

الجزء الثاني (حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي المعتمدة من طرف المعهد الوطني للبحث في التربية)

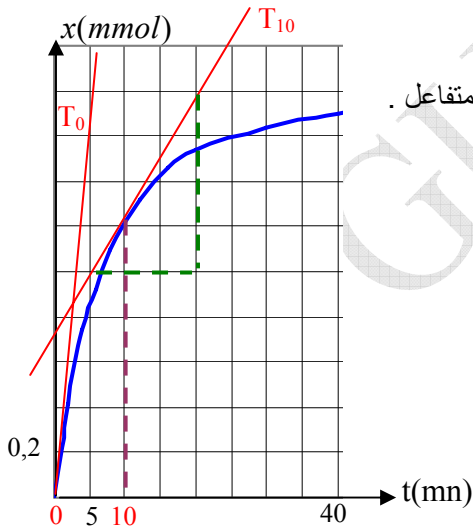
التمرين 13

1 - جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 I^-(aq) = I_2(aq) + 2 H_2O(l)$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n(H_2O_2)$	$n(H^+)$	0	زيادة
الحالة الانتقالية	x	$n(H_2O_2) - x$	$n(H^+) - 2x$	x	زيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$n(H_2O_2) - x_{max}$	$n(H^+) - 2x_{max}$	x_{max}	زيادة

2 - من الجدول لدينا : $n(I_2) = x$ ، ومن جهة أخرى لدينا $n(I_2) = [I_2] V$ ، ومنه $x = 0,2 [I_2]$ بواسطة هذه العلاقة الأخيرة نحسب قيم التقدم باستعمال التراكيز المولية لثنائي اليود المسجلة على الجدول .

t (mn)	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
x (mmol)	0	0,22	0,42	0,74	0,920	1,10	1,32	1,46	1,54	1,64	1,70	1,74	1,74

البيان $x = f(t)$: انظر للشكل .3 - أ) السرعة الحجمية للتفاعل هي مقدار تغيّر التقدم في المدة dt في لتر من المزيج المتفاعل .

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

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$:نحسب ميل المماس T_0 ونقسم النتيجة على حجم المزيج V .

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = \frac{1,6 \times 10^{-3}}{5} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1}$$

$$v_0 = \frac{1}{0,2} \times 3,2 \times 10^{-4} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

عند $t = 10 \text{ mn}$:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{10} = \frac{0,8 \times 10^{-3}}{15} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}$$

$$v_{10} = \frac{1}{0,2} \times 5,3 \times 10^{-5} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

ب) نلاحظ في الجدول أن التركيز المولي لثنائي اليود يصبح ثابتا ابتداء من $t = 60 \text{ s}$ ، وبالتالي x كذلك .

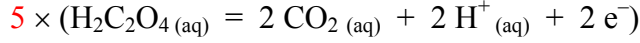
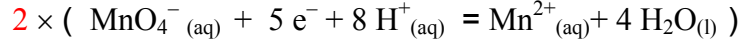
لو رسمنا المماس للبيان $x = f(t)$ لكان أفقياً ، أي ميله معدوم ، ومنه $v_{100} = 0$.

ج) نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن ، والسبب هو تناقص تراكيز المتفاعلات .

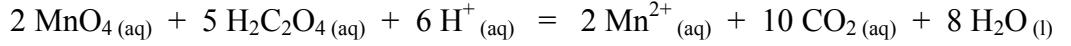
التمرين 14

1 - الثنائيتان هما : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ و $\text{CO}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :



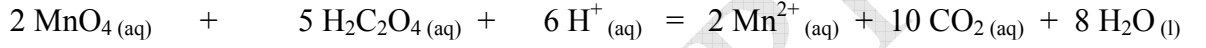
معادلة الأكسدة - ارجاع :



2 - كمية مادة شاردة البرمغنات : $n (\text{MnO}_4^-) = C_1 V_1 = 10^{-3} \times 0,05 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$

