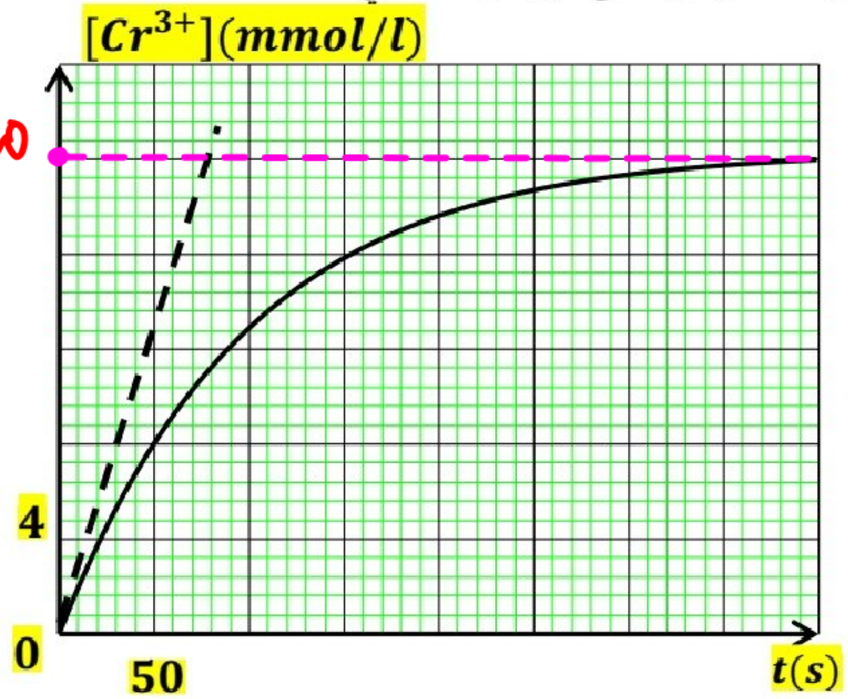
$(2H^+, SO_4^{2-})$

التمرين 01

عند اللحظة $(t=0)$ نمزج حجما $(V_1 = 50ml)$ من محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4$ تركيزه المولي $(C_1 = 0,6mol/l)$ مع حجم $(V_2 = 50ml)$ من محلول مائي لثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)})$ تركيزه المولي $(C_2 = 0,02mol/l)$ مع اضافة قطرات من حمض الكبريت تنمذج التفاعل الحادث بمعادلة التالية :

$$3H_2C_2O_{4(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 8H^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq} + 6CO_{2(g)} + 7H_2O_{(l)}$$

✓ نتابع تطور الجملة الكيميائية بدلالة الزمن حيث نحافظ على درجة حرارة الوسط التفاعلي ونتتبع تركيز شوارد $[Cr^{3+}]$ الناتجة عن التفاعل فنتحصل على البيان التالي :



1) احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات هل المزيج ستوكيومتري ؟ علل

2) انجز جدول تقدم التفاعل ثم استنتج قيمة التقدم الاعظمي x_{max}

3) بين ان : $[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 - [CO_2]}{2}$

ثم استنتج العلاقة : $[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{V_{CO_2}}{2V_TV_M}$

$Cr_2O_7^{2-}$
$C_2 = 0,02 mol/L$
$V_2 = 50mL$

$H_2C_2O_4$
$C_1 = 0,6 mol/L$
$V_1 = 50mL$

$V_T = 100mL$
$= 0,1L$
$\div 1000$

$V_T = V_1 + V_2$
$V_T = 2V_1 = 2V_2$

حل التمرين 01:

1) كمية المادة الابتدائية:

$$n_0(H_2C_2O_4) = C_1 \times V_1$$
$$= 0,6 \times 50 \times 10^{-3}$$
$$= 0,03\ mol.$$

$$n_0(Cr_2O_7^{2-}) = C_2 \times V_2$$
$$= 0,02 \times 50 \times 10^{-3}$$
$$= 1 \times 10^{-3}\ mol.$$
$$= 0,001\ mol.$$

2) مزيج ستيكيومتري: كلا المتفاعلين ينتهيان معاً.

