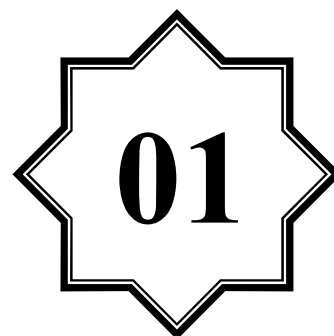


مركز نظري و تمارين

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

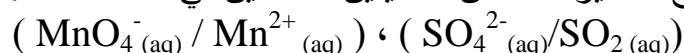
المحتوى المفاهيمي : 05

سلسلة تمارين-2 (مستوى 03)

التمرين (1) : (بكالوريا 2009 – رياضيات) (الحل المفصل : تمرين مقترح 24 على الموقع)

إن احتراق وقود السيارات ينتج غاز SO_2 الملوث للجو من جهة و المسبب للأمطار الحامضية من جهة أخرى .
من أجل معرفة التركيز الكتلي لغاز SO_2 في الهواء ، نحل 20 m^3 من الهواء في 1L من الماء لنحصل على محلول S_0 (نعتبر أن كمية SO_2 تتحل كليا في الماء) . نأخذ حجما $V = 50 \text{ mL}$ من S_0 ثم نعايرها بواسطة محلول برمغنات البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$) تركيزه المولي $C_1 = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :



2- كيف تكشف تجريبيا عن حدوث التكافؤ ؟

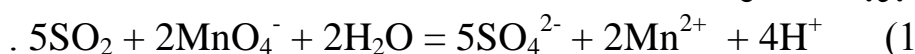
3- إذا كان حجم محلول برمغنات البوتاسيوم ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$) المضاف عن التكافؤ $V_E = 9.5 \text{ mL}$.
أستنتج التركيز المولي (C) للمحلول المعاير .

4- عين التركيز الكتلي لغاز SO_2 المتواجد في الهواء المدروس .

5- إذا كانت المنظمة العالمية للصحة تشترط أن لا يتعدى تركيز SO_2 في الهواء $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ ، هل الهواء المدروس ملوث ؟ برر .

يعطى : $M(S) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(O) = 16 \text{ g/mol}$.

أجوبة مختصرة :



(2) بتغيير اللون حيث يبدأ ظهور اللون البنفسجي المستقر في الوسط التفاعلي (المزيج) .

$$C = \frac{5C_1V_E}{2V} = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (3)$$

4) وجدنا سابقا : $C = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ و هو التركيز المولي لغاز SO_2 في الحجم $V = 50 \text{ mL}$ من المحلول (S_0) الذي قمنا بمعايرته ، و هو نفسه التركيز المولي للمحلول الأصلي الذي تحصلنا عليه بحل 20 m^3 من الهواء في 1 L من الماء . فإذا اعتبرنا C_0 هو التركيز المولي لهذا المحلول (S_0) يكون : $C_0 = C = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ و عليه كمية مادة SO_2 المتواجدة في المحلول (S_0) الذي تحصلنا عليه بحل 20 m^3 من الهواء في 1 L من الماء و المساوي لكمية مادة SO_2 الموجودة في 2 m^3 من الهواء المنحل هو : $n_0(\text{SO}_2) = C_0 V = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ، و بالتالي تكون كتلة SO_2 الموافقة لـ 2 m^3 من الهواء التي قمنا بحلها في 1 L من الماء هي :

$$m_0(\text{SO}_2) = n_0(\text{SO}_2) M(\text{SO}_2) = 6.08 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

و عليه يمكن حساب الآن التركيز الكتلي لـ SO_2 في 2 m^3 من الهواء المنحل حيث نجد :

$$C_m = \frac{m_0(\text{SO}_2)}{V_{\text{air}}} = 3.04 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3 = 304 \mu\text{g/m}^3$$

5) وجدنا سابقا $C_m = 304 \mu\text{g/m}^3$ و هو التركيز الكتلي للهواء المدروس و حسب شروط المنظمة العالمية للصحة التي تعتبر الهواء غير ملوث عندما لا يتعدى التركيز الكتلي لـ SO_2 في الهواء القيمة $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ ، يمكن إذن اعتبار أن الهواء المدروس ملوث .