كمية مادة شاردة حمض الأكساليك : $n (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_2 V_2 = 10^{-1} \times 0,05 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

3 - نحسب كمية مادة حمض الأكساليك التي تكفي لتفاعل كل كمية مادة البرمغنات المعطاة :



$t = 0$ $n (\text{MnO}_4^-)$ $n (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

نهاية التفاعل $n (\text{MnO}_4^-) - 2 x_{\text{max}}$ $n (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 5 x_{\text{max}}$

(1) عند نهاية التفاعل يكون لدينا : $n (\text{MnO}_4^-) - 2 x_{\text{max}} = 0$

(2) $n (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 5 x_{\text{max}} = 0$

باستخراج عبارة x_{max} من (1) وتعويضها في (2) ، نجد :

$$n (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} n (\text{MnO}_4^-) = 2,5 \times 5 \times 10^{-5} = 12,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

ونحن لدينا كمية أكبر من هذه ($5 \times 10^{-3} \text{ mol}$)

إذن ، نعم الكمية كافية لزوال لون برمغنات البوتاسيوم .

4 - نحسب ميل كل مماس للبيان ، والذي يمثل السرعة

الحجمية لتشكل شوارد المنغنيز :

في اللحظة $t_1 = 80 \text{ s}$

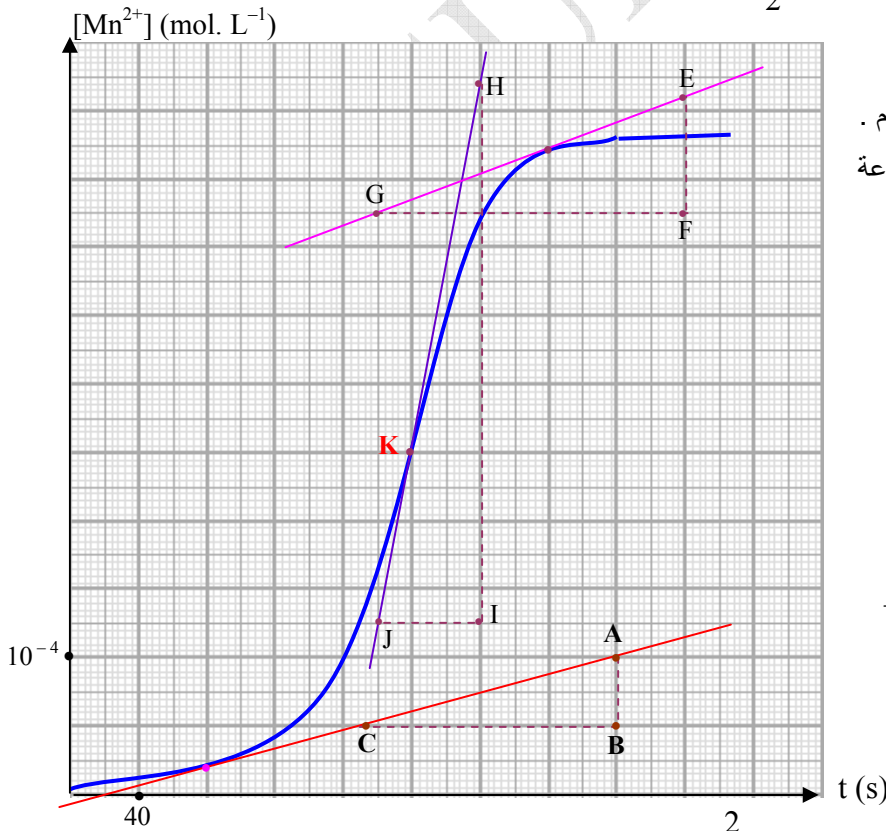
$$\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = \frac{AB}{CD} = \frac{0,5 \times 10^{-4}}{40 \times 3,7} = 3,38 \times 10^{-7}$$

$$v_1 = 3,38 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} . \text{s}^{-1}$$

