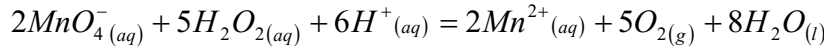
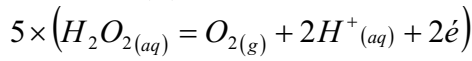
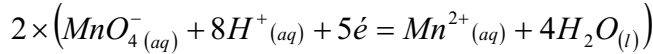


1. الثنائيتان ( $Ox / Réd$ ) الداخلتان في التفاعل هما :  $(MnO_4^- / Mn^{2+})$  و  $(O_2 / H_2O_2)$ .

2. كتابة معادلة التفاعل الحادث :



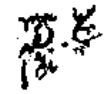
3. نكشف عن حدوث التكافؤ : عن طريق اللون البنفسجي لشاردة البرمنغنات

- المتفاعل المحد قبل التكافؤ هو برمنغنات البوتاسيوم .

- أية قطرة زيادة من برمنغنات البوتاسيوم يستقر لونها .

أي عند التكافؤ يستقر اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم .

4. جدول تقدم التفاعل :



المعادلة		$2MnO_4^- (aq) + 5H_2O_2 (aq) + 6H^+ (aq) = 2Mn^{2+} (aq) + 5O_2 (g) + 8H_2O (l)$					
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ $mol$					
ابتدائية	0	$n_0(MnO_4^-)$	$n_0(H_2O_2)$	$n_0(H^+)$	0	0	زيادة
نهائية	$x_E$	$n_0(MnO_4^-) - 2x_E$	$n_0(H_2O_2) - 5x_E$	$n_0(H^+) - 6x_E$	$2x_E$	$5x_E$	زيادة

5. العلاقة بين  $V$  ،  $C$  ،  $V'_E$  ،  $C'$  :

$$n_0(MnO_4^-) - 2x_E = 0 \Rightarrow \frac{n_0(MnO_4^-)}{2} = x_E \quad \text{عند التكافؤ يكون :}$$

$$n_0(H_2O_2) - 5x_E = 0 \Rightarrow \frac{n_0(H_2O_2)}{5} = x_E \quad \text{و}$$

$$\frac{n_0(MnO_4^-)}{2} = \frac{n_0(H_2O_2)}{5} \quad \text{أي :}$$

$$n_0(MnO_4^-) = C' \cdot V'_E \quad \text{و} \quad n_0(H_2O_2) = C \cdot V \quad \text{حيث :}$$

$$\boxed{\frac{C' \cdot V'_E}{2} = \frac{C \cdot V}{5}} \quad \text{ومنه :}$$

6. حساب  $C$  :

$$C = \frac{5}{2} \times \frac{C' \cdot V'_E}{V} \quad \text{من العلاقة السابقة :}$$

$$C = \frac{5}{2} \times \frac{0,13 \times 15,8}{25} \quad \text{تطبيق عددي :}$$

$$\boxed{C \approx 0,21 mol / l}$$

1. نبرد الأجزاء في الجليد : لتوقيف التفاعل، و بالتالي التمكن من تعيين كمية مادة اليود في كل لحظة .
2. الثنائيتان (Ox / Réd) الداخلتان في التفاعل هما :  $(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-})$  و  $(I_2(aq) / I^-(aq))$ .
3. أ/ النوع الكيميائي المرجع هو :  $I^-(aq)$  ، التبرير : فقد الكترولين خلال هذا التحول .  
ب/ النوع الكيميائي المؤكسد هو :  $S_2O_8^{2-}$  ، التبرير : اكتسب الكترولين خلال هذا التحول .
4. معادلة التفاعل أكسدة - إرجاع الحادث :  $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$
5. كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات :  

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1.V_1 = 1,5 \times 10^{-2} \times 0,5 = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(I^-) = C_2.V_2 = 0,5 \times C_2 = 0,5C_2$$
6. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة	$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$				
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mol			
ابتدائية	0	$7,5 \times 10^{-3}$	$0,5C_2$	0	0
انتقالية	x	$7,5 \times 10^{-3} - x$	$0,5C_2 - 2x$	2x	x
نهائية	$x_f$	$7,5 \times 10^{-3} - x_f$	$0,5C_2 - 2x_f$	$2x_f$	$x_f$

- نلاحظ من جدول تقدم التفاعل :  $n(I_2)_{(t)} = x(t)$  و من جهة أخرى  $[I_2] = \frac{n(I_2)_{(t)}}{V}$  ، أي أن  $[I_2]$  و  $x(t)$  يتناسبان طرديا و منه : البيان  $[I_2] = f(t)$  و البيان  $x(t) = g(t)$  يتطوران بنفس الطريقة مع الزمن .
7. حساب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة  $t = 25 \text{ min}$  :  
السرعة عند اللحظة  $t = 25 \text{ min}$  هي ميل المماس  $T$  في النقطة الموافقة لهذه اللحظة ، أي :  
من البيان ( صفحة 29 ) :  $v \approx 10,5 \times 10^{-2} \text{ mmol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ،  $v = \frac{(7,0 - 3,0) \text{ mmol}}{(54 - 15) \text{ min}}$
8. التركيز المولي النهائي لثنائي اليود  $[I_2(aq)]$  :  
من البيان ( صفحة 29 ) :
- $[I_2(aq)] = 6 \text{ mmol / l}$

– المتفاعل المحد هو : شوارد اليود  $I^-(aq)$  .

9. زمن نصف العمر  $t_{1/2}$  :

تعريفه : هو الزمن الذي يبلغ فيه التفاعل نصف تقدمه النهائي .

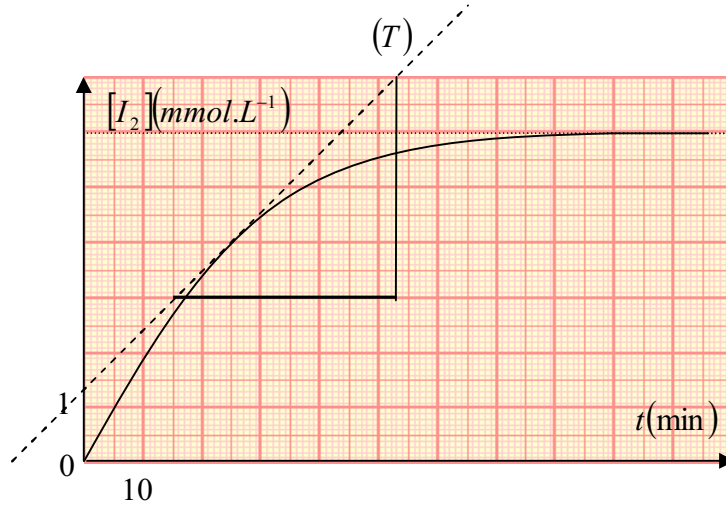
قيمته : من البيان، اللحظة الموافقة لـ  $\frac{[I_2]_f}{2}$  هي  $t_{1/2} \approx 17 \text{ min}$

10. حساب التركيز المولي  $C_2$  لمحلول يود البوتاسيوم :

بما أن  $I^-(aq)$  هو المتفاعل المحد فإن :  $0,5C_2 - 2x_f = 0$

ومنه :  $C_2 = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol / l}$  ،  $C_2 = \frac{2x_f}{0,5} = \frac{2 \times 6.10^{-3}}{0,5}$

2.5



### حل التمرين 3

1. جدول التقدم الموافق :

المعادلة		$2 I^{-} (aq) + S_2 O_8^{2-} (aq) = I_2 (aq) + 2 SO_4^{2-} (aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mmol			
ابتدائية	0	50	10	0	0
انتقالية	$x$	$50 - 2x$	$10 - x$	$x$	$2x$
نهائية	$x_f$	$50 - 2x_f$	$10 - x_f$	$x_f$	$2x_f$

– نلاحظ : من أجل  $50 - 2x_f = 0 \Rightarrow x_f = 25 \text{ mmol}$

و من أجل  $10 - x_f = 0 \Rightarrow x_f = 10 \text{ mmol}$

ومنه تركيب المزيج غير ستوكيومتري .

2. التعبير عن التقدم  $x(t)$  بدلالة  $n(S_2 O_8^{2-})$  في اية لحظة  $t$  :

من جدول التقدم، في اية لحظة  $t$  :  $n(S_2 O_8^{2-}) = 10 - x(t) \Rightarrow x(t) = 10 - n(S_2 O_8^{2-})$

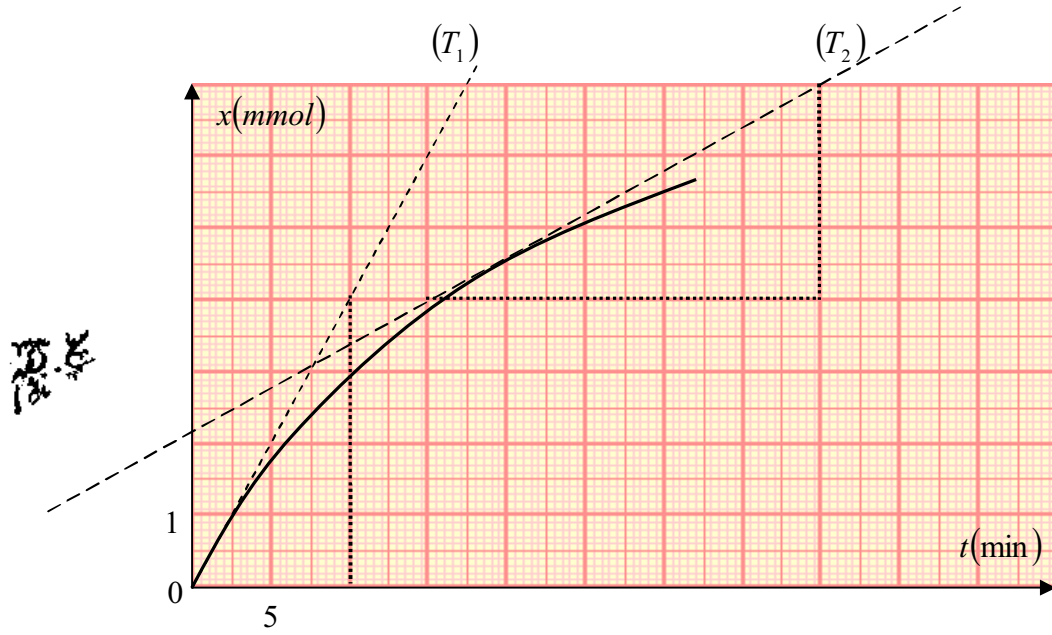
– قيم التقدم  $x(t)$  في مختلف اللحظات الزمنية  $t$  :

$t(\text{min})$	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$x(t)(\text{mmol})$	0,0	1,0	1,7	2,95	3,85	4,6	5,1	5,6

3. رسم البيان  $x = f(t)$  :

( في الصفحة الموالية )

30



4. سرعة التفاعل :

تعريفها : هي مقدار تقدم التفاعل خلال الزمن  $v = \frac{dx}{dt}$  .

