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

التمرين الأول

لتحقيق المتابعة الزمنية لتفاعل معدن الزنك Zn مع محلول ثنائي اليود I_2 ، نغمر عند اللحظة $t = 0$ خلية قياس الناقلية في مزيج يتكون من قطعة زنك كتلتها m_0 موضوعة في بيشر يحتوي حجما $V = 100\ mL$ من محلول ثنائي اليود تركيزه المولي $C = 8{,}5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. نتائج المتابعة الزمنية عند الدرجة $\theta = 25\ °C$ مدونة في الجدول التالي (نعتبر حجم المزيج ثابتا):

t (min)	0	4	8	12	16	20
σ (S $\cdot$ m^{-1})	0	0,35	0,46	0,50	0,52	0,52
x (mmol)						

1- اكتب معادلة التفاعل الحادث، علما أن الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل هما: (Zn^{2+}/Zn) و (I_2/I^-) .

2- وضّح سبب تزايد قيمة الناقلية النوعية مع مرور الزمن.

3- أنجز جدولا لتقدم التفاعل.

4- اكتب عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي بدلالة تقدم التفاعل x ، ثم تأكد من صحة العلاقة:

$$\sigma(t) = 260\, x(t)$$

حيث σ بـ $S \cdot m^{-1}$ و x بـ mol .

5- أكمل الجدول، ثم ارسم البيانين $x = f(t)$ و $\sigma = g(t)$ في معلمين مختلفين.

6- اعتمادا على البيان المتحصل عليه، ومع العلم أن التفاعل المدروس تام:

أ- استنتج المتفاعل المحد.

ب- احسب قيمة الكتلة m_0 .

7- سرعة التفاعل وزمن نصف التفاعل:

أ- عرّف سرعة التفاعل، واحسب قيمتها عند اللحظة $t = 8\ \text{min}$ اعتمادا على كل من البيانين $x = f(t)$ و $\sigma = g(t)$.

ب- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدد قيمته.

المعطيات: $\lambda(Zn^{2+}) = 10{,}6\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ؛ $\lambda(I^-) = 7{,}7\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ؛ $M(Zn) = 65\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

التمرين الثاني

نسكب في بيشر حجما $V_1 = 50\ \text{mL}$ من محلول يود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_1 = 3{,}2 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، ثم نضيف له عند اللحظة $t = 0$ حجما $V_2 = 50\ \text{mL}$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_2 = 0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. نلاحظ أن المزيج التفاعلي يصفرّ ثم يأخذ لونا بنيا تدريجيا نتيجة تشكل ثنائي اليود $I_{2(aq)}$. الثنائيتان المشاركتان في التفاعل هما: $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$ و (I_2/I^-) .

1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث، مع تحديد الفرد المؤكسد والفرد المرجع.

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل، ثم عيّن المتفاعل المحد.

3- سمحت إحدى طرق المتابعة بحساب التركيز المولي لشوارد اليود $[I^-]$ في المزيج كل 5 min ، فدُوّنت النتائج في الجدول التالي:

t (min)	0	5	10	15	20	25
$[I^-]$ $(10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	16	12	9,6	7,7	6,1	5,1
$[S_2O_8^{2-}]$ $(10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$						

أ- بيّن أن:

$$[S_2O_8^{2-}]_t = 0{,}02 + \frac{[I^-]_t}{2} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

ب- أكمل الجدول.

ج- ارسم على ورقة مليمترية البيان $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$ بالسلم: $1\ cm \rightarrow 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ و $1\ cm \rightarrow 2{,}5\ min$.

د- بيّن أنه عند $t = t_{1/2}$ يصبح التركيز:

$$[S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0 + [S_2O_8^{2-}]_f}{2}$$

هـ- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدد قيمته.

و- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 10\ min$ و $t = 20\ min$ ، ثم استنتج سرعة اختفاء شوارد اليود في نفس اللحظتين.

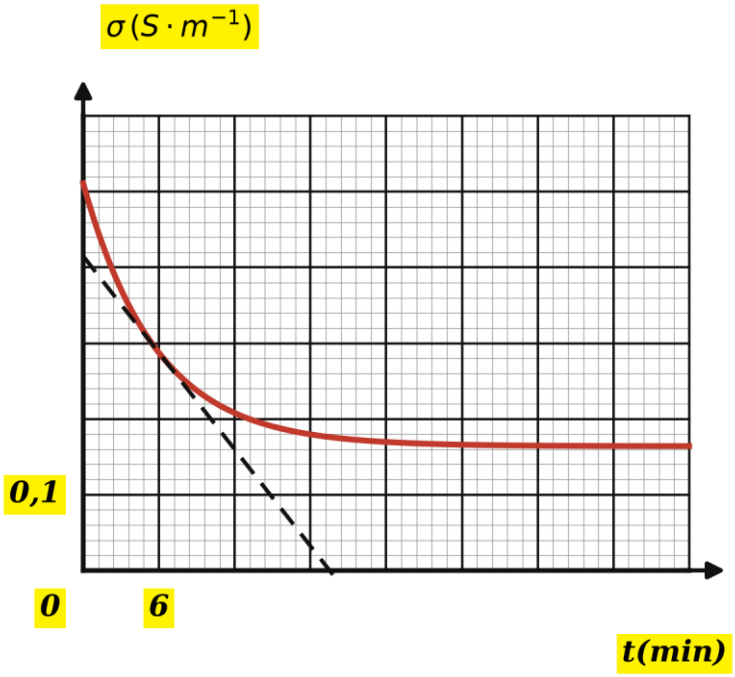
ز- فسّر على المستوى المجهري تغير السرعة مع مرور الزمن.

التمرين الثالث

بغرض المتابعة الزمنية للتحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة:

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

عن طريق قياس الناقلية، نضع عند درجة الحرارة 25 °C في بيشر كتلة $m = 27\ mg$ من الألمنيوم $Al_{(s)}$ ، ونضيف إليها عند اللحظة $t = 0$ حجما $V = 20\ mL$ من محلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي $C = 0{,}012\ mol \cdot L^{-1}$. نتابع تغيرات الناقلية النوعية σ بدلالة الزمن t ، فنتحصل على البيان الموضح في الشكل (1) (المستقيم المتقطع هو المماس للمنحنى عند $t = 6\ min$).



الشكل (1)

1- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع، مع تحديد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

2- مثّل جدولا لتقدم التفاعل، وعيّن المتفاعل المحد.

3- اكتب عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ للمزيج بدلالة التقدم x .

4- بيّن أن:

$$\sigma(t) = -8670\,x + 0{,}511$$

(σ بـ $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$ و x بـ mol).

5- جد كمية المادة لكل من Al^{3+} و H_3O^+ عند اللحظة $t = 6\ \mathrm{min}$.

6- بيّن أن سرعة التفاعل في هذه الحالة تعطى بالعلاقة:

$$v = -\frac{1}{8670}\frac{d\sigma}{dt}$$

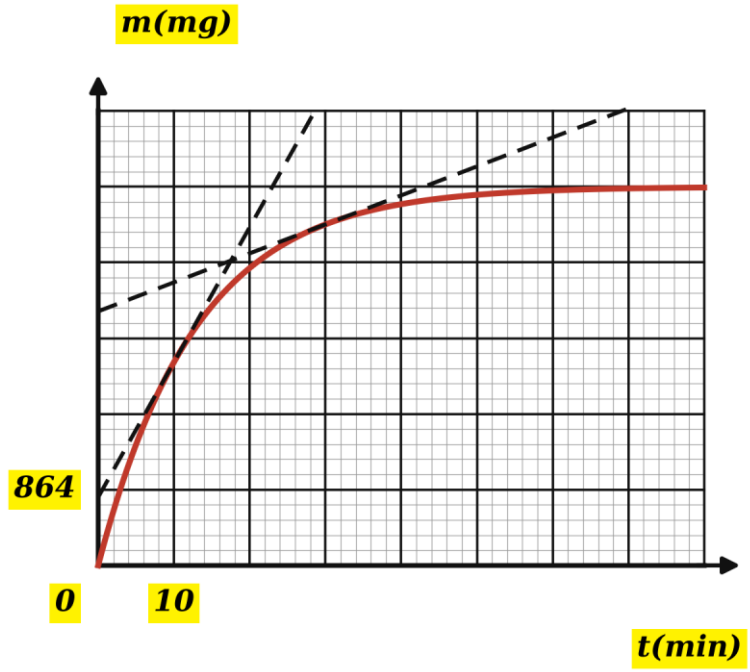
7- أوجد قيمة سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 6\ \mathrm{min}$.

المعطيات: $M(Al) = 27\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ ، عند $25\ °C$: $\lambda(H_3O^+) = 35\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ ، $\lambda(Al^{3+}) =$ $18{,}3\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ ، $\lambda(Cl^-) = 7{,}6\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ ؛ نعتبر حجم المزيج ثابتا.

التمرين الرابع

لدراسة حركية تحول كيميائي تام، نغمر في اللحظة $t = 0$ صفيحة من النحاس كتلتها $m = 3{,}175\ \mathrm{g}$ في حجم $V =$ $200\ \mathrm{mL}$ من محلول نترات الفضة $(Ag^+ + NO_3^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي C_0 . سمحت لنا متابعة تطور هذا التحول برسم البيان الممثل في الشكل (1)، الذي يعبر عن تغيرات كتلة الفضة المتشكلة بدلالة الزمن $m_{Ag} = f(t)$ (المستقيمان المتقطعان هما المماسان للمنحنى عند $t_1 = 10\ \mathrm{min}$ و $t_2 = 30\ \mathrm{min}$). المعادلة المعبرة عن التفاعل المنمذج لهذا التحول هي:

$$Cu_{(s)} + 2Ag^+{}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$



الشكل (1)

1- هل التحول الحادث سريع أم بطيء؟ برّر إجابتك.

2- حدد الثنائيتين (Ox/Red) المشاركتين في التفاعل، واكتب عندئذ المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع.

3- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل، واحسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

4- احسب C_0 التركيز المولي الابتدائي لمحلول نترات الفضة.

5- جد التركيب المولي للجملة في الحالة النهائية.

6- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، وحدد قيمته بيانيا.

7- سرعة تشكل الفضة:

أ- بيّن أن السرعة اللحظية لتشكل الفضة تعطى بالعبارة:

$$v(\mathrm{Ag}) = \frac{1}{M_{\mathrm{Ag}}} \frac{dm_{\mathrm{Ag}}(t)}{dt}$$

حيث M_{Ag} الكتلة المولية للفضة.

ب- احسب سرعة تشكل الفضة عند اللحظتين $t_1 = 10\ \mathrm{min}$ و $t_2 = 30\ \mathrm{min}$ ، ثم قارن بينهما.

ج- فسّر على المستوى المجهري تغير السرعة مع مرور الزمن.

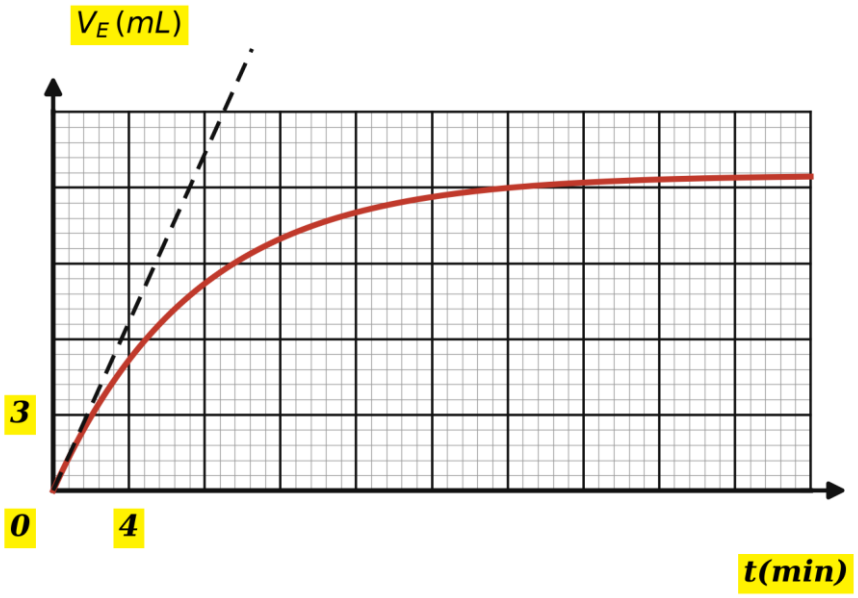
المعطيات: $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ ؛ $M(\mathrm{Ag}) = 108\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

التمرين الخامس

نحضر في بيشر محلولا (S_1) حجمه $V_1 = 50\ \mathrm{mL}$ من ماء جافيل $(\mathrm{Na^+ + ClO^-})_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_1 = 0{,}05\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ ، وفي بيشر آخر محلولا (S_2) حجمه $V_2 = 50\ \mathrm{mL}$ من يود البوتاسيوم $(\mathrm{K^+ + I^-})_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_2 = 0{,}4\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

نمزج المحلولين في اللحظة $t = 0$ في إناء مغمور في الماء المثلج، ونضيف له قطرات من حمض الإيثانويك النقي، ثم نقسم المزيج بالتساوي في 10 أنابيب اختبار، ونضع هذه الأنابيب في حمام مائي درجة حرارته ثابتة 40 °C .

في اللحظة t_1 نُخرج أحد الأنابيب ونصب محتواه في بيشر يحتوي على 40 mL من الماء البارد، ثم نعاير ثنائي اليود المتشكل فيه بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2\mathrm{Na^+ + {S_2O_3}^{2-}})_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_3 = 0{,}04\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ ، ونسجل الحجم اللازم للتكافؤ V_E . نكرر العملية مع الأنابيب الأخرى، فنمثل البيان $V_E = f(t)$ (الشكل 1).



الشكل (1)

1- الثنائيتان المتفاعلتان هما $(\mathrm{ClO^-/Cl^-})$ و $(\mathrm{I_2/I^-})$.

أ- اكتب معادلة التفاعل.

ب- ما هو دور حمض الإيثانويك في هذا التفاعل الكيميائي؟

ج- احسب تركيزي المتفاعلين في المزيج لحظة مزجهما عند $t = 0$.

2- أنشئ جدول تقدم التفاعل في المزيج، وحدد المتفاعل المحد.

3- اكتب معادلة تفاعل المعايرة، علما أن الثنائية الداخلة فيه هي $(S_4O_6{}^{2-}/S_2O_3{}^{2-})$ ، ثم أوجد العلاقة بين التقدم الكيميائي x في المزيج (قبل تقسيمه) في اللحظة t والحجم V_E .

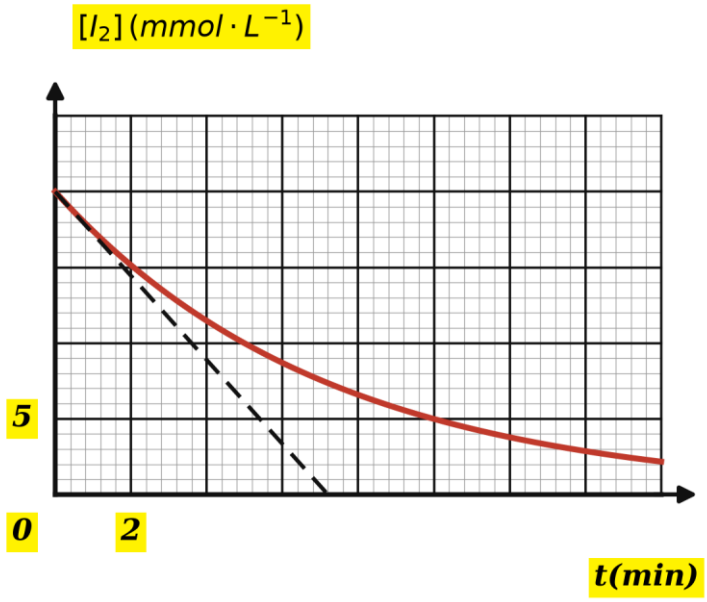
4- احسب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 0$.

5- مثّل كيفيا البيان $V_E = g(t)$ في حالة إجراء التفاعل في الدرجة 60 °C .

التمرين السادس

يباع في الصيدليات منظف الجروح (Lugol)، وهو محلول يحتوي على ثنائي اليود I_2 ذي اللون الأسمر. لدينا عند الدرجة $\theta_1 = 25\,°C$ في بيشر حجم $V = 250\,mL$ من هذا المنظف، التركيز المولي لثنائي اليود فيه $C_0 = [I_2]_0 = 2 \times 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$.

ندخل في البيشر عند اللحظة $t = 0$ صفيحة من التوتياء (الزنك) Zn ، وبعد مدة زمنية نلاحظ أن جزءا من الصفيحة قد تآكل، وأن اللون الأسمر قد اختفى تماما. يمثل الشكل (1) البيان $[I_2] = f(t)$ ، والمستقيم المتقطع هو المماس للمنحنى عند $t = 0$.



الشكل (1)

1- اكتب معادلة التفاعل بين التوتياء وثنائي اليود، علما أن الثنائيتين هما (I_2/I^-) و (Zn^{2+}/Zn) ، ثم أنشئ جدول تقدم التفاعل.

2- احسب قيمة التقدم الأعظمي.

3- بيّن أن التقدم x في اللحظة t يكتب بالشكل:

$$x = 5 \times 10^{-3} - \frac{1}{4}[I_2]$$

حيث $[I_2]$ التركيز المولي لثنائي اليود بـ $mol \cdot L^{-1}$ و x بـ mol ، ثم احسب قيمة $[I_2]$ عندما يكون $x = \frac{x_{max}}{2}$.

4- اعتمادا على البيان ونتيجة السؤال 3:

أ- استنتج زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$.

5- إذا أُجري التفاعل السابق عند درجة حرارة $\theta_2 = 40\,°C$ ، ارسم على نفس الشكل كيفيا المنحنى $[I_2] = g(t)$.

التمرين السابع

التحول الكيميائي الحادث بين شوارد البروميد Br^- وشوارد البرومات BrO_3^- في وسط حمضي تحول كيميائي تام وبطيء، يُنمذج بمعادلة التفاعل الكيميائي التالية:

$$BrO_3^-{}_{(aq)} + 5Br^-{}_{(aq)} + 6H_3O^+{}_{(aq)} \rightarrow 3Br_{2(aq)} + 9H_2O_{(l)}$$

عند اللحظة $t = 0$ ، وعند درجة حرارة ثابتة، نمزج حجما $V_1 = 100\,mL$ من محلول برومات البوتاسيوم $(K^+ + BrO_3^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي C_1 مع حجم $V_2 = 2V_1$ من محلول بروم البوتاسيوم $(K^+ + Br^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_2 = 0{,}5\ mol \cdot L^{-1}$ ، ثم نضيف له قطرات من حمض الكبريت المركز (نهمل حجمها).

