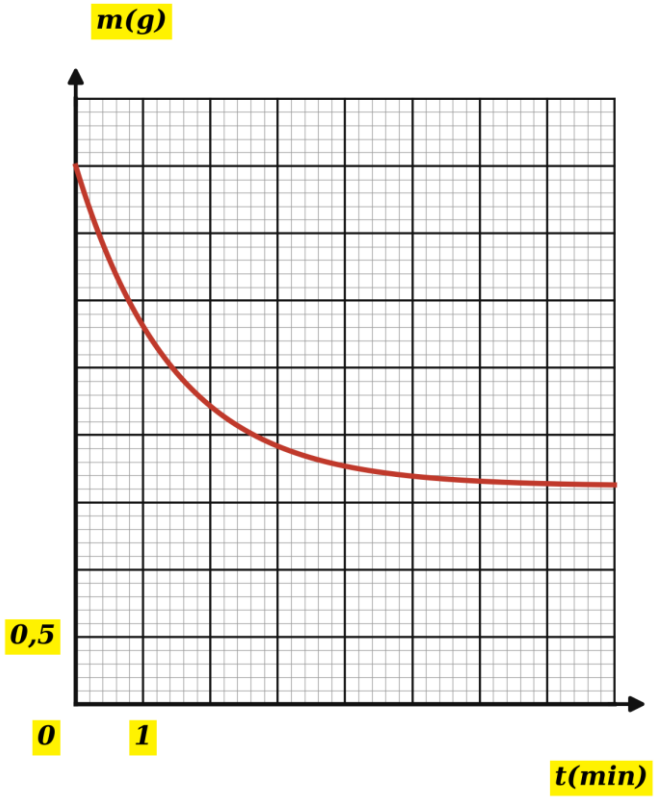
ثانوية:	السنة الدراسية: 2027/2026
سلسلة تمارين: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي	
المستوى: السنة الثالثة ثانوي (شعب علمية)	الوحدة: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي
الاسم واللقب:	القسم: .....

التمرين الأول

نريد إجراء متابعة زمنية للتحول الكيميائي بين معدن الألمنيوم Al ومحلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)_{(aq)}$ ، المنمذج بالتفاعل التام ذي المعادلة:

$$2Al_{(s)} + 6H_3O^+{}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}{}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

عند الدرجة 25 °C نضع في حوجلة قطعة ألمنيوم مملغمة كتلتها m_0 ، ثم نضيف إليها عند اللحظة $t = 0$ حجما $V =$ 100 mL من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي C . نتابع تطور التحول في درجة حرارة وضغط ثابتين بقياس حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق عند كل لحظة t ، ونستنتج منه كتلة الألمنيوم المتبقية $m(t)$ ، فنحصل على البيان الممثل في الشكل (1).



1- استنتج الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في هذا التحول.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل.

3- أوجد كمية المادة الابتدائية والنهائية للألمنيوم، ثم استنتج قيمة التقدم النهائي x_f .

4- بيّن أن H_3O^+ هو المتفاعل المحد، ثم استنتج التركيز المولي C لمحلول حمض كلور الهيدروجين.

5- عيّن بيانيا قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

6- بيّن أن السرعة الحجمية للتفاعل تُعطى بالعلاقة:

$$v_{vol} = -\frac{1}{2\,V \cdot M(\mathrm{Al})} \times \frac{dm(t)}{dt}$$

ثم احسب قيمتها عند اللحظتين $t_1 = 1\ \mathrm{min}$ و $t_2 = 3\ \mathrm{min}$.

7- كيف تتطور سرعة التفاعل بدلالة الزمن؟ وما هو العامل الحركي المسؤول عن ذلك؟

8- ارسم كيفيا، في نفس المعلم، منحنى تطور كتلة الألمنيوم بدلالة الزمن لو أجرينا التجربة عند درجة الحرارة 40 °C ، مع التعليل.

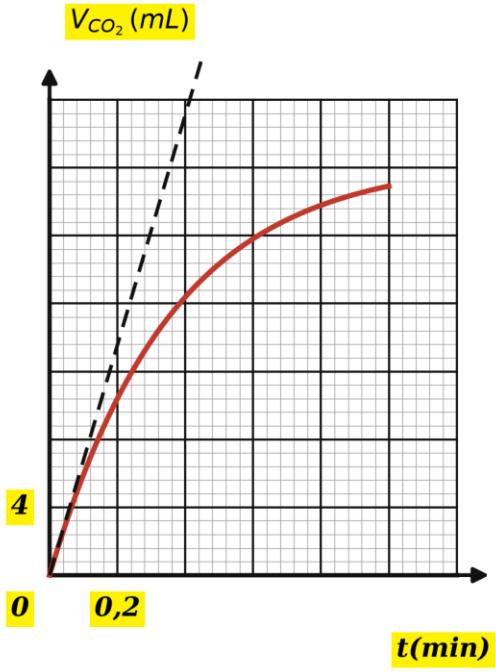
المعطيات: $M(\mathrm{Al}) = 27\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

التمرين الثاني

يُستعمل محلول حمض كلور الهيدروجين لإزالة الترسبات الكلسية التي تتكون أساسا من كربونات الكالسيوم. تتفاعل كربونات الكالسيوم $CaCO_{3(s)}$ مع محلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)_{(aq)}$ وفق تفاعل تام يُنمذج بالمعادلة:

$$CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

في لحظة $t = 0$ نعتبرها مبدأ للأزمنة، نضع عينة من مسحوق كربونات الكالسيوم كتلتها $m = 0{,}2\ \mathrm{g}$ في دورق يحتوي حجما $V = 200\ \mathrm{mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $c = 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. يتم تجميع غاز ثنائي أكسيد الكربون الناتج في مخبار مدرج ويُقاس حجمه في لحظات زمنية مختلفة، فسمحت القياسات برسم المنحنى البياني $V_{CO_2} = f(t)$ الممثل في الشكل (2)، حيث المستقيم المتقطع هو المماس للمنحنى عند اللحظة $t = 0$.