قيمتها : - في اللحظة  $t = 0$  هي  $v = 0,40 \text{ mmol} / \text{min}$  ,  $v = \frac{4-0}{10-0} = 0,40$  ( ميل المماس  $T_1$  )

وفي اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  هي  $v = 0,12 \text{ mmol} / \text{min}$  ,  $v = \frac{7-4}{40-15} = 0,12$  ( ميل المماس  $T_2$  )

- تطور سرعة التفاعل : تتناقص مع مرور الزمن

5. هل ينتهي التفاعل في اللحظة  $t = 30 \text{ min}$  ؟

بما أن  $x_f = 10 \text{ mmol}$  و عند  $t = 30 \text{ min}$  كان  $x = 5,6 \text{ mmol}$  فإن :

التفاعل لم ينتهي بعد .

#### حل التمرين 4

1/ أ) جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mmol			
الابتدائية	0	4,0	8,0	0	0
الانتقالية	$x$	$4,0 - x$	$8,0 - 2x$	$2x$	$x$
النهائية	$x_f$	$4,0 - x_f$	$8,0 - 2x_f$	$2x_f$	$x_f$

حيث :  $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1 \cdot V_1 = 4,0 \times 10^{-2} \times 0,1 = 4,0 \text{ mmol}$

$n_0(I^-) = C_2 \cdot V_2 = 8,0 \times 10^{-2} \times 0,1 = 8,0 \text{ mmol}$

(ب) عبارة  $[S_2O_8^{2-}]$  في المزيج بدلالة  $C_1$  ،  $V_1$  ،  $V_2$  و  $[I_2]$ :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{n_0(S_2O_8^{2-}) - x}{V_T} = \frac{C_1.V_1 - x}{V_T} \quad / \quad x = [I_2]V_T$$

$$V_T = V_1 + V_2$$

لدينا من جدول التقدم :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_2} - [I_2] \quad \text{ومنه :}$$

(ج) حساب قيمة  $[S_2O_8^{2-}]_0$  في اللحظة  $t = 0$  :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_1.V_1}{V_1 + V_2} = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{0,1 + 0,1} \quad ,$$

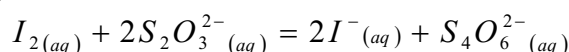
$$[S_2O_8^{2-}] = 20 \text{ mmol / L}$$

//

(أ) نبرد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج :

لتوقيف التفاعل من أجل المحافظة على كمية ثنائي اليود  $I_2$  لحظة أخذ العينة، لأن هذا التفاعل بطيء جدا في درجة حرارة منخفضة .

(ب) كتابة المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة - إرجاع الحاصل بين الثنائيتين :  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  و  $I_2 / I^-$



(ج) تبيان أن  $[I_2]$  عند نقطة التكافؤ يعطى بالعلاقة :  $[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$

- جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

المعادلة		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة			
ابتدائية	0	$[I_2]V_0$	$C'.V'$	0	0
نهائية	$x_E$	$[I_2]V_0 - x_E$	$C'.V' - 2x_E$	$2x_E$	$x_E$



عند نقطة التكافؤ يكون :  $[I_2]V_0 - x_E = 0 \dots\dots (1)$

$C'.V' - 2x_E = 0 \dots\dots (2)$

من المعادلتين (1) و (2) :  $[I_2]V_0 = \frac{C'.V'}{2}$

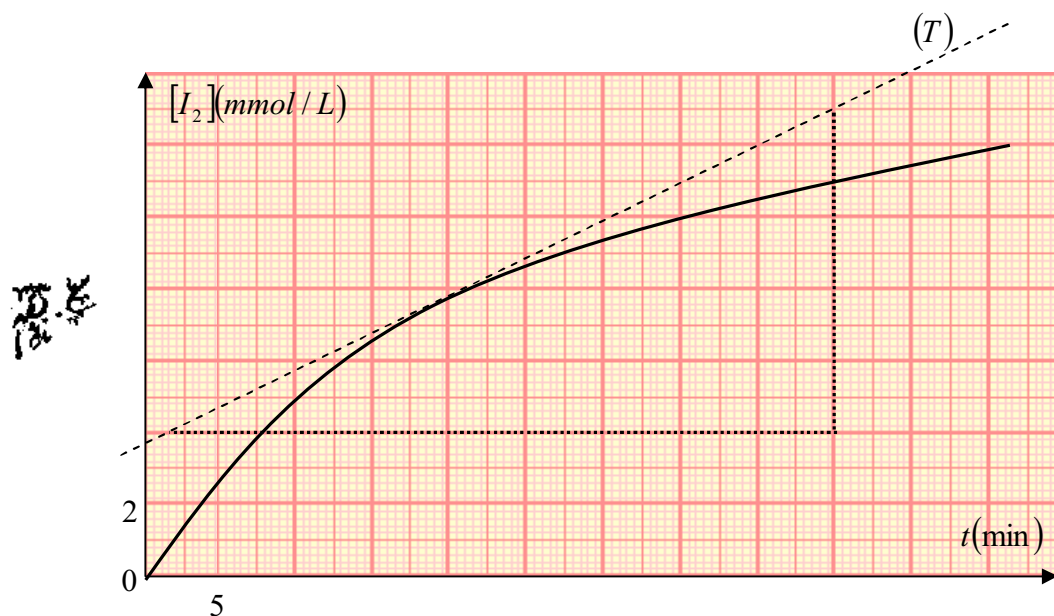
$$[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0} \quad \text{ومنه :}$$

(د) إكمال جدول القياسات :

نكمل جدول القياسات باستعمال العلاقة :  $[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{1,5 \times 10^{-2}.V'}{10 \times 10^{-3}} = 0,75.V'$

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	30	45	60
$V'(mL)$	0	4,0	6,7	8,7	10,4	13,1	15,3	16,7
$[I_2](\text{mmol / L})$	0	3,0	5,0	6,5	7,8	9,8	11,5	12,5

ه) رسم البيان  $[I_2] = f(t)$ :

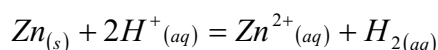
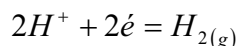
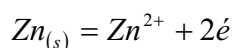


و) حساب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  بيانيا :  
 لدينا :  $v = \frac{1}{V_T} \times \frac{dx}{dt}$  ، أي  $v = \frac{1}{V_T} \times \frac{d([I_2] \times V_T)}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$  حيث :  $\frac{d[I_2]}{dt}$  هي ميل المماس في لحظة  $t$  .  
 السرعة الحجمية عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  : ميل المماس  $T$   

$$v \approx \frac{13,0 - 4,0}{45,0 - 1,5} = 0,21$$
 ، 
$$v \approx 0,21 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

## حل التمرين 5

1. كتابة معادلة التفاعل النمذج للتحويل :



2. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(aq)}$			
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mol			
ابتدائية	0	$3,5 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$	0	0
انتقالية	$x$	$3,5 \times 10^{-2} - x$	$2 \times 10^{-2} - 2x$	$x$	$x$
نهائية	$x_f$	$3,5 \times 10^{-2} - x_{\max}$	$2 \times 10^{-2} - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

حيث :  $n_0(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{2,3}{65} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ،  $n_0(\text{H}^+) = C_A \cdot V_A = 0,2 \times 0,1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

– المتفاعل المحد :

القيمة الأصغر لـ  $x$  في حل المعادلتين :  $3,5 \times 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

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

توافق المتفاعل المحد .

إذن المتفاعل المحد هو : حمض كلور الهيدروجين .