لدينا:

$$\frac{n_0(H_2C_2O_4)}{3} \neq \frac{n_0(Cr_2O_7^{2-})}{1}$$

المزيج ليس ستيكيومتري.

2) جدول تقدم التفاعل:

التقدم	$3H_2C_2O_4$	$+ Cr_2O_7^{2-}$	$+ 8H^+$	$= 2Cr^{3+}$	$+ 6CO_2$	$+ 7H_2O$
$x=0$	$C_1.V_1$	$C_2.V_2$	+	0	0	+
x	$C_1.V_1-3x$	$C_2.V_2-x$	+	$2x$	$6x$	+
x_f	$C_1.V_1-3x_m$	$C_2V_2-x_m$	+	$2x_m$	$6x_m$	+

* قيمة x_{max}:

ط1: نفرض أن $H_2C_2O_4$ محد ومنه:

$$C_1.V_1-3x_m=0$$

$$C_1.V_1=3x_m$$

$$x_m=\frac{C_1.V_1}{3}=\frac{0,03}{3}$$

$$x_m=0,01\ mol$$

أو: $Cr_2O_7^{2-}$ محد إذن:

$$C_2.V_2-x_m=0 \longrightarrow x_m=C_2V_2=1\times10^{-3}\ mol$$

إذن $Cr_2O_7^{2-}$ محد و $x_{max}=10^{-3}\ mol$.

ط2: من البيان:

$$[Cr^{3+}]_f=20\ mmol/L$$

ومن جدول التقدم:

$$[Cr^{3+}]_f=\frac{2x_m}{V_T} \longrightarrow 2x_m=[Cr^{3+}]_f\times V_T$$

$$x_m=\frac{[Cr^{3+}]\times V_T}{2}=\frac{20\times10^{-3}\times0,1}{2}=10^{-3}\ mol$$

3) إثبات أن: $[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 - [CO_2]}{2}$

من جدول التقدم:

$$n(H_2C_2O_4) = C_1 \times V_1 - 3x$$

بالقسمة على V_T:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_T} - 3\frac{x}{V_T} \quad \dots (1)$$

و:

$$n(CO_2) = 6x$$

$$[CO_2] = 6\frac{x}{V_T} \quad \dots (2)$$

من (2) لدينا:

$$\frac{x}{V_T} = \frac{[CO_2]}{6}$$

نعوض في (1):

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_T} - 3\frac{[CO_2]}{6}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 \times \cancel{V_1}}{2\cancel{V_1}} - \frac{[CO_2]}{2}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 - [CO_2]}{2}$$

$$n(H_2C_2O_4) = C_1 \cdot V_1 - 3\frac{n(CO_2)}{6}$$

$$n(H_2C_2O_4) = C_1 \times V_1 - \frac{n(CO_2)}{2}$$

بالقسمة على V_T:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{[CO_2]}{2}$$

4) اثبات أن: $[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{3}{2}[Cr^{3+}]$

لدينا: $n(H_2C_2O_4) = C_1 \times V_1 - 3x$ ....①

$n(Cr^{3+}) = 2x$ ....②

من ② لدينا: $x = \frac{n(Cr^{3+})}{2}$

نعوض في ①: $n(H_2C_2O_4) = C_1 \times V_1 - 3\frac{n(Cr^{3+})}{2}$.

بالقسمة على V_T:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 \times \cancel{V_1}}{2\cancel{V_1}} - \frac{3n(Cr^{3+})}{2V_T}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{3}{2}[Cr^{3+}].$$

استنتاج:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{V_{CO_2}}{2V_T \cdot V_M}$$

لدينا: $[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 - [CO_2]}{2}$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{[CO_2]}{2}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{n(CO_2)}{2V_T}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1}{2} - \frac{V_{CO_2}}{2V_T \cdot V_M}$$

⑤

$$[Cr^{3+}] = C_2 - 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

لدينا:

$$n(Cr^{3+}) = 2x \quad \text{---- ①}$$

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = C_2 \times V_2 - x \quad \text{---- ②}$$

