]_0$ إذن :

$$[I_2] = \frac{C_3 V_E}{2 V_0}$$

9- إكمال الجدول :

مما سبق يمكن كتابة :

$$x = \frac{C_3 (V_1 + V_2) V_E}{2 V_0} = \frac{0.4 (0.1 + 0.1) V_E}{2 \cdot 0.02} \rightarrow x = 2 V_E$$

و من جدول تقدم التفاعل الحادث في الوسط التفاعلي A :

$$n(I) = n_0(I) - 2x$$

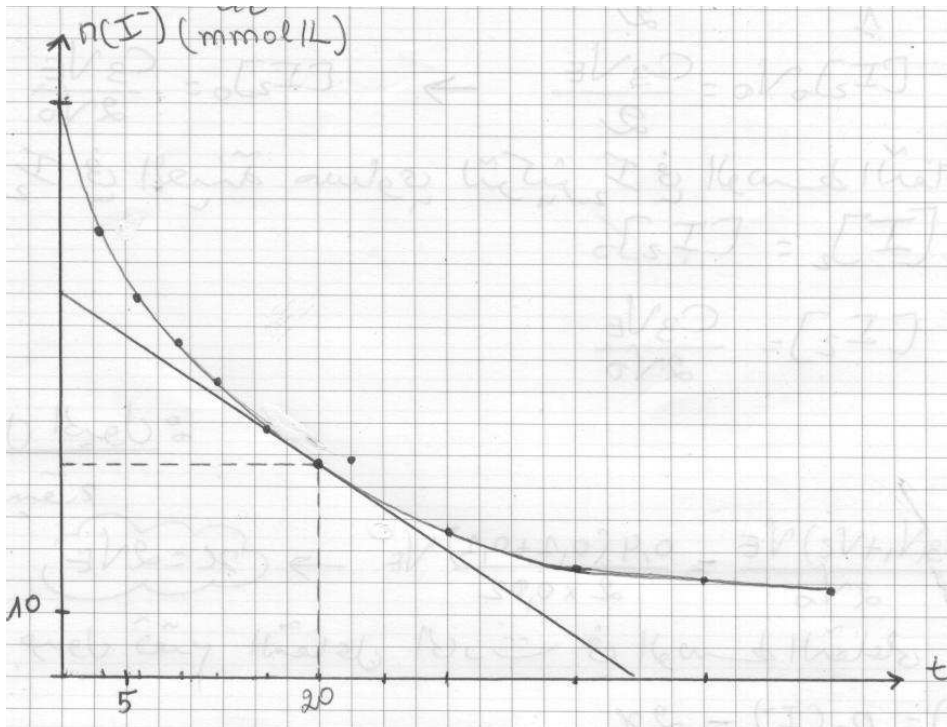
$$n(I) = C_1 V_1 - 2x$$

$$n(I) = (0.8 \cdot 0.1) - 2x \rightarrow n(I) = 0.08 - 2x$$

اعتمادا على هاتين العلاقتين نملاً الجدول فيكون :

t (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
V_E (mL)	0	2.5	5.1	6.9	8.4	10.2	11.4	14.1	15.6	16.1	16.4
x(mmol)	0	5.0	10.2	13.8	16.8	20.4	22.8	28.2	31.2	32.2	32.8
n(I) (mmol)	80	70	59.6	52.4	46.4	39.2	34.4	23.6	17.6	15.6	14.4

10- المنحنى $n(I) = f(t)$:



11- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$:
لدينا :

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

من جدول التقدم :

$$n(I^-) = n_0(I^-) - 2x$$

$$2x = n_0(I^-) - n(I^-)$$

$$x = \frac{n_0(I^-) - n(I^-)}{2} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_0(I^-) - n(I^-)}{2} \right) \rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة نجد :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$$

من البيان :

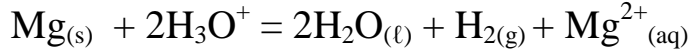
$$\frac{dn(I^-)}{dt} = -\frac{2.65 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{20} = -1.32 \cdot 10^{-3}$$

و منه :

$$v = -\frac{1}{2} (-1.32 \cdot 10^{-3}) = 6.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

التمرين (6) :

ندخل كتلة من معدن المغنيزيم قدرها m_0 في حجم V من محلول حمض الكبريت ($2H_3O^+ + SO_4^{2-}$) ذو التركيز المولي C ، نلاحظ انطلاق غاز ثنائي الهيدروجين و تزايد حجمه تدريجيا . التفاعل الكيميائي النمذج للتحويل الكيميائي الحادث يعبر عنه بالمعادلة التالية :

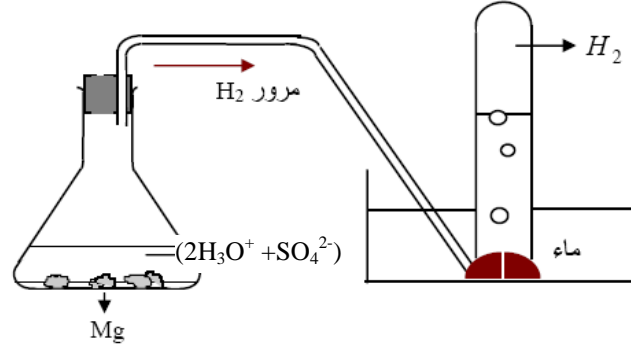


- 1- على ماذا يدل تزايد حجم غاز ثنائي الهيدروجين تدريجيا .
- 2- مثل مخطط التجربة ، مع شرح الطريقة التي تسمح للتلاميذ بحجز الغاز المنطلق و قياس حجمه و الكشف عنه .
- 3- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .
- 4- أوجد العبارات التالية :
 - تقدم التفاعل x بدلالة حجم غاز ثنائي الهيدروجين $V(H_2)$ المنطلق في لحظة كيفية و الحجم المولي V_M .
 - تقدم التفاعل x بدلالة $P(H_2)$ ضغط غاز ثنائي الهيدروجين و حجمه $V(H_2)$ ، ثابت الغاز المثالي R ، درجة الحرارة المطلقة T .
 - التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في اللحظة t بدلالة C ، V_S ، V_M ، $V(H_2)$.