- استنتاج العلاقة بين  $[Zn^{2+}]$  و  $x$  :

$$[Zn^{2+}] = \frac{x}{V} = \frac{x}{0,1} \quad , \quad x = \frac{[Zn^{2+}]}{10}$$

من جدول تقدم التفاعل :

3. زمن نصف التفاعل :

تعريفه : هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي  $\frac{x_{\max}}{2}$ .

$$x_{\max} = \frac{[Zn^{2+}]_{\max}}{10} = \frac{100}{10} = 10mmol \quad , \quad \frac{x_{\max}}{2} = 5mmol \quad \text{قيمته : من البيان}$$

$$\frac{x_{\max}}{2} : \text{توافق على البيان} \quad [Zn^{2+}] = 10 \times 5 = 50mmol / L \quad , \quad \text{فاصلتها} \quad t_{1/2} \approx 4,5 \min$$

4. تركيب الوسط التفاعلي عند اللحظتين :  $t = t_f$  ،  $t = t_{1/2}$

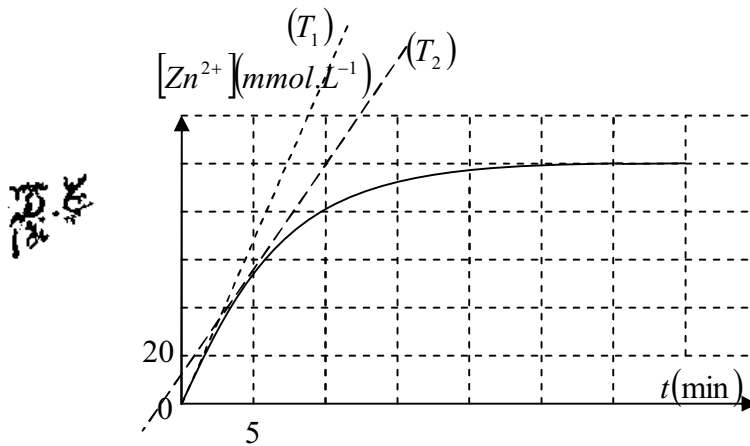
$$[Zn^{2+}] = 50mmol / L \quad , \quad x = 5mmol = 0,5 \times 10^{-2} mol \quad \text{عند اللحظة } t_{1/2} : \\ \text{تركيب الوسط :}$$

$Zn_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(aq)}$			
$3 \times 10^{-2} mol$	$10^{-2} mol$	$0,5 \times 10^{-2} mol$	$0,5 \times 10^{-2} mol$

$$[Zn^{2+}] = 100mmol / L \quad , \quad x = 10mmol = 10^{-2} mol \quad \text{عند اللحظة } t_f : \\ \text{تركيب الوسط :}$$

$Zn_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(aq)}$			
$2,5 \times 10^{-2} mol$	0	$10^{-2} mol$	$10^{-2} mol$

5. تعيين السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين :  $t = t_{1/2}$  ،  $t = 0$



عند اللحظة  $t = 0$  : ميل المماس  $T_1$

$$v = \frac{100 - 0,0}{7,5 - 0,0} = 13,3mmol.L^{-1}.min^{-1} \quad , \quad v \approx 1,3 \times 10^{-2} mol.L^{-1}.min^{-1}$$

عند اللحظة  $t_{1/2}$  : ميل المماس  $T_2$

$$v = \frac{100 - 12,0}{10 - 0,0} = 8,8mmol.L^{-1}.min^{-1} \quad v \approx 8,8 \times 10^{-3} mol.L^{-1}.min^{-1}$$

1. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$		
الحالة	التقدم			
ابتدائية	0	$n_0(H_2O_2)$	زيادة	0
انتقالية	$x$	$n_0(H_2O_2) - 2x$	زيادة	$x$
نهائية	$x_f$	$n_0(H_2O_2) - 2x_f$	زيادة	$x_f$

حيث :  $n_0(H_2O_2) = [H_2O_2]_0 \times V_s = 8,0 \times 10^{-2} \times 0,5 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 2. كتابة عبارة  $[H_2O_2]$  في اللحظة  $t$  بدلالة  $V_{O_2}$  ،  $V_M$  ،  $V_s$  ،  $[H_2O_2]_0$  :من جدول التقدم : في اللحظة  $t$  يكون عدد مولات  $H_2O_2$  هو  $n(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2x$ 

$$[H_2O_2] = \frac{n(H_2O_2)}{V_s} = \frac{n_0(H_2O_2) - 2x}{V_s} = \frac{n_0(H_2O_2)}{V_s} - 2 \frac{x}{V_s} , \quad x = \frac{V_{O_2}}{V_M} \quad \text{أي :}$$

ومنه :

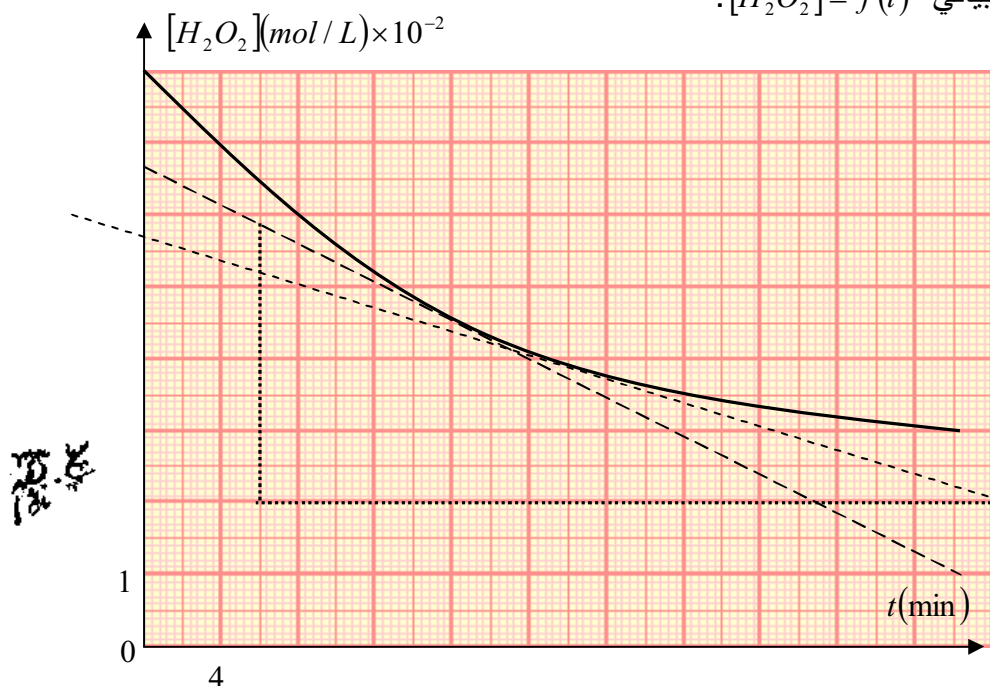
$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - 2 \frac{V_{O_2}}{V_s \cdot V_M}$$

3. أ) إكمال الجدول :

نكمل الجدول باستعمال العلاقة السابقة :  $[H_2O_2] = 8,0 \times 10^{-2} - 2 \cdot \frac{V_{O_2}}{0,5 \times 24}$ 

$$[H_2O_2] = 8,0 \times 10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{6}$$

$t(\text{min})$	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$V_{O_2}(\text{mL})$	0	60	114	162	204	234	253	276	288	294	300
$[H_2O_2](\text{mol/L}) \times 10^{-2}$	8,0	7,0	6,1	5,3	4,6	4,1	3,8	3,4	3,2	3,1	3,0

ب) رسم المنحنى البياني  $[H_2O_2] = f(t)$  :



(ج) عبارة السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي :  $v = \frac{1}{V_s} \times \frac{dx}{dt}$  .

(د) حساب سرعة التفاعل الكيميائي في اللحظتين  $t_1 = 16 \text{ min}$  ،  $t_2 = 24 \text{ min}$  :

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - 2 \frac{x}{V_s}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -2 \cdot \frac{1}{V_s} \times \frac{dx}{dt} = -2v \quad , \quad \boxed{v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt}}$$

حيث أن :  $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$  يمثل ميل المماس في اللحظة  $t$

$$v_1 = -\frac{1}{2} \left( -\frac{3,8 \times 1}{7,1 \times 4} \right) \times 10^{-2} \approx 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} : t_1 \text{ اللحظة}$$

$$v_2 = -\frac{1}{2} \left( -\frac{3,2 \times 1}{9,5 \times 4} \right) \times 10^{-2} \approx 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} : t_2 \text{ اللحظة}$$

- كيفية تغير سرعة التفاعل : نلاحظ أن السرعة تتناقص مع مرور الزمن .

(هـ) زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  بيانيا : يوافق  $\frac{x_{\max}}{2}$

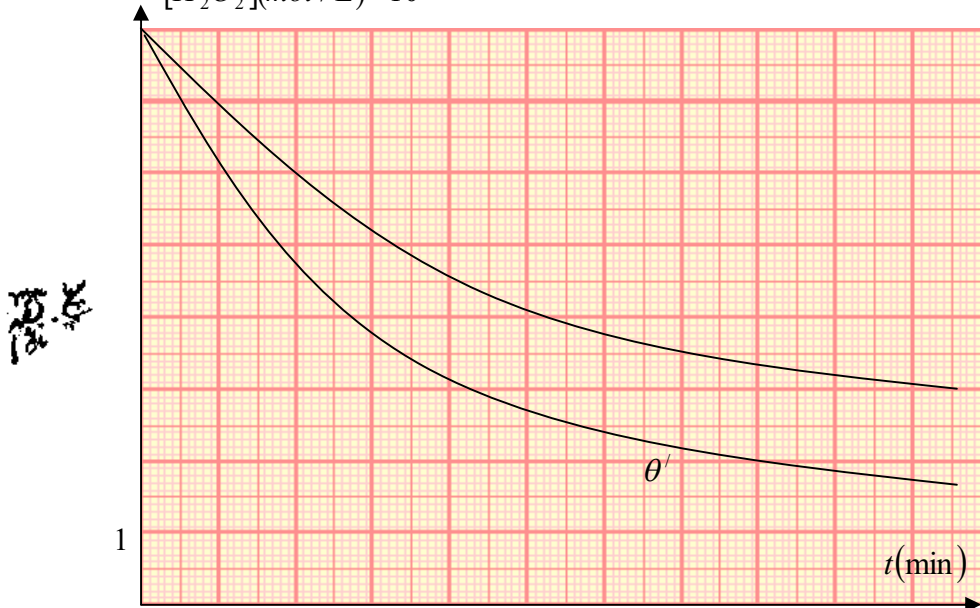
$$\text{لحساب قيمة التقدم الأعظمي نضع } n_0(H_2O_2) - 2x_{\max} = 0 \text{ حيث : } n_0(H_2O_2) = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{ومنه : } x_{\max} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol و } \frac{x_{\max}}{2} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{حساب } [H_2O_2] \text{ الموافق : } [H_2O_2] = \frac{n_0(H_2O_2) - 2\left(\frac{x_{\max}}{2}\right)}{V_s} = \frac{4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2}}{0,5} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

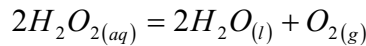
إذن و من البيان الزمن الموافق لهذه القيمة هو :  $t_{1/2} \approx 20 \text{ min}$

4. شكل منحنى تغير  $[H_2O_2]$  بدلالة الزمن في الدرجة  $\theta' = 35^\circ \text{C}$  :



التبرير : من أجل درجة الحرارة  $12^\circ \text{C} < \theta' = 35^\circ \text{C}$  يصل التفاعل إلى نهايته في مدة أقل من السابق لأن الحرارة عامل منشط للتفاعل .