1- ما هو دور حمض الكبريت المركز؟

2- حدد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل السابق.

3- أوجد قيمة التركيز المولي C_1 ، علما أن المزيج الابتدائي ستوكيومتري.

4- أنشئ جدول تقدم التفاعل، ثم استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

5- المتابعة الزمنية لتطور كمية مادة BrO_3^- المتبقية مكنتنا من الحصول على الجدول التالي:

t (min)	0	2	4	6	8	10	12
$n(BrO_3^-)$	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,31

أ- ارسم المنحنى البياني الممثل لتغيرات $n(BrO_3^-)$ بدلالة الزمن باستخدام سلم رسم مناسب.

ب- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم استنتج قيمته.

ج- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل، ثم بيّن أنه يمكن كتابة عبارتها على الشكل:

$$v_{vol} = -\frac{1}{3V_1}\frac{dn_t(BrO_3^-)}{dt}$$

د- احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 8\ \text{min}$.

التمرين الثامن

صفيحة كتلتها $m = 1{,}3\ \text{g}$ من التوتياء Zn غير النقي (يحتوي على شوائب لا تؤثر على التفاعل). نغمرها في اللحظة $t = 0$ في محلول مائي لثنائي اليود I_2 حجمه $V = 100\ \text{mL}$ وتركيزه المولي $C = 0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. الثنائيتان المتفاعلتان هما (Zn^{2+}/Zn) و (I_2/I^-) .

1- اكتب معادلة هذا التفاعل، وأنشئ جدول التقدم.

2- إن متابعتنا لهذا التحول الكيميائي التام مكنتنا من الحصول على الجدول التالي:

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
$[I^-]$ (mmol · L^{-1})	0	150	225	262,5	280	290	295	297,5	300	300
$[I_2]$ (mmol · L^{-1})										

أ- هل نعتبر هذا التفاعل سريعا؟ علّل.

ب- أوجد العبارة التالية:

$$[I_2]_t = C - \frac{[I^-]_t}{2}$$

ج- أكمل الجدول.

د- ارسم المنحنى البياني $[I_2] = f(t)$.

هـ- احسب قيمة التقدم الأعظمي.

3- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظتين $t = 200\ \text{s}$ و $t = 500\ \text{s}$ ، ثم قارن بينهما. كيف تفسر مجهريا التغير في السرعة الحجمية للتفاعل؟

4- بيّن أن التركيز المولي لثنائي اليود عند اللحظة $t = t_{1/2}$ يكتب بالشكل:

$$[I_2]_{1/2} = \frac{C + [I_2]_f}{2}$$

ثم استنتج من البيان قيمة $t_{1/2}$.

5- أوجد درجة نقاوة صفيحة التوتياء.

6- احسب التركيب المولي للمزيج عند $t = t_{1/2}$.

المعطيات: $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ ؛ نعتبر حجم المزيج ثابتا.

التمرين التاسع

يُعدّ جابر بن حيّان أول من استخدم الكيمياء عمليا في التاريخ، ويُعتبر أول من حضّر الأحماض من تقطير أملاحها، ومنها روح الملح (محلول حمض كلور الهيدروجين).

يهدف التمرين إلى تحضير محلول مائي ممدد لحمض كلور الهيدروجين، ودراسة حركية التفاعل الكيميائي بين معدن الألمنيوم وشوارد الهيدرونيوم.

الجزء الأول

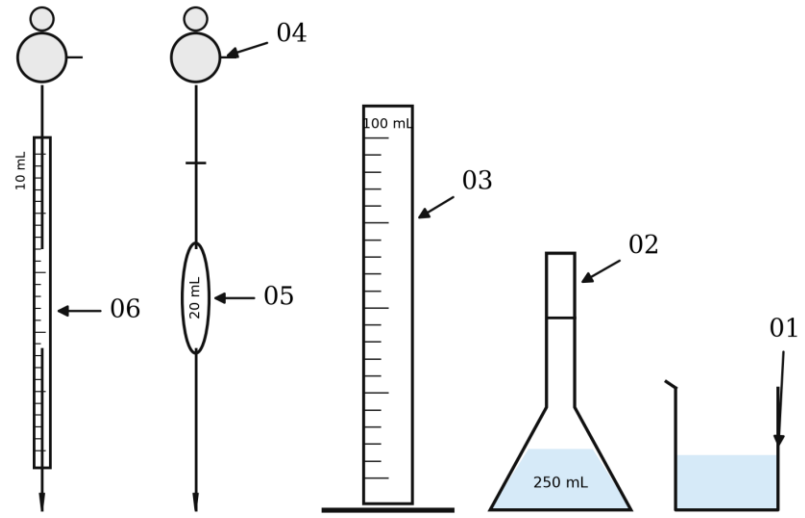
تحتوي ملصقة قارورة محلول حمض كلور الهيدروجين التجاري (S_0) على المعلومات التالية والصورة (1):

الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية	الكثافة	درجة النقاوة (النسبة الكتلية)
$(H_3O^+ + Cl^-)_{(aq)}$	$36{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$	1,16	36 %



الصورة (1)

نقوم بتمديد حجم V_0 من المحلول التجاري (S_0) F مرة للحصول على محلول ممدد (S_1) تركيزه المولي $C = 2{,}7\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ وحجمه $V = 250\ \mathrm{mL}$.



الشكل (1)

1- أعط مدلول الصورة (1) الظاهرة في ملصقة البطاقة.

2- سمّ العناصر المرقمة في الشكل (1).

3- احسب التركيز المولي C_0 للمحلول التجاري (S_0) ، واستنتج معامل التمديد F .

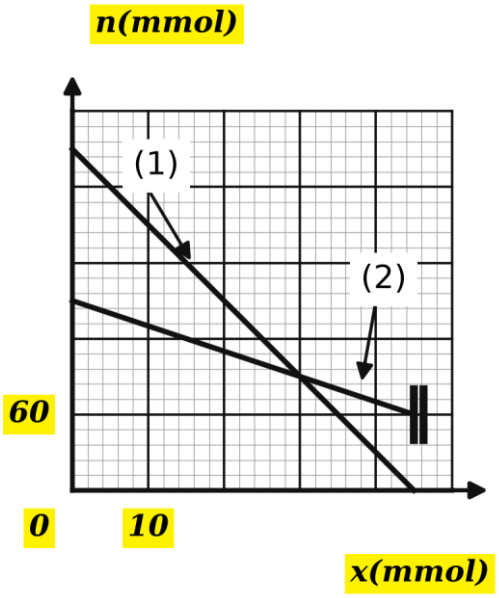
4- استنتج الحجم V_0 الذي نأخذه من المحلول التجاري (S_0) ، ثم اشرح عملية تحضير المحلول (S_1) (احتياطات الأمن، الوسائل المستعملة، خطوات التحضير).

الجزء الثاني

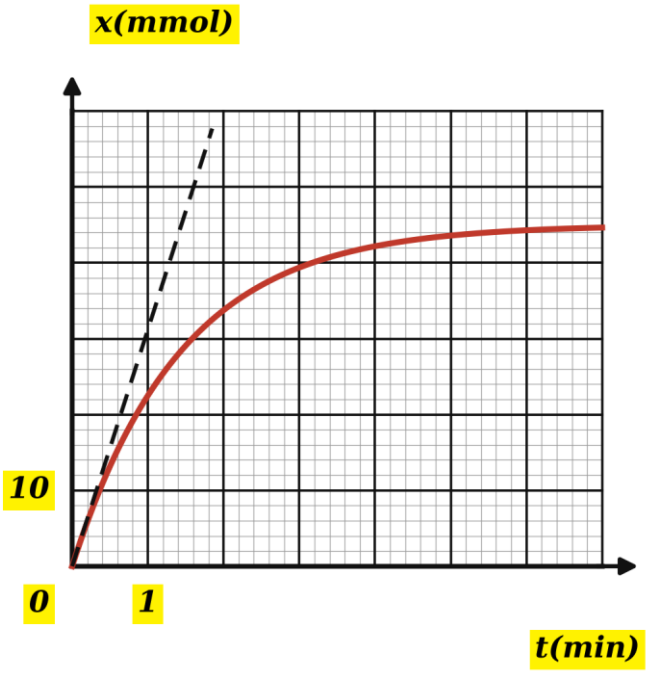
لدراسة حركية التفاعل الكيميائي بين معدن الألمنيوم وشوارد الهيدرونيوم، نضع عند اللحظة $t = 0$ كتلة m_0 من الألمنيوم النقي $Al_{(s)}$ في دورق به حجم V' من المحلول (S_1) لحمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي C . نمذج التحول الحادث بالمعادلة:

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

مكنتنا المتابعة الزمنية لهذا التحول من تمثيل البيانات الموضحة في الشكل (2) الممثل لتغيرات كميات مادة المتفاعلين بدلالة التقدم x ، والشكل (3) الممثل لتغيرات تقدم التفاعل x بدلالة الزمن (المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 0$).



الشكل (2)



الشكل (3)

1- عرّف كلا من: المؤكسد، تفاعل الأكسدة والإرجاع.

2- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع، ثم حدد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

3- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحادث.

4- اعتمادا على أحد البيانين (1) و (2) للشكل (2)، حدد البيان الموافق لتغيرات $n(Al)$ ، مع التعليل.

5- عيّن المتفاعل المحد، واستنتج قيمة كل من: التقدم الأعظمي x_{max} ، و V' حجم محلول حمض كلور الهيدروجين المستعمل.

6- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم عيّن قيمته.

7- السرعة الحجمية:

أ- أعط عبارة السرعة الحجمية لاختفاء شوارد H_3O^+ ، وبيّن أنها تكتب على الشكل:

$$v_{vol}(H_3O^+) = \frac{6}{V'}\frac{dx}{dt}$$

ب- احسب قيمتها عند اللحظة $t = 0$ ، ثم استنتج السرعة الحجمية للتفاعل عند نفس اللحظة.

التمرين العاشر

تطبيقا للبروتوكول الوقائي في ظل جائحة كورونا (Covid-19)، قامت المؤسسات التربوية باقتناء قارورات لمعقّم اليدين، وهو سائل يُستخدم لتقليل الفيروسات والطفيليات، يتركب أساسا من الكحول. توصي المنظمة العالمية للصحة (WHO) بأن يكون تركيبه حسب الجدول التالي:

تركيب قارورة ذات حجم 1 L	الكتلة
الكحول الإيثيلي (الإيثانول C_2H_6O بنسبة 96 %)	655 g
الماء الأكسجيني (H_2O_2 بنسبة 3 %)	42,1 g
الغليسيرين (الغليسيرول بنسبة 96 %)	18,3 g
ماء مقطر	كمية كافية

في إحدى الثانويات تم اقتناء قارورات لمعقّم اليدين تحمل ملصقة بها فقط الصورة (1)، ومكونات المعقم: كحول إيثيلي، ماء أكسجيني، غليسيرين، ماء مقطر، مادة حافظة.



الصورة (1)

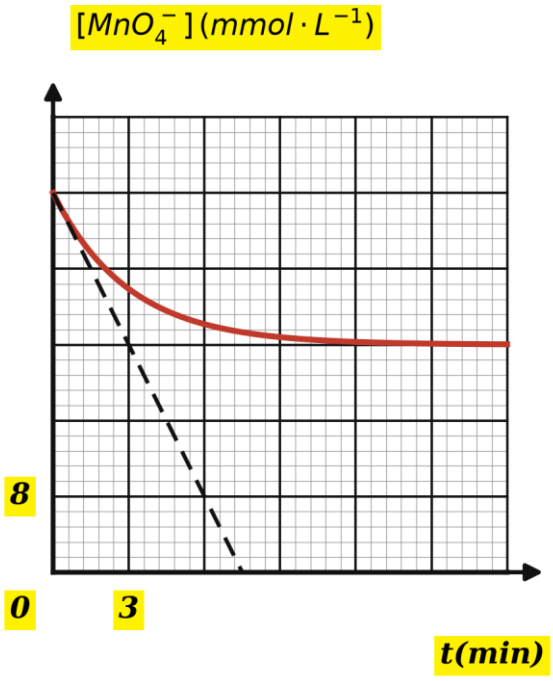
يهدف التمرين إلى التحقق من مطابقة المعقّم للمعايير المطلوبة.

الجزء الأول: تحديد كتلة الكحول الإيثيلي

قام أستاذ الفيزياء بوضع $V_0 = 1\ \text{mL}$ من المعقّم (يحتوي كمية مادة n_0 من الإيثانول) في إيرلنماير يحتوي $V_1 = 100\ \text{mL}$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي $C = 0{,}04\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ محمّض بحمض الكبريت المركز، ووضع الإيرلنماير في حمام مائي (نعتبر حجم المزيج $V_T \approx V_1$). التحول الكيميائي الحادث تام، يُنمذج بالمعادلة:

$$5C_2H_6O_{(l)} + 4MnO_4^-{}_{(aq)} + 12H_3O^+{}_{(aq)} \rightarrow 5C_2H_4O_{2(l)} + 4Mn^{2+}{}_{(aq)} + 23H_2O_{(l)}$$

المتابعة الزمنية للتحول مكّنت من رسم البيان الممثل في الشكل (1) (المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 0$).



الشكل (1)

1- بيّن أن التفاعل الكيميائي الحادث هو تفاعل أكسدة ـ إرجاع، ثم اكتب الثنائيتين المشاركتين في التفاعل.

2- أعط دلالة الصورة (1).

3- صنّف التحول الكيميائي حسب مدته الزمنية المستغرقة.

4- اذكر الهدف من إضافة حمض الكبريت المركز.

5- أنجز جدولا لتقدم التفاعل، ثم بيّن أن $[MnO_4^-]_t$ يعطى في كل لحظة بالعبارة:

$$[MnO_4^-]_t = 0{,}04 - 40\,x_t$$

($[MnO_4^-]$ بـ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ و x بـ mol).

6- السرعة الحجمية:

أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل، واكتب عبارتها بدلالة $[MnO_4^-]_t$.

ب- احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$.

7- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، وحدد قيمته.

8- اعتمادا على جدول تقدم التفاعل والبيان، حدد المتفاعل المحد، ثم جد قيمة التقدم النهائي x_f وكمية مادة الإيثانول الابتدائية n_0 .

9- احسب كتلة الإيثانول في 1 L من المعقّم، واستنتج إن كانت مطابقة لتوصيات المنظمة العالمية للصحة.

الجزء الثاني: الكشف عن تواجد الماء الأكسجيني

أنجز الأستاذ التجربتين المبينتين في الجدول التالي:

الأنبوب	المحتوى	الملاحظة
أنبوب اختبار (1)	1 mL من المعقّم + 4 mL من الماء المقطر + قطرتان من وسيط	عدم حدوث أي شيء
أنبوب اختبار (2)	5 mL من الماء الأكسجيني + قطرتان من وسيط	انطلاق فقاعات لغاز O_2

1- عرّف الوسيط.

2- اقترح طريقة تجريبية للتعرف على الغاز المنطلق.

3- انطلاقا من السؤال 9 (الجزء الأول) وملاحظات التجربتين، أعط رأيك حول المعقّم الذي تم اقتناؤه.

المعطيات: $M(C_2H_6O) = 46\ g \cdot mol^{-1}$.

التمرين الحادي عشر

الكيميائي الفرنسي كلود لويس برتوليه (Claude Louis Berthollet) شخصية مركزية في ظهور الكيمياء في أواخر القرن الثامن عشر، جمع بين المهارات التجريبية والمقترحات النظرية حول طبيعة التفاعلات الكيميائية. قام بتصنيع مادة يشيع استخدامها كمطهر ومبيّض: ماء جافيل، الذي أخذ اسم المدينة الفرنسية Javel. يتم تصنيعه بتفاعل تام بنسب ستوكيومترية بين غاز ثنائي الكلور $Cl_{2(g)}$ ومحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)_{(aq)}$ وفق المعادلة:

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

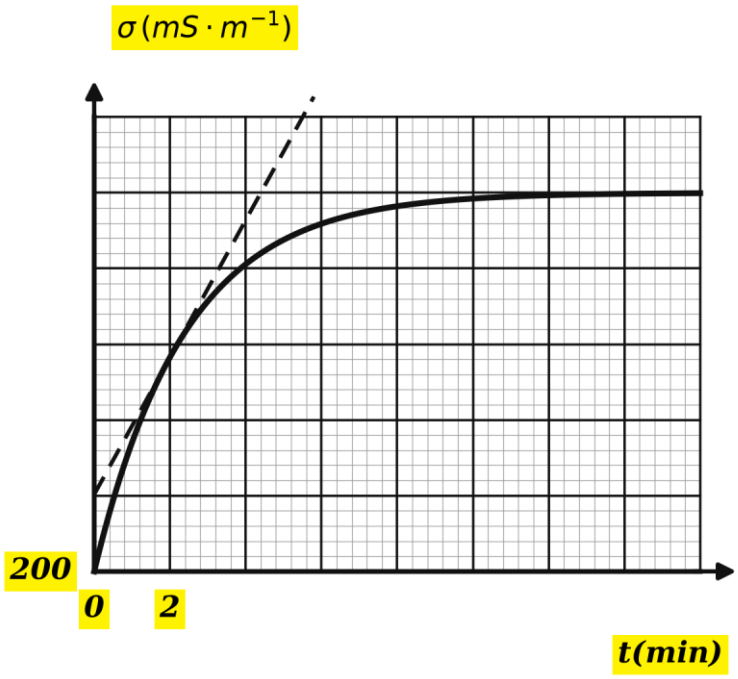
إذن ماء جافيل محلول مائي يحتوي على الشوارد Na^+ و Cl^- و ClO^- ، حيث $[Cl^-] = [ClO^-]$ و $[Na^+] = 2\,[ClO^-]$. يتفكك ماء جافيل تلقائيا ببطء حسب تحول كيميائي تام نمذجه بالمعادلة:

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

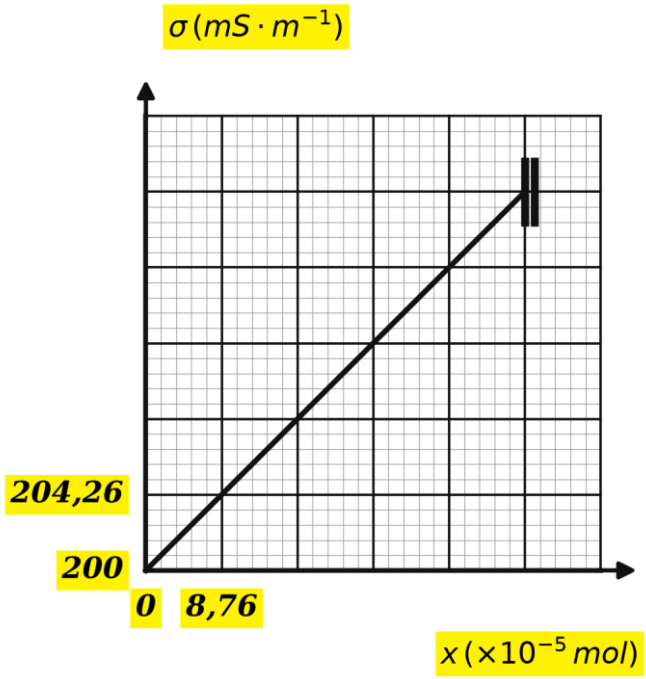
يهدف التمرين إلى دراسة حركية التفكك الذاتي لماء جافيل عن طريق قياس الناقلية النوعية.