في اللحظة $t_2 = 200 \text{ s}$

$$\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = \frac{HI}{JI} = \frac{3,75 \times 10^{-4}}{60} = 6,25 \times 10^{-6}$$

$$v_2 = 6,25 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} . \text{s}^{-1}$$



في اللحظة $t_3 = 280 \text{ s}$:

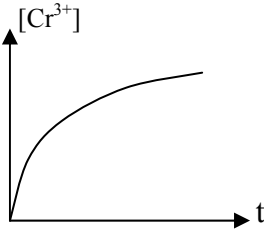
$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{0,85 \times 10^{-4}}{40 \times 4,5} = 4,72 \times 10^{-7}$$

$$v_3 = 4,72 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

الاستنتاج : نلاحظ أن سرعة تشكل شاردة المنغنيز تزداد ابتداء من اللحظة $t = 0$ ، ثم تمر بقيمة عظمى ثم تتناقص بعد ذلك .

تمر بالقيمة العظمى في نقطة انعطاف البيان (K) . ، وهذه القيمة هي v_2 .

ملاحظة : لو استعملنا بدل برمغنتات البوتاسيوم مثلا ثنائي كرومات البوتاسيوم ومثلنا البيان $[Cr^{3+}] = f(t)$ لوجدنا بيانا بالشكل التالي



إذن ما هو السبب ؟

لمعرفة السبب نجري التجربة التالية : نكوّن مزيجين متماثلين في التراكيز المولية وفي الحجم من برمغنتات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ونضيف لأحدهما فقط بعض المليمترات المكعبة من محلول

كلور المنغنيز $(Mn^{2+} (aq), 2 Cl^{-} (aq))$. نلاحظ أن المزيج الذي أضفنا له كلور المنغنيز

يكون فيه التفاعل أسرع ، معنى هذا أن شوارد المنغنيز محفز لهذا التفاعل .

إذن ماذا يحدث لما نمزج برمغنتات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ؟

تسمى هذه الظاهرة **التحفيز الذاتي** ، أي أن أحد نواتج التفاعل يلعب دور المحفز كذلك ، وفي مثالنا هذا شوارد المنغنيز تلعب هذا الدور .

في بداية التفاعل يكون التركيز المولي لشوارد المنغنيز ضعيفا ، لهذا تكون سرعة تشكل المنغنيز ضعيفة (120 ثانية الأولى) .

عندما يتزايد التركيز المولي لشوارد المنغنيز في المزيج يزداد التحفيز ، وبالتالي تزداد سرعة تشكل المنغنيز وتمر بقيمة عظمى ، وذلك عند اللحظة 200 s .

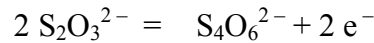
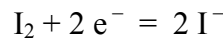
بعد اللحظة 240 s تتناقص السرعة رغم إزداد التركيز المولي لشوارد المنغنيز ، لأن التراكيز المولية للمتفاعلات أصبحت ضعيفة وهذا يؤثر على سرعة تشكل المنغنيز سلبا .

التمرين 15

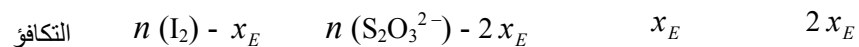
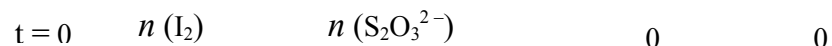
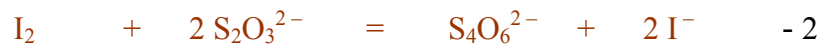
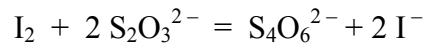
1 - معادلة تفاعل المعايرة :

الثنائيتان هما : I_2 / I^{-} و $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :



معادلة الأكسدة - إرجاع :