الاجوبة :

- 1- يدل تزايد حجم غاز ثنائي الهيدروجين تدريجيا على أن التحويل الكيميائي الحادث بطيء .

2- مخطط التجربة :



• الطريقة التي تسمح بحجز الغاز المنطلق :

- نملأ أنبوب اختبار مدرج بالماء و ننكسه على حوض مملوء بالماء ، عند انطلاق الغاز يبدأ مستوى الماء بالنزول تدريجيا في الأنبوب و يحل محله الغاز الناتج ، فيحجز هناك .

- يمكن في كل لحظة قياس حجم الغاز المنطلق مباشرة بقراءة تدريجة مستوى الماء في الأنبوب .

• طريقة الكشف عن الغاز المنطلق :

يمكن الكشف عن الغاز المنطلق بتقريب فوهته لعود ثقاب مشتعل بعد تفريغه من الماء ، حيث تحدث فرقة تدل على أن الغاز المنطلق هو غاز الهيدروجين .

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$Mg + 2H_3O^+ = 2H_2O + H_2 + Mg^{2+}$				
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Mg)$	$n_0(H_3O^+)$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$n_0(Mg) - x$	$n_0(H_3O^+) - 2x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$n_0(Mg) - x_f$	$n_0(H_3O^+) - 2x_f$	زيادة	x_f	x_f

4- العبارات :

• عبارة x بدلالة $V(H_2)$:

لدينا من جهة :

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M} \quad \dots\dots\dots (1)$$

من جهة أخرى ، و اعتمادا على جدول التقدم :

$$n(H_2) = x \quad \dots\dots\dots (2)$$

من (1) ، (2) يمكن كتابة :

$$x = \frac{V(H_2)}{V_M}$$

• عبارة تقدم التفاعل x بدلالة T ، R ، $V(H_2)$ ، $P(H_2)$:

- بتطبيق قانون الغاز المثالي :

$$P(H_2).V(H_2) = n(H_2).R.T \quad \rightarrow \quad n(H_2) = \frac{P(H_2).V(H_2)}{R.T}$$

- من جهة أخرى و اعتمادا على جدول التقدم : $n(H_2) = x$

إذن :

$$x = \frac{P(H_2) \cdot V(H_2)}{R \cdot T}$$

• عبارة $[H_3O^+]$ في اللحظة t بدلالة : C ، V_S ، V_M ، $V(H_2)$:
- من جدول التقدم :

$$\square n(H_3O^+) = n_0(H_3O^+) - 2x \quad (1)$$

$$\square n(H_2) = x \quad (2)$$

- من (2) : $x = n(H_2)$ بالتعويض في (1) نجد :

$$n(H_3O^+) = n_0(H_3O^+) - 2n(H_2) \quad (3)$$

لدينا :

$$\square n(H_3O^+) = [H_3O^+] V_S$$

$$\square n_0(H_3O^+) = [H_3O^+]_0 V_S = 2CV_S$$

لأن في المحلول $(2H_3O^+ + SO_4^{2-})$ ذو التركيز المولي يكون : $[H_3O^+]_0 = 2C$

$$\square n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M}$$

بالتعويض في العلاقة (3) نجد :

$$[H_3O^+] V_S = 2CV_S - 2 \frac{V(H_2)}{V_M}$$

بقسمة الطرفين على V_S يكون :

$$[H_3O^+] = 2C - 2 \frac{V(H_2)}{V_M \cdot V_S}$$

التمرين (7) :

عندما نمزج حجما V_1 من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ تركيزه المولي C_1 مع حجم V_2 من محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي C_2 ، يحدث تفاعل كيميائي بين شوارد اليود I^- و شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$.

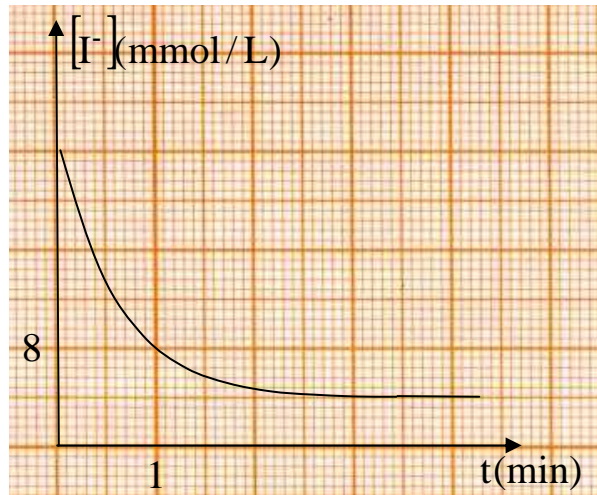
1- أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية الحادث ، علما أن الثنائيات المشاركة في التفاعل هي :
 (I_2/I^-) ، $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$

2- مثل جدول تقدم التفاعل .

3- بين أن التركيز المولي $[I_2]$ لثنائي اليود المتشكل في الوسط التفاعلي (A) عند كل لحظة بدلالة التركيز المولي $[I^-]$ لشوارد اليود في الوسط التفاعلي و عند نفس اللحظة يعطى بالعلاقة :

$$[I_2] = \frac{C_2 V_2}{2(V_1 + V_2)} - \frac{[I^-]}{2}$$

4- الدراسة التجريبية لتطور تركيز I^- أعطت المنحنى البياني التالي :



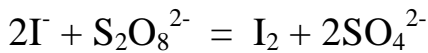
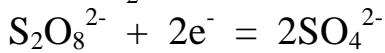
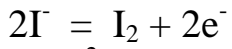
أ- أثبت أنه عند اللحظة $t = t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل) يكون :

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

ب- أحسب اعتمادا على هذه العلاقة زمن نصف التفاعل .