1- ارسم مخطط التركيب التجريبي لهذه الدراسة مبيّنا عليه البيانات الضرورية.

2- أنشئ جدول تقدم التفاعل، واستنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

3- بيّن أن حجم الغاز الناتج في اللحظة $t_{1/2}$ يُعطى بالعبارة:

$$V_{CO_2}(t_{1/2}) = \frac{x_{max} \times R \times T}{2 \times P}$$

ثم استنتج قيمة $t_{1/2}$ بيانيا.

4- احسب قيمة السرعة الحجمية الأعظمية للتفاعل.

5- ارسم كيفيا، على نفس الشكل، منحنى تطور حجم الغاز لو استعملنا قطعة واحدة من كربونات الكالسيوم لها نفس الكتلة بدل المسحوق، مع التعليل.

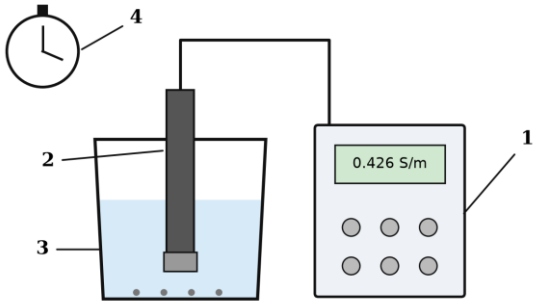
المعطيات: $T = 298\ \text{K}$ ، $P = 1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa}$ ، $R = 8{,}31\ \text{SI}$ ؛ قانون الغاز المثالي: $P\,V = n\,R\,T$ ؛ $M(CaCO_3) = 100\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ؛ نعتبر حجم المزيج التفاعلي ثابتا ونهمل انحلال غاز CO_2 فيه.

التمرين الثالث

نمذج التحول الكيميائي التام بين كربونات الكالسيوم $CaCO_{3(s)}$ ومحلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)_{(aq)}$ بالمعادلة:

$$CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

في لحظة $t = 0$ نعتبرها مبدأ للأزمنة، نضع عينة من مسحوق كربونات الكالسيوم كتلتها $m = 0{,}2\ \text{g}$ في دورق يحتوي حجما $V = 200\ \text{mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $c = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. نتابع تطور التفاعل زمنيا بقياس الناقلية النوعية $\sigma(t)$ للمزيج التفاعلي باستعمال التركيب الممثل في الشكل (3).



قيم الناقلية النوعية المولية الشاردية للشوارد المتواجدة في المزيج التفاعلي عند $\theta = 25\ °\text{C}$:

الشاردة	H_3O^+	Cl^-	Ca^{2+}
$\lambda\ (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	35,00	7,63	12,00

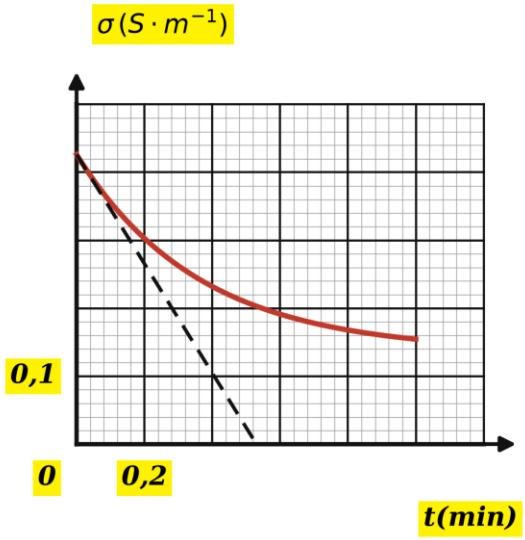
1- ضع البيانات الموافقة للأرقام المبينة على التركيب في الشكل (3).

2- أنشئ جدول تقدم التفاعل، ثم بيّن أن الناقلية النوعية للمزيج σ بدلالة تقدم التفاعل $x(t)$ تُعطى بالعبارة:

$$\sigma(t) = -290\, x(t) + 0{,}43$$

حيث تُقدَّر $\sigma(t)$ بوحدة $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ و $x(t)$ بوحدة mol .

3- سمحت المتابعة الزمنية برسم المنحنى البياني $\sigma = g(t)$ الممثل في الشكل (4)، حيث المستقيم المتقطع هو المماس للمنحنى عند اللحظة $t = 0$:



أ- جد بيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- احسب قيمة السرعة الحجمية الأعظمية للتفاعل.

4- قارن هذه النتائج بالنتائج المتحصل عليها في التمرين الثاني (المتابعة بقياس حجم الغاز). ماذا تستنتج؟

المعطيات: $M(CaCO_3) = 100\ g \cdot mol^{-1}$ ؛ نعتبر حجم المزيج التفاعلي ثابتا.