1. أ) حساب التركيز المولي الحجمي للماء الأكسجيني :



$$C(O_2) = \frac{n}{V} = \frac{0,446}{1} = 0,446 \text{ mol/L} \quad \text{أي} \quad n(O_2) = \frac{V_g}{V_M} = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ mol}$$

$$C(H_2O_2) = 2C(O_2) = 2 \times 0,893 \quad , \quad \boxed{C(H_2O_2) = C = 0,893 \text{ mol/L}} \quad \text{ومنه :}$$

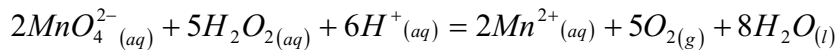
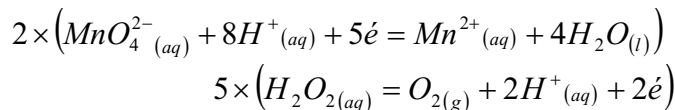
ب) - نسمي هذه العملية بـ : عملية التمديد .

- استنتاج الحجم  $V_1$  :

$$C.V_1 = C_1.0,1 \quad \text{أي} \quad V_1 = \frac{0,1C_1}{C} = \frac{0,1 \times 0,1}{0,893}$$

$$\boxed{V_1 \approx 11,2L}$$

2. أ) كتابة معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية :



ب) استنتاج التركيز المولي الحجمي لمحلول الماء الأكسجيني الابتدائي  $C_0$  :



$$\frac{n_0(MnO_4^-)}{2} = \frac{n_0(H_2O_2)}{5} \quad \text{عند التكافؤ :}$$

$$\frac{C_2 \times V_E}{2} = \frac{C' \times V'}{5} \quad \text{أي :}$$

حيث :  $V'$  الحجم المعايير ،  $C'$  تركيز المحلول الممدد .

$$C' = \frac{5}{2} \times \frac{C_2.V_E}{V'} = \frac{5}{2} \times \frac{0,02 \times 0,038}{0,02} = 0,95 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

التركيز المولي الحجمي  $C_0$  :

$$C'.V = C_0.V_1 \quad \text{التمديد :}$$

حيث :  $V = 100 \text{ mL}$  الحجم الممدد

$V_1 = 11,2 \text{ mL}$  حجم العينة

$$C_0 = \frac{C'.V}{V_1} = \frac{0,95 \times 10^{-1} \times 0,1}{0,0112} \approx 0,85 \text{ mol/L}$$

$$\boxed{C_0 \approx 0,85 \text{ mol.L}^{-1}}$$

ومنه : هذه النتيجة التجريبية لا تتوافق مع ما كتب على ملصوقة القارورة

1. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$Mg_{(s)} + 2H_3^+O_{(aq)} = 2H_2O_{(l)} + H_{2(g)} + Mg^{2+}$				
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ $mol$				
ابتدائية	0	0,041	0,30		0	0
انتقالية	$x$	$0,041 - x$	$0,30 - 2x$	/	$x$	$x$
نهائية	$x_f$	$0,041 - x_f$	$0,30 - 2x_f$	/	$x_f$	$x_f$

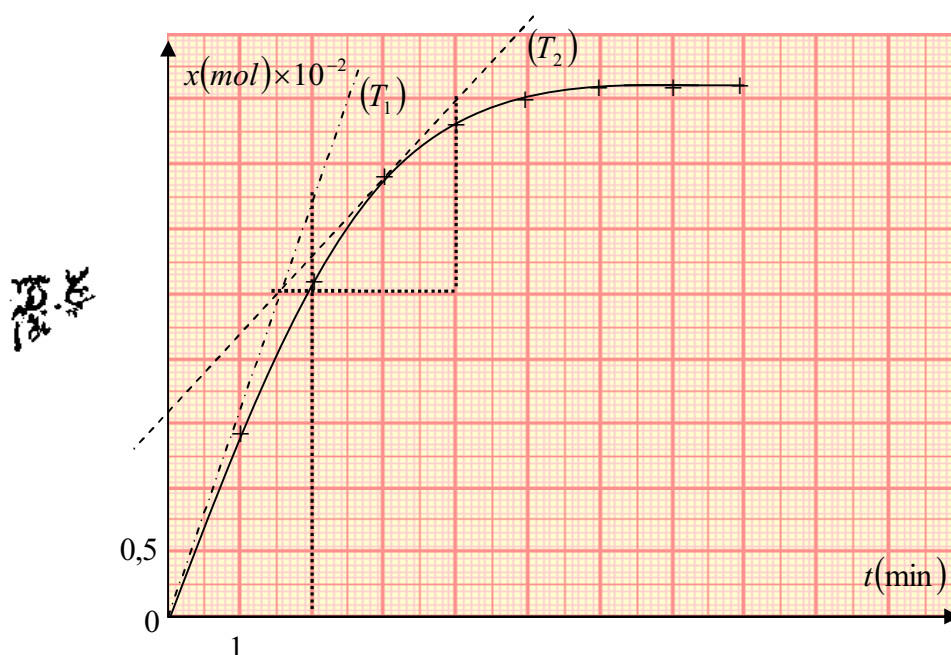
حيث :  $n_0(Mg) = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{24,3} = 0,041mol$  ,  $n_0(H_3^+O) = C.V = 5,0 \times 0,060 = 0,30mol$

2. جدول القياسات :

لإكمال الجدول نستعمل العلاقة :  $x = \frac{V_{H_2}}{V_M} = \frac{V_{H_2}}{24}$

$t(\min)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{H_2}(mL)$	0	336	625	810	910	970	985	985	985
$x(mol) \times 10^{-2}$	0	1,4	2,6	3,4	3,8	4,0	4,1	4,1	4,1

3. رسم المنحنى  $x = f(t)$  :



4. - تعيين التقدم النهائي  $x_f$  للتفاعل الكيميائي :

من البيان  $x_f \approx 4,1 \times 10^{-2} mol$

- المتفاعل المحد :

لدينا من جدول التقدم :  $0,041 - x = 0 \Rightarrow x = 0,041mol$

$0,30 - 2x = 0 \Rightarrow x = 0,15mol$

ومنه : المتفاعل المحد هو المغنيزيوم  $Mg$

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

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{dx}{dt} \text{ : لدينا}$$

: ميل المماس عند اللحظة  $t$  ، ومنه :

– سرعة تشكل ثنائي الهيدروجين في اللحظة  $(t = 0 \text{ min})$  : ميل المماس  $T_1$

$$v = \frac{(6,5 - 0,0) \times 0,5 \times 10^{-2}}{2,0 - 0,0} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \quad , \quad \boxed{v = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}}$$

– سرعة تشكل ثنائي الهيدروجين في اللحظة  $(t = 3 \text{ min})$  : ميل المماس  $T_2$

$$v = \frac{(8,0 - 5,0) \times 10^{-2}}{4,0 - 1,5} = 0,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \quad , \quad \boxed{v = 0,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}}$$

6. تعيين زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  :

– هو المدة التي يبلغ فيها التفاعل نصف تقدمه النهائي .

$$\frac{x_f}{2} = \frac{4,1 \times 10^{-2}}{2} = 0,02 \text{ mol} \quad , \quad \boxed{\frac{x_f}{2} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

نقرأ من البيان :  $t_{1/2} = 1,5 \text{ min}$

7. حساب تركيز شوارد الهيدرونيوم  $(H_3^+O)$  في الوسط التفاعلي عند انتهاء التحول الكيميائي :

$$[H_3^+O]_f = \frac{n(H_3^+O)_f}{V} \text{ : لدينا}$$

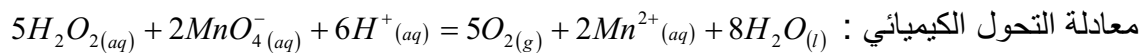
$$n_f(H_3^+O)_f = C.V - 2x_f = 0,30 - 2 \times 4,1 \times 10^{-2} = 0,218 \text{ mol} \quad \text{حيث :}$$

$$V = 60 \text{ mL} = 0,060 \text{ L}$$

$$[H_3^+O]_f = \frac{0,218}{0,060} = 3,63 \text{ mol} / \text{L} \quad , \quad \boxed{[H_3^+O]_f = 3,63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \text{ : ومنه}$$

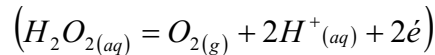
20.6

1. كتابة الثنائيتين (Ox / Réd) المتفاعلتين :



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

ب) المعادلتان النصفيتان للأكسدة - إرجاع هما :  $(MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- = Mn^{2+}(aq) + 4H_2O_{(l)})$



2. أ) المتفاعل المحد قبل التكافؤ : هو برمنغنات البوتاسيوم .

ب) مؤشر التكافؤ : استقرار اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم .

3. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$5H_2O_{2(aq)} + 2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) = 5O_{2(g)} + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O_{(l)}$					
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mol					
ابتدائية	0	$n_0(H_2O_2)$	$n_0(MnO_4^-)$	$n_0(H^+)$	0	0	زيادة
نهائية	$x_E$	$n_0(H_2O_2) - 5x_E$	$n_0(MnO_4^-) - 2x_E$	$n_0(H^+) - 6x_E$	$5x_E$	$2x_E$	زيادة

العلاقة بين كمية مادة  $MnO_4^-$  و كمية مادة  $H_2O_2$  :

$$n_0(MnO_4^-) - 2x_E = 0 \Rightarrow \frac{n_0(MnO_4^-)}{2} = x_E \quad \text{- عند التكافؤ يكون لدينا :}$$

$$n_0(H_2O_2) - 5x_E = 0 \Rightarrow \frac{n_0(H_2O_2)}{5} = x_E \quad \text{و}$$

$$\frac{n_0(MnO_4^-)}{2} = \frac{n_0(H_2O_2)}{5} \quad \text{أي :}$$

$$n_0(MnO_4^-) = C' \cdot V'_E , \quad n_0(H_2O_2) = C \cdot V \quad \text{حيث :}$$

$$n_0(H_2O_2) = \frac{5}{2} \times n_0(MnO_4^-) \quad \text{ومنه :}$$

4. إيجاد  $[H_2O_2]$  بدلالة  $C_1$  ،  $V_0$  ،  $V_E$  :

$$n(H_2O_2) = [H_2O_2] \cdot V_0 \quad \text{لدينا :}$$

$$n(MnO_4^-) = C_1 \cdot V_E$$

$$[H_2O_2] = \frac{5}{2} \times \frac{C_1 \cdot V_E}{V_0} \quad \text{ومنه :}$$

$$[H_2O_2] = \frac{5}{2} \times \frac{0,2 \times 14,6}{10} ,$$

$$[H_2O_2] = 7,3 \times 10^{-1} \text{ mol / L} \quad \text{تطبيق عددي :}$$

5. عند استعمال وسط معتدلا أو أقل حموضة :

- يتشكل أكسيد المنغنيز  $MnO_2$  ذي اللون الأسمر الداكن، مما يجعل مشاهدة اللون البنفسجي غير ممكنة .

1. جدول التقدم :

المعادلة		$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(aq)}$			
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mol			
ابتدائية	0	$1,54 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$	0	0
انتقالية	x	$1,54 \times 10^{-2} - x$	$2 \times 10^{-2} - 2x$	x	x
نهائية	$x_f$	$1,54 \times 10^{-2} - x_f$	$2 \times 10^{-2} - 2x_f$	$x_f$	$x_f$

حيث :  $n_0(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{65} = 1,54 \times 10^{-2} mol$

$n_0(H^+) = C.V = 5,0 \times 10^{-1} \times 0,040 = 2,0 \times 10^{-2} mol$

- استنتاج العلاقة بين التقدم x و حجم الغاز المنطلق  $V_{H_2}$  :

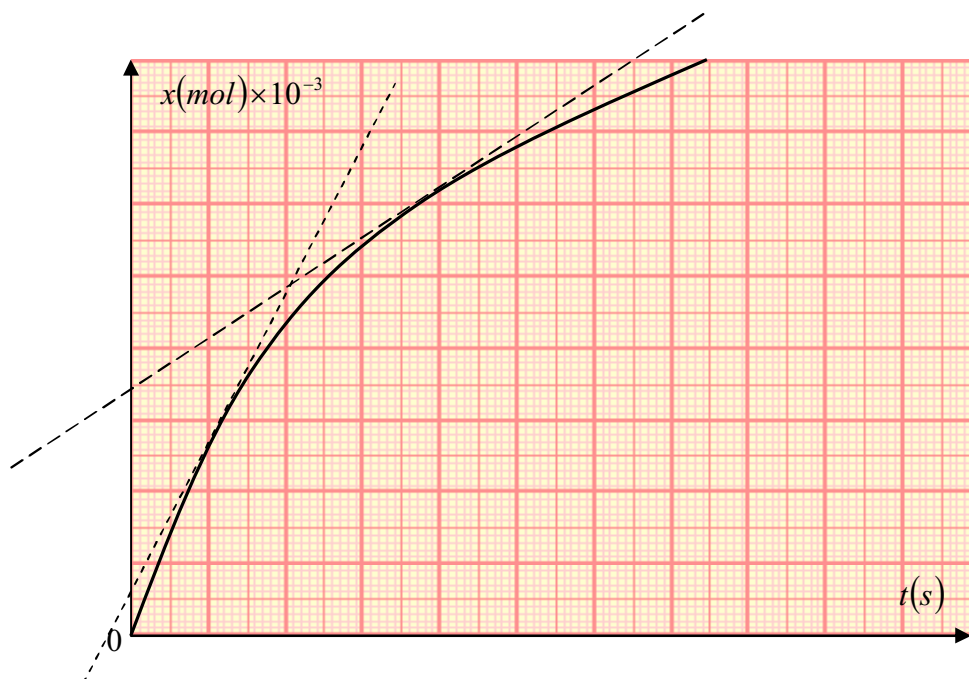
$$x = \frac{V_{H_2}}{V_M} = \frac{V_{H_2}}{25}$$

لدينا :

2. إكمال الجدول : باستعمال العلاقة السابقة

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
$x(mol) \times 10^{-3}$	0	1,44	2,56	3,44	4,16	4,80	5,28	6,16	6,80	8,00

3. رسم البيان  $x = f(t)$  : سلم الرسم  $1cm \rightarrow 100s$  ،  $1cm \rightarrow 1,0 \times 10^{-3} mol$



4. حساب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين :  $t_1 = 100s$  ،  $t_2 = 400s$

41

- عبارة السرعة الحجمية :  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$  ، حيث :

$\frac{dx}{dt}$  : ميل المماس في اللحظة  $t$  .

- قيمة السرعة الحجمية في اللحظة  $t_1 = 100s$  :  $v_1 = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{0,040} \times \frac{(6,5-1,0) \times 10^{-3}}{3,0-0,1} \approx 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$v_1 \approx 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- قيمة السرعة الحجمية في اللحظة  $t_2 = 400s$  :  $v_2 = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{0,040} \times \frac{(8,0-4,0) \times 10^{-3}}{6,4-1,0} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$v_2 \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- تطور السرعة : تتناقص مع مرور الزمن .

التعليل :  $v_2 < v_1$

5. أ) حساب التقدم الأعظمي :  $x_{\max}$  :

- من جدول التقدم :  $x_{\max} = 10^{-2} \text{ mol}$

- استنتاج المتفاعل المحد : المتفاعل المحد هو حمض كلور الهيدروجين .

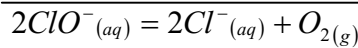
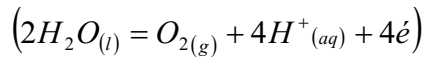
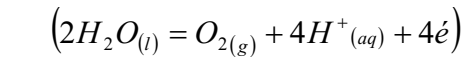
ب) زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  :

- تعريفه : هو المدة الزمنية التي يبلغ فيها تقدم التفاعل نصف قيمة تقدمه الأعظمي  $\frac{x_{\max}}{2}$  .

- قيمته : من البيان  $t_{1/2} \approx 270s$  ، حيث :  $\frac{x_{\max}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

## حل التمرين 11

1. كتابة معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية :



2. أ) جدول تقدم التفاعل :

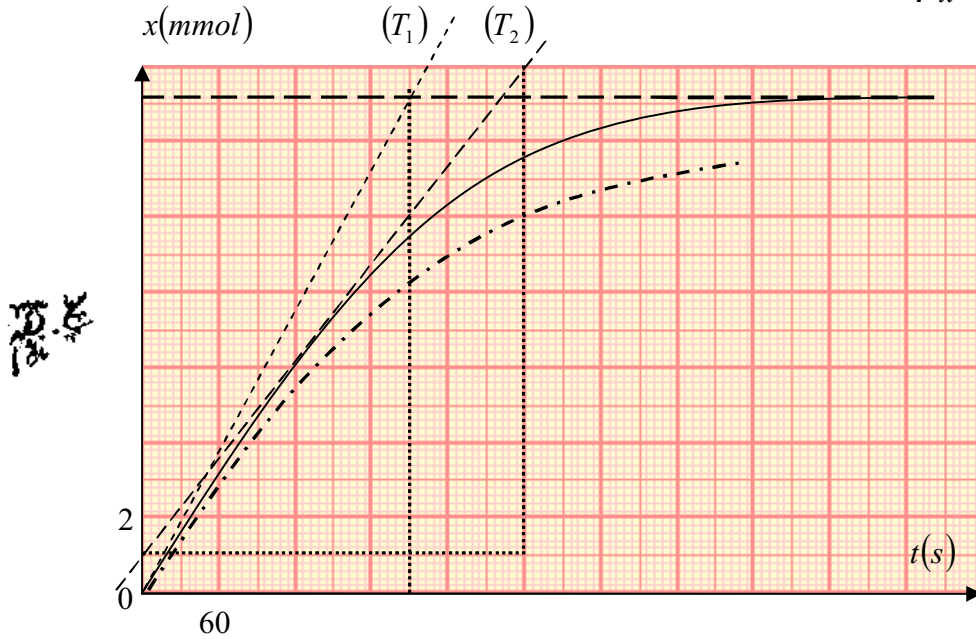
معادلة التفاعل		$2ClO^-_{(aq)} = 2Cl^-_{(aq)} + O_{2(g)}$		
الحالة	التقدم	كمية المادة		
ابتدائية	0	$n_0(ClO^-)$	0	0
انتقالية	$x$	$n_0(ClO^-) - x$	$2x$	$x$
نهائية	$x_f$	$n_0(ClO^-) - x_f$	$2x_f$	$x_f$

ب) - إكمال جدول القياسات بحساب قيم تقدم التفاعل  $x$  :

$$x = \frac{V_{O_2}}{V_M} = \frac{V_{O_2}}{24}$$

$t(s)$	0	60	120	180	240	300	360	420	450	480
$V_{O_2}(mL)$	0	79	148	203	248	273	298	312	316	316
$x(mmol)$	0	3,3	6,2	8,5	10,3	11,4	12,4	13,0	13,2	13,2

- رسم البيان  $x = f(t)$  :



ج) - التقدم الأعظمي  $x_{max} : x_{max} = 13,2 mmol$  .