الأجوبة :

1 - معادلة التفاعل :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2I^-$	$+ S_2O_8^{2-}$	$= I_2 + 2SO_4^{2-}$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(I^-)$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	0
انتقالية	x	$n_0(I^-) - 2x$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	x
نهائية	x_f	$n_0(I^-) - 2x_f$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_f$	x_f

$$[I_2] = \frac{C_1 V_1}{2(V_1 + V_2)} - \frac{[I^-]}{2} \quad \text{3- إثبات :}$$

من جدول التقدم :

$$n(I^-) = n_0(I^-) - 2x \quad (1)$$

$$n(I_2) = x \quad (2)$$

من (2) : $x = n(I_2)$ ، بالتعويض في (1) :

$$n(I^-) = n_0(I^-) - 2n(I_2)$$

$$[I^-](V_1 + V_2) = C_2 V_2 - 2[I_2](V_1 + V_2)$$

بقسمة الطرفين على $(V_1 + V_2)$:

$$[I^-] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} - 2[I_2]$$

$$2[I_2] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} - [I^-] \rightarrow [I_2] = \frac{C_2 V_2}{2(V_1 + V_2)} - \frac{[I^-]}{2}$$

5- المدة الزمنية المستغرقة لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية :

- بالإسقاط في البيان : $t = 0.84 \text{ s}$.

- تمثل هذه القيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

$$5- \text{أ- إثبات} \quad n_{1/2}(I^-) = \frac{n_0(I^-) + n_f(I^-)}{2}$$

اعتمادا على جدول التقدم يمكن كتابة :

$$\blacksquare n_f(I^-) = n_0(I^-) - 2x_f \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\blacksquare n_{1/2}(I^-) = n_0(I^-) - 2x_{1/2}$$

و حسب تعريف $t_{1/2}$:

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

و منه يصبح :

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

$$n_{1/2}(I^-) = n_0(I^-) - x_f \quad \dots\dots\dots (2)$$

من (2) :

$$x_f = n_0(I^-) - n_{1/2}(I^-)$$

بالتعويض في (1) :

$$n_f(I^-) = n_0(I^-) - 2(n_0(I^-) - n_{1/2}(I^-))$$

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

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

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

ب - حساب قيمة $t_{1/2}$:

من البيان :

$$\blacksquare n_0(I^-) = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\blacksquare n_f(I^-) = 0.5 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ومنه :

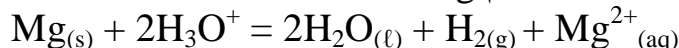
$$n_{1/2}(I^-) = \frac{2.4 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-3}}{2} = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

بالقسمة على سلم الرسم $8 \cdot 10^{-3}$ نجد : 1.75 cm بالإسقاط نجد : $t_{1/2} = 1.4 \text{ min}$.

تمارين مقترحة

التمرين (8) : (بكالوريا 2008 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 01 على الموقع)

ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بين المغنزيوم Mg و محلول كلور الهيدروجين بتفاعل أكسدة – إرجاع معادلته :



ندخل كتلة من معدن المغنيزيم $m = 1.0 \text{ g}$ في كأس به محلول كلور الهيدروجين حجمه $V = 60 \text{ ml}$ وتركيزه المولي $C = 5.0 \text{ mol/L}$ ، فنلاحظ انطلاق غاز ثنائي الهيدروجين و تزايد حجمه تدريجيا حتى اختفاء كتلة المغنزيوم كليا .

نجمع غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق و نقيس حجمه كل دقيقة فنحصل على النتائج المدونة في جدول القياسات أدناه .

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
V(H ₂) (mL)	0	336	625	810	910	970	985	985	985
x (mol)									

1/ أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

2/ أكمل جدول القياسات حيث x يمثل تقدم التفاعل .

3/ أرسم المنحنى البياني $x = f(t)$ بسلم مناسب .

4/ عين التقدم النهائي x_f للتفاعل الكيميائي و حدد المتفاعل المحد .

5/ أحسب سرعة تشكل ثنائي الهيدروجين في اللحظتين $(t = 0 \text{ min})$ ، $(t = 3 \text{ min})$.

6/ عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

7/ أحسب تركيز شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) في الوسط التفاعلي عند انتهاء التحول الكيميائي .

نأخذ : $M(\text{Mg}) = 24.3 \text{ g/mol}$ ، الحجم المولي في شروط التجربة : $V_M = 24 \text{ L/mol}$.

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$\text{Mg} + 2\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{Mg}^{2+}$				
ابتدائية	$x = 0$	0.041	0.3	زيادة	0	0
انتقالية	x	$0.041 - x$	$0.3 - 2x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$0.041 - x_f$	$0.3 - 2x_f$	زيادة	x_f	x_f

(2) إكمال جدول القياسات :

العلاقة التي نعتمد عليها لملأ الجدول : $x = \frac{V(\text{H}_2)}{V_M}$

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
V(H ₂) (mL)	0	336	625	810	910	970	985	985	985
x(mol)	0	0.014	0.026	0.034	0.038	0.040	0.041	0.041	0.041

(4) $x_f = x_{\max} = 0.041 \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو المغنزيوم Mg .

$$t = 3 \text{ min} \rightarrow v(\text{H}_2) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min} , t = 0 \rightarrow v(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min} , v = \frac{dx}{dt} \quad (5)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 3.63 \text{ mol/L} \quad (7 , t_{1/2} = 1.5 \text{ min} \quad (6)$$

التمرين (9): (بكالوريا 2008 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 03 على الموقع)

في حصة للأعمال المخبرية ، أراد فوج من التلاميذ دراسة التحول الكيميائي الذي يحدث للجملة (مغنزيوم صلب ، محلول حمض كلور الماء) . فوضع أحد التلاميذ شريطا من المغنزيوم $\text{Mg}_{(s)}$ كتلته $m = 36 \text{ mg}$ في دورق ، ثم أضاف إليه محلولاً لحمض كلور الماء بزيادة ، حجمه 30 mL ، و سد الدورق بعد أن أوصله بتجهيز يسمح بحجز الغاز المنطلق و قياس حجمه من لحظة لأخرى .