نأخذ عينة من محلول تجاري (S_0) لماء جافيل تركيزه المولي C_0 (بشوارد ClO^-) ، نخففه خمس مرات فنحصل على محلول (S_1) تركيزه المولي C_1 . لدراسة التفكك الذاتي نأخذ حجما V_1 من المحلول (S_1) ونضيف له عند اللحظة $t = 0$ وسيطا غير متجانس (نعتبر حجم المزيج ثابتا $V_T \approx V_1$).

تابعنا تطور الجملة الكيميائية باستعمال جهاز قياس الناقلية النوعية، ومثلنا تغيرات الناقلية النوعية σ بدلالة الزمن t (الشكل 1، المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 2\ min$) ، وتغيرات σ بدلالة تقدم التفاعل x (الشكل 2).



الشكل (1)



الشكل (2)

1- ما المقصود بـ: الوسيط ؛ الوساطة غير المتجانسة؟

2- اكتب عبارة الناقلية النوعية الابتدائية σ_0 بدلالة C_1 و λ_{Na^+} و λ_{Cl^-} و λ_{ClO^-} .

3- أنشئ جدول تقدم تفاعل التفكك الذاتي لماء جافيل.

4- بتطبيق قانون كولروش، بيّن أنه من أجل كل لحظة t يمكن كتابة عبارة الناقلية النوعية على الشكل:

$$\sigma_t = \frac{2\,(\lambda_{Cl^-} - \lambda_{ClO^-})}{V_1}\, x_t + \sigma_0$$

5- اعتمادا على الشكل (2):

أ- استخرج قيمة الناقلية النوعية الابتدائية σ_0 ، واستنتج قيمة V_1 .

ب- بيّن أن قيمة التركيز المولي $C_1 = 8{,}76 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ ، ثم احسب قيمة التركيز المولي C_0 للمحلول التجاري (S_0) .

6- جد سلم رسم منحنى الشكل (1).

7- السرعة الحجمية:

أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل.

ب- اكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة الناقلية النوعية σ .

ج- احسب قيمتها من أجل $t_1 = 2\ min$ و $t_2 = 14\ min$.

د- أعط تفسيرا مجهريا لتغير السرعة الحجمية للتفاعل مع مرور الزمن.

8- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدد قيمته.

المعطيات: الناقلية النوعية المولية الشاردية عند 25 °C بـ $\lambda_{Na^+} = 5 \times 10^{-3} : S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ؛ $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63 \times 10^{-3}$ ؛ $\lambda_{ClO^-} = 5{,}2 \times 10^{-3}$.

التمرين الثاني عشر

على مستوى المستشفيات والمستوصفات، الماء الأكسجيني من أهم الأدوية التي تستعمل كمادة مطهرة للجراح. يباع في قارورات عاتمة، ويحمل دلالة تجارية 10 V ، 20 V ، 110 V ، ... والتي تعني مثلا أن 1 L من الماء الأكسجيني 110 V يحرر 110 L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين.

أثناء زيارتنا لأحد المستشفيات لاحظنا وجود قارورة ماء أكسجيني تجاري كُتب عليها: «بيروكسيد الهيدروجين 35 %» ، وتحمل ملصقتها الرمزين (1) و (2)، لكن لم تظهر بها الدلالة التجارية (V ...).



الرمز (1)



الرمز (2)

يهدف التمرين إلى دراسة حركية التفاعل بين شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ والماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)}$ ، مع تحديد الدلالة التجارية لقارورة الماء الأكسجيني.

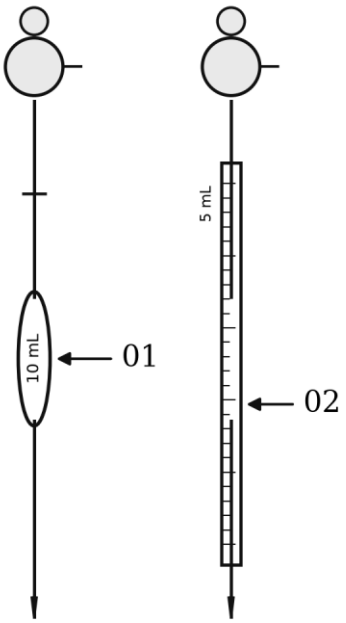
عمل الفوج الأول: تحديد بعض المميزات غير الواضحة في الملصقة

قام التلميذ بمقدم بارتداء قفازات واقية، ثم أخذ حجما قدره $V' = 5\ mL$ من المحلول التجاري (S_0) للماء الأكسجيني، وبعد وزنه باستعمال ميزان حساس تحصل على القيمة $m = 5{,}65\ g$.

1- حدد سبب ارتداء التلميذ القفازات، مع التعليل.

2- استخرج المدلول الفيزيائي المراد قياسه من طرف التلميذ، ثم احسب قيمته.

استعمل التلميذ لعزيري ماصة وإجاصة من أجل أخذ حجم V_0 من المحلول التجاري (S_0) ومدده 600 مرة للحصول على محلول ممدد (S_1) تركيزه المولي C_1 وحجمه $V = 250\ mL$.



الشكل (1)

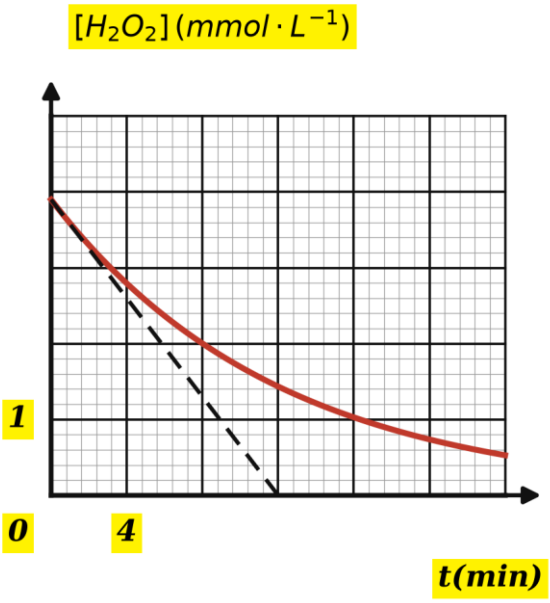
3- احسب الحجم V_0 ، وتعرّف على الزجاجية التي استعملها التلميذ في الشكل (1): الزجاجية 01 أو الزجاجية 02 .

عمل الفوج الثاني: تحقق من درجة النقاوة وتحديد قيمة الدلالة التجارية

في بيشر نضع حجما $V'_0 = 20\ \text{mL}$ من المحلول (S_1) ونضيف له حجما $V_1 = 5\ \text{mL}$ من حمض الكبريت، ثم في اللحظة $t = 0$ نضيف للمزيج السابق حجما $V_2 = 75\ \text{mL}$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم $(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي $C' = 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. معادلة التفاعل الكيميائي البطيء والتام هي:

$$2\text{I}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{I}_{2(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$$

تابعنا تطور التحول الكيميائي خلال أزمنة متعاقبة، وباستعمال برمجية مناسبة تحصلنا على المنحنى $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ الممثل في الشكل (2) (المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 0$).



الشكل (2)

1- بيّن أن التفاعل الكيميائي الحادث هو تفاعل أكسدة ـ إرجاع.

2- أنشئ جدول التقدم للتفاعل.

3- احسب التركيز المولي C_1 للمحلول (S_1) ، ثم استنتج التركيز المولي C_0 للمحلول التجاري.

4- تحقق من قيمة درجة النقاوة (النسبة الكتلية) المدونة على الملصقة.

5- يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل التام المنمذج بالمعادلة: $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$.
اعتمادا على جدول تقدم هذا التفاعل، جد قيمة الدلالة التجارية (V ...) غير المدونة.

6- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، وحدد قيمته.

7- احسب السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 عند اللحظة $t = 0$.

المعطيات: $\rho_{eau} = 1\ g \cdot mL^{-1}$ ؛ $M(H_2O_2) = 34\ g \cdot mol^{-1}$ ؛ الحجم المولي في الشرطين النظاميين $V_M = 22{,}4\ L \cdot mol^{-1}$.

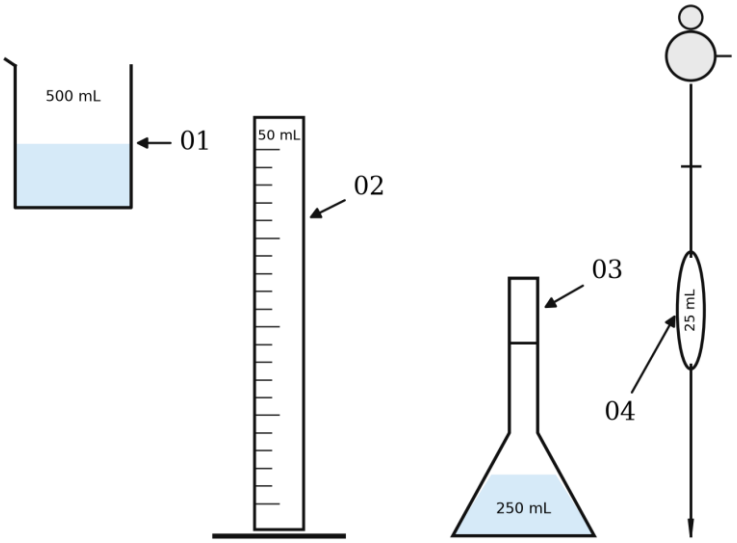
التمرين الثالث عشر

بيتادين (البوفيدون أيودين) مطهّر موضعي يُستعمل لتطهير جروح الجلد، وهو معقّد كيميائي يحتوي على ثنائي اليود $I_{2(aq)}$. يتوفر في الصيدليات في قارورات صفراء تحمل الدلالة 10 % ، والتي تعني أن كل 100 mL من المحلول تحتوي على 10 g من البوفيدون أيودين.

يهدف التمرين إلى دراسة حركية التفاعل بين ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ والتوتياء $Zn_{(s)}$ ، والتحقق من النسبة الكتلية للبوفيدون أيودين في المطهّر.

الجزء الأول: تحضير محلول ممدد

قام تلميذ بتوجيه من الأستاذ بتحضير محلول ممدد (S_1) من المطهّر، تركيزه المولي بثنائي اليود $C_1 = [I_2]_0$ وحجمه $V = 250\ mL$ ، وذلك بأخذ حجم $V_0 = 25\ mL$ من قارورة المطهّر التجاري ذي التركيز المولي C_0 .



الشكل (1)

1- سمّ العناصر المرقمة في الشكل (1)، ثم احسب معامل التمديد F .

2- توجد في المخبر مجموعة الزجاجيات الممثلة في الشكل (1):

أ- حدد الزجاجيات المناسبة لعملية تحضير المحلول (S_1) .

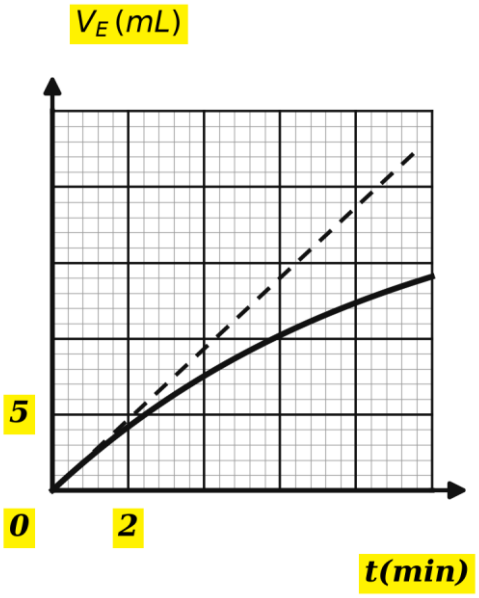
ب- اذكر البروتوكول التجريبي لتحضير المحلول (S_1) .

الجزء الثاني

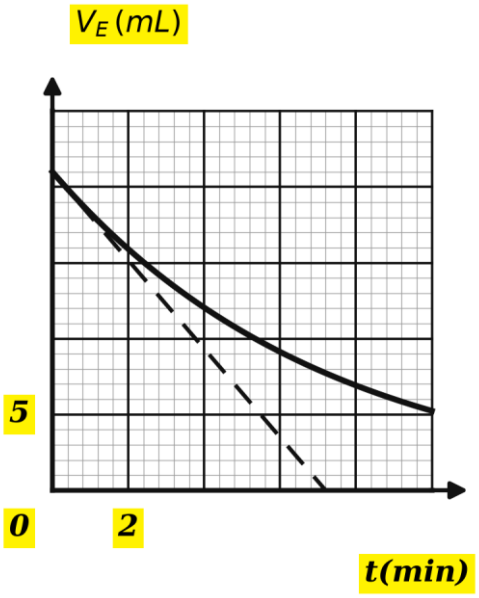
في بيشر سعته $500\ mL$ يحتوي على حجم $V = 250\ mL$ من المحلول الممدد (S_1) ، ندخل عند اللحظة $t = 0$ صفيحة من التوتياء $Zn_{(s)}$. وبعد مدة زمنية نلاحظ أن جزءا من الصفيحة قد تآكل، وأن اللون الأسمر قد اختفى تماما. ننمذج التحول الحادث بالمعادلة:

$$Zn_{(s)} + I_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2I^{-}{}_{(aq)}$$

في اللحظة t ، وعند الدرجة $\theta_1 = 25\ °C$ ، نأخذ حجما $V_P = 25\ mL$ من المزيج التفاعلي ونضعه في الماء المثلج، ثم نعاير ثنائي اليود الموجود فيه بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3{}^{2-})_{(aq)}$ تركيزه المولي $C' = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. نكرر العملية عدة مرات في لحظات مختلفة ونسجل في كل تجربة حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم V_E اللازم للتكافؤ. بواسطة برمجية مناسبة تحصلنا على أحد المنحنيين الممثلين في الشكلين (2) و (3).



الشكل (2)



الشكل (3)

1- حدد الهدف من استعمال الماء المثلج.

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل السابق، ثم اكتب عبارة $n_t(I_2)$ كمية مادة ثنائي اليود عند لحظة t بدلالة C_1 و V و x .

3- اكتب معادلة تفاعل المعايرة، علما أن الثنائيتين المتفاعلتين هما (I_2/I^-) و $(S_4O_6{}^{2-}/S_2O_3{}^{2-})$.

4- بيّن أن عبارة حجم التكافؤ V_E في المزيج عند اللحظة t تكتب بالعلاقة:

$$V_E(t) = \frac{C_1\,V}{5C'} - \frac{1}{5C'}\,x(t)$$

5- حدد المنحنى البياني المناسب، مع التعليل، ثم احسب قيمة كل من التركيز المولي C_1 و C_0 .

6- احسب m كتلة البوفيدون أيودين الموجودة في حجم 100 mL من المطهّر التجاري، ثم تحقق من الدلالة التجارية المدونة على القارورة.

7- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدد قيمته بيانيا.

8- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$.

9- إذا أُجري التفاعل السابق عند درجة حرارة $\theta_2 = 40\ °C$ ، وضّح مجهريا كيف تتغير سرعة التفاعل عند $t = 0$.

المعطيات: الكتلة المولية للبوفيدون أيودين $M = 2368{,}8\ g \cdot mol^{-1}$ ؛ جزيء واحد من البوفيدون أيودين يحتوي على جزيء واحد من ثنائي اليود I_2 .

التمرين الرابع عشر

إن معظم التحولات الكيميائية مثل تحولات أكسدة ـ إرجاع أو التحولات حمض ـ أساس تحدث بصفة سريعة، لكن ذلك غير صحيح دائما، لأن بعضها الآخر يتم ببطء وبسرعة أقل كما هو الحال مع تآكل المعادن.

يهدف التمرين إلى دراسة تأثير تراكيز المتفاعلات في التفاعل بين شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ والماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)}$ ، ثم دراسة حركية هذا التفاعل.

دراسة كيفية

من أجل دراسة تأثير تراكيز المتفاعلات في التفاعل بين شوارد اليود والماء الأكسجيني في وسط حمضي، نحقق الخلائط المبينة في الجدول، ثم نسكب بعد ذلك في نفس الوقت نفس الكمية من محلول يود البوتاسيوم في كل من هذه الخلائط:

الخليط	الماء الأكسجيني	الماء المقطر	حمض الكبريت
1	8 mL	0 mL	4 mL
2	4 mL	4 mL	4 mL
3	2 mL	6 mL	4 mL

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث، علما أن الثنائيتين المتدخلتين فيه هما: (H_2O_2/H_2O) و (I_2/I^-) .

2- وضّح سبب إضافة الماء إلى الخليطين (2) و (3).

3- يظهر اللون الأصفر المسمر تدريجيا، إلى ماذا يعود؟

4- اللون الناتج عند تفاعل الخليطين (2) و (3) لمدة دقيقتين فاتح أكثر من لون الخليط (1). فسّر سبب الاختلاف.