من ②

$$x = C_2 \times V_2 - n(Cr_2O_7^{2-})$$

نعوض في ①

$$n(Cr^{3+}) = 2\left[C_2 \times V_2 - n(Cr_2O_7^{2-})\right]$$

$$n(Cr^{3+}) = 2C_2V_2 - 2n(Cr_2O_7^{2-})$$

بالقسمة على V_T:

$$[Cr^{3+}] = \frac{\cancel{2}C_2\cancel{V_2}}{\cancel{2V_2}} - \frac{2n(Cr_2O_7^{2-})}{V_T}$$

ومنه:

$$[Cr^{3+}] = C_2 - 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

⑥

$$[Cr^{3+}] = \frac{[CO_2]}{3}$$

$$n(Cr^{3+}) = 2x \quad \text{---- ①}$$

$$n(CO_2) = 6x \quad \text{---- ②}$$

من ② نجد:

$$x = \frac{n(CO_2)}{6}$$

نعوض في ①:

$$n(Cr^{3+}) = 2\,\frac{n(CO_2)}{6} = \frac{n(CO_2)}{3}$$

بالقسمة على V_T:

$$[Cr^{3+}] = \frac{[CO_2]}{3}.$$

7

$$[CO_2] = 0{,}06 - 6\,[Cr_2O_7^{2-}]$$

$$n(CO_2) = 6x \quad \text{----} \; (1)$$

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = C_2V_2 - x \quad \text{---} \; (2)$$

من (2) لدينا:

$$x = C_2 \times V_2 - n(Cr_2O_7^{2-})$$

نعوض في (1):

$$n(CO_2) = 6\left(C_2 \cdot V_2 - n(Cr_2O_7^{2-})\right)$$

$$n(CO_2) = 6\,C_2V_2 - 6\,n(Cr_2O_7^{2-})$$

بالقسمة على V_T:

$$[CO_2] = \frac{6\,C_2 \cdot V_2}{V_T} - 6\,[Cr_2O_7^{2-}]$$

$$[CO_2] = \frac{6 \times 1 \times 10^{-3}}{0{,}1} - 6\,[Cr_2O_7^{2-}]$$

$$\boxed{[CO_2] = 0{,}06 - 6\,[Cr_2O_7^{2-}]}$$

تذكير بالسرعات

سرعة التفاعل

$$v_V = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt}$$

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

$$v_V = \frac{v}{V_T}$$

سرعة فرد

تشكل فرد A

$$v_V(A) = \frac{1}{V_T} v_A$$

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

اختفاء فرد B

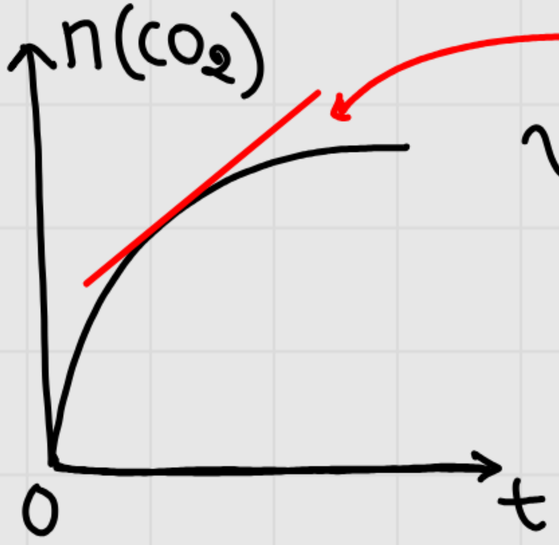
$$v_V(B) = -\frac{v_B}{V_T}$$

$$v_B = -\frac{dn_B}{dt}$$

منهجية :

① نكتب العلاقة العامة للسرعة المطلوبة .

② إذا كان المقدار في محور التراتيب يوافق المشتقة ، نقوم بالتعويض المباشر .