- استنتاج  $[ClO^-]_0 : [ClO^-]_0 = \frac{n_0(ClO^-)}{V}$  ، حيث  $n_0(ClO^-) = 2x_{max} = 26,4 mmol$

ومنه :  $[ClO^-]_0 = \frac{0,0264}{0,11}$  ،  $[ClO^-]_0 = 0,24 mol / L$

د) زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  : هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي .

- نقرأ على البيان القيمة الموافقة لـ  $\frac{x_{max}}{2} = 6,6 mmol$  ، نجد :  $t_{1/2} \approx 126 s$  .

هـ) - إثبات صحة العلاقة : من جدول التقدم  $n(ClO^-) = n_0(ClO^-) - 2x$  ، ومنه  $\frac{dn_{ClO^-}}{dt} = -2 \frac{dx}{dt}$

- حساب السرعة الحجمية لإختفاء شوارد  $ClO^-$  في اللحظات  $t = 0$  ،  $t = t_{1/2}$  ،  $t = 5t_{1/2}$  :  $v = -\frac{2}{V_T} \cdot \frac{dx}{dt}$

عند  $t = 0$  :  $v_1 \approx -1,13 mmol.s^{-1}.L^{-1}$  ،  $v_1 = -\frac{2}{0,11} \cdot \frac{(6,5-0) \times 2}{(3,5-0) \times 60} \approx -1,13$

عند  $t = t_{1/2}$  :  $v_2 \approx -0,73 mmol.s^{-1}.L^{-1}$  ،  $v_2 = -\frac{2}{0,11} \cdot \frac{(7-1) \times 2}{(5-0) \times 60} \approx -0,73$

عند  $t = 5t_{1/2}$  :  $v_3 \approx 0$  .

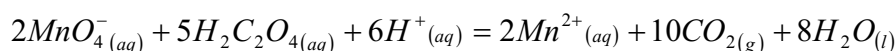
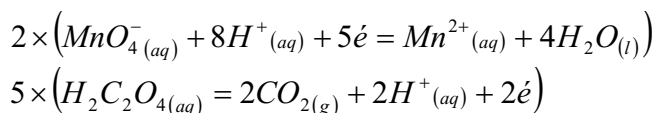
- الملاحظة : نلاحظ أن السرعة الحجمية لإختفاء  $ClO^-$  تتناقص مع مرور الزمن إلى أن تنعدم .

و) الرسم الكيفي لشكل المنحنى  $x = f(t)$  في حالة عدم وجود لشوارد  $Co^{2+}$  على البيان السابق .

- التبرير : إن عدم وجود لشوارد  $Co^{2+}$  ( وسيط ) يجعل بلوغ التفاعل لتقدمه الأعظمي في مدة زمنية أكبر .



1. تعريف كل من المؤكسد و المرجع :  
 - المؤكسد : هو فرد كيميائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر .  
 - المرجع : هو فرد كيميائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر .  
 2. كتابة المعادلتين النصفيتين و معادلة تفاعل الأكسدة إرجاعية :  
 الثنائيتان (Ox/ Réd) الداخلتان في التفاعل هما :  $(MnO_4^- / Mn^{2+})$  و  $(CO_2 / H_2C_2O_4)$  .  
 - معادلة التفاعل الحادث :



2. جدول تقدم التفاعل :

العادلة		$2MnO_4^-(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) + 6H^+(aq) = 2Mn^{2+}(aq) + 10CO_2(g) + 8H_2O(l)$					
الحالة	التقدم	كمية المادة					
ابتدائية		$n_0(MnO_4^-)$	$n_0(H_2C_2O_4)$	$n_0(H^+)$	0	0	
انتقالية		$n_0(MnO_4^-) - 2x$	$n_0(H_2C_2O_4) - 5x$	$n_0(H^+) - 6x$	2x	10x	/
نهائية		$n_0(MnO_4^-) - 2x_f$	$n_0(H_2C_2O_4) - 5x_f$	$n_0(H^+) - 6x_f$	2x <sub>f</sub>	10x <sub>f</sub>	/

حيث :  $n_0(MnO_4^-) = C_1 \cdot V_1 = 0,2 \times 0,05 = 0,01 \text{ mol}$

$n_0(H_2C_2O_4) = C_2 \cdot V_2 = 0,6 \times 0,050 = 0,03 \text{ mol}$

4. أ) حساب التركيز المولي الابتدائي في المزيج :

- لـ  $MnO_4^-$  :  $[MnO_4^-]_0 = \frac{n_0(MnO_4^-)}{V_T} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ mol/L}$

- لـ  $H_2C_2O_4$  :  $[H_2C_2O_4]_0 = \frac{n_0(H_2C_2O_4)}{V_T} = \frac{0,03}{0,1} = 0,3 \text{ mol/L}$

ب) تبيان أن التركيز المولي لشوارد  $Mn^{2+}$  في المزيج يعطى بالعلاقة :

$$[Mn^{2+}] = \frac{C_1}{2} - [MnO_4^-]$$

لدينا من جدول التقدم : (1)  $[Mn^{2+}] = \frac{2x}{V_T}$  .....

و أيضا :  $[MnO_4^-] = \frac{n_0(MnO_4^-) - 2x}{V_T} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_T} - \frac{2x}{V_T}$

أي :  $\frac{2x}{V_T} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_T} - [MnO_4^-]$

و بالتعويض في العلاقة (1) :  $[Mn^{2+}] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_T} - [MnO_4^-]$  ، حيث :  $V_T = 2V_1$  .

ومنه :  $[Mn^{2+}] = \frac{C_1 \times V_1}{2V_1} - [MnO_4^-]$

$$[Mn^{2+}] = \frac{C_1}{2} - [MnO_4^-]$$

ج) استنتاج العلاقة بين سرعة اختفاء شوارد  $MnO_4^-$  و سرعة تشكل شوارد  $Mn^{2+}$  :

$$- \text{سرعة تشكل الشوارد } Mn^{2+} : n(Mn^{2+}) = 2x \quad , \quad v_1 = \frac{dn(Mn^{2+})}{dt}$$

$$\text{أي : } v_1 = 2 \frac{dx}{dt}$$

$$- \text{سرعة اختفاء شوارد } MnO_4^- : n(MnO_4^-) = C_1 V_1 - 2x \quad , \quad v_2 = \frac{dn(MnO_4^-)}{dt}$$

$$\text{أي : } v_1 = -2 \frac{dx}{dt}$$

$$\text{ومنه : } v_1 = -v_2 \quad \text{أو} \quad \frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = -\frac{dn(MnO_4^-)}{dt}$$

د) حساب السرعة المتوسطة لتشكل شوارد  $Mn^{2+}$  بين اللحظتين  $t_1 = 3 \text{ min}$  و  $t_2 = 6 \text{ min}$  : لدينا :

$$- \text{عند اللحظة } t_1 = 3 \text{ min} : n_1(MnO_4^-) = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$- \text{عند اللحظة } t_2 = 6 \text{ min} : n_2(MnO_4^-) = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{السرعة المتوسطة لاختفاء } MnO_4^- : v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{(0,5 - 6) \times 10^{-3}}{6 - 3}$$

$$v_m \approx -1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

ومنه السرعة المتوسطة لتشكل شوارد  $Mn^{2+}$  بين اللحظتين  $t_1$  و  $t_2$  :

$$v_m \approx 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

### حل التمرين 13



الطريقة الأولى

1. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$CaCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$				
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mol				
ابتدائية	0	$2 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$2 \times 10^{-2} - x$	$10^{-2} - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	$x_f$	$2 \times 10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2x_f$	$x_f$	$x_f$	بوفرة

$$\text{حيث : } n_0(CaCO_3) = \frac{m}{M} = \frac{2,0}{100} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(H^+) = C.V = 1,0 \times 10^{-1} \times 0,1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2. العلاقة بين  $n_{CO_2}$  كمية مادة الغاز المنطلق و x تقدم التفاعل :

من جدول التقدم

$$n_{CO_2} = x$$

3. إكمال الجدول السابق : بتطبيق قانون الغاز المثالي  $PV = nRT$

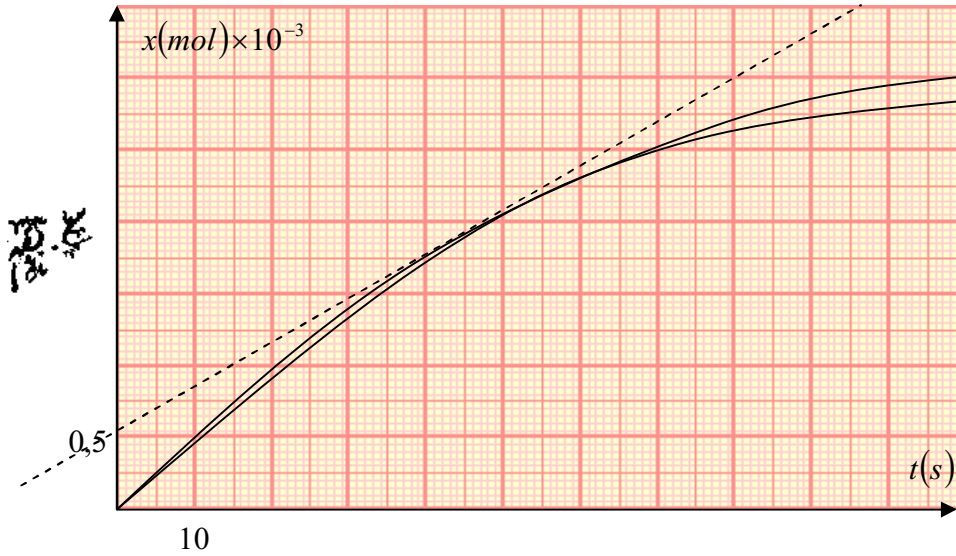
$$n_{CO_2} = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{CO_2} = x = 0,92 \text{ mmol} : \text{أي} , n_{CO_2} = \frac{2280 \times 10^{-3}}{8,31 \times 298} = 0,92 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