1- مثل مخططاً للتجربة ، مع شرح الطريقة التي تسمح للتلاميذ بحجز الغاز المنطلق ، و قياس حجمه و الكشف عنه .

2- أكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي التام الحادث في الدورق علماً أن الثنائيتين المشاركتين هما : $(\text{H}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)})$ ، $(\text{Mg}^{2+}_{(aq)} / \text{Mg}_{(s)})$.

3- يمثل الجدول الآتي نتائج القياسات التي حصل عليها الفوج :

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
V(H ₂) (mL)	0	12.0	19.2	25.2	28.8	32.4	34.8	36.0	37.2	37.2
x(mol)										

أ- مثل جدولاً لتقدم التفاعل ، ثم استنتج قيم تقدم التفاعل x في الأزمنة المبينة في الجدول :

ب- املأ الجدول ثم مثل البيان $x = f(t)$ بسلم مناسب .

ج- عين سرعة التفاعل في اللحظة الابتدائية $t = 0$.

4- للوسط الوسط التفاعلي في الحالة النهائية $\text{pH} = 1$ ، استنتج التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض كلور الماء المستعمل .

يعطى : - الحجم المولي للغاز في شروط التجربة : $V_M = 24.0 \text{ L.mol}^{-1}$.

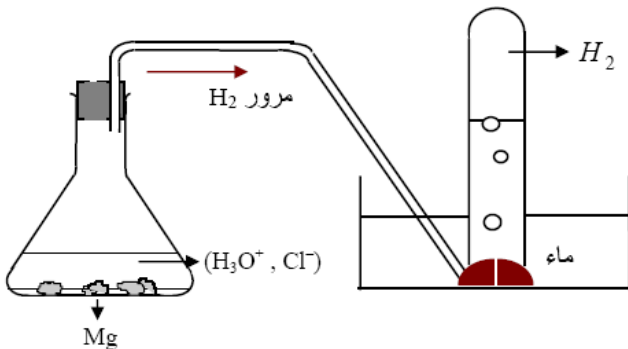
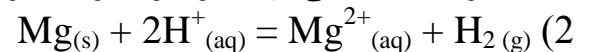
- الكتلة المولية الذرية للمغنزيوم : $M(\text{Mg}) = 24 \text{ g.mol}^{-1}$.

(السؤال 4 خاص بالوحدة 4 و عليه يمكن إعفاء هذا السؤال من التمرين)

أجوبة مختصرة :

1) نملاً أنبوب اختبار مدرج بالماء و ننكسه على حوض مملوء بالماء و عند انطلاق الغاز يبدأ مستوى الماء في الأنبوب و بالنزول ، حيث يمكن في كل لحظة قياس حجم الغاز بقراءة تدريجة مستوى الماء في الأنبوب .

- يمكن الكشف عن الغاز في نهاية التجربة بعد تفريغه من الماء المتبقي فيه و تقريب عود ثقاب مشتعل إلى فوهته حيث تحدث فرقة تدل على أن الغاز هو غاز الهيدروجين :



3- أ) جدول التقدم و جدول القياسات :

الحالة	التقدم	$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$			
ابتدائية	$x = 0$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	زيادة	0	0
انتقالية	x	$1.5 \cdot 10^{-3} - x$	زيادة	x	x
نهائية	x_f	$1.5 \cdot 10^{-3} - x_f$	زيادة	x	x_f

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
V(H ₂) (mL)	0	12.0	19.2	25.2	28.8	32.4	34.8	36.0	37.2	37.2
x(mmol)	0	0.50	0.80	1.05	1.20	1.35	1.45	1.50	1.55	1.55

$$v = \frac{dx}{dt} = 3.10^{-4} \text{ mol/min} \quad (\text{ج})$$

التمرين (10): (بكالوريا 2009 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 06 على الموقع)

بهدف تتبع تطور التحول الكيميائي التام لتأثير حمض كلور الماء ($H^+ + Cl^-$) على كربونات الكالسيوم . نضع قطعة كتلتها 2.0 g من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ داخل 100 mL من حمض كلور الماء تركيزه المولي $C_1 = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

الطريقة الأولى :

نقيس ضغط غاز ثنائي أكسيد الكربون المنطلق و المحجوز في دورق حجمه لتر واحد (1L) تحت درجة حرارة ثابتة $T = 25^\circ C$ ، فكانت النتائج المدونة في الجدول التالي :

t(s)	20	60	100
$P_{(CO_2)}(Pa)$	2280	5560	7170
$n_{(CO_2)}(mol)$			
x(mol)			

المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل النمذج للتحول الكيميائي السابق :



1- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل السابق .

2- ما العلاقة بين ($n(CO_2)$) كمية مادة الغاز المنطلق و (x) تقدم التفاعل ؟

3- بتطبيق قانون الغاز المثالي و الذي يعطى بالشكل ($PV = nRT$) ، أكمل الجدول السابق .

4- مثل بيان الدالة ($x = f(t)$) . يعطى : $R = 8.31 \text{ SI}$ ، $1L = 10^{-3} \text{ m}^3$.

الطريقة الثانية :

II- نتبع قيمة تركيز شوارد الهيدروجين (H^+) في وسط التفاعل بدلالة الزمن أعطت النتائج المدونة في الجدول التالي :

t(s)	20	60	100
$[H^+](mol.L^{-1})$	0,080	0,056	0,040
$n_{(H^+)}(mol)$			
x(mol)			

1- أحسب ($n(H^+)$) كمية مادة شوارد الهيدروجين في كل لحظة .