التمرين (2) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 25 على الموقع)

يباع الماء الأكسجيني في الصيدليات في قارورات تحمل دلالة بالحجم ، يعبر فيها عن حجم ثنائي الأكسجين المنطلق من لتر من محلول الماء الأكسجيني عند تفككه في الشرطين النظاميين من درجة الحرارة و الضغط .

اشترينا من صيدلية قارورة 1 لتر من الماء الأكسجيني ، منتج حديثا ، تحمل الدالتين التاليتين :

- ماء أكسجيني ذو 10 حجوم (10 Volumes) و تعني (1L) من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين حيث الحجم المولي $V_M = 22.4 \text{ L.mol}^{-1}$.
- تحفظ القارورة في مكان بارد .

1- للتحقق من صحة الدلالة الأولى المكتوبة على البطاقة الملصقة على القارورة ، قمنا بإجراء تفاعل تفكك الماء الأكسجيني باستعمال البلاتين كوسيط لتسريع التفاعل .

أ- أكتب معادلة تفكك الماء الأكسجيني علما أنه ينتج عنه أكسجين و ماء .

ب- أحسب كمية مادة ثنائي الأكسجين المنطلق من لتر من هذا المحلول .

ج- بالاستعانة بجدول التقدم ، أحسب كمية مادة الماء الأكسجيني التي تسمح بانطلاق هذه الكمية من ثنائي الأكسجين .

د- عين تركيز محلول الماء الأكسجيني .

2- نريد تعيين تركيز محلول الماء الأكسجيني بطريقة المعايرة لذلك أخذنا حجم $V_R = 10 \text{ mL}$ من محلول الماء الأكسجيني و عايرناه بواسطة محلول من برمنغنات البوتاسيوم ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) تركيزه $C_0 = 0.20 \text{ mol/L}$. فكان الحجم اللازم إضافته لبلوغ نقطة التكافؤ هو $V_0 = 17.9 \text{ mL}$.

أ- أكتب معادلة المعايرة (تعطى الثنائيتان : $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ و $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$)

ب- ما هو تركيز محلول الماء الأكسجيني ؟

ج- هل يتوافق مع القيمة المحسوبة سابقا ؟ و هل تم احترام الدلالة المكتوبة على القارورة في تحضير المحلول ؟

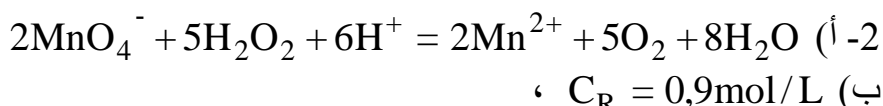
أجوبة مختصرة :

$$n(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = 0.45 \text{ mol} \quad (\text{أ} - 1) \quad 2\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$$

ج- جدول التقدم:

حالة الجملة	التقدم	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
ابتدائية	0	n_0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - 2x$	2x	x
نهائية	x_f	$n_0 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

■ كمية مادة الماء الأكسجيني التي تسمح بانطلاق كمية مادة ثنائي الأكسجين: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n(\text{O}_2) = 0.90 \text{ mol}$ (د) $C = 0.90 \text{ mol/L}$.



(ج) هذه القيمة على توافق تام مع القيمة المحسوبة سابقا و بالتالي تم احترام الدلالة في تحضير محلول الماء الأكسجيني كما ينبغي .

3- (أ) الحجم اللازم للتكافؤ في هذا التفاعل أصغر مما كان عليه في معايرة المحلول لما كان جديدا، هذا يعني أن تفكك الماء الأكسجيني قلت سرعته بعد مضي ستة أشهر في مكان لن نعمل فيه على احترام الدلالة الثانية المكتوبة على قارورة الماء الأكسجيني .

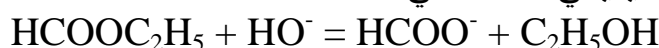
(ب) ينصح بحفظ القارورة في مكان بارد لأن خفض درجة الحرارة يجعل التفاعل أكثر أبطء.