التمرين الرابع (بكالوريا 2009)

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

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)}$$

الجزء الأول

لدراسة تطور هذا التفاعل بدلالة الزمن في درجة حرارة ثابتة $\theta = 35\ °C$ ، نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 100\ mL$ من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي $C_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ مع حجم $V_2 = 100\ mL$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه المولي $C_2 = 8{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ ، فنحصل على مزيج حجمه $V_T = 200\ mL$.

أ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحاصل.

ب- اكتب 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 في المزيج.

ج- احسب قيمة $[S_2O_8^{2-}]_0$ التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكبريتات في اللحظة $t = 0$ لحظة انطلاق التفاعل.

الجزء الثاني

لمتابعة التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن، نأخذ في أزمنة مختلفة t_1 ، t_2 ، t_3 ، ... عينات من المزيج حجم كل عينة $V_0 = 10\ mL$ ونبردها مباشرة بالماء البارد والجليد، ثم نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال المدة t_i بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ تركيزه المولي $C' = 1{,}5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ ، وفي كل مرة نسجل V' حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لاختفاء ثنائي اليود، فنحصل على جدول القياسات التالي:

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

أ- لماذا تُبرّد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج؟

ب- في تفاعل المعايرة تتدخل الثنائيتان: (I_2/I^-) و $(S_4O_6{}^{2-}/S_2O_3{}^{2-})$. اكتب المعادلة الإجمالية لتفاعل الأكسدة والإرجاع الحاصل بين الثنائيتين.

ج- بيّن، مستعينا بجدول التقدم لتفاعل المعايرة، أن التركيز المولي لثنائي اليود في العينة عند نقطة التكافؤ يُعطى بالعلاقة:

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

د- أكمل جدول القياسات.

هـ- ارسم على ورقة مليمترية البيان $[I_2] = f(t)$.

و- احسب بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 20\ \text{min}$.

التمرين الخامس (بكالوريا 2016)

نحضّر ماء جافيل من تفاعل غاز ثنائي الكلور $Cl_{2(g)}$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)_{(aq)}$ بتفاعل كيميائي تام يُنمذج بالمعادلة التالية:

$$Cl_{2(g)} + 2HO^-{}_{(aq)} \rightarrow ClO^-{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1- تُعرَّف الدرجة الكلورومترية (°Chl) بأنها عدد لترات غاز ثنائي الكلور، في الشرطين النظاميين، اللازم لتحضير لتر واحد من ماء جافيل. بيّن أن:

$$°Chl = c_0 \times V_M$$

حيث $V_M = 22{,}4\ L \cdot mol^{-1}$ هو الحجم المولي للغاز، و c_0 هو التركيز المولي لماء جافيل بشوارد الهيبوكلوريت ClO^- .

2- نأخذ العينة (A) من ماء جافيل المحفوظ عند درجة الحرارة 20 °C ، تركيزها المولي بشوارد الهيبوكلوريت هو c_0 ، ونمددها 4 مرات فيصبح تركيزها المولي c_1 . نأخذ منها حجما $V_1 = 2\ mL$ ونضيف إليه كمية كافية من محلول يود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)_{(aq)}$ في وسط حمضي، فيتشكل ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ وفق تفاعل تام يُنمذج بالمعادلة:

$$ClO^-_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

نعاير ثنائي اليود المتشكل في نهاية التفاعل بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})_{(aq)}$ تركيزه بشوارد $S_2O_3^{2-}$ هو $c_2 = 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$ بوجود كاشف ملوّن (صمغ النشاء أو التيودان)، فيكون حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المضاف عند التكافؤ $V_E = 20\ mL$. الثنائيتان الداخلتان في تفاعل المعايرة: $(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$ و (I_2/I^-) .

أ- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع، ثم معادلة تفاعل الأكسدة والإرجاع المنمذج لتحول المعايرة.

ب- بيّن أن:

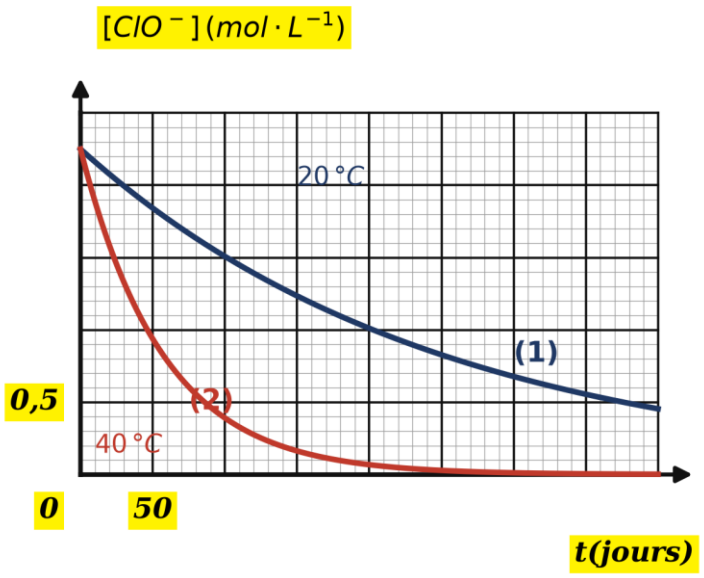
$$c_1 = \frac{c_2 \times V_E}{2 \times V_1}$$

ج- احسب c_1 ، ثم استنتج c_0 والدرجة الكلورومترية °Chl للعينة (A) .