- 2- مستعينا بجدول تقدم التفاعل ، أوجد العبارة الحرفية التي تعطي $(n(H^+))$ بدلالة التقدم (x) وكمية المادة الابتدائية (n_0) لشوارد الهيدروجين الموجبة .
- 3- أحسب قيمة التقدم (x) في كل لحظة .
- 4- أنشئ البيان $x = f(t)$ ماذا تستنتج ؟
- 5- حدد المتفاعل المحد .
- 6- استنتج $t_{1/2}$ زمن نصف التفاعل .
- 7- أحسب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 50 \text{ s}$.
- $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ ، $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ ، $M(Ca) = 40 \text{ g/mol}$

أجوبة مختصرة :

الطريقة الأولى :

(1) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}^+_{(aq)} = \text{CO}_2(g) + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}(l)$				
ابتدائية	$x = 0$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0	0	0
انتقالية	x	$2 \cdot 10^{-2} - x$	$10^{-2} - 2x$	x	x	x
نهائية	x_f	$2 \cdot 10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2x_f$	x_f	x_f	x_f

$$n(\text{CO}_2) = x \quad (2)$$

$$x = \frac{10^{-3}}{8.31 \cdot (25 + 273)} P \quad (3) \quad \text{و من خلال هذه العلاقة نكمل الجدول حيث نحصل على الجدول التالي :}$$

t(s)	20	60	100
P(CO ₂) (Pa)	2280	5560	7170
n(CO ₂) mol	$0.92 \cdot 10^{-3}$	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$
x (mol)	$0.92 \cdot 10^{-3}$	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$

الطريقة الثانية :

$$(1) \quad n(H^+) = 0.1 [H^+] \quad \text{و من خلال هذه العلاقة نملاً الجدول حيث نحصل على ما يلي :}$$

t(s)	20	60	100
$[H^+]$ (mol.L ⁻¹)	0.080	0.056	0.040
n(H ⁺) (mol)	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$

$$(2) \quad \text{من جدول التقدم : } n(H^+) = n_0(H^+) - 2x$$

$$(3) \quad x = \frac{10^{-2} - n(H^+)}{2} \quad \text{و من خلال هذه العلاقة نملاً الجدول حيث نحصل على ما يلي :}$$

t(s)	20	60	100
$[H^+]$ (mol.L ⁻¹)	0.080	0.056	0.040
n(H ⁺) (mol)	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
x (mol)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$

الاستنتاج : نحصل تقريبا على نفس مقدار التقدم في كل لحظة .

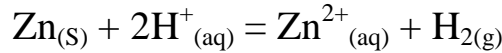
$$(5) \quad x_{\max} = x_f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{و المتفاعل المحد هو } H^+ .$$

$$(6) \quad \text{حسب تعريف زمن نصف التفاعل : } x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} , \text{ بالإسقاط في البيان نجد : } t_{1/2} = 74 \text{ s}$$

$$(7) \quad v' = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min} , \text{ حيث } \frac{dx}{dt} = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ هو ميل مماس المنحنى عند } t = 50 \text{ s} .$$

التمرين (11): (بكالوريا 2010 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 07 على الموقع)

لمتابعة التطور الزمني للتحويل الكيميائي الحاصل بين محلول حمض كلور الهيدروجين الذي يمتزج بتفاعل كيميائي ذي المعادلة :



ندخل في اللحظة $t = 0$ كتلة $m = 1.0 \text{ g}$ من معدن الزنك في ورق به $V = 40 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

نعتبر حجم الوسط التفاعلي ثابتا خلال مدة التحويل و أن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة : $V_M = 25 \text{ L.mol}^{-1}$

نقيس حجم غاز ثنائي الهيدروجين $V(H_2)$ المنطلق في نفس الشرطين من الضغط و درجة الحرارة ، ندون النتائج في الجدول التالي :

t(s)	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
V(H ₂) (mL)	0	36	64	86	104	120	132	154	170	200
x (mol)										

1- أنجز جدولا لتقدم التفاعل و استنتج العلاقة بين التقدم x و حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق $V(H_2)$.

2- أكمل الجدول أعلاه .

3- مثل البيان $x = f(t)$ باعتماد سلم الرسم التالي : $1 \text{ cm} \rightarrow 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، $1 \text{ cm} \rightarrow 100 \text{ s}$:

4- أحسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين $t_1 = 100 \text{ s}$ ، $t_2 = 400 \text{ s}$. كيف تتطور هذه السرعة مع الزمن . علل .

5- إن التحويل الكيميائي السابق تحول تام :

أ/ أحسب التقدم الأعظمي x_{\max} و استنتج المتفاعل المحد .

ب/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و أوجد قيمته . يعطى : $M(Zn) = 65 \text{ g.mol}^{-1}$..

أجوبة مختصرة :

(1) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$			
ابتدائية	$x = 0$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0	0
انتقالية	x	$1,54 \cdot 10^{-2} - x$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	x
نهائية	x_f	$1,54 \cdot 10^{-2} - x_f$	$2 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	x_f	x_f

العلاقة بين x و $V(H_2)$:

$$x = \frac{V(H_2)}{V_M}$$

2- إكمال الجدول :

نملاً الجدول اعتماداً على العلاقة الأخيرة : $x = \frac{V(H_2)}{V_M}$

t(s)	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
V(H ₂) (mL)	0	36	64	86	104	120	132	154	170	200
x . 10 ⁻³ (mol)	0	1.44	2.56	3.44	4.16	4.80	5.28	6.16	6.80	8.00

4) $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ ، بعد حساب الميل $\frac{dx}{dt}$ عند اللحظتين $t_1 = 100$ s ، $t = 400$ s نجد :

$$t_1 = 100 \text{ s} \rightarrow v_1 \approx 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

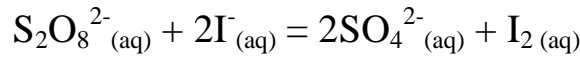
$$t_2 = 400 \text{ s} \rightarrow v_2 \approx 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

- يلاحظ أن قيمة السرعة الحجمية تتناقص بزيادة الزمن بسبب نقص تراكيز المتفاعلات .
5- أ) $x_{\max} = 10^{-2} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو حمض كلور الهيدروجين .