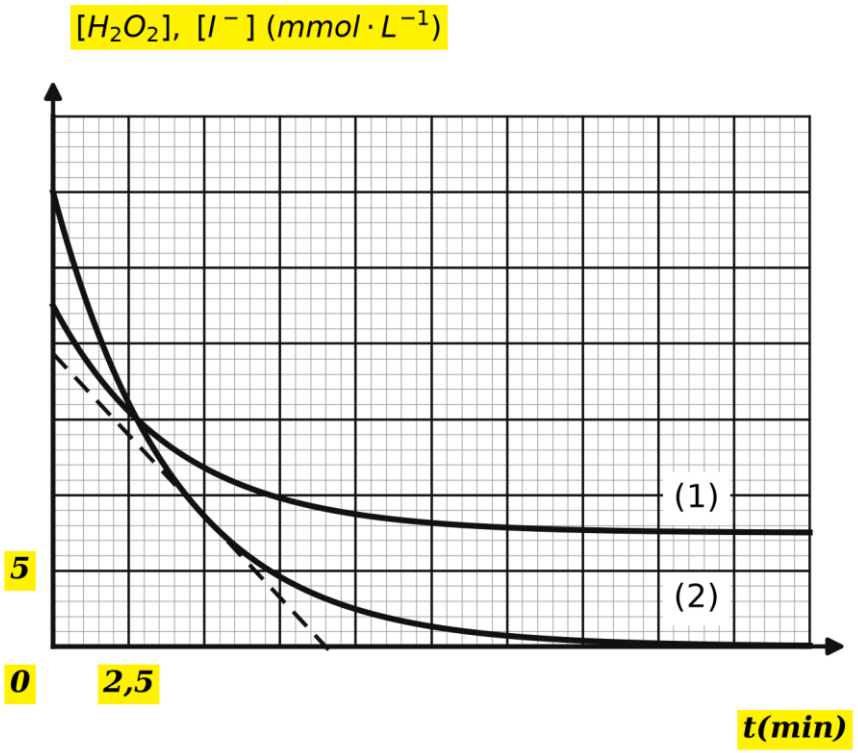
5- علما أن يود البوتاسيوم هو المتفاعل المحد، أجب بصحيح أو خطأ مع التعليل:

أ- اللون النهائي للخلائط الثلاثة هو نفسه.

ب- سرعة التفاعل عند نفس اللحظة الابتدائية للخلائط الثلاثة هي نفسها.

دراسة كمية

لدراسة حركية التفاعل الكيميائي البطيء والتام بين الماء الأكسجيني وشوارد اليود في وسط حمضي، مزجنا في بيشر عند اللحظة $t = 0$ ، ودرجة حرارة 25 °C ، حجما V_1 من محلول الماء الأكسجيني تركيزه المولي c_1 مع حجم $V_2 = V_1$ من محلول يود البوتاسيوم تركيزه المولي $c_2 = 6{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، وبضع قطرات من محلول حمض الكبريت المركز. الدراسة التجريبية مكنتنا من الحصول على المنحنيين البيانيين الممثلين لتغيرات التراكيز المولية لـ H_2O_2 و I^- بدلالة الزمن (الشكل 1، المستقيم المتقطع هو المماس لأحد المنحنيين عند $t = 5\ \text{min}$).



الشكل (1)

1- اكتب عبارة التركيز المولي الابتدائي في المزيج لكل من H_2O_2 و I^- .

2- اعتمادا على الشكل (1)، حدد البيان المناسب لـ H_2O_2 ، مع التعليل.

3- استنتج قيمة التركيز المولي c_1 لمحلول الماء الأكسجيني.

4- أنشئ جدول التقدم، ثم استنتج المتفاعل المحد.

5- باعتماد تعريف سرعة التفاعل، بيّن أن عبارتها تكتب من الشكل:

$$v = -\frac{V_T}{2}\frac{d[I^-]}{dt}$$

حيث V_T حجم المزيج.

6- علما أن سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 5\ \text{min}$ تساوي $0{,}215\ \text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ ، احسب V_1 حجم محلول الماء الأكسجيني.

7- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، وعيّن قيمته.

التمرين الخامس عشر

الرواسب المتشكلة داخل الأواني متكونة أساسا من كربونات الكالسيوم $CaCO_{3(s)}$ ، والتي يتم التخلص منها باستعمال أحماض، من بينها حمض الميثانويك $HCOOH_{(aq)}$ أو ما يُعرف بحمض النمل.

يهدف هذا التمرين إلى دراسة حركية التفاعل الكيميائي الحادث بين حمض النمل وكربونات الكالسيوم.

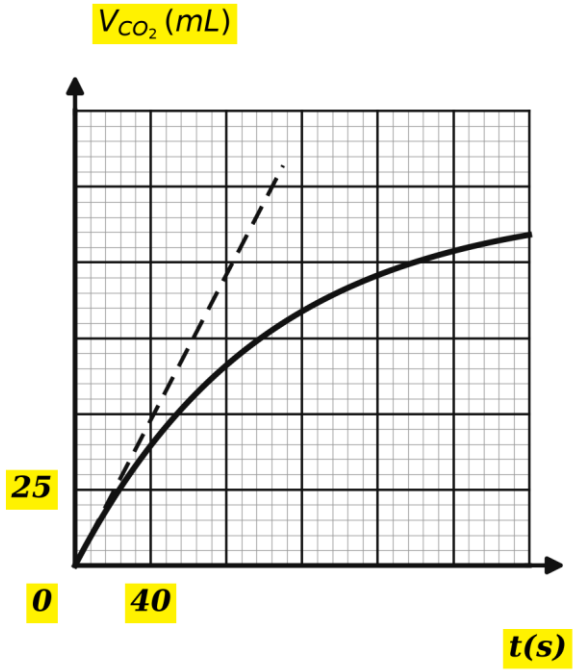
في دورق زجاجي نضع كتلة m_0 من مسحوق كربونات الكالسيوم النقية، وعند اللحظة $t = 0$ نضيف لها حجما V من حمض الميثانويك تركيزه المولي C_A . نمذج التحول الحادث بمعادلة التفاعل الكيميائي التالية:

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

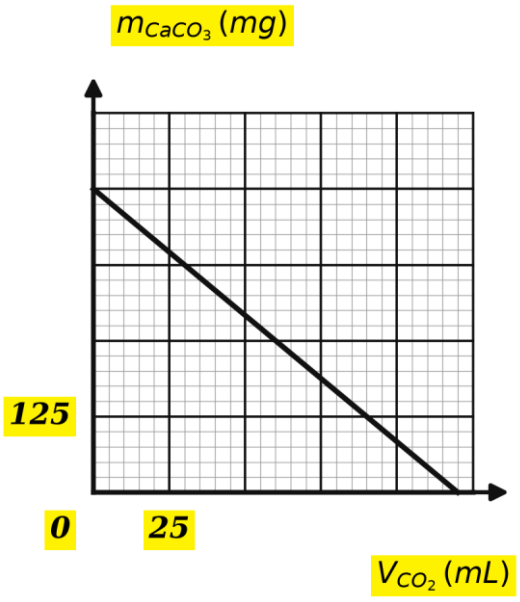
سمحت المتابعة الزمنية للتفاعل برسم المنحنى البياني الممثل لتغيرات حجم ثنائي أكسيد الكربون $V(CO_2)$ بدلالة الزمن (الشكل 1، المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 0$) ، وتغيرات كتلة كربونات الكالسيوم $m(CaCO_3)$ بدلالة حجم ثنائي أكسيد الكربون (الشكل 2). تحمل ملصقة قارورة حمض الميثانويك الرمز (1).



الرمز (1)



الشكل (1)



الشكل (2)

1- حدد مدلول الرمز (1).

2- حدد الطريقة التي تم استعمالها لمتابعة التحول الكيميائي زمنيا، وأنجز رسما تخطيطيا للتركيب التجريبي المستعمل.

3- أنشئ جدول تقدم التفاعل، ثم بيّن أن كتلة كربونات الكالسيوم $m_t(CaCO_3)$ خلال التفاعل تعطى بالعلاقة:

$$m_t(CaCO_3) = -\frac{M(CaCO_3)}{V_M} V_t(CO_2) + m_0(CaCO_3)$$

حيث V_M الحجم المولي للغاز في شروط التجربة.

4- اعتمادا على الشكل (2)، حدد قيمة الكتلة الابتدائية m_0 والحجم المولي V_M ، واستنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

5- السرعة الحجمية:

أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل v_{vol} ، وبيّن أنها تكتب من الشكل:

$$v_{vol} = \frac{1}{V \cdot V_M} \frac{dV(CO_2)}{dt}$$

ب- إذا كانت قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$ هي $v_{vol} = 0{,}2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، احسب حجم المحلول V المستعمل.

6- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدد قيمته.

7- نعيد إنجاز نفس التجربة باستعمال كتلة كربونات الكالسيوم $m_1 = \frac{m_0}{2}$ (بنفس حجم الحمض وتركيزه). بيّن أثر ذلك على: التقدم الأعظمي x_{max} ، السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$ ، وحجم الغاز $V(CO_2)$ عند نهاية التفاعل.

المعطيات: $M(CaCO_3) = 100\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

التمرين السادس عشر

2ـ بروم 2ـ ميثيل بروبان مركب عضوي لا يخل في الماء، يستعمل على مستوى المخابر في تصنيع المركبات. تحمل ملصقة قارورته الرمز (1).



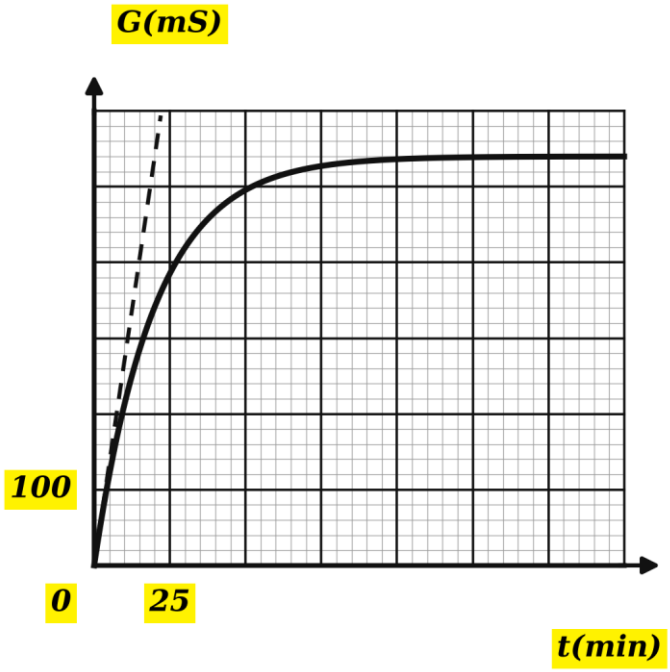
الرمز (1)

يهدف هذا التمرين إلى دراسة حركية تفاعل 2ـ بروم 2ـ ميثيل بروبان مع الماء، وتأثير تغيير درجة الحرارة على بعض مقادير التحول الكيميائي.

عند اللحظة $t = 0$ ودرجة حرارة $\theta_1 = 25\ °\text{C}$ ، حضّرنا حجما $V = 100\ \text{mL}$ من خليط يتشكل من الماء والحجم $V_0 = 1\ \text{mL}$ من 2ـ بروم 2ـ ميثيل بروبان $(CH_3)_3CBr$ الذي نمثله بالرمز RBr ، بالإضافة إلى مذيب عضوي (أسيتون). نمذج التحول الكيميائي بمعادلة التفاعل التالية:

$$(CH_3)_3CBr_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow (CH_3)_3COH_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} + Br^-{}_{(aq)}$$

تابعنا تطور المجموعة الكيميائية باستعمال جهاز قياس الناقلية ثابت خليته $K = 0{,}2\ \text{m}$ ، ومثلنا تغيرات الناقلية G بدلالة الزمن t (الشكل 1، المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 0$).



الشكل (1)

1- حدد مدلول الرمز (1).

2- احسب كمية المادة الابتدائية $n_0(RBr)$.

3- اذكر أهمية إضافة الأسيتون إلى المزيج التفاعلي.

4- أنجز جدول تقدم التفاعل، واستنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

5- بتطبيق قانون كولروش، استخرج عبارة الناقلية G بدلالة تقدم التفاعل x ، ثابت الخلية K ، والناقليتين المولتين الشارديتين $\lambda_{H_3O^+}$ و λ_{Br^-} .

6- زمن نصف التفاعل:

أ- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- بيّن أن عبارة الناقلية G عند $t = t_{1/2}$ تكتب من الشكل:

$$G(t_{1/2}) = \frac{G_f}{2}$$

ج- حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

7- عبارة التقدم:

أ- اكتب عبارة الناقلية G_f بدلالة كمية المادة الابتدائية $n_0(RBr)$ ، ثابت الخلية K والناقليتين المولتين الشارديتين $\lambda_{H_3O^+}$ و λ_{Br^-} .

ب- اعتمادا على العلاقات السابقة، استنتج أن:

$$x_t = n_0(RBr) \cdot \frac{G_t}{G_f}$$

8- السرعة الحجمية:

أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل، واكتب عبارتها بدلالة الناقلية G .

ب- احسب قيمتها من أجل $t = 0$.

9- نعيد إنجاز نفس التجربة عند درجة الحرارة $\theta_2 = 45\ °C$. بيّن أثر العامل الحركي على: التقدم الأعظمي x_{max} ، الناقلية G_f عند نهاية التفاعل، والسرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$.

المعطيات: كثافة RBr : 0,87 ؛ الكتلة المولية لـ RBr : $136{,}9\ g \cdot mol^{-1}$ ؛ الكتلة الحجمية للماء: $1\ g \cdot mL^{-1}$.

التمرين السابع عشر

الماء الأكسجيني التجاري محلول مائي لبيروكسيد الهيدروجين، يستعمل كمادة مطهرة للجراح أو كعامل للتبييض. يباع في الصيدليات في قارورات عاتمة، وتحمل الدلالة التجارية (α V) ، والتي تعني أن 1 L من الماء يحرر α L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين. يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل التام المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

يهدف هذا التمرين إلى تحديد الدلالة التجارية لقارورة الماء الأكسجيني، ثم دراسة حركية تفككه الذاتي.

الجزء الأول

نأخذ من القارورة (S_0) لمحلول تجاري حجما V_0 ، ونقوم بتمديده 18 مرة من أجل الحصول على محلول (S_1) ممدد تركيزه المولي C_1 وحجمه 100 mL . نحقق معايرة حجم $V' = 10\ mL$ من المحلول (S_1) بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)_{(aq)}$ المحمض ذي التركيز المولي $C_2 = 4 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. نتحصل على التكافؤ عند سكب حجم $V_E = 10{,}0\ mL$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم.

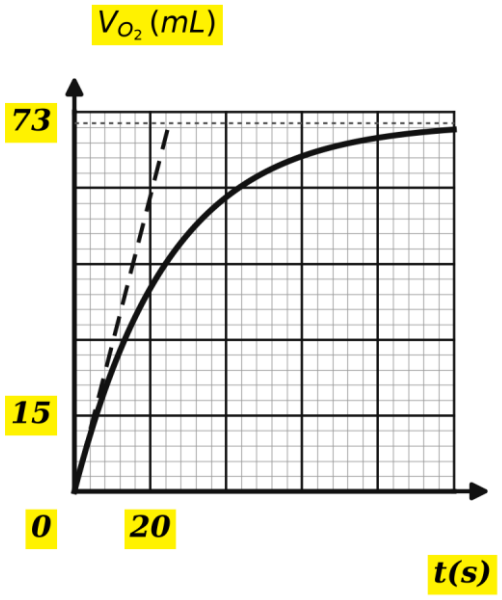
1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة الحادث بين الماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)}$ وشوارد البرمنغنات $MnO_4^-{}_{(aq)}$ ، علما أن الثنائيتين المشاركتين في التفاعل هما (MnO_4^-/Mn^{2+}) و (O_2/H_2O_2) .

2- بيّن أن قيمة التركيز المولي للمحلول الممدد $C_1 = 0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$ ، ثم استنتج قيمة التركيز المولي C_0 للمحلول التجاري.

3- اعتمادا على جدول تقدم تفاعل التفكك الذاتي للماء الأكسجيني، جد قيمة α .

الجزء الثاني

من أجل دراسة حركية التفكك الذاتي للماء الأكسجيني، نضع عند اللحظة $t = 0$ في بيشر حجما $V_1 = 60\ \text{mL}$ من المحلول (S_1) ، ونضيف إليه قطرات من محلول كلور الحديد الثلاثي $(Fe^{3+} + 3Cl^-)_{(aq)}$. المتابعة الزمنية عن طريق قياس حجم الغاز الناتج مكنتنا من الحصول على المنحنى البياني الممثل لتغيرات حجم ثنائي الأكسجين بدلالة الزمن (الشكل 1، المستقيم المتقطع هو المماس عند $t = 0$).



الشكل (1)

1- حدد أهمية كلور الحديد الثلاثي.

2- استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

3- اكتب عبارة تقدم التفاعل x بدلالة كل من: $V(O_2)$ ، T ، R و P ضغط غاز ثنائي الأكسجين.

4- احسب قيمة تقدم التفاعل x عند اللحظة $t = 100\ \text{s}$. هل بلغ تطور الجملة الكيميائية نهايته؟

5- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، ثم حدده بيانيا.

6- السرعة الحجمية:

أ- عرّف السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 : $v_{vol}(H_2O_2)$.

ب- بيّن أن عبارة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 تكتب بالعلاقة:

$$v_{vol}(H_2O_2) = \frac{2P}{V_1 \cdot R \cdot T} \frac{dV(O_2)}{dt}$$

ثم احسب قيمتها عند اللحظة $t = 0$.

المعطيات: درجة الحرارة $\theta = 20\,°C$ ؛ الضغط $P = 1{,}00 \times 10^5\,Pa$ ؛ $R = 8{,}31\,SI$ ؛ الحجم المولي في الشرطين النظاميين $V_M = 22{,}4\,L \cdot mol^{-1}$ ؛ $T(K) = \theta(°C) + 273$.

التمرين الثامن عشر

يحتوي ماء جافيل على الشوارد Na^+ ، Cl^- و ClO^- ، حيث الشاردة الفعالة فيه هي شاردة الهيبوكلوريت ClO^- .

نحصل على ماء جافيل من تفاعل غاز الكلور $Cl_{2(g)}$ (غاز خطير يسبب الاختناق الفوري عند استنشاقه) مع هيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة:

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

وتتفكك شاردة الهيبوكلوريت ببطء بوجود وسيط وفق المعادلة: $2ClO^-_{(aq)} \rightarrow 2Cl^-_{(aq)} + O_{2(g)}$.

تُعرّف الدرجة الكلورومترية (°Chl) لماء جافيل بأنها حجم غاز الكلور (باللتر، مقاسا في الشرطين النظاميين) اللازم لتحضير 1 L من ماء جافيل.

الجزء الأول

نريد في هذه التجربة متابعة التفاعل التام بين ماء جافيل ومحلول يود البوتاسيوم، والتحقق من الدرجة الكلورومترية لقارورة ماء جافيل تاريخ صنعها مجهول.

نحضّر محلولا (S_0) لماء جافيل تركيزه المولي c_0 بتفاعل غاز ثنائي الكلور Cl_2 مع شوارد الهيدروكسيد HO^- (تحول نعتبره تاما وسريعا). نضيف لحجم من المحلول (S_0) الماء المقطر لتحضير محلول مائي (S_1) تركيزه المولي $c = \frac{c_0}{10}$.