و بنفس الطريقة نحصل على باقي القيم المدونة في الجدول :

$t(s)$	20	60	100
$P_{(CO_2)}(Pa)$	2280	5560	7170
$n_{(CO_2)}(mmol)$	0,92	2,24	2,89
$x(mmol)$	0,92	2,24	2,89

4. تمثيل بيان الدالة  $x = f(t)$  :



الطريقة الثانية

1. حساب كمية مادة شوارد الهيدروجين في كل لحظة :  $n_{H^+} = [H^+]V = [H^+] \times 0,1$

$$n_{H^+} = 8,0 \text{ mmol} : \text{أي} , n_{H^+} = 0,080 \times 0,1 = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

وبنفس الطريقة نحصل على باقي القيم المدونة في الجدول : صفحة 33

2. العبارة الحرفية التي تعطي  $n_{H^+}$  بدلالة التقدم  $x$  وكمية المادة  $n_0$  لشوارد  $H^+$  :

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

3. حساب قيمة التقدم  $x$  في كل لحظة :  $x = \frac{n_0 - n_{H^+}}{2}$

$$x = 1,0 \text{ mmol} : \text{أي} , x = \frac{10^{-2} - 8,0 \times 10^{-3}}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x = 2,2 \text{ mmol} : \text{أي} , x = \frac{10^{-2} - 5,6 \times 10^{-3}}{2} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

القيمة الثالثة :  $x = \frac{10^{-2} - 4,0 \times 10^{-3}}{2} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ، أي :  $x = 3,0 \text{ mmol}$

$t(s)$	20	60	100
$[H^+](\text{mol.L}^{-1})$	0.080	0.056	0.040
$n_{(H^+)}(\text{mmol})$	8,0	5,6	4,0
$x(\text{mmol})$	1,0	2,2	3,0



4. رسم البيان  $x = f(t)$  : على نفس البيان السابق .

الاستنتاج : نحصل على نفس مقدار التقدم في أي لحظة .

5. تحديد المتفاعل المحد :

من جدول التقدم لدينا :  $2 \times 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$10^{-2} - 2x = 0 \Rightarrow x = 0,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

ومنه فإن  $H^+$  هو المتفاعل المحد .

6. استنتاج زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  :

لدينا :  $\frac{x_f}{2} = \frac{5}{2} = 2,5 \text{ mmol}$  ، بالإسقاط نجد

$t_{1/2} \approx 70 \text{ s}$

7. حساب السرعة الحجمية للتفاعل عند  $t = 50 \text{ s}$  :

لدينا :  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$

تطبيق عددي :  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{0,1} \times \frac{(2,0 - 0,5) \times 10^{-3}}{5 \times 10,0 - 0,0} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

$v = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

## حل التمرين 14

1. - اسم الأستر المتشكل : إيثانوات الإيثيل .

- الشاردة السالبة  $A^-$  : الإيثانوات  $(CH_3COO^-)$  .

2. يمكن متابعة التفاعل بواسطة قياس الناقلية لوجود شوارد :

- الشاردة  $A^-$  ، - الشاردة  $OH^-$

- الشاردة التي لا تغير الناقلية خلال الزمن هي : الشاردة غير الفعالة  $Na^+$  ، حيث يبقى تركيزها ثابتاً أثناء التفاعل .

3. أ/ حساب النسبة  $\frac{K}{V}$  :

في اللحظة  $t = 0$  :  $G_0 = K\sigma_0$  ، أي :  $K = \frac{G_0}{\sigma_0}$  حيث :  $G_0 = 2,50 \text{ ms}$

$\sigma_0 = [Na^+] \lambda_{Na^+} + [OH^-] \lambda_{OH^-} = \frac{n_1}{V} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$

أي :  $K = \frac{G_0}{\frac{n_1}{V} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})}$

ومنه :  $\frac{K}{V} = \frac{G_0}{n_1(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})}$

تطبيق عددي :  $\frac{K}{V} = \frac{2,50 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-3}(5 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-2})}$

$$\frac{K}{V} = 100 m^{-2}$$



(ب) جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$CH_3COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) = CH_3COO^-(aq) + C_2H_5COOH(aq)$			
الحالة	التقدم	كمية المادة بـ mol			
ابتدائية	$x$	زيادة	$1,0 \times 10^{-3}$	0	0
نهائية	$x_{max}$	زيادة	$1,0 \times 10^{-3} - x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

- التأكد من قيمة الناقلية في نهاية التفاعل :

في نهاية التفاعل يكون :  $n(OH^-) = 0$  ،  $n(A^-) = x_{max} = n_1$

أي :  $[Na^+] = \frac{n_1}{V}$  ،  $[A^-] = \frac{n_1}{V}$

- قيمة الناقلية في نهاية التفاعل :  $G_f = \frac{K}{V} \cdot n_1(\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})$

تطبيق عددي :  $G_f = 100 \times 10^{-3} \times (5 \times 10^{-3} + 4,1 \times 10^{-3}) = 0,91 \times 10^{-3} S$

$$G_f = 0,91 mS$$

4. التأكد من أن عبارة التقدم  $x$  بدلالة  $G_t$  هي :  $x = 1,57 \times 10^{-3} - 0,63.G_t$

في اللحظة  $t$  :  $G_t = K \cdot \sigma_t$

أي :  $G_t = K([OH^-]\lambda_{OH^-} + [A^-]\lambda_{A^-} + [Na^+]\lambda_{Na^+})$

$$G_t = K\left(\frac{n_1 - x}{V} \cdot \lambda_{OH^-} + \frac{x}{V} \cdot \lambda_{A^-} + \frac{n_1}{V} \cdot \lambda_{Na^+}\right)$$

$$G_t = \frac{K}{V}((n_1 - x)\lambda_{OH^-} + x\lambda_{A^-} + n_1\lambda_{Na^+})$$

ومنه :  $x = n_1 \left( \frac{\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+}}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}} \right) - \frac{V}{K} \left( \frac{1}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}} \right) \cdot G_t$

و بالتعويض نجد العلاقة :  $x = 1,57 \times 10^{-3} - 0,63.G_t$

- ملء السطر الثالث في الجدول :

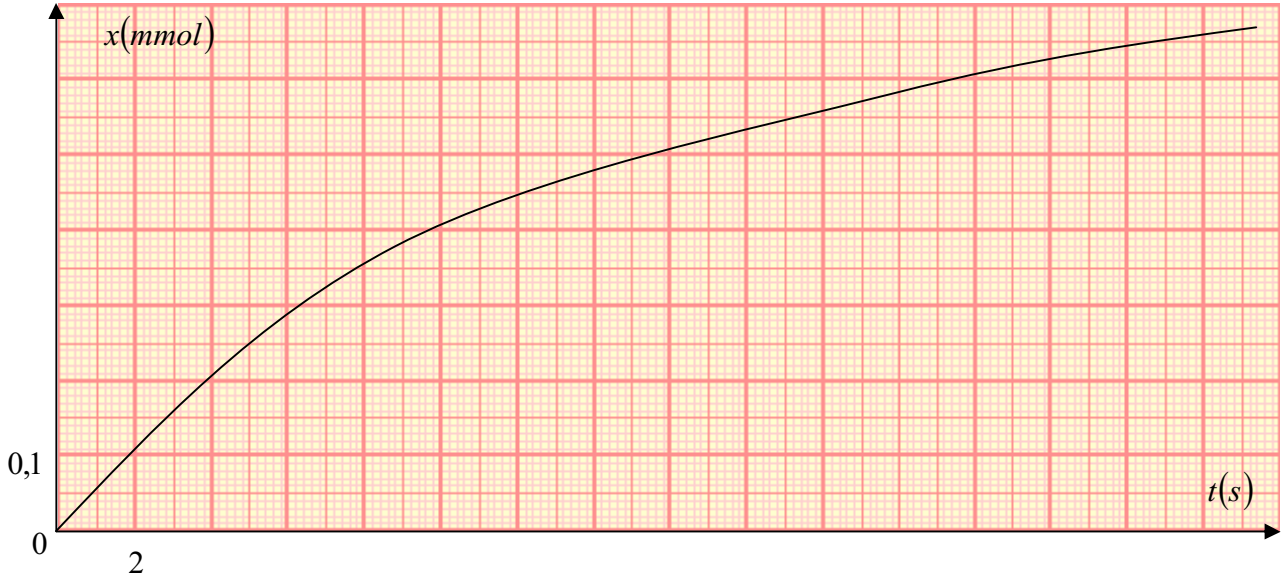
باستعمال العلاقة :  $x = 1,57 \times 10^{-3} - 0,63.G_t$  ، نحصل على النتائج المدونة في السطر الثالث

من الجدول التالي

نهاية التفاعل	27	20	13	9	5	0	$t(\min)$
0.91	1.48	1.60	1.78	1.92	2.10	2.50	$G(mS)$
1,00	0,64	0,56	0,45	0,36	0,25	0	$x(mmole)$

5. رسم البيان  $x = f(t)$  ( الصفحة الموالية 48 )

– البيان  $x = f(t)$  :



– استنتاج زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  : يوافق  $\frac{x_{\max}}{2}$

$$\frac{x_{\max}}{2} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{2} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

حيث :  $\frac{x_{\max}}{2} = 0,5 \text{ mmol}$  ,

نقرأ على البيان :  $t_{1/2} = 16 \text{ min}$

## حل التمرين 15

1. يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية :  
لوجود الشوارد في المحلول : – شاردة الهيدرونيوم  $H_3^+O$  .  
– شاردة الكلور  $Cl^-$  .