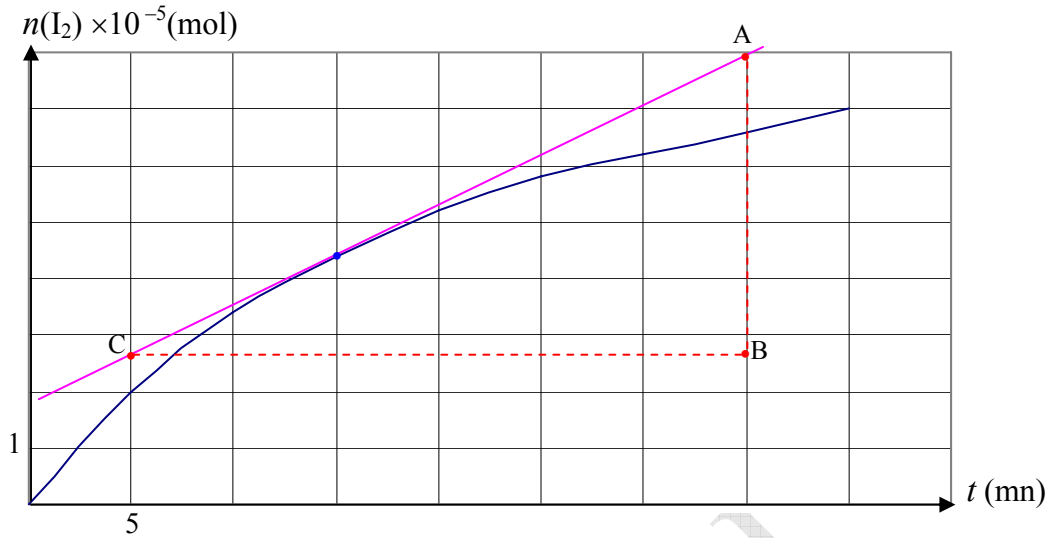
عند التكافؤ يكون لدينا :

$$(1) \quad n(S_2O_3^{2-}) - 2x_E = 0$$

$$(2) \quad n(I_2) - x_E = 0$$

بحذف x_E بين العلاقتين (1) و (2) نجد : $n(I_2) = 0,5 n(S_2O_8^{2-})$ ، وبالتالي : $n(I_2) = 0,5 C' V'$

3 - الرسم البياني $n(I_2) = f(t)$



4 - أ) السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين $t_1 = 10 \text{ mn}$ و $t_2 = 20 \text{ mn}$:
 الجدول المعطى يشمل كمية مادة ثنائي اليود في المزيج المتفاعل وليس في 10 mL ، فمثلا في اللحظة $t = 40 \text{ mn}$: لو اعتبرنا أن قيم $n(I_2)$ المدونة في الجدول هي فقط في 10 mL لكان لدينا في المزيج المتفاعل $n(I_2) = 70 \times 10^{-5} \text{ mol}$ وهذه القيمة أكبر من التقدّم الأعظمي لتفاعل شوارد اليود مع بيروكسوثنائي الكبريتات ، حيث $x_m = 25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ والذي يمثل $n(I_2)$.
 إضافة الماء لا تغيّر كمية مادة ثنائي اليود ، أضفنا الماء من أجل السقي (إيقاف التفاعل) .

$$v_m = \frac{1}{V} \frac{(n_2 - n_1)}{\Delta t} = \frac{1}{0,1} \frac{(5,2 - 3,4) \times 10^{-5}}{10} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

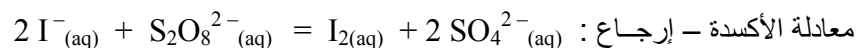
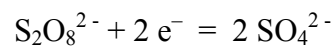
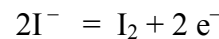
ب) السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t = 15 \text{ mn}$:

$$\frac{d n(I_2)}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{5,3 \times 10^{-4}}{6 \times 5} = 1,77 \times 10^{-5}$$