نأخذ حجما $V = 10\,mL$ من المحلول (S_1) ونضيف له كمية وافرة من محلول محمض ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)_{(aq)}$ وقطرات من صمغ النشاء. تؤكسد شوارد ClO^- شوارد I^- في وسط حمضي وفق المعادلة:

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

نعاير ثنائي اليود المتشكل بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + {S_2O_3}^{2-})_{(aq)}$ تركيزه المولي $c_2 = 0{,}1\,mol \cdot L^{-1}$ ، فيكون حجم التكافؤ $V_E = 10{,}8\,mL$. نمذج تحول المعايرة بالمعادلة: $I_{2(aq)} + 2{S_2O_3}^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2I^-_{(aq)} + {S_4O_6}^{2-}_{(aq)}$.

1- أوجد كمية مادة ثنائي اليود I_2 عند التكافؤ.

2- ضع جدولا لتقدم التفاعل الحادث بين شوارد ClO^- وشوارد I^- في وسط حمضي.

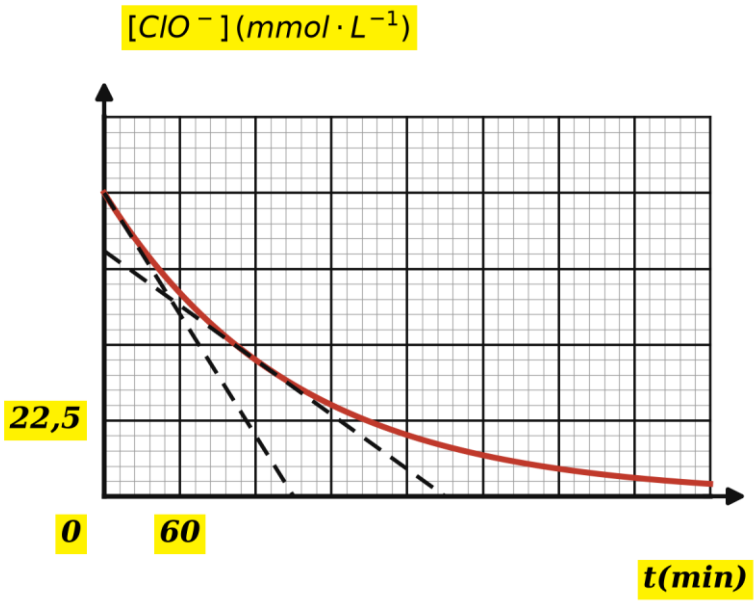
3- حدد التركيز المولي c لشوارد ClO^- ، إذا علمت أنها المتفاعل المحد، ثم استنتج c_0 .

4- ضع جدول التقدم للتفاعل الحادث بين غاز ثنائي الكلور Cl_2 المنحل كليا في محلول شوارد الهيدروكسيد HO^- (لتحضير 1 L من (S_0))، ثم أوجد قيمة الحجم V_{Cl_2} .

5- أوجد الدرجة الكلورومترية (°Chl) للمحلول (S_0) .

الجزء الثاني

لدينا المحلول (S_0) لماء جافيل نمدده 6 مرات فنحصل على محلول (S_1) حجمه $V_1 = 110\ \text{mL}$ وتركيزه المولي c_1 . نتابع حركية تفكك شاردة الهيبوكلوريت في المحلول (S_1) بوجود وسيط، بواسطة حجم غاز الأكسجين المنطلق، فنحدد التركيز المولي لشوارد ClO^- في لحظات مختلفة، ثم نمثل البيان $[\text{ClO}^-] = f(t)$ (الشكل 1، المستقيمان المتقطعان هما المماسان للمنحنى عند $t = 0$ و $t = 120\ \text{min}$).



الشكل (1)

1- أنشئ جدول تقدم التفاعل الحادث.

2- عرّف زمن نصف التفاعل، ثم بيّن أنه عند $t_{1/2}$ يكون $[\text{ClO}^-]_{t_{1/2}} = \frac{c_1}{2}$ ، ثم حدد $t_{1/2}$ بيانيا.

3- بيّن أنه في اللحظة t يُكتب التركيز المولي لشوارد ClO^- بالشكل:

$$[\text{ClO}^-]_t = 0{,}09 - 0{,}811\, V_{O_2}$$

($[\text{ClO}^-]$ بـ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ و V_{O_2} بـ L مقاسا في الشرطين النظاميين).

4- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$.

5- احسب سرعة تشكل غاز الأكسجين عند اللحظة $t = 120\ \text{min}$.

المعطيات: $V_M = 22{,}4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

بالتوفيق

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

التمرين الأول

1- $Zn_{(s)} + I_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2I^{-}{}_{(aq)}$

2- ثنائي اليود I_2 جزيء لا ينقل التيار، بينما يتشكل خلال التفاعل شاردتا Zn^{2+} و I^- ، فيزداد تركيز الشوارد في المزيج وتتزايد الناقلية النوعية.

3- $n_0(I_2) = C\,V = 8{,}5 \times 10^{-2} \times 0{,}1 = 8{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ و $n_0(Zn) = \frac{m_0}{M}$:

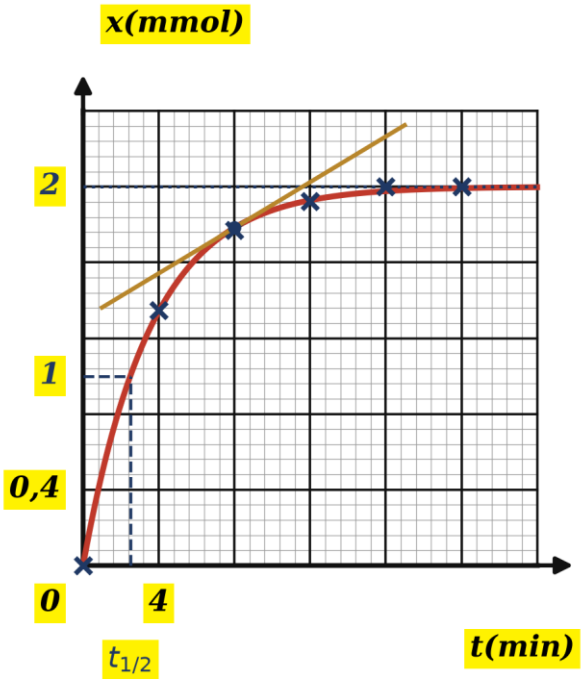
الحالة	التقدم	Zn	I_2	Zn^{2+}	I^-
ابتدائية	0	$n_0(Zn)$	$8{,}5 \times 10^{-3}$	0	0
انتقالية	x	$n_0(Zn) - x$	$8{,}5 \times 10^{-3} - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$n_0(Zn) - x_f$	$8{,}5 \times 10^{-3} - x_f$	x_f	$2x_f$

4- $\sigma = \lambda(Zn^{2+})\,[Zn^{2+}] + \lambda(I^-)\,[I^-]$ مع $[Zn^{2+}] = \frac{x}{V}$ و $[I^-] = \frac{2x}{V}$ ، إذن:

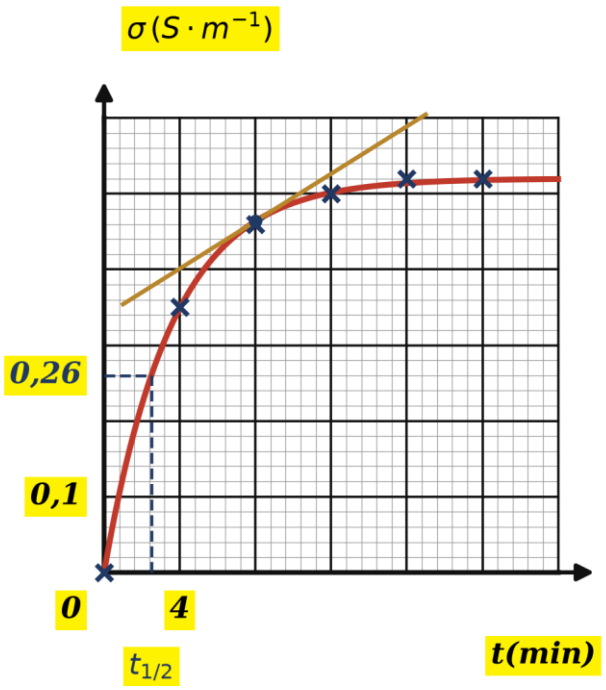
$$\sigma = \frac{\lambda(Zn^{2+}) + 2\,\lambda(I^-)}{V}\,x = \frac{(10{,}6 + 2 \times 7{,}7) \times 10^{-3}}{10^{-4}}\,x = 260\,x$$

5- $x = \frac{\sigma}{260}$:

t (min)	0	4	8	12	16	20
σ (S $\cdot$ m^{-1})	0	0,35	0,46	0,50	0,52	0,52
x (mmol)	0	1,35	1,77	1,92	2,00	2,00



x = f(t)



σ = g(t)

6- من البيان: $x_f = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ (القيمة الحدية).

أ- لو كان I_2 هو المحد لكان $x_f = 8{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ ، وهذا غير صحيح. التفاعل تام، إذن **الزنك هو المتفاعل المحد**: $n_0(\text{Zn}) - x_f = 0$.

ب- $m_0 = x_f \times M(\text{Zn}) = 2{,}0 \times 10^{-3} \times 65 = 0{,}13\ \text{g}$

7- سرعة التفاعل وزمن نصف التفاعل:

أ- سرعة التفاعل هي مشتق التقدم بالنسبة للزمن: $v = \frac{dx}{dt}$ ، وتساوي ميل المماس للبيان $x = f(t)$ عند اللحظة المعتبرة.

من البيان $x = f(t)$: ميل المماس عند $t = 8\ \text{min}$ هو $\times\ 6{,}0$ $v \approx 0{,}060\ \text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} = 6{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

من البيان $\sigma = g(t)$: $x = \frac{\sigma}{260}$ ، ومنه $v = \frac{1}{260}\frac{d\sigma}{dt}$. ميل المماس عند $t = 8\ \text{min}$ هو $\frac{d\sigma}{dt} \approx 1{,}57 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$:

$$v = \frac{1{,}57 \times 10^{-2}}{260} \approx 6{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

نجد نفس القيمة بالطريقتين.

ب- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية: $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = 1{,}0\ \text{mmol}$ ، أي $\sigma = 0{,}26\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. بالإسقاط: $t_{1/2} \approx 2{,}5\ \text{min}$.

التمرين الثاني

-1 $S_2O_8{}^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2SO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)}$

الفرد المؤكسد: $S_2O_8{}^{2-}$ (يكتسب إلكترونين: $S_2O_8{}^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4{}^{2-}$) ؛ الفرد المرجع: I^- (يفقد إلكترونات: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$).

-2 $n_0(I^-) = C_1\,V_1 = 16\ \text{mmol}$ و $n_0(S_2O_8{}^{2-}) = C_2\,V_2 = 10\ \text{mmol}$:

الحالة	التقدم	$S_2O_8{}^{2-}$	I^-	$SO_4{}^{2-}$	I_2
ابتدائية	0	10	16	0	0
انتقالية	x	$10 - x$	$16 - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_{max}	$10 - x_{max}$	$16 - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

(كميات المادة بـ mmol) : $10 - x_{max} = 0$ يعطي $x_{max} = 10$ ، و $16 - 2x_{max} = 0$ يعطي $x_{max} = 8$. إذن $x_{max} = 8\ \text{mmol}$ و I^- **هو المتفاعل المحد.**

-3 حجم المزيج $V_T = V_1 + V_2 = 0{,}1\ \text{L}$.

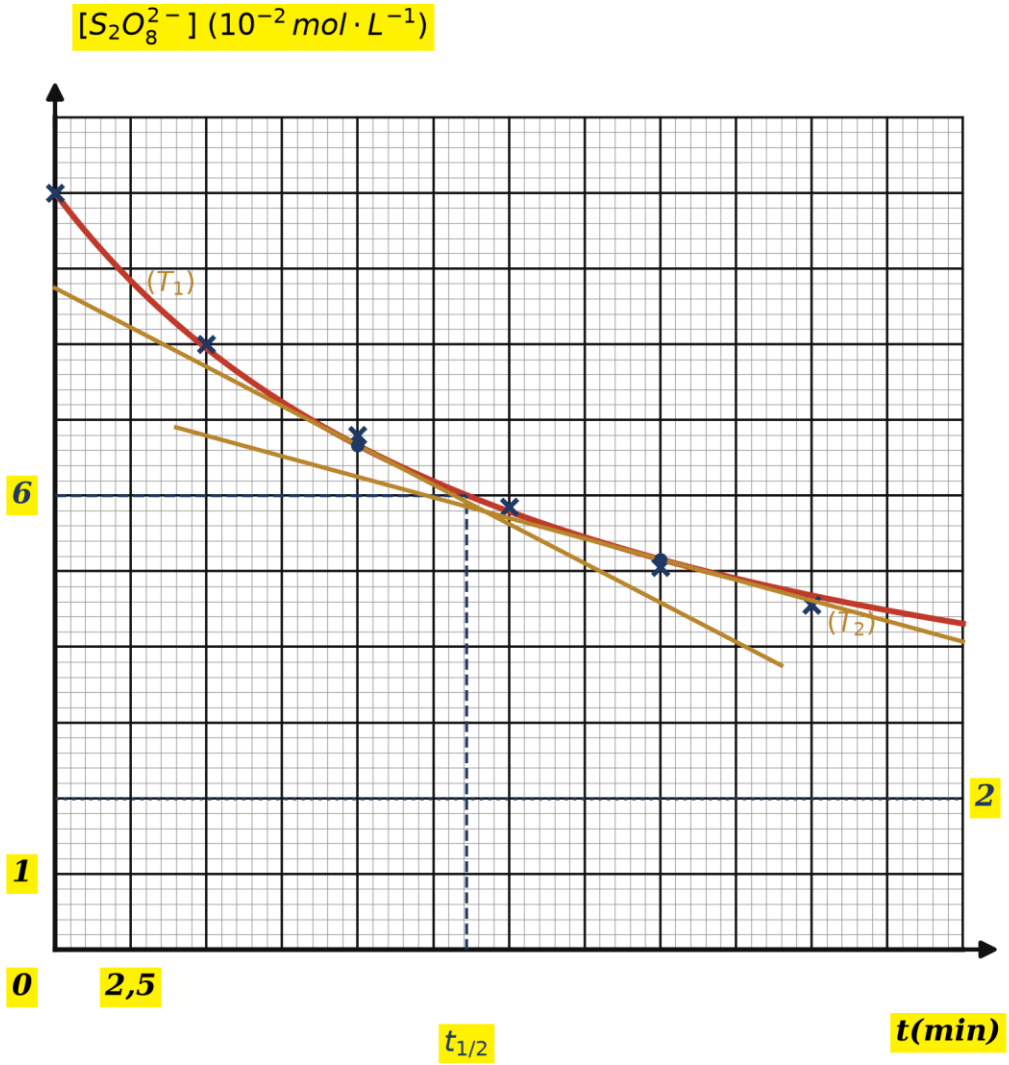
أ- $[I^-] = \frac{16 \times 10^{-3} - 2x}{V_T}$ ، أي $[I^-] = 0{,}08 - \frac{x}{V_T}$ ؛ و $[S_2O_8{}^{2-}] = \frac{10 \times 10^{-3} - x}{V_T} = 0{,}1 - \frac{[I^-]}{2}$ ، ومنه:

$$[S_2O_8{}^{2-}]_t = 0{,}1 - 0{,}08 + \frac{[I^-]_t}{2} = 0{,}02 + \frac{[I^-]_t}{2}$$

ب- الجدول المكتمل:

t (min)	0	5	10	15	20	25
$[I^-]$ $(10^{-2}$ mol $\cdot L^{-1})$	16	12	9,6	7,7	6,1	5,1
$[S_2O_8{}^{2-}]$ $(10^{-2}$ mol $\cdot L^{-1})$	10	8	6,8	5,85	5,05	4,55

ج- البيان $[S_2O_8{}^{2-}] = f(t)$:



البيان

د- $[S_2O_8{}^{2-}] = [S_2O_8{}^{2-}]_0 - \frac{x}{V_T}$ ، وعند $t_{1/2}$ يكون $x = \frac{x_{max}}{2}$ مع $[S_2O_8{}^{2-}]_f$

$[S_2O_8{}^{2-}]_0 - \frac{x_{max}}{V_T}$ ، إذن:

$$[S_2O_8{}^{2-}]_{1/2} = [S_2O_8{}^{2-}]_0 - \frac{[S_2O_8{}^{2-}]_0 - [S_2O_8{}^{2-}]_f}{2} = \frac{[S_2O_8{}^{2-}]_0 + [S_2O_8{}^{2-}]_f}{2}$$

هـ- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية. $[S_2O_8{}^{2-}]_f = 0{,}1 - 0{,}02 = 0{,}08\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، إذن $[S_2O_8{}^{2-}]_{1/2} = \frac{0{,}1 + 0{,}02}{2} = 0{,}06\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، وبالإسقاط: $t_{1/2} \approx 14\ \text{min}$.

و- $v_{vol} = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt} = -\frac{d[S_2O_8{}^{2-}]}{dt}$ (عكس ميل المماس):

عند $t = 10\ \text{min}$: المماس (T_1) ميله $\approx -0{,}21 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ، إذن $v_{vol}(10) \approx 2{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

عند $t = 20\ \text{min}$: المماس (T_2) ميله $\approx -0{,}11 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ، إذن $v_{vol}(20) \approx 1{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

$[I^-] = 0{,}16 - \frac{2x}{V_T}$ ، إذن سرعة اختفاء شوارد اليود: $v(I^-) = -\frac{d[I^-]}{dt} = 2\,v_{vol}$ ، أي $v(I^-)_{10} \approx 4{,}2 \times 10^{-3}$ و $v(I^-)_{20} \approx 2{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

ز- تتناقص السرعة مع مرور الزمن: تتناقص تراكيز المتفاعلات فيقل عدد التصادمات الفعالة بين شوارد I^- و $S_2O_8{}^{2-}$ في وحدة الزمن.

التمرين الثالث

1- الثنائيتان: (Al^{3+}/Al) و (H_3O^+/H_2) :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$
$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$$

2- $n_0(Al) = \frac{0{,}027}{27} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ و $n_0(H_3O^+) = C\,V = 0{,}012 \times 0{,}02 = 2{,}4 \times 10^{-4}\ \text{mol}$:

الحالة	التقدم	Al	H_3O^+	Al^{3+}	H_2	H_2O
ابتدائية	0	10^{-3}	$2{,}4 \times 10^{-4}$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$10^{-3} - 2x$	$2{,}4 \times 10^{-4} - 6x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_{max}	$10^{-3} - 2x_{max}$	$2{,}4 \times 10^{-4} - 6x_{max}$	$2x_{max}$	$3x_{max}$	بوفرة

$x_{max}(\mathrm{Al}) = 5 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$ و $x_{max}(\mathrm{H_3O^+}) = 4 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$ ، إذن $x_{max} = 4{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$ و $\mathrm{H_3O^+}$ هو المتفاعل المحد.