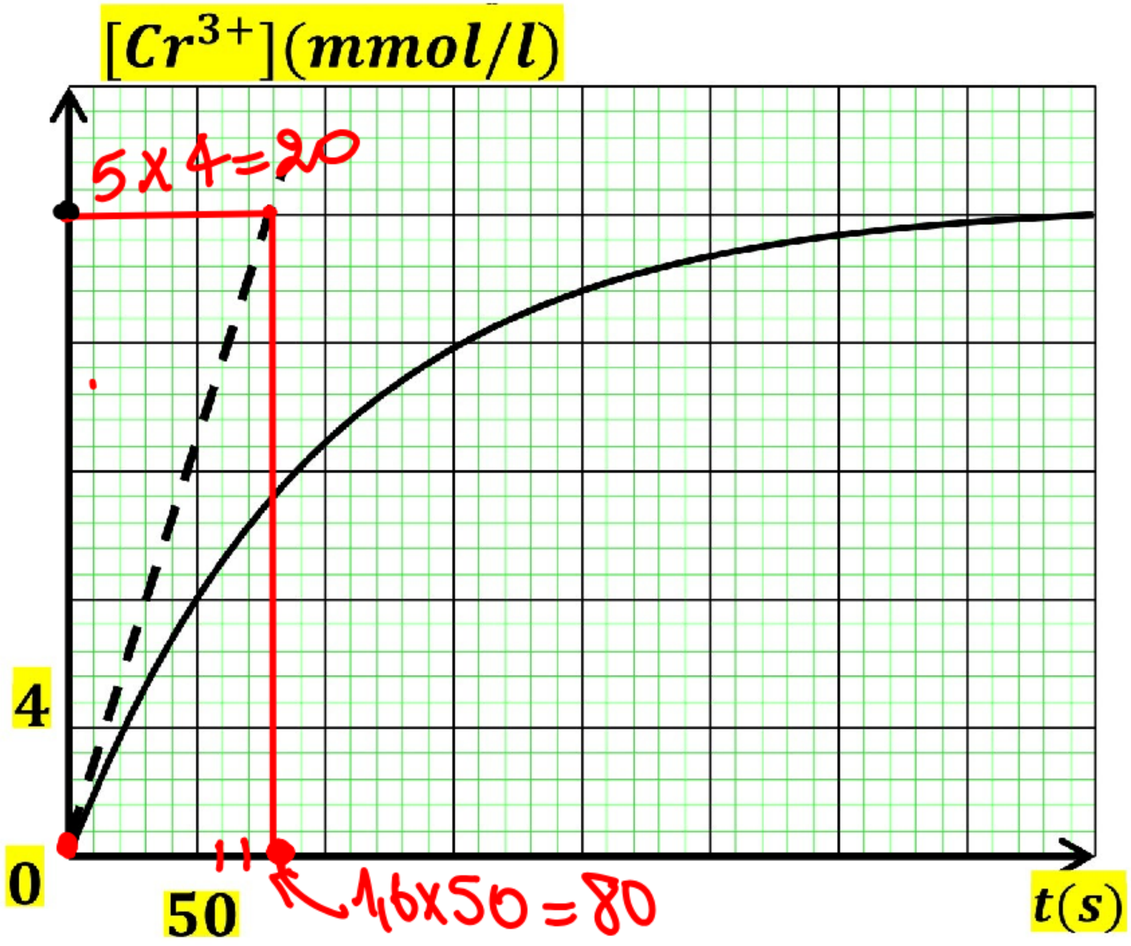


$$v(CO_2) = \frac{dn_{CO_2}}{dt}$$

③ إذا المقدار لا يوافق المشتقة نبحث عن العلاقة بينهما و نشتق .