ب) زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي ، $x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ،
بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 270 \text{ s}$

التمرين (12): (بكالوريا 2009 – علوم تجريبية) (الحل المفصل : تمرين مقترح 05 على الموقع)

ينمذج التحول الكيميائي الذي يحدث بين شوارد البيروكسوديكبريتات ($S_2O_8^{2-}$) وشوارد اليود (I^-) في الوسط المائي بتفاعل تام معادلته :



I- لدراسة تطور هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ($\theta = 35^\circ C$) بدلالة الزمن ، نمزج في اللحظة ($t = 0$) حجماً $V_1 = 100 \text{ mL}$ من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) تركيزه المولي $C_1 = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 100 \text{ mL}$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم ($K^+ + I^-$) تركيزه المولي $C_2 = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فنحصل على مزيج حجمه $V_s = 200 \text{ mL}$.
أ- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل الحاصل .

ب- أكتب عبارة التركيز المولي $[S_2O_8^{2-}]$ لشوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج خلال التفاعل بدلالة : C_1 ، V_1 ، V_2 و $[I_2]$ التركيز المولي لثنائي اليود (I_2) في المزيج .

ج/ أحسب قيمة $[S_2O_8^{2-}]_0$ التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكبريتات في اللحظة ($t = 0$) لحظة انطلاق التفاعل بين شوارد ($S_2O_8^{2-}$) و شوارد (I^-) .

II- لمتابعة التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن . نأخذ في أزمنة مختلفة t_1 ، t_2 ، t_3 ، ، t_i عينات من المزيج حجم كل عينة $V_0 = 10 \text{ mL}$ و نبردها مباشرة بالماء البارد و الجليد و بعدها نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال المدة t_i بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) تركيزه المولي $C' = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و في كل مرة نسجل حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لاختفاء ثنائي اليود فنحصل على جدول القياسات التالي :

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	30	45	60
$V'(\text{mL})$	0	4,0	6,7	8,7	10,4	13,1	15,3	16,7
$[I_2](\text{mmol} / L)$								

أ- لماذا نبرد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج .

ب- في تفاعل المعايرة تتدخل الثنائيتان : $(S_4O_6^{2-}(\text{aq})/S_2O_3^{2-}(\text{aq}))$ و $(I_2(\text{aq})/I^-(\text{aq}))$. أكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة – إرجاع الحاصل بين الثنائيتين .

ج/ بين مستعينا بجدول التقدم لتفاعل المعايرة أن التركيز المولي لثنائي اليود في العينة عند التكافؤ يعطى بالعلاقة :

$$[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$$

د/ أكمل جدول القياسات .

هـ/ أرسم على ورقة مليمتريّة البيان $[I_2] = f(t)$

و/ أحسب بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة ($t = 20 \text{ min}$) .

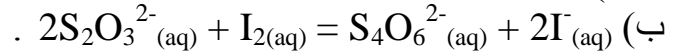
أجوبة مختصرة :

I- أ) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-}$	$+ 2I^-$	$= 2S_2O_4^{2-} + I_2$
ابتدائية	$x = 0$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0
انتقالية	x	$4 \cdot 10^{-3} - x$	$8 \cdot 10^{-3} - 2x$	x
نهائية	x_f	$4 \cdot 10^{-3} - x_f$	$8 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	x_f

$$[S_2O_8^{2-}]_{(t=0)} = \frac{C_1 V_1}{V_s} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{ب}) \quad [S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_s} - [I_2] \quad (\text{ج})$$

II- أ) الغرض من تبريد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج هو توقيف التفاعل .



د) جدول القياسات :

$$[I_2] = \frac{1}{2} \frac{C' V'}{V_0} = 0.75 V' \quad , \quad \text{و منه نملاً الجدول حيث نحصل على النتائج التالية :}$$

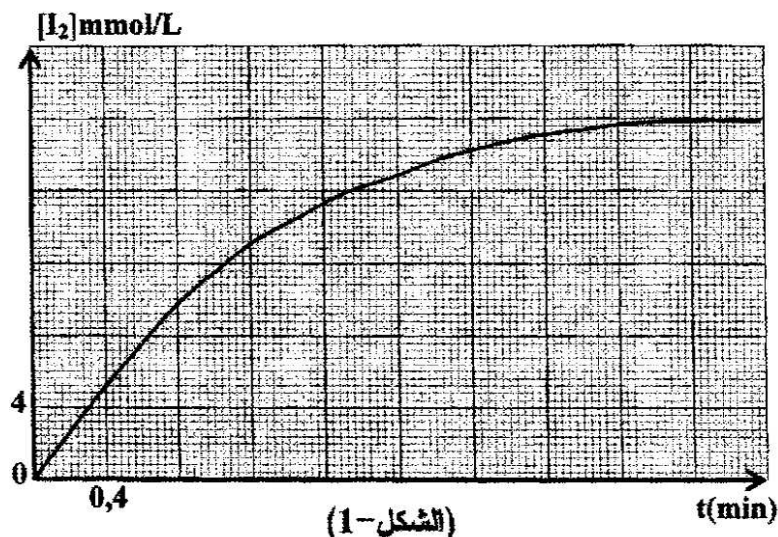
$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	30	45	60
$V(\text{mL})$	0	4.0	6.7	8.7	10.4	13.1	15.3	16.7
$[I_2] \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	0	3.0	5.0	6.5	7.8	9.8	11.5	12.5

$$v' = \frac{d[I_2]}{dt} = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min} \quad , \quad \text{حيث : } \frac{d[I_2]}{dt} = 2.3 \cdot 10^{-4} \quad \text{هو ميل مماس المنحنى عند } t = 20 \text{ min} .$$

التمرين (13): (بكالوريا 2010 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 08 على الموقع)

نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 200 \text{ mL}$ من محلول مائي لبيروكسودي كبريتات البوتاسيوم $(2K^+(\text{aq}) + S_2O_8^{2-}(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ مع حجم $V_2 = 200 \text{ mL}$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم $(K^+(\text{aq}) + I^-(\text{aq}))$ تركيزه المولي : $C_2 = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