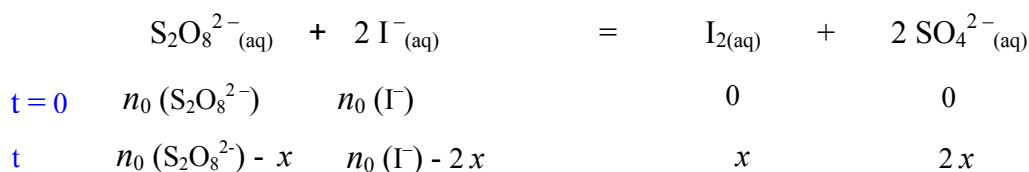
$$v_{15} = \frac{1}{V} \frac{d n(I_2)}{dt} = \frac{1}{0,1} \times 1,76 \times 10^{-5} = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

5 - أ) يحدث التفاعل بين الثنائيتين : I_2 / I^- و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

المعادلتان النصفيتان :



ب)



لدينا في اللحظة t كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ في المزيج هي : $n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - x$

نشترك طرفي هذه المعادلة بالنسبة للزمن :

$$\frac{d n_0(S_2O_8^{2-})}{dt} = \frac{d n(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt}$$

ولدينا $\frac{d n_0(S_2O_8^{2-})}{dt}$ عبارة عن ثابت ، إذن مشتقه بالنسبة للزمن معدوم .

$$v(S_2O_8^{2-}) = -\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} \text{ ، ولدينا } \frac{d n(S_2O_8^{2-})}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

$$\text{إذن } v(S_2O_8^{2-}) = \frac{dx}{dt} \text{ ، ومنه سرعة اختفاء } S_2O_8^{2-} \text{ هي نفسها سرعة التفاعل .}$$

(ج) نلاحظ في السؤال (ب) أن $x = n(I_2)$ ، إذن البيان $n(I_2) = f(t)$ هو نفس البيان $x = f(t)$.

سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 15 \text{ mn}$ هي ميل المماس للبيان في النقطة التي فاصلتها 15 mn .

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn(I_2)}{dt} = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

التمرين 16

1 - الثنائيتان هما : H^+ / H_2 و Zn^{2+} / Zn

المعادلتان النصفيتان : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$

$2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2(g)$

معادلة الأكسدة - ارجاع : $Zn(s) + 2 H^+ = Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

2 - جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$Zn(s) + 2 H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الابتدائية	0	$n(Zn)$	$n(H^+)$	0	0
الانتقالية	x	$n(Zn) - x$	$n(H^+) - 2x$	x	x
النهائية	x_{\max}	$n(Zn) - x_{\max}$	$n(H^+) - 2x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}

تعيين المتفاعل المحدّد :

$$n(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{2,3}{65,4} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

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

القيمة الأصغر لـ x في حل المعادلتين التاليتين توافق المتفاعل المحدّد :

$$3,5 \times 10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

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

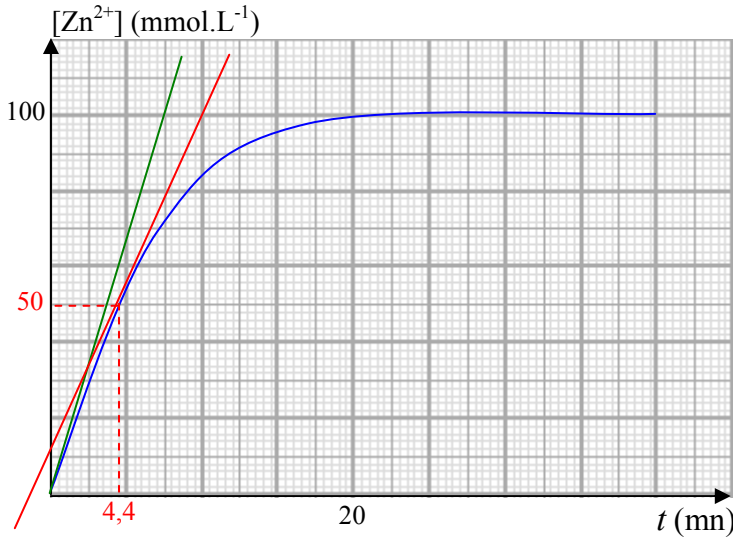
إذن المتفاعل المحدّد هو حمض كلور الهيدروجين (لا تنس أن $n(H^+) = n(Cl^-) = n(HCl)$) .