سرعة تفاعل ← (نعتمد على جدول التقدم)

سرعة فرد ← (نعتمد على قوانين كمية المادة)



$$v_V(Cr^{3+}) = \frac{(20-0)10^{-3}}{80-0} = 2,5\times10^{-4}\ mol/L.s$$

8)

$$v_V(Cr^{3+}) = \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$$

لدينا:

$$v_V(Cr^{3+}) = \frac{1}{V_T}\frac{dn(Cr^{3+})}{dt}.$$

$$n(Cr^{3+}) = [Cr^{3+}]\times V_T.$$

بالاشتقاق:

$$\frac{1}{V_T}\frac{dn(Cr^{3+})}{dt} = \cancel{V_T}\frac{d[Cr^{3+}]}{dt}\cancel{\frac{1}{V_T}}$$

$$v_V(Cr^{3+}) = \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}.$$

ط1: العلاقات بين السرعات

$$v_V = \frac{v_V(H_2C_2O_4)}{3} = \frac{v_V(Cr_2O_7^{2-})}{1} = \frac{v_V(Cr^{3+})}{2} = \frac{v_V(CO_2)}{6}$$

$$2v_V(CO_2) = 6v_V(Cr^{3+})$$

$$v_V(CO_2) = \frac{6}{2}v_V(Cr^{3+})$$

$$v_V(CO_2) = 3\times 2{,}5\times 10^{-4}$$

$$= 7{,}5\times 10^{-4}\ mol/L.s$$

ط2:

$$\begin{cases} n(CO_2) = 6x \\ n(Cr^{3+}) = 2x \end{cases}$$

$$x = \frac{n(Cr^{3+})}{2} \longrightarrow n(CO_2) = 6\frac{n(Cr^{3+})}{2}$$

$$\boxed{n(CO_2) = 3n(Cr^{3+})}$$

بالاشتقاق:

$$\frac{1}{V_T}\frac{dn(CO_2)}{dt} = 3\frac{dn(Cr^{3+})}{dt}\frac{1}{V_T}$$

$$v_V(CO_2) = 3v_V(Cr^{3+})$$

$$= 7{,}5\times 10^{-4}\ mol/L.s$$

$$v_V(H_2C_2O_4) = \frac{3}{2} v_V(Cr^{3+})$$

$$= \frac{3}{2} \times 2{,}5 \times 10^{-4}$$

$$= 3{,}75 \times 10^{-4}\ mol/L.s$$

$$\boxed{v_V(H_2C_2O_4) = \frac{3}{2} v_V(Cr^{3+})}$$

$$\begin{cases} n(H_2C_2O_4) = C_1 \cdot V_1 - 3x \\ n(Cr^{3+}) = 2x \end{cases}$$

$$x = \frac{n(Cr^{3+})}{2} \rightarrow n(H_2C_2O_4) = C_1 \cdot V_1 - 3\frac{n(Cr^{3+})}{2}$$

بالاشتقاق:

$$\frac{1}{V_T}\frac{dn(H_2C_2O_4)}{dt} = -\frac{3}{2}\frac{dn(Cr^{3+})}{dt}\frac{1}{V_T}$$