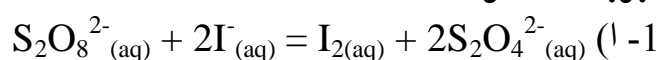
- 1- إذا علمت أن الثنائيتين (ox/red) الداخلتين في التحول الكيميائي الحاصل هما :
 $(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-)$, $(S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq))$
 أ- أكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج للتحول الكيميائي الحاصل .
 ب- أنجز جدول لتقدم التفاعل الحادث . استنتج المتفاعل المحد .
- 2- توجد عدة تقنيات لمتابعة تطور تشكل ثنائي اليود I_2 بدلالة الزمن . استخدمت واحدة منها في تقدير كمية ثنائي اليود و رسم البيان :



- أ/ كم يستغرق التفاعل من الوقت لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية ؟
 ب/ أحسب قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t = t_{1/2}$.
- 3- إن الطريقة التي أدت نتائجها إلى رسم البيان (الشكل-1) ، تعتمد في تحديد تركيز ثنائي اليود المتشكل عن طريق المعايرة ، حيث تؤخذ عينات متساوية ، حجم كل منها $V = 10 \text{ mL}$ من الوسط التفاعلي في أزمنة مختلفة (توضع العينة مباشرة لحظة أخذها في الماء و الجليد) ثم نعاير بمحلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 معادلة التفاعل الكيميائي النمذج للتحول الكيميائي الحادث هي :

$$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)} = 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$$
- أ- أذكر الخواص الأساسية للتفاعل النمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين ثيوكبريتات الصوديوم و ثنائي اليود .
 ب- أوجد عبارة $[I_2]$ بدلالة كل من V ، V_E ، C' حيث V_E هو حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ E .
- ج- أحسب الحجم المضاف V_E في اللحظة $t = 1.2 \text{ min}$.

أجوبة مختصرة :



ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-}_{(aq)} + 2I_{(aq)}^- = I_{2(aq)} + 2S_2O_4^{2-}_{(aq)}$
ابتدائية	$x = 0$	$8 \cdot 10^{-3} \quad 8 \cdot 10^{-2} \quad 0 \quad 0$
انتقالية	x	$8 \cdot 10^{-3} - x \quad 8 \cdot 10^{-2} - 2x \quad x \quad x$
نهائية	x_f	$8 \cdot 10^{-3} - x_f \quad 8 \cdot 10^{-2} - 2x_f \quad x_f \quad x_f$

المتفاعل المحد هو : I^- .

2- أ) بالإسقاط في البيان : $t = t_{1/2} = 0.84 \text{ s}$.

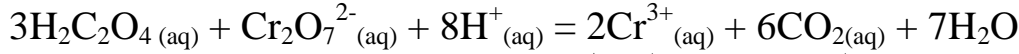
(ب) $v' = \frac{d[I_2]}{dt} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$ ، حيث : $\frac{d[I_2]}{dt} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ هو ميل مماس المنحنى عند اللحظة $t_{1/2}$.
 3- أ) هذا التفاعل هو تفاعل معايرة يتميز بالخواص التالية : سريع و تام .

$$V_E = \frac{2[I_2]V}{C'} \quad (\text{ب})$$

(ج) من البيان يمكن إيجاد : $[I_2] = 3.3 \times 4 = 13.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ عند اللحظة $t = 1.2 \text{ min}$ ، منه يكون :
 $V_E = 2.64 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 26.4 \text{ mL}$ عند نفس اللحظة .

التمرين (14) : (بكالوريا 2013 - رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 12 على الموقع)

لمتابعة تطور حمض الأوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ مع شوارد ثنائي الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$.
 نمزج في اللحظة $t = 0 \text{ min}$ حتما $V_1 = 50 \text{ mL}$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي : $C_1 = 12 \text{ mmol/L}$ مع حجم $V_2 = 50 \text{ mL}$ من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_2 = 16 \text{ mmol/L}$ ، بوجود وفرة من حمض الكبريت المركز . نمذج التفاعل الحاصل بالمعادلة التالية :

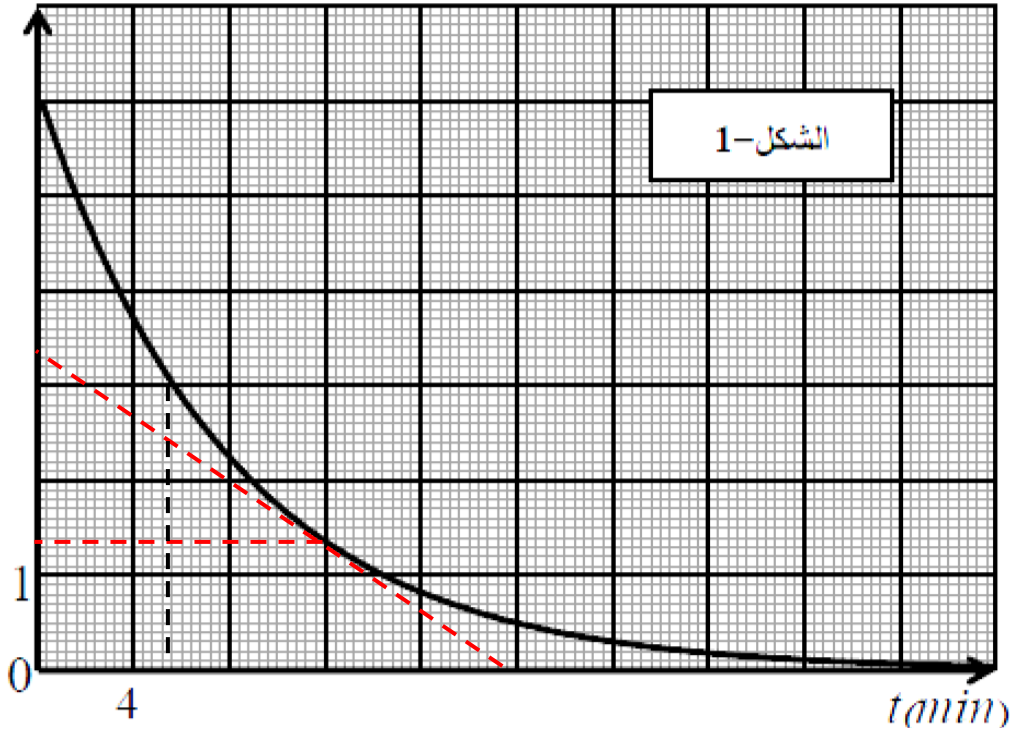


1- أ- حدد الثنائيتين Ox/Red المشاركتين في التفاعل .