التمرين (3): (الحل المفصل : تمرين مقترح 26 على الموقع)

نحضر حجم $V = 200 \text{ mL}$ من محلول لهيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ تركيزه $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ بحل كمية $n_0 \text{ mol}$ من هيدروكسيد الصوديوم النقي NaOH في 200 mL من الماء المقطر ، نسكب هذا المحلول في بيشر ثم نضيف له عند اللحظة $t = 0$ كمية $n_0 \text{ mol}$ من ميثانات الإيثيل HCOOC_2H_5 ، لنحصل في النهاية على وسط تفاعلي حجمه $V_s = V = 200 \text{ mL}$ (يهمل التغير في الحجم عند إضافة ميثانات الإيثيل) .
نريد دراسة تطور تفاعل ميثانات الإيثيل HCOOC_2H_5 مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ ، و ذلك بمتابعة تغير ناقلية المزيج G خلال الزمن ، لهذا الغرض نغمر في البيشر خلية قياس الناقلية و في لحظات مختلفة نقيس ناقلية المزيج مع الرج المغناطيسي المتواصل ، الجدول التالي يمثل النتائج المتحصل عليها :

t (min)	0	3	6	9	12	15	45	t_f
G(mS)	G_0	2.16	1.97	1.84	1.75	1.68	1.20	1.05
x(mmol)								

معادلة التفاعل النمذج للتحويل الكيميائي الحادث هي :



يعطى : ثابت الخلية : $K = 1 \text{ cm}$ ، و الناقلية النوعية الشاردية المولية للشوارد المعدنية كما يلي :

$$\lambda(\text{HCOO}^-) = 5.46 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} , \lambda(\text{HO}^-) = 19.9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} , \lambda(\text{Na}^+) = 5.01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

1- بين أن ناقلية الوسط التفاعلي عند اللحظة $t = 0$ يعبر عنها بالعلاقة :

$$G_0 = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-))$$

- أحسب قيمة G_0 .

2- مثل جدول تقدم التفاعل .

3- بين أنه يمكن كتابة عبارة الناقلية G في اللحظة t على الشكل : $G = ax + b$ ، حيث a و b ثابتان يطلب التعبير عنهما و حساب قيمتهما ، ماذا تمثل قيمة b و ما هي إشارة a ؟

4- أرسم شكلا بيانيا تقريبا للعلاقة $G = f(x)$.

5- أكمل الجدول السابق بحساب قيم x في كل لحظة .

6- مثل البيان $x = f(t)$.

أجوبة مختصرة :

$$1- G_0 = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) = 2.49 \cdot 10^{-3} \text{ S}$$

(2)- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- = \text{HCOO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			
ابتدائية	$x = 0$	n_0	n_0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

$$(3) \quad G = ax + b \quad \text{حيث} \quad a = \frac{K}{V} (\lambda(\text{HCOO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) , \quad b = \frac{Kn_0}{V} (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))$$

$$\bullet \quad b = G_0 = 2.49 \cdot 10^{-3} , \quad a = -0.722$$

• تمثل قيمة b الناقلية عند اللحظة $t = 0$ ($b = G_0$) .

• إشارة a سالبة .

(4) إكمال الجدول :

$$x = \frac{2.49 \cdot 10^{-3} - G}{0.722} , \quad \text{نملاً الجدول اعتماداً على هذه العلاقة} :$$

$t \text{ (min)}$	0	3	6	9	12	15	45	t_f
$G \text{ (mS)}$	G_0	2.16	1.97	1.84	1.75	1.68	1.20	1.05
$x \text{ (mmol)}$	0	0.46	0.72	0.90	1.00	1.12	1.78	2.00

التمرين (4) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 27 على الموقع)