3- يتفكك ماء جافيل وفق تحول تام وبطيء معادلته الكيميائية:

$$2ClO^-_{(aq)} \rightarrow 2Cl^-_{(aq)} + O_{2(g)}$$

يمثل الشكل (5) المنحنيين البيانيين لتغيرات تركيز شوارد ClO^- بدلالة الزمن، الناتجين عن المتابعة الزمنية لتطور عينتين من ماء جافيل حُضّرتا بنفس الدرجة الكلورومترية للعينة (A) ، عند درجتي الحرارة 20 °C بالنسبة للعينة (1) و 40 °C بالنسبة للعينة (2). العينتان حديثتا الصنع عند اللحظة $t = 0$.



أ- استنتج بيانيا التركيز الابتدائي للعينتين (1) و (2) بشوارد ClO^- . هل العينة (A) السابقة حديثة الصنع؟ علّل.

ب- اكتب عبارة السرعة الحجمية لاختفاء شوارد ClO^- ، ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 50$ يوما بالنسبة لكل عينة. قارن بين القيمتين، ماذا تستنتج؟

ج- ما هي النتيجة التي نستخلصها من هذه الدراسة للحفاظ على ماء جافيل لمدة أطول؟

بالتوفيق

ثانوية:	السنة الدراسية: 2027/2026
الحلول المفصلة — سلسلة تمارين المتابعة الزمنية لتحول كيميائي	
المستوى: السنة الثالثة ثانوي (شعب علمية)	الوحدة: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

التمرين الأول

1- الثنائيتان الداخلتان في التحول هما: (Al^{3+}/Al) و (H_3O^+/H_2) ، ومعادلتاهما النصفيتان:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$$

2- نرمز n_0 لكمية مادة الألمنيوم الابتدائية و $n_1 = C\,V$ لكمية مادة شوارد الهيدرونيوم الابتدائية:

الحالة	التقدم	Al	H_3O^+	Al^{3+}	H_2	H_2O
ابتدائية	0	n_0	$C\,V$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0 - 2x$	$C\,V - 6x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_f	$n_0 - 2x_f$	$C\,V - 6x_f$	$2x_f$	$3x_f$	بوفرة

3- من البيان: $m_0 = 4{,}0\ \text{g}$ (عند $t = 0$) و $m_f = 1{,}62\ \text{g}$ (القيمة الحدية للمنحنى):

$$n_0 = \frac{m_0}{M(Al)} = \frac{4{,}0}{27} \approx 0{,}148\ \text{mol}$$

$$n_f = \frac{m_f}{M(Al)} = \frac{1{,}62}{27} = 0{,}060\ \text{mol}$$

ومن جدول التقدم $n_f = n_0 - 2x_f$ ، ومنه:

$$x_f = \frac{n_0 - n_f}{2} = \frac{0{,}148 - 0{,}060}{2} \approx 4{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

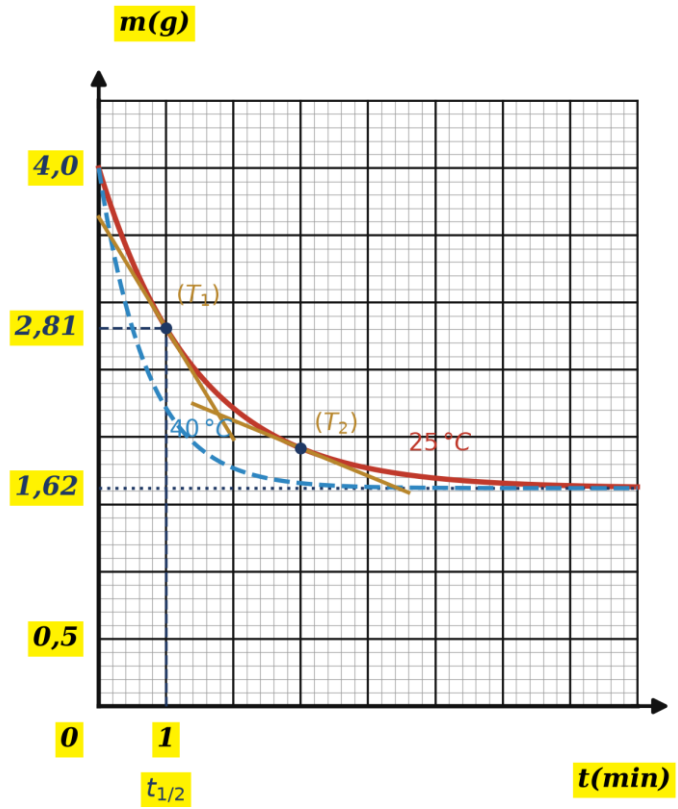
4- التحول تام، وفي نهايته يبقى الألمنيوم $(m_f = 1{,}62\ \text{g} \neq 0)$، إذن الألمنيوم متفاعل بوفرة، و H_3O^+ هو **المتفاعل المحد**: $C\,V - 6x_f = 0$ ، ومنه:

$$C = \frac{6\,x_f}{V} = \frac{6 \times 4{,}4 \times 10^{-2}}{0{,}1} \approx 2{,}64\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

-5 زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية: $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$. وبما أن $m = M(\text{Al})\,(n_0 - 2x)$ دالة تآلفية للتقدم، فإن:

$$m(t_{1/2}) = \frac{m_0 + m_f}{2} = \frac{4{,}0 + 1{,}62}{2} = 2{,}81\ \text{g}$$

وبالإسقاط على البيان: $t_{1/2} = 1\ \text{min}$.