-3 شوارد $\mathrm{Cl^-}$ لا تتفاعل: $n(\mathrm{Cl^-}) = C\,V$. إذن:

$$\sigma = \frac{\lambda(\mathrm{H_3O^+})\,(C\,V - 6x) + \lambda(\mathrm{Al^{3+}})\,2x + \lambda(\mathrm{Cl^-})\,C\,V}{V}$$

-4 $$\sigma = [\lambda(\mathrm{H_3O^+}) + \lambda(\mathrm{Cl^-})]\,C + \frac{2\,\lambda(\mathrm{Al^{3+}}) - 6\,\lambda(\mathrm{H_3O^+})}{V}\,x$$

مع $C = 12\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ و $V = 2 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3}$: $0{,}511 \times 12 \times 10^{-3} \times (35 + 7{,}6)$ و

$\frac{(36{,}6 - 210) \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-5}} = -8670$ ، إذن $\sigma = -8670\,x + 0{,}511$.

-5 من البيان، عند $t = 6\ \mathrm{min}$: $\sigma = 0{,}287\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$ ، ومنه:



الشكل (1)

$$x = \frac{0{,}511 - 0{,}287}{8670} \approx 2{,}58 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$$

$n(\mathrm{H_3O^+}) = 2{,}4 \times 10^{-4} - 6x \approx 8{,}5 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$ و $n(\mathrm{Al^{3+}}) = 2x \approx 5{,}2 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$.

-6 $v = \frac{dx}{dt}$ ، ومن $x = \frac{0{,}511 - \sigma}{8670}$ نجد:

$$v = -\frac{1}{8670}\,\frac{d\sigma}{dt}$$

-7 المماس عند $t = 6\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 0{,}415)$ و $(19{,}5\ ;\ 0)$: $\frac{d\sigma}{dt} \approx -\frac{0{,}415}{19{,}5} \approx -2{,}13 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ، إذن:

$$v = \frac{2{,}13 \times 10^{-2}}{8670} \approx 2{,}5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

التمرين الرابع

-1 التحول بطيء: تستغرق كتلة الفضة المتشكلة عدة عشرات من الدقائق (حوالي 60 min) لتبلغ قيمتها النهائية.

-2 الثنائيتان: (Ag^+/Ag) و (Cu^{2+}/Cu) :

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

-3 $n_0(Cu) = \frac{3{,}175}{63{,}5} = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ و $n_0(Ag^+) = C_0\,V$:

الحالة	التقدم	Cu	Ag^+	Cu^{2+}	Ag
ابتدائية	0	0,05	$C_0\,V$	0	0
انتقالية	x	$0{,}05 - x$	$C_0\,V - 2x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$0{,}05 - x_{max}$	$C_0\,V - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

من البيان: $m_{Ag,f} = 5 \times 864 = 4320\ \text{mg}$ ، أي $n_f(Ag) = \frac{4{,}32}{108} = 0{,}04\ \text{mol} = 2x_{max}$ ، ومنه $x_{max} = 0{,}02\ \text{mol}$.

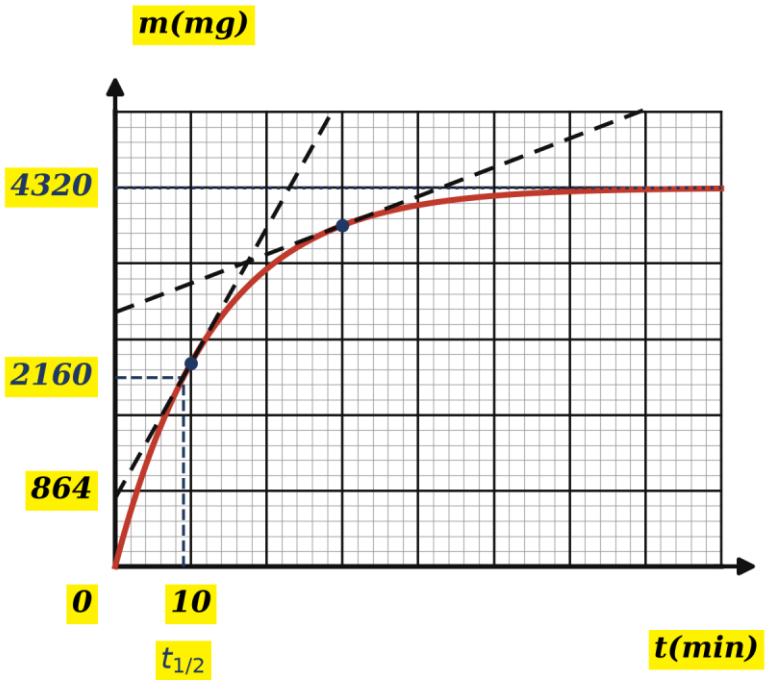
$0{,}05 - x_{max} = 0{,}03\ \text{mol} \neq 0$: النحاس بوفرة، إذن Ag^+ هو المتفاعل المحد.

-4 $C_0\,V - 2x_{max} = 0$ ، ومنه:

$$C_0 = \frac{2x_{max}}{V} = \frac{0{,}04}{0{,}2} = 0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

-5 في الحالة النهائية: $n(Cu) = 0{,}03\ \text{mol}$ ، $n(Ag^+) = 0$ ، $n(Cu^{2+}) = 0{,}02\ \text{mol}$ ، $n(Ag) =$ $0{,}04\ \text{mol}$ ، و $n(NO_3^-) = 0{,}04\ \text{mol}$ (شوارد غير متفاعلة)؛ أي $[Cu^{2+}] = 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ و $[NO_3^-] = 0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية، عندها $m_{Ag} = \frac{4320}{2} = 2160\ mg$ ، وبالإسقاط: $t_{1/2} \approx 9\ min$.



الشكل (1)

7- سرعة تشكل الفضة:

أ- $v(Ag) = \frac{dn(Ag)}{dt}$ مع $n(Ag) = \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}}$ ، و M_{Ag} ثابتة، إذن:

$$v(Ag) = \frac{1}{M_{Ag}} \frac{dm_{Ag}(t)}{dt}$$

ب- عند $t_1 = 10\ min$: ميل المماس $\approx 154\ mg \cdot min^{-1}$ ، ومنه $v_1 = \frac{0,154}{108} \approx 1,4 \times 10^{-3}\ mol \cdot min^{-1}$.

عند $t_2 = 30\ min$: ميل المماس $\approx 33\ mg \cdot min^{-1}$ ، ومنه $v_2 = \frac{0,033}{108} \approx 3,1 \times 10^{-4}\ mol \cdot min^{-1}$. إذن $v_1 > v_2$: السرعة تتناقص.

ج- يتناقص تركيز شوارد Ag^+ مع الزمن، فيقل عدد التصادمات الفعالة بينها وبين سطح النحاس في وحدة الزمن، فتتناقص السرعة.

التمرين الخامس

1- التفاعل في وسط حمضي:

أ- $ClO^- + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$ و $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ ، ومنه:

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

ب- يوفر حمض الإيثانويك الوسط الحمضي، أي شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ اللازمة للتفاعل (وهي من المتفاعلات).

ج- $[ClO^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_T} = 0{,}025\ mol \cdot L^{-1} : V_T = V_1 + V_2 = 100\ mL$ و $[I^-]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_T} = 0{,}2\ mol \cdot L^{-1}$.

2- $n_0(ClO^-) = 2{,}5\ mmol$ و $n_0(I^-) = 20\ mmol$ (بـ mmol ، و H_3O^+ بوفرة):

الحالة	التقدم	ClO^-	I^-	Cl^-	I_2
ابتدائية	0	2,5	20	0	0
انتقالية	x	$2{,}5 - x$	$20 - 2x$	x	x
نهائية	x_{max}	$2{,}5 - x_{max}$	$20 - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}

$x_{max} = 2{,}5\ mmol$ (مقابل 10 mmol لـ I^-) : ClO^- **هو المتفاعل المحد.**

3- معادلة المعايرة:

$$I_{2(aq)} + 2{S_2O_3}^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2I^-_{(aq)} + {S_4O_6}^{2-}{}_{(aq)}$$

عند التكافؤ، كمية ثنائي اليود في الأنبوب الواحد: $n(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$. كل أنبوب يحتوي عُشر المزيج، و $n(I_2) = x$ في المزيج كله، إذن:

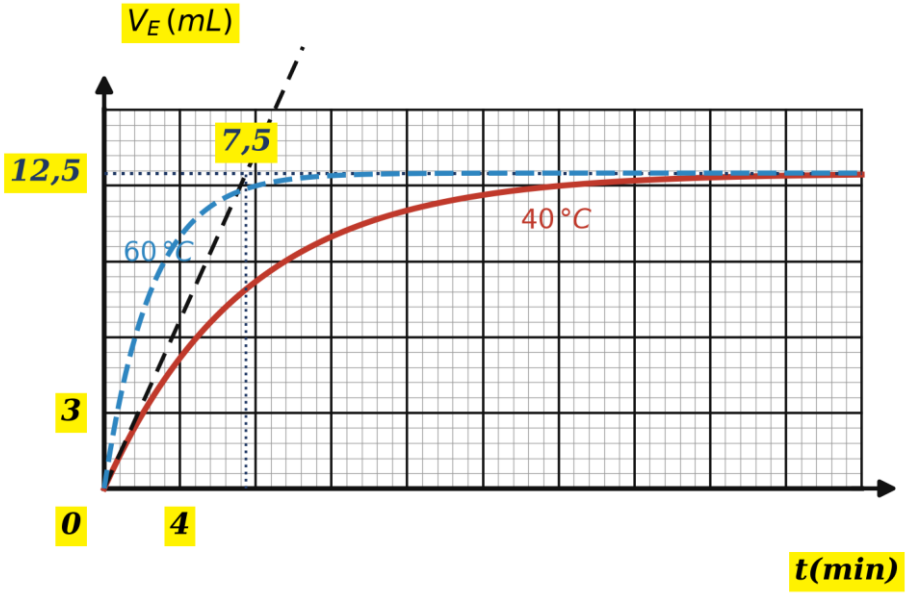
$$x = 10 \times \frac{C_3 V_E}{2} = 5\, C_3 V_E \quad \Rightarrow \quad x\ (mmol) = 0{,}2\, V_E\ (mL)$$

تحقق: في النهاية $V_E = 12{,}5\ mL$ (الشكل)، أي $x = 2{,}5\ mmol = x_{max}$.

4- $v_{vol} = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt} = \frac{5\,C_3}{V_T}\frac{dV_E}{dt}$. المماس عند $t = 0$ يمر بالمبدأ وبالنقطة $(7{,}5\ min\ ;\ 12{,}5\ mL)$: $\frac{dV_E}{dt} \approx 1{,}67\ mL \cdot min^{-1}$.

$$v_{vol}(0) = \frac{0{,}2 \times 1{,}67}{0{,}1} \approx 3{,}3\ mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1} = 3{,}3 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$$

-5 عند 60 °C يكون التفاعل أسرع (درجة الحرارة عامل حركي)، فيكون المنحنى أكثر ميلا في البداية ويبلغ نفس القيمة النهائية $V_E = 12{,}5\ \text{mL}$ لأن كمية المتفاعل المحد لم تتغير (المنحنى المتقطع):



الشكل (1)

التمرين السادس

-1 $\text{Zn}_{(s)} + \text{I}_{2(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}{}_{(aq)} + 2\text{I}^{-}{}_{(aq)}$

$: n_0(\text{I}_2) = C_0\,V = 2 \times 10^{-2} \times 0{,}25 = 5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$

الحالة	التقدم	Zn	I_2	Zn^{2+}	I^-
ابتدائية	0	$n_0(\text{Zn})$	5×10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$n_0(\text{Zn}) - x$	$5 \times 10^{-3} - x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$n_0(\text{Zn}) - x_{max}$	$5 \times 10^{-3} - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

-2 اختفى اللون الأسمر تماما وبقي جزء من الصفيحة: I_2 هو المتفاعل المحد، ومنه $x_{max} = 5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$.

-3 $[\text{I}_2] = \frac{5 \times 10^{-3} - x}{V}$ ، ومنه $[\text{I}_2]\ V$ مع $x = 5 \times 10^{-3} - \frac{1}{4}\ \text{L} = 0{,}25\ \text{L} :$

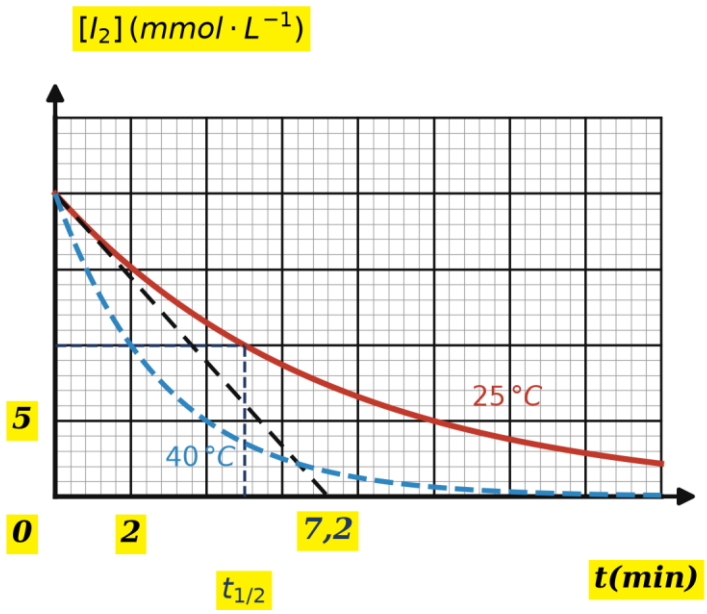
$$x = 5 \times 10^{-3} - \frac{1}{4}\,[\text{I}_2]$$

عند $x = \frac{x_{max}}{2} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} : [\text{I}_2] = 4 \times 2{,}5 \times 10^{-3} = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$10\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4- استغلال البيان:

أ- بالإسقاط عند $[I_2] = 10\ mmol \cdot L^{-1}$: $t_{1/2} \approx 5\ min$.



الشكل (1)

ب- $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{4}\frac{d[I_2]}{dt}$. المماس عند $t = 0$ يقطع محور الأزمنة عند 7,2 min : $\frac{d[I_2]}{dt} \approx -\frac{20}{7,2}$

إذن: $-2,78\ mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$،

$$v(0) = 0,25 \times 2,78 \approx 0,69\ mmol \cdot min^{-1} = 6,9 \times 10^{-4}\ mol \cdot min^{-1}$$

5- عند 40 °C يكون التفاعل أسرع: يتناقص المنحنى بسرعة أكبر و $t_{1/2}$ أصغر، ويؤول $[I_2]$ إلى الصفر أيضا (المنحنى المتقطع في الشكل أعلاه).

التمرين السابع

1- يوفر حمض الكبريت الوسط الحمضي، أي شوارد H_3O^+ التي هي من المتفاعلات (تُضاف بوفرة).

2- $(BrO_3^-/Br_2) : 2BrO_3^- + 12H_3O^+ + 10e^- \rightarrow Br_2 + 18H_2O$ ؛ $(Br_2/Br^-) : Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$.

3- المزيج ستوكيومتري: $\frac{n_0(Br^-)}{5} = \frac{n_0(BrO_3^-)}{1}$، أي $C_1 V_1 = \frac{C_2 \times 2V_1}{5}$، ومنه:

$$C_1 = \frac{2\,C_2}{5} = 0,2\ mol \cdot L^{-1}$$

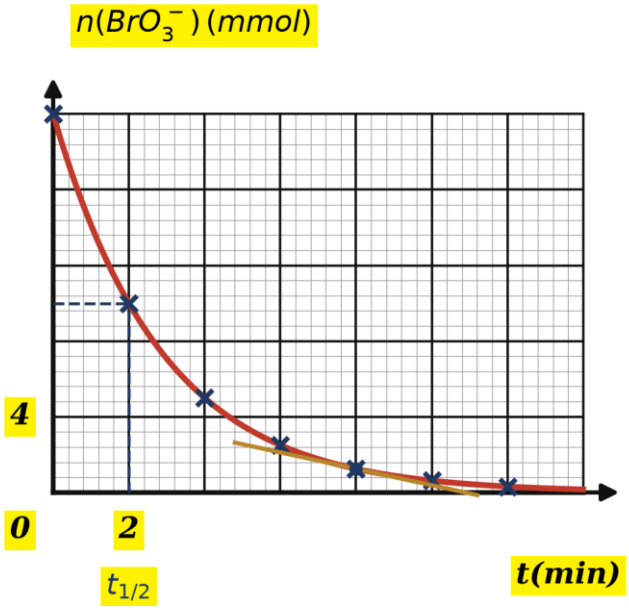
4- بـ) $n_0(Br^-) = 0,5 \times 0,2 = 100\ mmol$ و $n_0(BrO_3^-) = 0,2 \times 0,1 = 20\ mmol$ (mmol):

الحالة	التقدم	BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	Br_2	H_2O
ابتدائية	0	20	100	بوفرة	0	بوفرة
انتقالية	x	$20 - x$	$100 - 5x$	بوفرة	$3x$	بوفرة
نهائية	x_{max}	$20 - x_{max}$	$100 - 5x_{max}$	بوفرة	$3x_{max}$	بوفرة

المزيج ستوكيومتري، إذن $x_{max} = 20\ mmol$.

5- استغلال الجدول:

أ- البيان (السلم: $1\ cm \rightarrow 2\ min$ و $1\ cm \rightarrow 4\ mmol$):



البيان

ب- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $n(BrO_3^-) = 20 - 10 = 10\ mmol$ ، ومنه $t_{1/2} = 2\ min$.