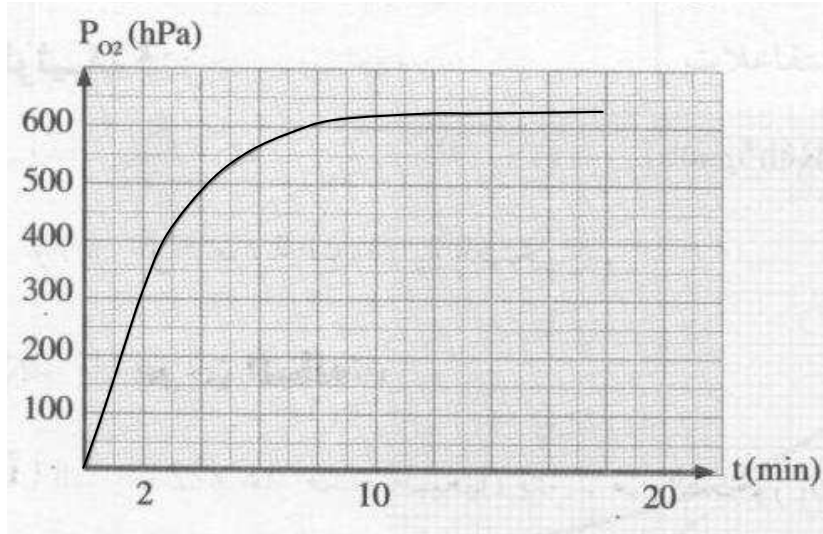
إن التفكك الذاتي للماء الأكسجيني هو تحول كيميائي تام و بطيء ، يمكن تسريعه باستعمال وسيط مثل شوارد الحديد الثلاثي ، معادلة التفكك الذاتي هي :



نتابع هذا التحول بواسطة قياس ضغط الأكسجين الناتج . نضع في دورق حجماً $V_0 = 20 \text{ mL}$ من الماء الأكسجيني تركيزه المولي $C_0 = 1.5 \text{ mol/L}$ ثم نصل الدورق بجهاز قياس الضغط .

نجري التجربة في درجة حرارة ثابتة $\theta = 20^\circ\text{C}$ ، و ذلك بوضع الدورق في حمام مائي درجة حرارته ثابتة θ . الضغط الابتدائي في الدورق هو $P_{\text{atm}} = 1005 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ و الحجم الذي يشغله (الهواء) هو $V = 575 \text{ mL}$. في اللحظة $t = 0$ نغمر الوسيط داخل الماء الأكسجيني ، فنلاحظ صعود كثيف لغاز الأكسجين ، نسجل في كل لحظة الضغط P_t لـ (الهواء + الأكسجين الناتج) و بعد مدة نلاحظ أن مقياس الضغط يبقى يشير دائماً إلى نفس القيمة

$P_f = 1640 \cdot 10^2$. الدراسة التجريبية لتطور ضغط غاز الأكسجين (O_2) الناتج أعطت المنحنى التالي ، علما أن :
 $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$. (يعني هيكتوباسكال)



- 1- أكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع ، و من خلالهما استنتج معادلة الأكسدة الإرجاعية المعطاة سابقا . علما أن للثنائيتين (مر/مؤ) الداخليتين في التفاعل هما :
 $(H_2O_2(aq)/H_2O(l))$ ، $(O_2(g)/H_2O_2(l))$.
- 2- أحسب كمية المادة الابتدائية للماء الأكسجيني .
- 3- مثل جدول تقدم التفاعل ثم أوجد مقدار التقدم الأعظمي .
- 4- بتطبيق قانون الغاز المثالي ، أحسب كمية المادة لغاز الأكسجين في نهاية التفاعل علما أن ضغط غاز الأكسجين $P(O_2)$ في لحظة t يعبر عنه بدلالة الضغط P_t المقاس في نفس اللحظة و الضغط الابتدائي P_{atm} كما يلي :
 $P_t(O_2) = P_t - P_{atm}$. يعطى : $R = 8.31 \text{ SI}$
- 5- بين أن تقدم التفاعل يعطى بالعلاقة : $x = \frac{X_{max}}{P_f(O_2)} P(O_2)$.
- 6- بين أنه عند $t = t_{1/2}$ يكون $P_{1/2}(O_2) = P_f(O_2)/2$ أوجد بيانيا زمن نصف التفاعل .
- 7- أحسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$.
- 8- لو أضفنا للماء الأكسجيني حجما من الماء المقطر هل ستتغير المقادير التالية : السرعة الحجمية ، زمن نصف التفاعل ، كمية الأكسجين النهائية ، الضغط النهائي في الدورق .
- 9- ارسم على نفس البيان السابق المنحنى $P(O_2) = f(t)$ في هذه الحالة ، أي لو أضفنا الماء المقطر .