-6 كمية مادة الألمنيوم المتبقية: $n_0 - 2x = \frac{m(t)}{M(\text{Al})}$ ، أي $x = \frac{1}{2}\left(n_0 - \frac{m(t)}{M(\text{Al})}\right)$ ، وبالاشتقاق: $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2\,M(\text{Al})}\frac{dm(t)}{dt}$ ، إذن:

$$v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2\,V\cdot M(\text{Al})} \times \frac{dm(t)}{dt}$$

عند $t_1 = 1\ \text{min}$: ميل المماس (T_1) هو $\frac{dm}{dt} \approx -0{,}82\ \text{g/min}$ ، ومنه:

$$v_{vol}(t_1) = \frac{0{,}82}{2 \times 0{,}1 \times 27} \approx 0{,}15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

عند $t_2 = 3\ \text{min}$: ميل المماس (T_2) هو $\frac{dm}{dt} \approx -0{,}21\ \text{g/min}$ ، ومنه:

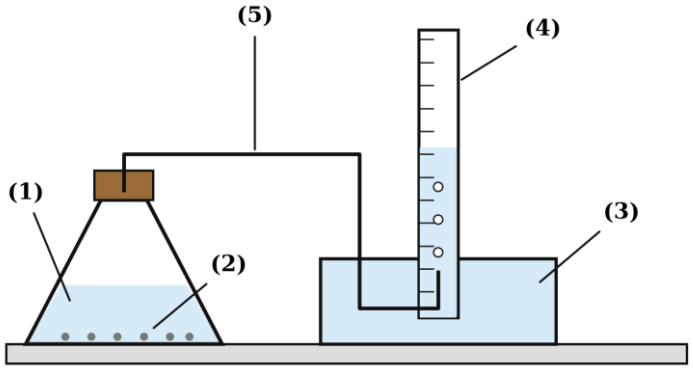
$$v_{vol}(t_2) = \frac{0{,}21}{2 \times 0{,}1 \times 27} \approx 3{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

-7 السرعة الحجمية للتفاعل تتناقص مع مرور الزمن (ميل المماس يتناقص بالقيمة المطلقة) حتى تنعدم في نهاية التفاعل.
العامل الحركي المسؤول هو **تناقص التركيز المولي للمتفاعلات** ، وخاصة شوارد H_3O^+ .

8- عند 40 °C يكون التفاعل أسرع (درجة الحرارة عامل حركي): يتناقص المنحنى بسرعة أكبر و $t_{1/2}$ أصغر. وتبقى الكتلة النهائية نفسها $m_f = 1{,}62\ \text{g}$ لأن كمية المادة الابتدائية للمتفاعل المحد H_3O^+ لم تتغير، فيبقى x_f نفسه (المنحنى المتقطع في الشكل أعلاه).

التمرين الثاني

1- التركيب التجريبي (جمع الغاز بإزاحة الماء):



(1) دورق ، (2) المزيج التفاعلي (مسحوق $CaCO_3$ + محلول حمض كلور الهيدروجين) ، (3) حوض به ماء ، (4) مخبار مدرج مملوء بالماء ومنكّس ، (5) أنبوب انطلاق الغاز.

2- كميتا المادة الابتدائيتان: $n_0(CaCO_3) = \frac{m}{M} = \frac{0{,}2}{100} = 2 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ و $n_0(H_3O^+) = c\,V = 10^{-2} \times 0{,}2 = 2 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ (كميات المادة بالمول):

الحالة	التقدم	$CaCO_3$	H_3O^+	Ca^{2+}	CO_2	H_2O
ابتدائية	0	2×10^{-3}	2×10^{-3}	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$2 \times 10^{-3} - x$	$2 \times 10^{-3} - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$2 \times 10^{-3} - x_{max}$	$2 \times 10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

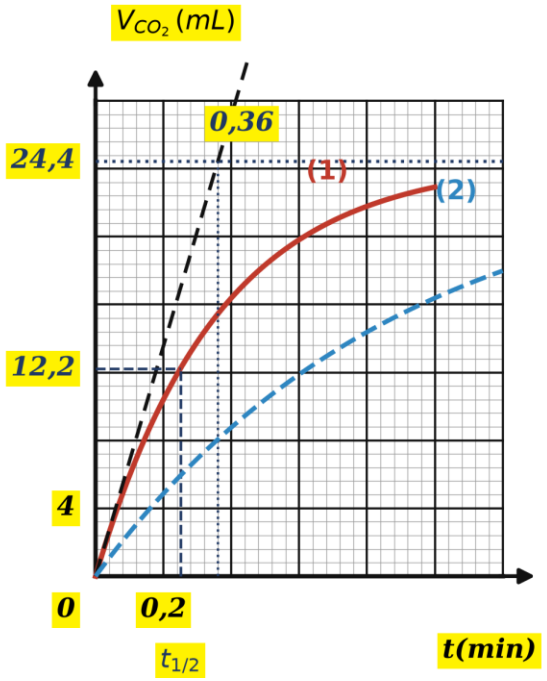
إذا كان $CaCO_3$ محدا: $2 \times 10^{-3} - x_{max} = 0$ أي $x_{max} = 2 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ ؛ وإذا كان H_3O^+ محدا: $2 \times 10^{-3} - 2x_{max} = 0$ أي $x_{max} = 10^{-3}\ \text{mol}$.