ج- السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم: $v_{vol} = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt}$ مع $V_T = V_1 + 2V_1 = 3V_1$ و $x = n_0(BrO_3^-) - n_t(BrO_3^-)$ ، إذن:

$$v_{vol} = -\frac{1}{3V_1}\frac{dn_t(BrO_3^-)}{dt}$$

د- ميل المماس عند $t = 8\ \text{min}$: $\frac{dn}{dt} \approx -0{,}43\ \text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ ، ومنه:

$$v_{vol}(8) = \frac{0{,}43}{0{,}3} \approx 1{,}4\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

التمرين الثامن

1- $\text{Zn}_{(s)} + \text{I}_{2(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}{}_{(aq)} + 2\text{I}^{-}{}_{(aq)}$

$n_0(\text{I}_2) = C\,V = 20\ \text{mmol}$ و $n_0(\text{Zn})$ مجهولة (بـ mmol):

الحالة	التقدم	Zn	I_2	Zn^{2+}	I^-
ابتدائية	0	$n_0(\text{Zn})$	20	0	0
انتقالية	x	$n_0(\text{Zn}) - x$	$20 - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$n_0(\text{Zn}) - x_f$	$20 - x_f$	x_f	$2x_f$

2- استغلال الجدول:

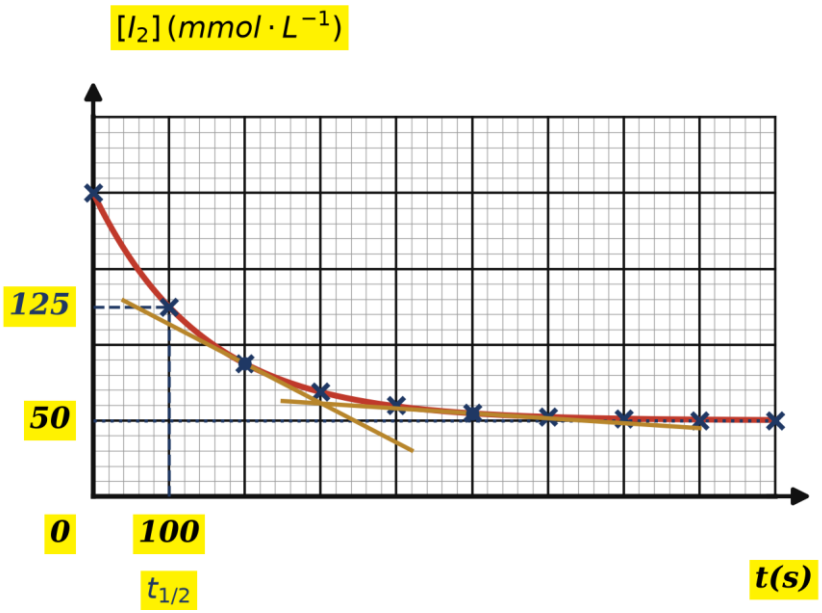
أ- لا، التفاعل بطيء: يستغرق حوالي 800 s (أكثر من 13 دقيقة) ويمكن متابعة تطوره بالقياس.

ب- $[\text{I}_2] = \frac{CV - x}{V} = C - \frac{x}{V}$ و $[\text{I}^-] = \frac{2x}{V}$ ، أي $\frac{x}{V} = \frac{[\text{I}^-]}{2}$ ، ومنه: $[\text{I}_2]_t = C - \frac{[\text{I}^-]_t}{2}$.

ج- مع $C = 200\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$:

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
$[\text{I}^-]$ (mmol · L^{-1})	0	150	225	262,5	280	290	295	297,5	300	300
$[\text{I}_2]$ (mmol · L^{-1})	200	125	87,5	68,75	60	55	52,5	51,25	50	50

د- البيان $[\mathrm{I_2}] = f(t)$:



البيان

هـ- $x_f = \frac{[\mathrm{I^-}]_f\, V}{2} = \frac{0{,}3 \times 0{,}1}{2} = 1{,}5 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$. يبقى $n(\mathrm{I_2}) = 20 - 15 = 5\ \mathrm{mmol}$ ،

إذن الزنك هو المتفاعل المحد و $x_{max} = x_f = 15\ \mathrm{mmol}$.

-3 $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = -\frac{d[\mathrm{I_2}]}{dt}$ (عكس ميل المماس):

$v_{vol}(500\ \mathrm{s}) \approx 3{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$ و $v_{vol}(200\ \mathrm{s}) \approx 0{,}26\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$:

السرعة تتناقص مع الزمن.

مجهريا: يتناقص تركيز ثنائي اليود فيقل عدد التصادمات الفعالة بين جزيئاته وسطح الزنك في وحدة الزمن.

-4 عند $t_{1/2}$: $x = \frac{x_f}{2}$ ، و $[\mathrm{I_2}]_f = C - \frac{x_f}{V}$ ، إذن $[\mathrm{I_2}]_{1/2} = C - \frac{x_f}{2V} = C - \frac{C - [\mathrm{I_2}]_f}{2} = \frac{C + [\mathrm{I_2}]_f}{2}$.

$[\mathrm{I_2}]_{1/2} = \frac{200 + 50}{2} = 125\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ ، وبالإسقاط (أو من الجدول): $t_{1/2} = 100\ \mathrm{s}$.

-5 $n_0(\mathrm{Zn}) = x_{max} = 1{,}5 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$ ، أي كتلة الزنك النقي: $m(\mathrm{Zn}) = 1{,}5 \times 10^{-2} \times 65{,}4 \approx 0{,}98\ \mathrm{g}$ ، ومنه درجة النقاوة:

$$p = \frac{0{,}98}{1{,}3} \times 100 \approx 75\ \%$$

-6 عند $t_{1/2}$: $x = 7{,}5\ \mathrm{mmol}$ ، إذن $n(\mathrm{Zn}) = 7{,}5\ \mathrm{mmol}$ ، $n(\mathrm{I_2}) = 12{,}5\ \mathrm{mmol}$ ، $n(\mathrm{Zn^{2+}}) =$

7,5 mmol و $n(\mathrm{I^-}) = 15\ \mathrm{mmol}$.

التمرين التاسع

الجزء الأول

1- الصورة (1) رمز الخطر «مادة آكلة (مسببة للتآكل)»: تُتلف الجلد والعينين والمعادن عند ملامستها.

2- (01) بيشر ؛ (02) حوجلة عيارية 250 mL ؛ (03) مخبار مدرج 100 mL ؛ (04) إجاصة مطاطية (مضخة الماصة) ؛ (05) ماصة عيارية 20 mL ؛ (06) ماصة مدرجة 10 mL .

3- كتلة لتر من (S_0) : 1160 g ، منها 36 % من HCl ، إذن:

$$C_0 = \frac{1000 \times d \times p}{M} = \frac{1000 \times 1{,}16 \times 0{,}36}{36{,}5} \approx 11{,}4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$F = \frac{C_0}{C} = \frac{11{,}4}{2{,}7} \approx 4{,}2$$

4- $C_0\,V_0 = C\,V$ ، ومنه $V_0 = \frac{V}{F} = \frac{250}{4{,}24} \approx 59 \text{ mL}$.

احتياطات الأمن: ارتداء المئزر والقفازات والنظارات الواقية، العمل تحت ساحبة الغازات، وصبّ الحمض في الماء وليس العكس.

الوسائل: مخبار مدرج 100 mL (03) (أو سحاحة) ، حوجلة عيارية 250 mL (02) ، بيشر (01) ، ماء مقطر.

الخطوات: نضع قليلا من الماء المقطر في الحوجلة العيارية، نقيس الحجم $V_0 \approx 59$ mL من المحلول التجاري ونسكبه في الحوجلة، نكمل بالماء المقطر حتى خط العيار، ثم نسد الحوجلة ونرجها لتجانس المحلول.

الجزء الثاني

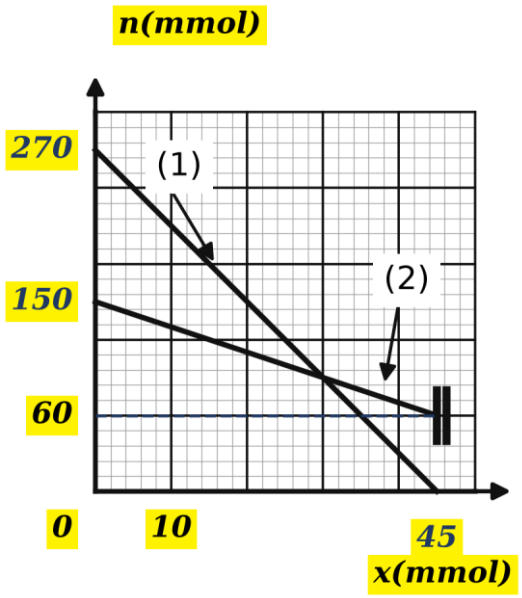
1- المؤكسد فرد كيميائي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر. تفاعل الأكسدة والإرجاع تفاعل يحدث فيه انتقال إلكترونات من المرجع إلى المؤكسد.

2- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ (أكسدة) و $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (إرجاع) ؛ الثنائيتان: $(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$ و $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$.

3- جدول التقدم ($n_1 = C\,V'$):

الحالة	التقدم	Al	H_3O^+	Al^{3+}	H_2	H_2O
ابتدائية	0	$n_0(Al)$	n_1	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$	$n_1 - 6x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(Al) - 2x_{max}$	$n_1 - 6x_{max}$	$2x_{max}$	$3x_{max}$	بوفرة

4- $n(Al) = n_0(Al) - 2x$: مستقيم ميله -2 . ميل البيان (2): $-2 = \frac{60-150}{45}$ ، وميل البيان (1): $-6 = \frac{0-270}{45}$. إذن **البيان (2)** يوافق $n(Al)$ ، والبيان (1) يوافق $n(H_3O^+)$.

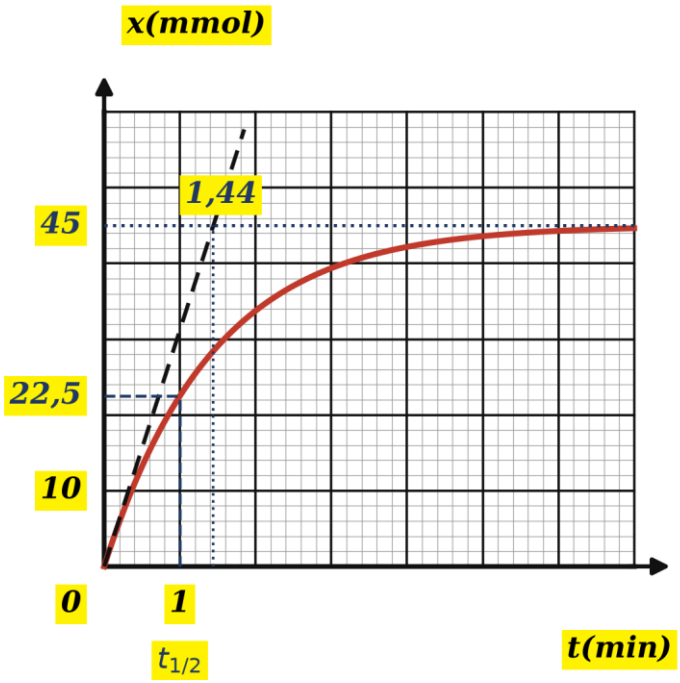


الشكل (2)

5- البيان (1) ينعدم عند نهاية التفاعل: H_3O^+ **هو المتفاعل المحد** ، و $x_{max} = 45$ mmol . ومن البيان $n_1 = C\,V' = 270$ mmol ، إذن:

$$V' = \frac{0{,}270}{2{,}7} = 0{,}1\ \text{L} = 100\ \text{mL}$$

6- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $x = 22{,}5\ \text{mmol}$ ، وبالإسقاط: $t_{1/2} \approx 1\ \text{min}$.



الشكل (3)

7- السرعة الحجمية:

أ- $v_{vol}(H_3O^+) = -\frac{1}{V'}\frac{dn(H_3O^+)}{dt}$ مع $n(H_3O^+) = n_1 - 6x$ ، إذن:

$$v_{vol}(H_3O^+) = \frac{6}{V'}\frac{dx}{dt}$$

ب- المماس عند $t = 0$ يمر بالمبدأ وبالنقطة $(1{,}44\ \text{min} ; 45\ \text{mmol})$: $(\frac{dx}{dt})_0 \approx 31\ \text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ ، إذن:

$$v_{vol}(H_3O^+)_0 = \frac{6 \times 31 \times 10^{-3}}{0{,}1} \approx 1{,}9\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_{vol}(0) = \frac{1}{V'}(\frac{dx}{dt})_0 = \frac{v_{vol}(H_3O^+)_0}{6} \approx 0{,}31\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

التمرين العاشر

الجزء الأول

1- يحدث انتقال للإلكترونات من الإيثانول (المرجع) إلى شوارد البرمنغنات (المؤكسد)، فهو تفاعل أكسدة ـ إرجاع.

الثنائيتان: (MnO_4^-/Mn^{2+}) و $(C_2H_4O_2/C_2H_6O)$:

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$$

$$C_2H_6O + 5H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$$

2- الصورة (1): مادة قابلة للاشتعال (سريعة الالتهاب)، تُحفظ بعيدا عن اللهب ومصادر الحرارة.

3- تحول بطيء: يستغرق عدة دقائق ويمكن متابعة تطوره بالعين أو بأجهزة القياس.

4- توفير الوسط الحمضي، أي شوارد H_3O^+ اللازمة للتفاعل (من المتفاعلات).

5- $n(MnO_4^-)_0 = C\,V_1 = 4 \times 10^{-3}\ \text{mol}$:

الحالة	التقدم	C_2H_6O	MnO_4^-	$C_2H_4O_2$	Mn^{2+}
ابتدائية	0	n_0	4×10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$n_0 - 5x$	$4 \times 10^{-3} - 4x$	$5x$	$4x$
نهائية	x_f	$n_0 - 5x_f$	$4 \times 10^{-3} - 4x_f$	$5x_f$	$4x_f$

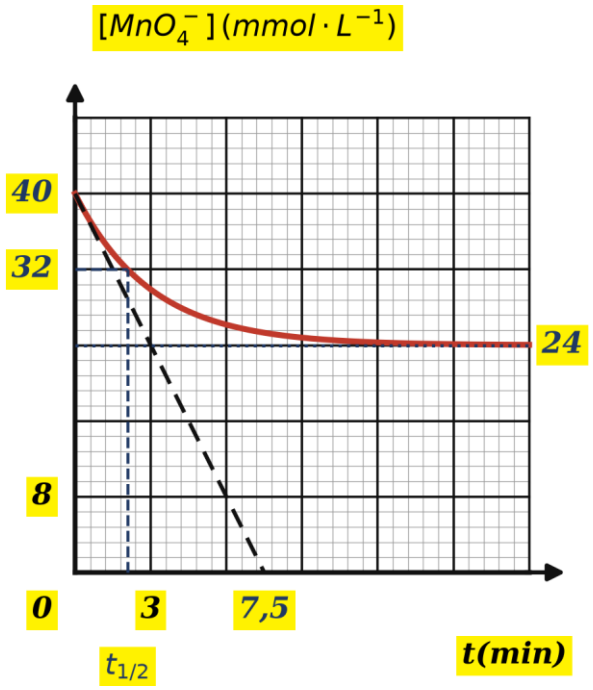
$$[MnO_4^-]_t = \frac{4 \times 10^{-3} - 4x_t}{0{,}1} = 0{,}04 - 40\,x_t$$

6- السرعة الحجمية:

أ- السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم: $v_{vol} = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt}$. ومن $x = \frac{0{,}04 - [MnO_4^-]}{40}$:

$$v_{vol} = -\frac{1}{40\,V_T}\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = -\frac{1}{4}\frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

ب- المماس عند $t = 0$ يقطع محور الأزمنة عند 7,5 min : $-\frac{40}{7,5} \approx -5,3\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ، إذن $\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} \approx -5,3\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.



الشكل (1)

7- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية: $[\text{MnO}_4^-]_{1/2} = \frac{40 + 24}{2} = 32\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، ومنه $t_{1/2} \approx 2,1\ \text{min}$.

8- في نهاية التفاعل $[\text{MnO}_4^-]_f = 24\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \neq 0$: شوارد البرمنغنات بوفرة، إذن **الإيثانول هو المتفاعل المحد.**

$$x_f = \frac{0,04 - 0,024}{40} = 4,0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \quad n_0 = 5\,x_f = 2,0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

9- في 1 mL من المعقّم: $n_0 = 2 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ ، وفي 1 L : 2 mol ، أي $m = 2 \times 46 = 92\ \text{g}$.

توصي المنظمة بـ 655 g من الإيثانول (96 %) أي حوالي 629 g من الإيثانول النقي في اللتر: $629\ \text{g} \gg 92\ \text{g}$ ، إذن المعقّم **غير مطابق** للتوصيات.

الجزء الثاني

1- الوسيط نوع كيميائي يسرّع التفاعل دون أن يُستهلك، ولا يظهر في معادلة التفاعل.

2- نقرّب عودا متوهجا (به جمرة) من الغاز: إذا اشتعل من جديد فالغاز هو ثنائي الأكسجين O_2 .

3- الأنبوب (2) يبين أن الوسيط يفكك الماء الأكسجيني؛ وعدم انطلاق الغاز في الأنبوب (1) يعني أن المعقّم لا يحتوي على الماء الأكسجيني. مع نقص الإيثانول (السؤال 9)، فالمعقّم الذي تم اقتناؤه غير مطابق لتوصيات المنظمة العالمية للصحة.

التمرين الحادي عشر

1- الوسيط نوع كيميائي يسرّع التفاعل دون أن يُستهلك ولا يظهر في معادلته. الوساطة غير المتجانسة: يكون الوسيط في طور مختلف عن طور المتفاعلات (هنا وسيط صلب في محلول).

2- $[Na^+]_0 = 2C_1$ و $[Cl^-]_0 = [ClO^-]_0 = C_1$ ، إذن:

$$\sigma_0 = C_1\,(2\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-} + \lambda_{ClO^-})$$

3- جدول التقدم ($n_1 = C_1\,V_1$):

الحالة	التقدم	ClO^-	Cl^-	O_2	Na^+
ابتدائية	0	n_1	n_1	0	$2n_1$
انتقالية	x	$n_1 - 2x$	$n_1 + 2x$	x	$2n_1$
نهائية	x_{max}	$n_1 - 2x_{max}$	$n_1 + 2x_{max}$	x_{max}	$2n_1$

4- $\sigma_t = \dfrac{\lambda_{Na^+} \times 2n_1 + \lambda_{Cl^-}\,(n_1 + 2x) + \lambda_{ClO^-}\,(n_1 - 2x)}{V_1}$ ، ومنه:

$$\sigma_t = \frac{2\,(\lambda_{Cl^-} - \lambda_{ClO^-})}{V_1}\,x_t + \sigma_0$$

5- استغلال الشكل (2):

أ- $\sigma_0 = 200\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1} = 0{,}2\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. ميل المستقيم: $a = \dfrac{(204{,}26 - 200) \times 10^{-3}}{8{,}76 \times 10^{-5}} \approx$ $48{,}6\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، و $a = \dfrac{2\,(\lambda_{Cl^-} - \lambda_{ClO^-})}{V_1}$:

$$V_1 = \frac{2 \times (7{,}63 - 5{,}2) \times 10^{-3}}{48{,}6} = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 = 100\ \text{mL}$$

ب- $C_1 = \dfrac{\sigma_0}{2\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-} + \lambda_{ClO^-}} = \dfrac{0{,}2}{22{,}83 \times 10^{-3}} = 8{,}76\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 8{,}76 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$C_0 = 5\,C_1 = 4{,}38 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6- $x_{max} = \dfrac{n_1}{2} = \dfrac{8{,}76 \times 10^{-3} \times 0{,}1}{2} = 4{,}38 \times 10^{-4}\ \text{mol}$ (نهاية المستقيم في الشكل 2 عند 5 تدريجات)، ومنه:

$$\sigma_f = 200 + 48{,}6 \times 4{,}38 \times 10^{-4} \times 10^{3} \approx 221{,}3\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$$

القيمة الحدية في الشكل (1) توافق 5 تدريجات فوق 200 : السلم $1\ \text{cm} \rightarrow \frac{21{,}3}{5} = 4{,}26\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ و $1\ \text{cm} \rightarrow 2\ \text{min}$.