أجوبة مختصرة :

$$n_0(H_2O_2) = CV = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (2 \text{ ، } 2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O) \quad (1)$$

(3) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$		
ابتدائية	$x = 0$	$3 \cdot 10^{-2}$	0	زيادة
انتقالية	x	$3 \cdot 10^{-2} - 2x$	x	زيادة
نهائية	x_f	$3 \cdot 10^{-2} - 2x_f$	x_f	زيادة

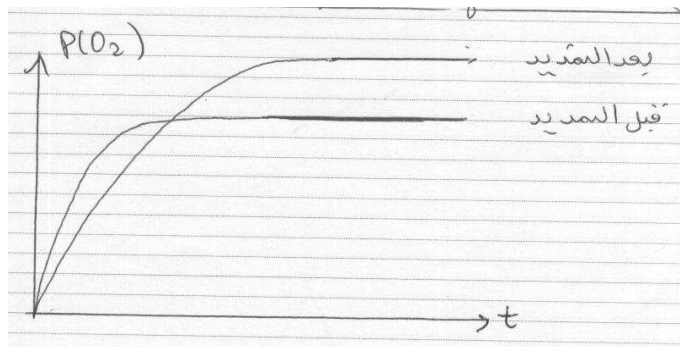
التفاعل تام ، لذا يكون من جدول التقدم : $3 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ و منه : $x_f = x_{max} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$t_{1/2} = 2 \text{ min} \quad (6 \text{ ، } n_f(O_2) = \frac{(P_f - P_{atm})V(O_2)}{R.T} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (4)$$

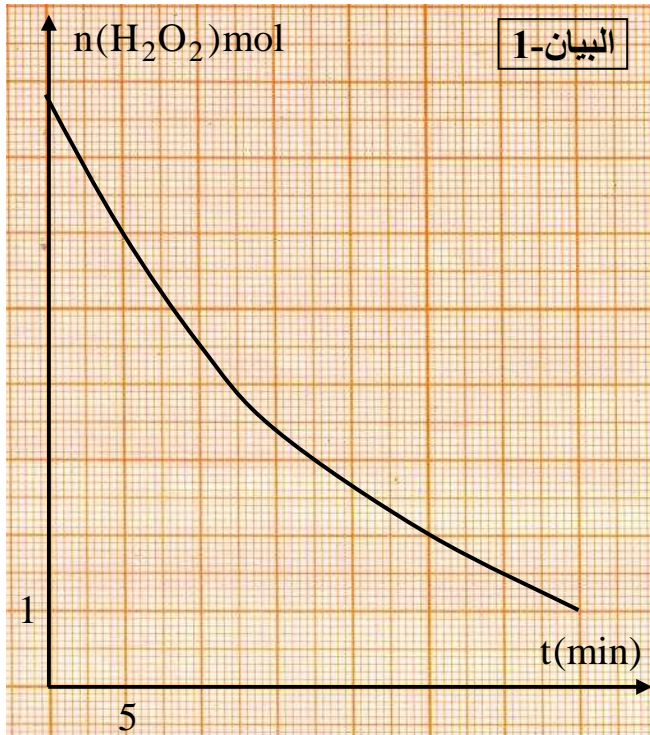
(7) $\frac{dP(O_2)}{dt} = 21167$ حيث $v = \frac{x_{\max}}{V \cdot P_f(O_2)} \cdot \frac{dP(O_2)}{dt} = 0.25 \text{ mol/L.min}$ هو ميل مماس المنحنى عند اللحظة $t = 0$.