من جدول التقدّم لدينا $n(Zn^{2+}) = x$ ، وبالتالي $[Zn^{2+}] V = x$ ، العلاقة المطلوبة هي : $x = 0,1 [Zn^{2+}]$

3 - زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدّمه النهائي .

إذا كان هذا التفاعل تماما يكون هذا الزمن لازما لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحدد .

زمن نصف التفاعل هو القيمة الموافقة لـ $[Zn^{2+}] = \frac{100}{2} = 50 \text{ mmol/L}$ ، وبالتالي $t_{1/2} \approx 4,4 \text{ mn}$. (الشكل - 1)



الشكل - 1

4 - تركيب الوسط التفاعلي عند $t_{1/2} = 4,4 \text{ mn}$:

(معناه كمية مادة كل فرد في المزيج)

لدينا عند هذه اللحظة : $[Zn^{2+}] = 50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

ومنه $n(Zn^{2+}) = 50 \times 10^{-3} \times 0,1 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

ولدينا من الجدول : $n(Zn^{2+}) = x$ ، ومنه :

وبالتالي ، $x = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n(H^+) = 2 \times 10^{-2} - 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

تركيب الوسط التفاعلي عند $t = t_f$:

لدينا من البيان $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$. نحسب عدد مولات هذه الشاردة في حجم المزيج 100 mL .

إذن : $n(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}] V = 0,1 \times 0,1 = 10^{-2} \text{ mol}$ ، ومنه $x = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ،

$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n(H^+) = 2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2} = 0$

5 - حتى يكون الرسم واضحا فصلنا كل جزء لوحده في الشكلين 2 و 3 .

السرعة الحجمية للتفاعل هي نفسها السرعة الحجمية لتشكّل شوارد التوتياء . حسبنا التقدّم من العلاقة $x = [Zn^{2+}] V$ ، ويُمكن استعمال

البيان $[Zn^{2+}] = f(t)$ لحساب السرعتين المطلوبتين .

في اللحظة $t = 0$:

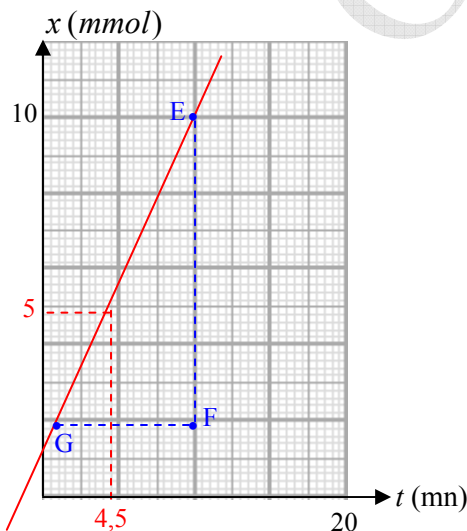
$$\frac{dx}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{9 \times 10^{-3}}{7} = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

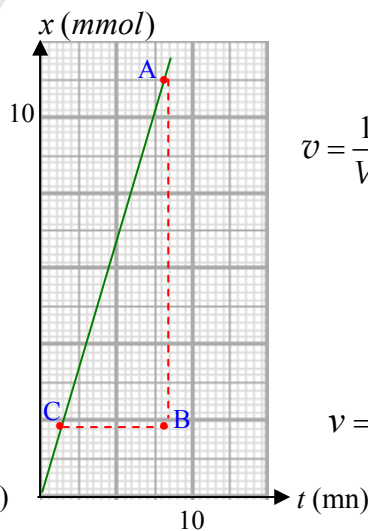
في اللحظة $t_{1/2}$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{8 \times 10^{-3}}{9} = 8,9 \times 10^{-4}$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{8,9 \times 10^{-4}}{0,1} = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$



الشكل - 3



الشكل - 2