2. جدول تقدم التفاعل :

المعادلة		$(CH_3)C - Cl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} = (CH_3)C - OH_{(aq)} + H_3^+O_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كمية المادة				
ابتدائية		$n_0$		0	0	0
انتقالية		$n_0 - x$	/	$x$	$x$	$x$
نهائية		$n_0 - x_{\max}$	/	$x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

3. تحديد قيمة التقدم الأعظمي :  $n_0 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_0 = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

4. كتابة عبارة الناقلية النوعية  $\sigma$  بالشكل :  $\sigma = K.x$

- من جدول تقدم التفاعل لدينا :  $[H_3^+O]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V}$

حيث :  $\sigma = [H_3^+O]\lambda_{H_3^+O} + [Cl^-]\lambda_{Cl^-} = \frac{x}{V}\lambda_{H_3^+O} + \frac{x}{V}\lambda_{Cl^-} = \left(\frac{\lambda_{H_3^+O} + \lambda_{Cl^-}}{V}\right).x(t)$

ومنه :  $\sigma = K.x(t)$  ,  $K = \left(\frac{\lambda_{H_3^+O} + \lambda_{Cl^-}}{V}\right)$

- تحديد الثابت  $K$  :

$$K = \left(\frac{\lambda_{H_3^+O} + \lambda_{Cl^-}}{V}\right) , \quad K = \frac{35 \times 10^{-3} + 7.6 \times 10^{-3}}{0,050 \times 10^{-3}}$$

$$K = 852 S.m^2.mol^{-1}$$



5. نبين أنه في اللحظة  $t$  يعطى التقدم بالعلاقة :  $x(t) = \frac{\sigma_t}{\sigma_f}.n_0$

في اللحظة  $t$  :  $\sigma_t = K.x(t) \dots \dots \dots (1)$

في اللحظة  $t_f$  :  $\sigma_f = K.x_f \dots \dots \dots (2)$  ،  $x_f = n_0$

بقسمة (1) على (2) نجد :  $\frac{\sigma_t}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{x_f} = \frac{x(t)}{n_0}$  ، ومنه :  $x(t) = \frac{\sigma_t}{\sigma_f}.n_0$

6. أ) حساب التقدم  $x(t_1)$  :

لدينا :  $\sigma_f = 9,1 ms/cm$  ،  $\sigma_1 = 5,1 ms/cm$  ،  $x(t_1) = \frac{\sigma_1}{\sigma_f}.n_0$

تطبيق عددي :  $x(t_1) = \frac{5,1}{9,1} \times 3,7 \times 10^{-3}$   $x(t_1) = 2,07 \times 10^{-3} mol$

ب) استنتاج كتلة 2كلور، 2ميثيل بروبان غير المميهة عند هذه اللحظة :  
- كمية المادة غير المميهة عند اللحظة  $t_1$  :

$$n = n_0 - x(t_1)$$

$$n = 3,7 \times 10^{-3} - 2,07 \times 10^{-3}$$

$$n = 1,63 \times 10^{-3} mol$$

- الكتلة غير المميهة عند هذه اللحظة :

$$n = \frac{m}{M} , \quad m = n.M$$

تطبيق عددي :  $m = 1,63 \times 10^{-3} \times 92,5$

$m = 0,15 g$



|| أ) كتابة الصيغة نصف المفصلة للمركب (A) :  $CH_3 - COO - C_2H_5$   
 ب) الوظيفة الكيميائية له : أستيرية ، المجموعة التي تميزه :  $-COO-$   
 || أ) كتابة الصيغة نصف المفصلة للنوع الكيميائي  $B^-$  :  $CH_3 - COO^-$   
 ب) جدول تقدم التفاعل :

المعادلة	$A_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = B^-_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الابتدائية	0	$n_0$	$n_0$	0	0
الانتقالية	$x$	$n_0 - x$	$n_0 - x$	$x$	$x$
النهائية	$x_{max}$	$n_0 - x_{max}$	$n_0 - x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

حيث :  $C_0V = n_0$

ج) الأنواع الكيميائية المسؤولة عن ناقلية المحلول هي :  $B^-$  ،  $OH^-$  ،  $Na^+$  .  
 د) التعبير عن  $\sigma_t$  في اللحظة  $t$  بدلالة  $x(t)$  ،  $V$  ،  $C_0$  و الناقلات النوعية المولية الشاردية :

$$\sigma(t) = [Na^+] \lambda_{Na^+} + [OH^-] \lambda_{OH^-} + [B^-] \lambda_{B^-}$$

$$\text{أي : } \sigma(t) = C_0 \lambda_{Na^+} \left( C_0 - \frac{x}{V} \right) \lambda_{OH^-} + \frac{x}{V} \lambda_{B^-}$$

$$\text{ومنه العبارة المطلوبة : } \sigma(t) = C_0 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) - \frac{x}{V} (\lambda_{OH^-} - \lambda_{B^-})$$

- الاستنتاج : عند اللحظة  $t = 0$  كان  $x = 0$  ، بالتعويض في العبارة السابقة :

$$\sigma_0 = C_0 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$$

وعند اللحظة  $t \rightarrow \infty$  ،  $\frac{x}{V} = \frac{n_0}{V} = C_0$  ، بالتعويض في نفس العبارة :

$$\sigma_\infty = C_0 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{B^-})$$

$$\text{||| أ) نبين أن التقدم } x(t) \text{ يمكن أن يحسب بالعبارة : } x(t) = C_0 V \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

$$\text{لدينا : (1) } \sigma_0 - \sigma_t = \frac{x(t)}{V} (\lambda_{OH^-} - \lambda_{B^-})$$

$$\text{و : (2) } \sigma_0 - \sigma_\infty = C_0 (\lambda_{OH^-} - \lambda_{B^-})$$

وبقسمة العبارة (1) على (2) طرف إلى طرف ، ينتج :

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{x(t)}{C_0 V} \Rightarrow x(t) = C_0 V \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

$$\text{ب) جعل العبارة (1) بالشكل : } x(t) = \frac{25}{16} (1 - 4\sigma_t)$$

$$\text{لدينا : } C_0 V = 1.0 \times 10^{-2} \times 0.1 = 10^{-3} \text{ mol} , \sigma_\infty = 0.09 \text{ s.m}^{-1} , \sigma_0 = 0.25 \text{ s.m}^{-1}$$

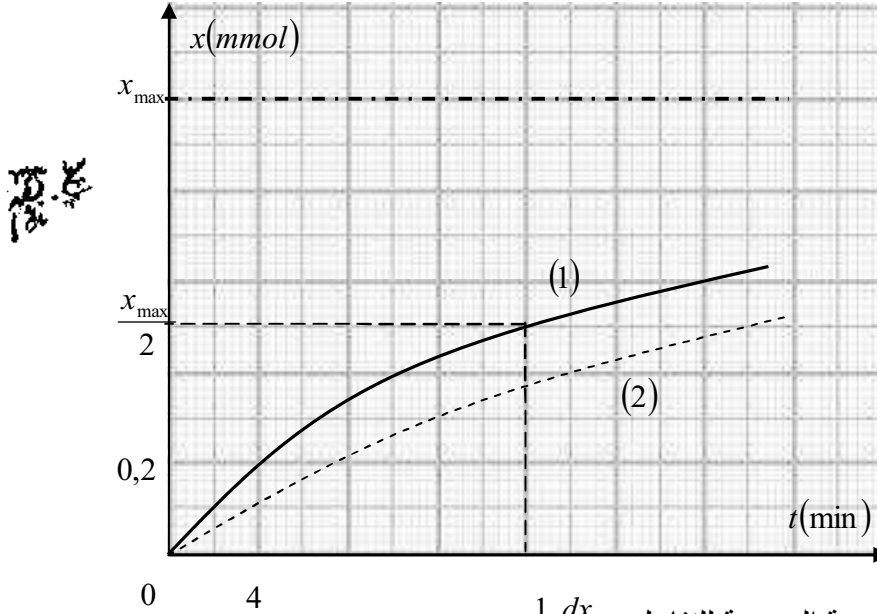
وبالتعويض في العبارة (1) :

$$x(t) = \frac{25}{16} (1 - 4\sigma_t) \text{ mmol}$$



ج) رسم البيان  $x = f(t)$  ( رقم 1) في الورقة الملمترية )

$t(\text{min})$	0	5	9	13	20	27	$\infty$
$x(\text{mmol})$	0	0.25	0.37	0.44	0.56	0.63	1.00



د) عبارة السرعة الحجمية للتفاعل :  $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

ه) تطور السرعة أثناء التحول الكيميائي : نلاحظ أنه كلما يزداد تقدم التفاعل تتناقص السرعة الحجمية ( تناقص ميل المماس كلما زاد الزمن إلى أن يصبح الميل معدوما عندما يصبح المماس أفقيا ) .

و) زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  : المدة الضرورية لاستهلاك نصف كمية المتفاعل المحدد - العامل الحركي المؤثر في التفاعل : التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .

$$x = \frac{x_{\max}}{2}$$

- تحديد قيمته بيانيا :  $\frac{x_{\max}}{2} = 0,5 \text{ mmol}$  ومنه  $t_{1/2} = 16 \text{ min}$  .

ي) الرسم الكيفي لشكل المنحنى الموافق ( رقم 2) في الورقة الملمترية ) .

- التبرير : كلما كان زمن نصف التفاعل أقل تكون سرعة التفاعل عند  $t = 0$  أكبر أي أن كلما كانت درجة حرارة المزيج أكبر كلما كان التحول أسرع ( درجة الحرارة عامل حركي ) .