نأخذ القيمة الصغرى: $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ ، والمتفاعل المحد هو H_3O^+ .

-3 من جدول التقدم $n(CO_2) = x$ ، وبتطبيق قانون الغاز المثالي: $V_{CO_2} = \frac{x\,R\,T}{P}$. وعند $t_{1/2}$ يكون $x = \frac{x_{max}}{2}$ ، ومنه:

$$V_{CO_2}(t_{1/2}) = \frac{x_{max} \times R \times T}{2 \times P} = \frac{10^{-3} \times 8{,}31 \times 298}{2 \times 1{,}013 \times 10^{5}} \approx 1{,}22 \times 10^{-5}\ m^3 = 12{,}2\ mL$$

وبالإسقاط على البيان: $t_{1/2} \approx 0{,}25\ min = 15\ s$.



-4 $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ مع $x = \frac{P\,V_{CO_2}}{R\,T}$ ، إذن:

$$v_{vol} = \frac{P}{R\,T\,V}\frac{dV_{CO_2}}{dt}$$

تكون السرعة أعظمية عند $t = 0$ ، حيث ميل المماس (يقطع المستقيم $V_{CO_2} = 24{,}4\ mL$ عند $t = 0{,}36\ min$):

$(\frac{dV_{CO_2}}{dt})_{t=0} \approx \frac{24{,}4}{0{,}36} \approx 68\ mL/min = 6{,}8 \times 10^{-5}\ m^3/min$ ، ومنه:

$$v_{vol\,max} = \frac{1{,}013 \times 10^{5} \times 6{,}8 \times 10^{-5}}{8{,}31 \times 298 \times 0{,}2} \approx 1{,}4 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$$

-5 المنحنى (2) (المتقطع في الشكل أعلاه): سطح تلامس القطعة الواحدة مع المحلول أصغر من سطح تلامس المسحوق، فيكون التفاعل أبطأ (ميل المماس عند المبدأ أصغر و $t_{1/2}$ أكبر)، ويؤول الحجم إلى نفس القيمة النهائية 24,4 mL لأن كمية المتفاعل المحد H_3O^+ لم تتغير.

التمرين الثالث

-1 (1) جهاز قياس الناقلية ، (2) خلية قياس الناقلية (المسريان) ، (3) المزيج التفاعلي ، (4) ميقاتية.

2- كميتا المادة الابتدائيتان: $n_0(CaCO_3) = \frac{m}{M} = \frac{0,2}{100} = 2 \times 10^{-3}\ mol$ و $n_0(H_3O^+) = c\,V = 10^{-2} \times 0,2 = 2 \times 10^{-3}\ mol$ (كميات المادة بالمول):

الحالة	التقدم	$CaCO_3$	H_3O^+	Ca^{2+}	CO_2	H_2O
ابتدائية	0	2×10^{-3}	2×10^{-3}	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$2 \times 10^{-3} - x$	$2 \times 10^{-3} - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$2 \times 10^{-3} - x_{max}$	$2 \times 10^{-3} - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

H_3O^+ هو المتفاعل المحد ($x_{max} = 10^{-3}\ mol$ مقابل $2 \times 10^{-3}\ mol$ لـ $CaCO_3$)، وشوارد Cl^- لا تتفاعل: $n(Cl^-) = 2 \times 10^{-3}\ mol$.

الناقلية النوعية للمزيج عند اللحظة t (مع $V = 2 \times 10^{-4}\ m^3$):

$$\sigma = \frac{\lambda_{H_3O^+}(2 \times 10^{-3} - 2x) + \lambda_{Cl^-} \times 2 \times 10^{-3} + \lambda_{Ca^{2+}}\, x}{V}$$

$$\sigma = \frac{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \times 2 \times 10^{-3}}{V} + \frac{\lambda_{Ca^{2+}} - 2\,\lambda_{H_3O^+}}{V}\, x$$

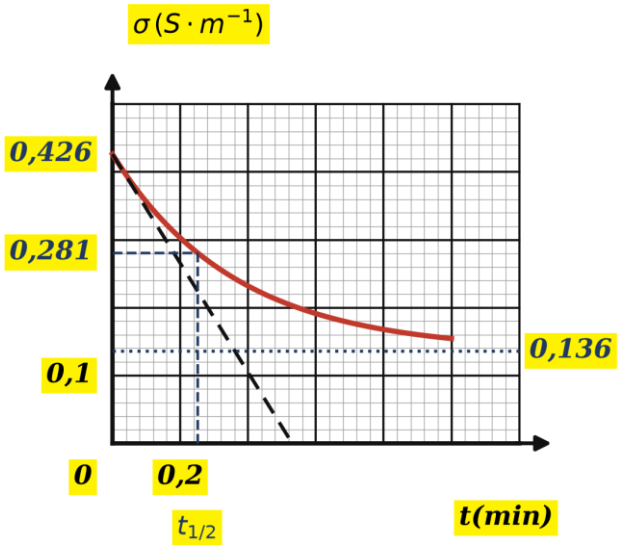
$$\sigma = \frac{(35 + 7,63) \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-4}} + \frac{(12 - 70) \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-4}}\, x \approx 0,43 - 290\, x$$

3- نهاية التفاعل: $\sigma_f = 0,426 - 290 \times 10^{-3} = 0,136\ S \cdot m^{-1}$.