$$v_V(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{2} v_V(Cr^{3+})$$

$$= \frac{1}{2} \times 2{,}5 \times 10^{-4}$$

$$v_V(Cr_2O_7^{2-}) = 1{,}25 \times 10^{-4} \text{ mol/L.s}$$

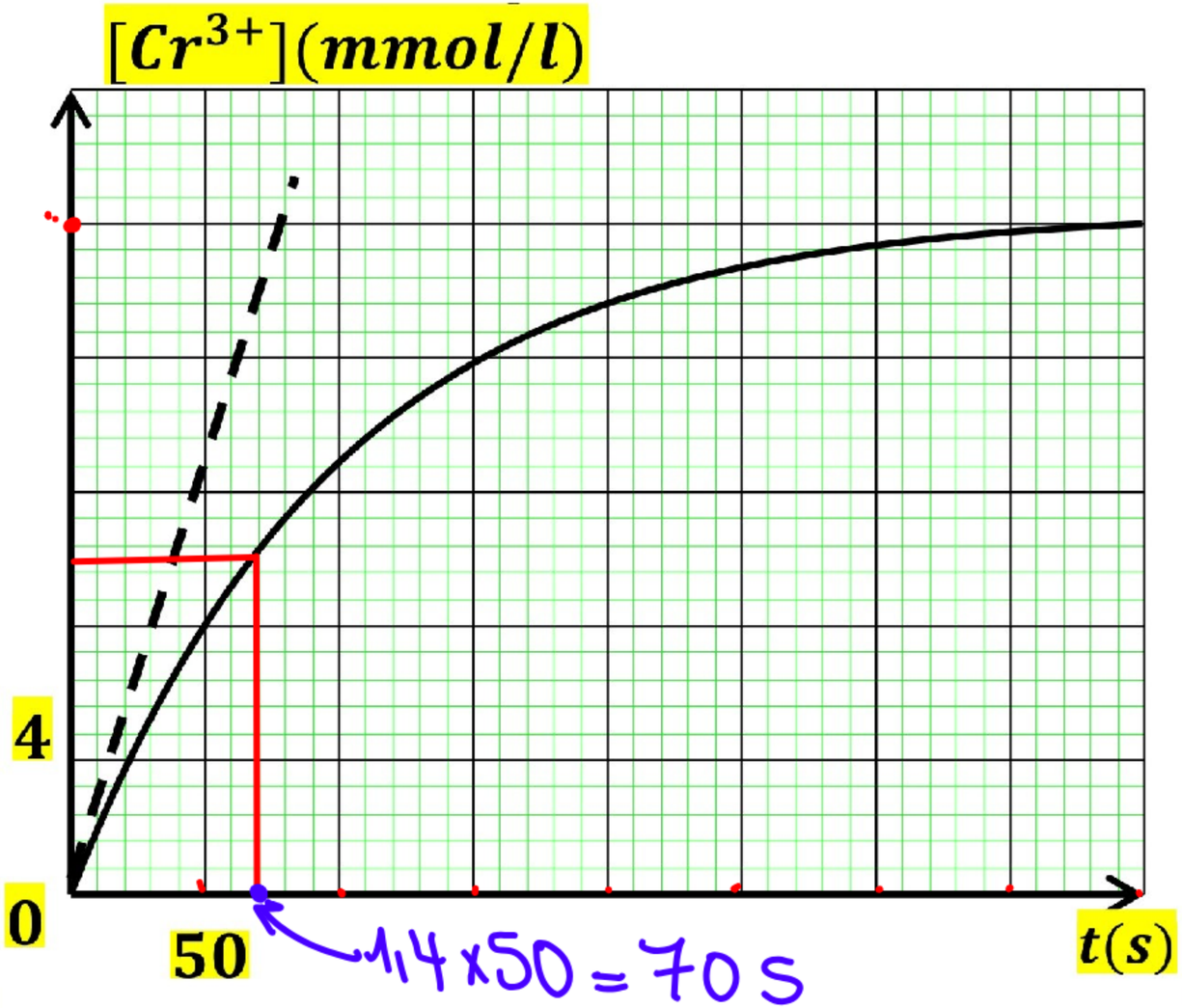
$$\boxed{v_V(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{2} v_V(Cr^{3+})}$$

$$\begin{cases} n(Cr_2O_7^{2-}) = C_2 \cdot V_2 - x \\ n(Cr^{3+}) = 2x \end{cases}$$

$$x = \frac{n(Cr^{3+})}{2} \rightarrow n(Cr_2O_7^{2-}) = C_2 \cdot V_2 - \frac{n(Cr^{3+})}{2}$$

بالاشتقاق :

$$\frac{1}{V_T} \frac{dn(Cr_2O_7^{2-})}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn(Cr^{3+})}{dt} \frac{1}{V_T}$$



$1,4 \times 50 = 70\,s$

بالإسقاط: $t_{1/2} \simeq 70\,s$

13) زمن نصف التفاعل:

لدينا: $n(Cr^{3+}) = 2x$

عند زمن نصف التفاعل:

$$n(Cr^{3+})_{1/2} = 2\frac{x_m}{2}$$

بالقسمة على V_T:

$$[Cr^{3+}]_{1/2} = \frac{2x_m}{2V_T} = \frac{[Cr^{3+}]_f}{2}$$

14) عند 400s نجد :

$$\frac{2x}{V_T} = [Cr^{3+}]_f = 20\ mmol/L$$

ومنه :

$$x = 10^{-3}\ mol = x_{max}$$

نعم انتهى التفاعل.