(8) عند إضافة الماء المقطر للوسط التفاعلي :
 - السرعة الحجمية تنقص لأن حجم الوسط التفاعلي ازداد و السرعة الحجمية تتناسب عكسيا مع حجم الوسط التفاعلي
 - زمن نصف التفاعل يزداد لأن زمن بلوغ التفاعل نهايته ازداد و ذلك راجع إلى نقصان حركية التفاعل بفعل نقصان التركيز عند إضافة الماء المقطر .
 - كمية المادة النهائية لـ O_2 تبقى ثابتة ، لأن التمديد لا يؤثر على كمية المادة و إنما يؤثر على الحجم و التركيز .
 - الضغط يزداد لأن الحجم المخصص لـ O_2 داخل الدورق ينقص بفعل زيادة حجم الوسط التفاعلي ، علما أن حجم الدورق لا يتغير .

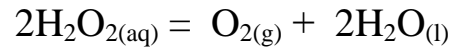
(8) المنحنى $P(O_2) = f(t)$ بعد إضافة الماء المقطر :



التمرين (5) : (الحل المفصل : تمرين مقترح 28 على الموقع)



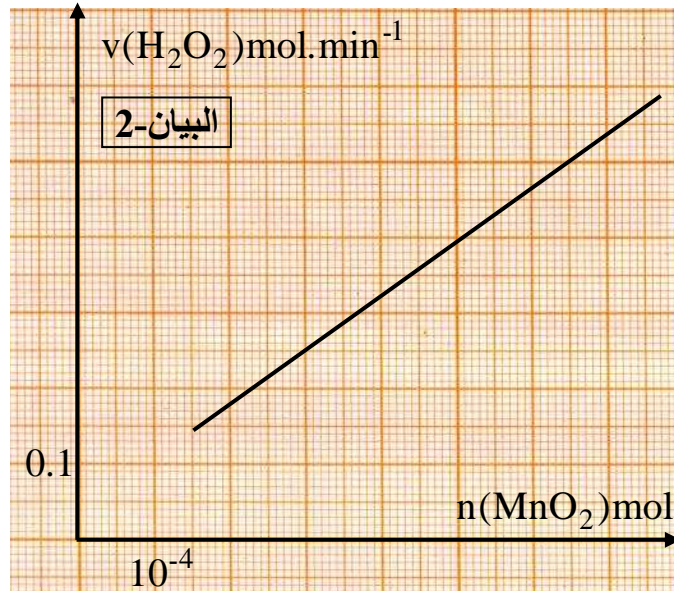
يتحلل بيروكسيد ثنائي الهيدروجين (الماء الأكسجيني) وفق التفاعل ذي المعادلة التالية :



- 1- لدراسة تطور هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة نضيف للماء الأكسجيني عند اللحظة $(t = 0)$ كمية قليلة من ثنائي أكسيد المنغنيز (MnO_2) ونتابع تغيرات كمية المادة للماء الأكسجيني المتبقي في المحلول عند عدة لحظات فننتحصل على النتائج الممثلة في البيان التالي :
 أ- مثل جدول التقدم لهذا التفاعل .
 ب- عند اللحظة $t = 10 \text{ min}$ أوجد :
 • كمية المادة لـ H_2O_2 المتبقية .
 • تقدم التفاعل .
 • التركيب المولي للمزيج .
 • سرعة اختفاء الماء الأكسجيني .

2- نغير كمية مادة الوسيط MnO_2 عدة مرات ونحدد في كل مرة سرعة اختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظة

$t = 10 \text{ min}$ ، فننتحصل على البيان التالي :



- أ- أوجد سرعة اختفاء الماء الأكسجيني في غياب الوسيط .
 ب- ما هي كمية مادة الوسيط MnO_2 المستعملة في السؤال 1 ؟
 ج- ما هو تأثير كمية مادة الوسيط على سرعة التفاعل ؟

أجوبة مختصرة :

1- أ) جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2\text{H}_2\text{O}_2(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ 0 0
انتقالية	x	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x$ x x
نهائية	x_f	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_f$ x_f x_f

- ب) $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol/min}$ ، $x_{(10)} = 1.65 \text{ mol}$ ، $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.5 \text{ mol}$
 2- أ) $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/min}$ ، $n(\text{MnO}_4^-) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ب)
 ج) من البيان-2 و بكل وضوح يكون سرعة التفاعل أكبر كلما كانت كمية الوسيط أكبر .