أ- عند $t_{1/2}$ يكون $x = \frac{x_{max}}{2}$، أي:

$$\sigma(t_{1/2}) = \frac{\sigma_0 + \sigma_f}{2} = \frac{0,426 + 0,136}{2} = 0,281\ S \cdot m^{-1}$$

وبالإسقاط على البيان: $t_{1/2} \approx 0,25\ min$.



ب- من العبارة السابقة: $x = \frac{0{,}43 - \sigma}{290}$ ، ومنه $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{290}\frac{d\sigma}{dt}$ و

$$v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{290\,V}\frac{d\sigma}{dt}$$

ميل المماس عند $t = 0$ (يقطع المستقيم $\sigma = 0{,}136$ عند $t = 0{,}36\ \text{min}$): $(\frac{d\sigma}{dt})_{t=0} \approx -\frac{0{,}29}{0{,}36} \approx -0{,}80\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ، إذن:

$$v_{vol\,max} = \frac{0{,}80}{290 \times 0{,}2} \approx 1{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

4- نجد بالطريقتين نفس القيمتين: $t_{1/2} \approx 0{,}25\ \text{min}$ و $v_{vol\,max} \approx 1{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

نستنتج أن زمن نصف التفاعل والسرعة الحجمية مقداران يميزان التحول الكيميائي في شروط تجريبية معينة، ولا يتعلقان بطريقة المتابعة المستعملة.

التمرين الرابع (بكالوريا 2009)

الجزء الأول

أ- $n_1 = C_1 V_1 = 4{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1 = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ و $n_2 = C_2 V_2 =$

$8{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$:

الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
ابتدائية	0	4×10^{-3}	8×10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$4 \times 10^{-3} - x$	$8 \times 10^{-3} - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_{max}	$4 \times 10^{-3} - x_{max}$	$8 \times 10^{-3} - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

المزيج الابتدائي ستوكيومتري: $x_{max} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$.

ب- $[S_2O_8{}^{2-}] = \frac{C_1 V_1 - x}{V_1 + V_2}$ و $[I_2] = \frac{x}{V_1 + V_2}$ ، ومنه:

$$[S_2O_8{}^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} - [I_2]$$

ج- عند $t = 0$ يكون $[I_2] = 0$:

$$[S_2O_8{}^{2-}]_0 = \frac{4{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1}{0{,}2} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

الجزء الثاني

أ- التبريد المفاجئ يوقف التفاعل عمليا (درجة الحرارة عامل حركي)، فيبقى تركيب العينة هو تركيب المزيج عند لحظة أخذها، ولا يتغير أثناء المعايرة.

ب- المعادلتان النصفيتان ثم المعادلة الإجمالية:

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3{}^{2-} \rightarrow S_4O_6{}^{2-} + 2e^-$$

$$I_2 + 2S_2O_3{}^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6{}^{2-}$$

ج- عند التكافؤ يكون المزيج ستوكيومتريا: $n(I_2) - x_E = 0$ و $n(S_2O_3{}^{2-}) - 2x_E = 0$ ، أي

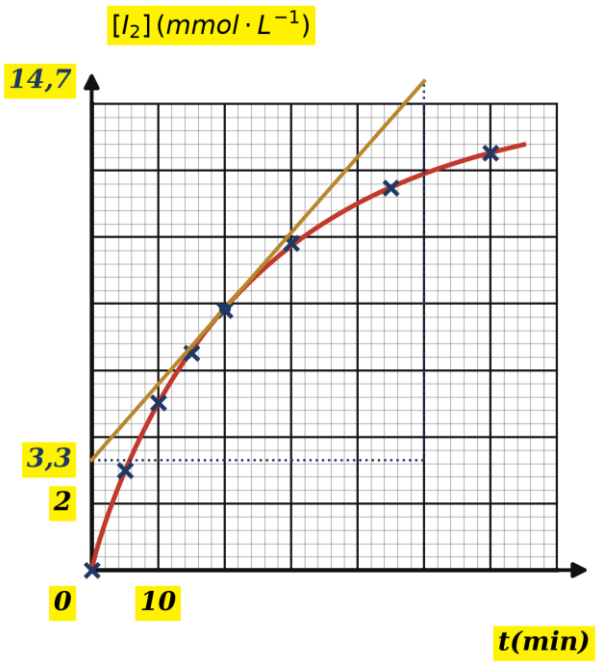
$n(I_2) = \frac{n(S_2O_3{}^{2-})}{2} : \frac{C' V'}{2}$ ، ومنه: $[I_2]\, V_0$

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

د- $[I_2] = \frac{1{,}5 \times 10^{-2}\, V'}{2 \times 10} = 0{,}75\, V'$ (حيث V' بـ mL و $[I_2]$ بـ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$):

t (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
$[I_2]$ (mmol $\cdot$ L^{-1})	0	3,0	5,0	6,5	7,8	9,8	11,5	12,5

هـ- البيان $[\mathrm{I_2}] = f(t)$ (السلم: $1\ \mathrm{cm} \rightarrow 10\ \mathrm{min}$ و $1\ \mathrm{cm} \rightarrow 2\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$):