ب- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل ، ثم حدد المتفاعل المحد .

2- البيان يمثل تغيرات التركيز المولي لحمض الأوكساليك بدلالة الزمن (الشكل-1) .

$$[H_2C_2O_4](\text{mmol/L})$$



أ- عرف السرعة الحجمية للتفاعل .

ب- بين أن عبارة السرعة الحجمية للتفاعل في أي لحظة تكتب بالعلاقة : $v = -\frac{1}{3} \times \frac{d[H_2C_2O_4]}{dt}$.

- ج- احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 12 \text{ min}$.
 3- عرف زمن نصف التفاعل ، ثم احسبه .

أجوبة مختصرة :

1- أ) $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ ، $(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

ب- جدول التقدم :

الحالة	$3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	$+\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	$+8\text{H}^+(\text{aq})$	$=2\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	$+6\text{CO}_2(\text{aq})$	$+7\text{H}_2\text{O}$
ابتدائية	$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$	زيادة	0	0	زيادة
انتقالية	$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 3x$	$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x$	زيادة	$2x$	$6x$	زيادة
نهائية	$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 3x_f$	$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - x_f$	زيادة	$2x_f$	$6x_f$	زيادة

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ هو المحد و $x_{\max} = x_f = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2- أ) السرعة الحجمية للتفاعل هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم (1L) ، يعبر عنها بالعلاقة : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

ب) $v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{dt} = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.min}$ حيث : $\frac{d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{dt} = -1.67 \cdot 10^{-4}$ هو ميل المماس

عند اللحظة $t = 12 \text{ min}$.

3) زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي ، قيمة $t_{1/2}$: عند حساب

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{1/2}$ عند اللحظة $t_{1/2}$ فنجد : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{1/2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، بالإسقاط نجد : $t_{1/2} = 5.6 \text{ min}$

و يمكن أيضا حساب $t_{1/2}$ بإسقاط القيمة $\frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0}{2}$ مباشرة .

التمرين (15) : (بكالوريا 2012 - رياضيات) ((الحل المفصل : تمرين مقترح 18 على الموقع))

نسكب في بيشر حجما $V_1 = 50 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم $(\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_1 = 3.2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نضيف له حجما $V_2 = 50 \text{ mL}$ من محلول بيروكسوديكرات البوتاسيوم $(2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_2 = 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$. نلاحظ أن المزيج التفاعلي يصفر ، ثم يأخذ لونا بنيا نتيجة التشكل التدريجي لثنائي اليود $\text{I}_2(\text{aq})$ و أن الثنائيتين المشاركتين في التفاعل هما : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ و $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$.

- 1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث .
- 2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل ، ثم عين المتفاعل المحد .
- 3- بين أن التركيز المولي اليود المتشكل $\text{I}_2(\text{aq})$ في كل لحظة t يعطى بالعلاقة :

$$V = V_1 + V_2 \quad \text{حيث} \quad [\text{I}_2(\text{aq})] = \frac{C_1 V_1}{2V} - \frac{[\text{I}^-(\text{aq})]}{2}$$

4- سمحت إحدى طرق متابعة التحويل الكيميائي بحساب التركيز المولي لشوراد اليود $[\text{I}_2(\text{aq})]$ كل 5 min في المزيج التفاعلي و دونت النتائج في الجدول التالي :

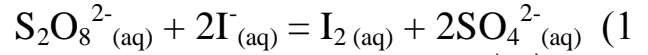
t (min)	0	5	10	15	20	25
$[I^-]_{(aq)} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	16.0	12.0	9.6	7.7	6.1	5.1
$[I_{2(aq)}] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$						

أ- أكمل الجدول ، ثم أرسم المنحنى البياني $[I_{2(aq)}] = f(t)$ على ورقة ميليمترية ترفق مع ورقة الإجابة .

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

ج- احسب سرعة التفاعل في اللحظة $t = 20 \text{ min}$ ، ثم استنتج سرعة اختفاء شوارد اليود في نفس اللحظة .

أجوبة مختصرة :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-}$	$+ 2I^-$	$= I_2 + 2SO_4^{2-}$
ابتدائية	$x = 0$	10^{-2}	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0
انتقالية	x	$10^{-2} - x$	$1.6 \cdot 10^{-2} - 2x$	x
نهائية	x_f	$10^{-2} - x_f$	$1.6 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	x_f

4- أ) إكمال الجدول : $x_{\max} = x_f = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و المتفاعل المحد هو I^- (شوارد اليود) .

من العلاقة السابقة : $[I_2] = 8 \cdot 10^{-2} - \frac{[I^-]}{2}$ و من هذه العلاقة نملأ الجدول :

t (min)	0	5	10	15	20	25
$[I^-]_{(aq)} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	16.0	12.0	9.6	7.7	6.1	5.1
$[I_{2(aq)}] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	0	2.00	3.20	4.15	4.95	5.45

ب) هو الزمن اللازم لبلوغ نصف التقدم النهائي ، $x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، و اعتمادا على جدول التقدم

يمكن إيجاد $[I_2]_{1/2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، بالإسقاط في البيان نجد : $t_{1/2} = 14 \text{ min}$.

ج) $v = V \frac{d[I_2]}{dt}$ ، من البيان و بعد رسم المماس عند اللحظة $t = 20 \text{ min}$ يكون : $v = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$ ،

■ اعتمادا على معادلة التفاعل يمكن كتابة : $\frac{v}{1} = \frac{v(I^-)}{2}$ و منه : $v(I^-) = 2v = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$.