و- $[\mathrm{I_2}] = \frac{x}{V_T}$ ، إذن $v_{vol} = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt} = \frac{d[\mathrm{I_2}]}{dt}$ ، وهي ميل المماس للبيان عند $t = 20\ \mathrm{min}$ ، الذي يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 3{,}3)$ و $(50\ ;\ 14{,}7)$:

$$v_{vol}(20) = \frac{14{,}7 - 3{,}3}{50 - 0} \approx 0{,}23\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}} = 2{,}3 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$$

التمرين الخامس (بكالوريا 2016)

1- حسب معادلة التحضير، كل مول من $\mathrm{Cl_2}$ يعطي مولا واحدا من $\mathrm{ClO^-}$: $n(\mathrm{Cl_2}) = n(\mathrm{ClO^-})$. لتحضير لتر واحد من ماء جافيل تركيزه c_0 يلزم $n(\mathrm{Cl_2}) = c_0 \times 1\ \mathrm{L}$ ، وحجم هذا الغاز في الشرطين النظاميين:

$V(\mathrm{Cl_2}) = n(\mathrm{Cl_2}) \times V_M = c_0 \times V_M$ (باللتر)، إذن:

$$°\mathrm{Chl} = c_0 \times V_M$$

2- تحليل العينة (A) :

أ- المعادلتان النصفيتان (أكسدة ثم إرجاع) ومعادلة المعايرة:

$$2\mathrm{S_2O_3^{2-}} \rightarrow \mathrm{S_4O_6^{2-}} + 2\mathrm{e^-}$$

$$\mathrm{I_2} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow 2\mathrm{I^-}$$

$$\mathrm{I_2} + 2\mathrm{S_2O_3^{2-}} \rightarrow 2\mathrm{I^-} + \mathrm{S_4O_6^{2-}}$$

ب- شوارد $\mathrm{I^-}$ بوفرة، فتتفاعل كل شوارد $\mathrm{ClO^-}$: $n(\mathrm{I_2}) = n(\mathrm{ClO^-}) = c_1 V_1$. وعند تكافؤ المعايرة:

$n(\mathrm{I_2}) = \frac{n(\mathrm{S_2O_3^{2-}})}{2} = \frac{c_2 V_E}{2}$ ، ومنه:

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_E}{2 \times V_1}$$

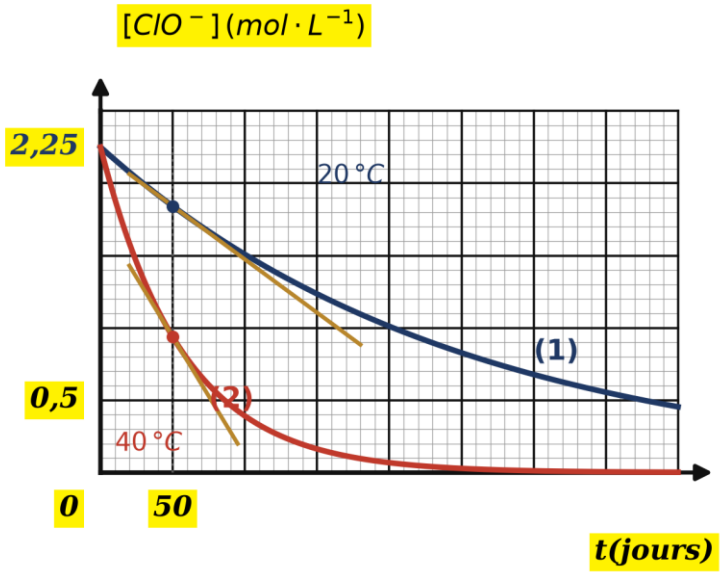
ج- $c_1 = \frac{10^{-1} \times 20}{2 \times 2} = 0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_0 = 4\,c_1 = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$°\text{Chl} = c_0 \times V_M = 2{,}0 \times 22{,}4 = 44{,}8\ °\text{Chl}$$

3- تفكك ماء جافيل:

أ- من البيان، عند $t = 0$ ينطلق المنحنيان من نفس النقطة: $[\text{ClO}^-]_0 = 2{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ للعينتين (1) و (2). العينة (A) حُضّرت بنفس الدرجة الكلورومترية لكن تركيزها $c_0 = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} <$ $2{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، إذن **العينة** (A) **ليست حديثة الصنع** ، فقد تفكك جزء من شوارد ClO^- فيها.



ب- السرعة الحجمية لاختفاء شوارد ClO^- :

$$v_{vol}(\text{ClO}^-) = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$$

وهي عكس ميل المماس للمنحنى عند اللحظة المعتبرة. عند $t = 50$ يوما:

العينة (1): المماس يمر بالنقطتين (20 ; 2,06) و (180 ; 0,88) :

$$v_1 = \frac{2{,}06 - 0{,}88}{180 - 20} \approx 7{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$$

العينة (2): المماس يمر بالنقطتين (20 ; 1,43) و (95 ; 0,20) :

$$v_2 = \frac{1{,}43 - 0{,}20}{95 - 20} \approx 1{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$$

$v_2 > v_1$ (أكبر بحوالي مرتين): تفكك ماء جافيل أسرع عند 40 °C ، إذن درجة الحرارة عامل حركي، وكلما ارتفعت زادت سرعة التفاعل.

ج- للحفاظ على ماء جافيل مدة أطول يجب حفظه في مكان بارد (درجة حرارة منخفضة)، بعيدا عن مصادر الحرارة.

ملاحظة: تُقبل كل طريقة حل صحيحة أخرى، وتُقبل القيم المقروءة بيانيا في حدود دقة القراءة.