7- السرعة الحجمية:

أ- السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم: $v_{vol} = \frac{1}{V_1}\frac{dx}{dt}$.

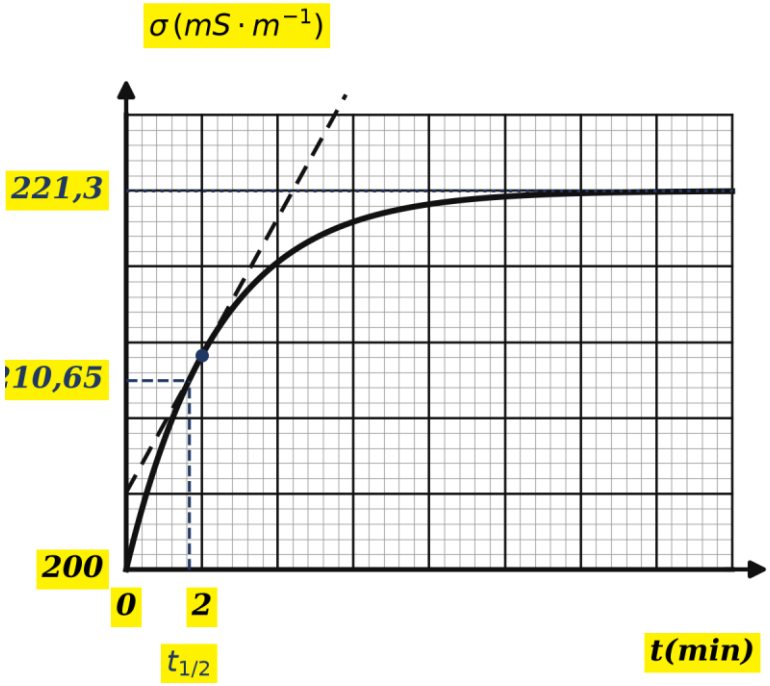
ب- من العبارة السابقة $\frac{x}{V_1} = \frac{\sigma - \sigma_0}{2\,(\lambda_{Cl^-} - \lambda_{ClO^-})}$ ، إذن:

$$v_{vol} = \frac{1}{2\,(\lambda_{Cl^-} - \lambda_{ClO^-})}\frac{d\sigma}{dt}$$

ج- عند $t_1 = 2\ \text{min}$: ميل المماس $0{,}9 \approx$ تدريجة في الدقيقة، أي $\frac{d\sigma}{dt} \approx 3{,}86\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$:

$$v_{vol}(2) = \frac{3{,}86 \times 10^{-3}}{4{,}86 \times 10^{-3}} \approx 0{,}79\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} = 7{,}9 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

عند $t_2 = 14\ \text{min}$: المنحنى عمليا أفقي (المماس أفقي تقريبا)، إذن $v_{vol}(14) \approx 0$ (التفاعل شبه منتهٍ).



الشكل (1)

د- تتناقص السرعة لأن تركيز شوارد ClO^- يتناقص، فيقل عدد التصادمات الفعالة على سطح الوسيط في وحدة الزمن.

8- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $\sigma(t_{1/2}) = \frac{\sigma_0 + \sigma_f}{2} \approx 210{,}65\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ (تدريجتان ونصف)، وبالإسقاط: $t_{1/2} \approx 1{,}7\ \text{min}$.

التمرين الثاني عشر

عمل الفوج الأول

1- الرمز (1) يعني «مادة آكلة» تحرق الجلد والعينين، والرمز (2) يعني «مادة مضرة أو مهيجة»: محلول الماء الأكسجيني المركز (35 %) خطير، فيجب حماية اليدين بالقفازات.

2- قاس التلميذ كتلة حجم معلوم، أي **الكتلة الحجمية** للمحلول: $\rho = \frac{m}{V'} = \frac{5{,}65}{5} = 1{,}13\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (كثافته $d = 1{,}13$).

3- حجم صغير غير مضبوط بماصة عيارية، فاستعمل التلميذ **الماصة المدرجة (02)**: $V_0 = \frac{V}{F} = \frac{250}{600} \approx 0{,}42\ \text{mL}$.

عمل الفوج الثاني

1- يحدث انتقال للإلكترونات: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ و $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$ ؛ الثنائيتان (I_2/I^-) و (H_2O_2/H_2O).

2- $n_0(H_2O_2) = C_1 V'_0$ و $n_0(I^-) = C' V_2 = 7{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ بوفرة (H_3O^+):

الحالة	التقدم	I^-	H_2O_2	I_2	H_2O
ابتدائية	0	$7{,}5 \times 10^{-3}$	$C_1 V'_0$	0	بوفرة
انتقالية	x	$7{,}5 \times 10^{-3} - 2x$	$C_1 V'_0 - x$	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$7{,}5 \times 10^{-3} - 2x_{max}$	$C_1 V'_0 - x_{max}$	x_{max}	بوفرة

3- حجم المزيج: $V_T = 20 + 5 + 75 = 100\ \text{mL}$. من البيان: $[H_2O_2]_0 = 3{,}9\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، إذن: $n_0(H_2O_2) = 3{,}9 \times 10^{-3} \times 0{,}1 = 3{,}9 \times 10^{-4}\ \text{mol}$

$$C_1 = \frac{3{,}9 \times 10^{-4}}{0{,}02} = 1{,}95 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \qquad C_0 = 600\, C_1 = 11{,}7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

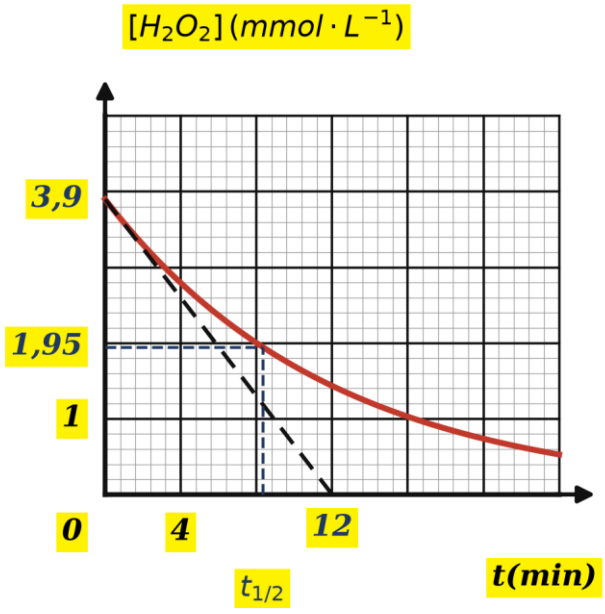
4- كتلة H_2O_2 في لتر: $C_0 \times M = 11{,}7 \times 34 \approx 398\ \text{g}$ ، وكتلة اللتر من المحلول $1130\ \text{g}$:

$$p = \frac{398}{1130} \times 100 \approx 35\ \%$$

وهي القيمة المدونة على الملصقة.

-5 من جدول التقدم لتفكك 1 L : 5,85 mol $= \frac{C_0}{2} = x_{max} = n(O_2)$ ، أي $V(O_2) = 5{,}85 \times$ 131 L $\approx$ 22,4 : الدلالة التجارية 130 V تقريبا.

-6 زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية (H_2O_2 محد لأن $C_1 V_0' <$ $(\frac{7{,}5 \times 10^{-3}}{2}$: $[H_2O_2] = 1{,}95\ mmol \cdot L^{-1}$ ، ومنه $t_{1/2} \approx 8{,}3\ min$.



الشكل (2)

-7 $v_{vol}(H_2O_2) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$. المماس عند $t = 0$ يقطع محور الأزمنة عند 12 min :

$$v_{vol}(0) = \frac{3{,}9}{12} \approx 0{,}33\ mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$$

التمرين الثالث عشر

الجزء الأول

-1 (01) بيشر 500 mL ؛ (02) مخبار مدرج 50 mL ؛ (03) حوجلة عيارية 250 mL ؛ (04) ماصة عيارية 25 mL مزودة بإجاصة.

$$F = \frac{V}{V_0} = \frac{250}{25} = 10$$

-2 تحضير المحلول الممدد:

أ- الماصة العيارية 25 mL (04) مع الإجاصة، والحوجلة العيارية 250 mL (03)، وبيشر (01) نصب فيه قليلا من المحلول التجاري.

ب- نصب قليلا من المطهّر في البيشر، نأخذ منه 25 mL بالماصة العيارية والإجاصة، نفرغها في الحوجلة العيارية، نضيف الماء المقطر إلى نصفها ونرج، ثم نكمل بالماء المقطر حتى خط العيار، نسد الحوجلة ونرجها للتجانس.

الجزء الثاني

1- التبريد المفاجئ بالماء المثلج يوقف التفاعل عمليا (درجة الحرارة عامل حركي)، فيبقى تركيب العينة كما هو لحظة أخذها أثناء المعايرة.

2- $n_0(\mathrm{I_2}) = C_1\,V$ ، والزنك بوفرة (اختفى اللون كليا):

الحالة	التقدم	Zn	$\mathrm{I_2}$	$\mathrm{Zn^{2+}}$	$\mathrm{I^-}$
ابتدائية	0	$n_0(\mathrm{Zn})$	$C_1\,V$	0	0
انتقالية	x	$n_0(\mathrm{Zn}) - x$	$C_1\,V - x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$n_0(\mathrm{Zn}) - x_{max}$	$C_1\,V - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

$$n_t(\mathrm{I_2}) = C_1\,V - x$$

3- $$\mathrm{I_{2(aq)} + 2{S_2O_3}^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2{I^-}_{(aq)} + {S_4O_6}^{2-}{}_{(aq)}}$$

4- العينة $V_P = \frac{V}{10}$ تحتوي $\frac{C_1\,V-x}{10}$ من $\mathrm{I_2}$. عند التكافؤ $n(\mathrm{I_2}) = \frac{C'\,V_E}{2}$ ، إذن $\frac{C'\,V_E}{2} = \frac{C_1\,V-x}{10}$ ، ومنه:

$$V_E(t) = \frac{C_1\,V}{5C'} - \frac{1}{5C'}\,x(t)$$

5- ثنائي اليود يُستهلك فيتناقص V_E مع الزمن (العبارة السابقة دالة متناقصة لـ x): **المنحنى المناسب هو الشكل (3)** .

عند $t = 0$: $V_{E0} = 21\ \mathrm{mL}$:

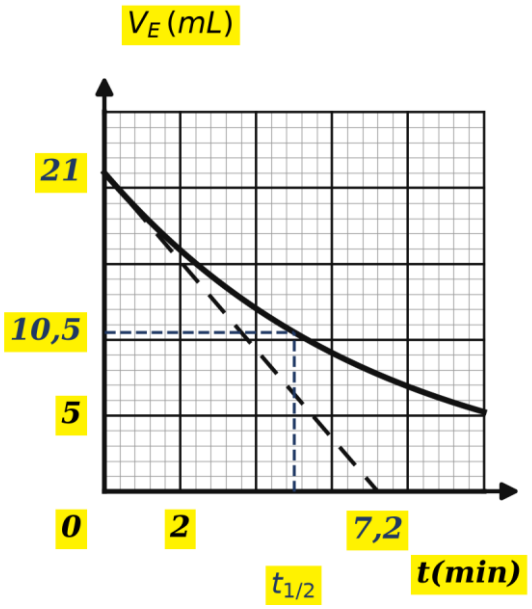
$$C_1 = \frac{5\,C'\,V_{E0}}{V} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 21 \times 10^{-3}}{0{,}25} = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \qquad C_0 = F\,C_1$$
$$= 4{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

6- في 100 mL من المطهّر: $n = C_0 \times 0{,}1 = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$ من البوفيدون أيودين (جزيء $\mathrm{I_2}$ واحد لكل جزيء)، أي:

$$m = 4{,}2 \times 10^{-3} \times 2368{,}8 \approx 9{,}95\ \mathrm{g} \approx 10\ \mathrm{g}$$

وهو ما يوافق الدلالة 10 % .

-7 زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $V_E = \frac{21}{2} = 10{,}5\ \text{mL}$ ، وبالإسقاط $t_{1/2} \approx 5\ \text{min}$.



الشكل (3)

-8 $\frac{dV_E}{dt} \approx -\frac{21}{7{,}2} \approx$: 7,2 min عند $t = 0$ يقطع محور الأزمنة . المماس عند $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = -\frac{5C\prime}{V}\frac{dV_E}{dt}$:

$-2{,}9\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$

$$v_{vol}(0) = \frac{5 \times 10^{-2} \times 2{,}9 \times 10^{-3}}{0{,}25} \approx 5{,}8 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

-9 عند 40 °C تزداد السرعة عند $t = 0$: ترتفع الطاقة الحركية لجزيئات ثنائي اليود، فيزداد عدد التصادمات الفعالة مع سطح الزنك في وحدة الزمن.

التمرين الرابع عشر

دراسة كيفية

-1 $H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$

-2 لكي يبقى الحجم الكلي نفسه (12 mL) في الخلائط الثلاثة، فيختلف فقط التركيز الابتدائي للماء الأكسجيني.

-3 يعود اللون الأصفر المسمر إلى تشكل ثنائي اليود I_2 .

-4 تركيز الماء الأكسجيني في الخليطين (2) و (3) أصغر منه في الخليط (1)؛ التركيز عامل حركي، فيكون التفاعل فيهما أبطأ، وتتشكل كمية أقل من ثنائي اليود خلال دقيقتين.

-5 المتفاعل المحد يود البوتاسيوم، بنفس الكمية في الخلائط الثلاثة:

أ- **صحيح** : x_{max} يتعلق بكمية يود البوتاسيوم فقط، فتتشكل نفس كمية I_2 في نفس الحجم، واللون النهائي نفسه.

ب- **خطأ** : التراكيز الابتدائية للماء الأكسجيني مختلفة، فالسرعة الابتدائية أكبر في الخليط (1) وأصغر في الخليط (3).

دراسة كمية

1- $V_T = V_1 + V_2 = 2V_1$: $[H_2O_2]_0 = \frac{c_1 V_1}{2V_1} = \frac{c_1}{2}$ و $[I^-]_0 = \frac{c_2}{2} = 30\ mmol \cdot L^{-1}$.

2- البيان (2) ينطلق من $30\ mmol \cdot L^{-1}$: يوافق I^- ، إذن **البيان (1)** يوافق H_2O_2 .

3- من البيان (1): $[H_2O_2]_0 = 22{,}5\ mmol \cdot L^{-1}$ ، ومنه $c_1 = 2 \times 22{,}5 = 45\ mmol \cdot L^{-1}$ $= 4{,}5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.

4- جدول التقدم:

الحالة	التقدم	H_2O_2	I^-	I_2
ابتدائية	0	$c_1 V_1$	$c_2 V_2$	0
انتقالية	x	$c_1 V_1 - x$	$c_2 V_2 - 2x$	x
نهائية	x_{max}	$c_1 V_1 - x_{max}$	$c_2 V_2 - 2x_{max}$	x_{max}

البيان (2) ينعدم في النهاية: I^- **هو المتفاعل المحد** ($\frac{x_{max}}{V_T} = 15\ mmol \cdot L^{-1}$) ، ويبقى $[H_2O_2]_f = 22{,}5 - 15 = 7{,}5\ mmol \cdot L^{-1}$.

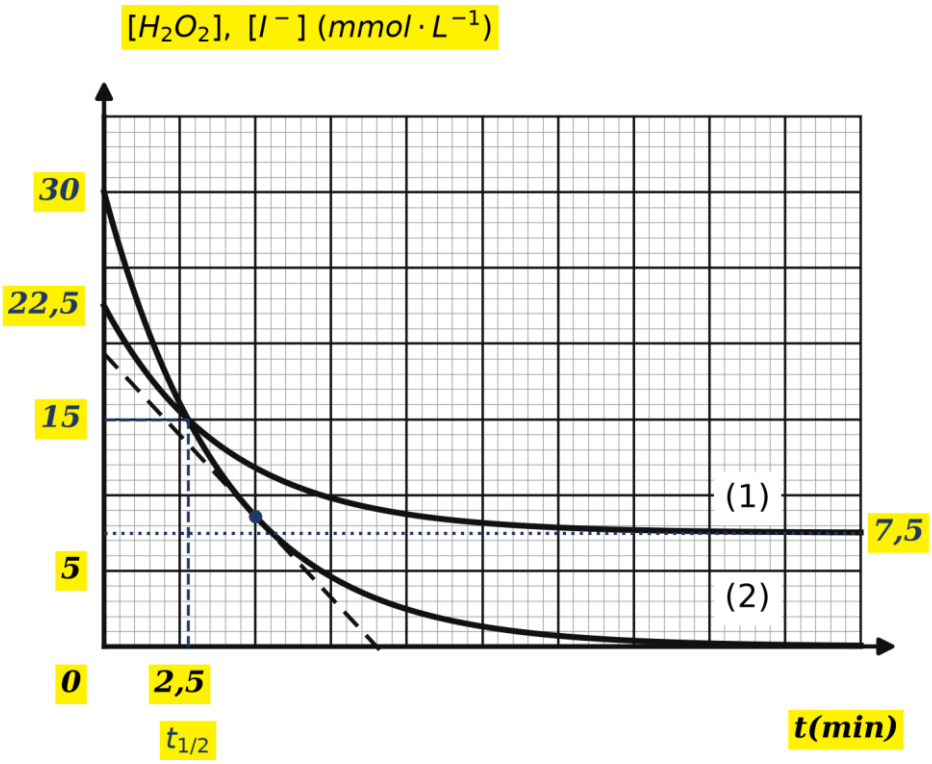
5- $v = \frac{dx}{dt}$ ، و $[I^-] = \frac{c_2 V_2 - 2x}{V_T}$ أي $x = \frac{c_2 V_2 - V_T [I^-]}{2}$ ، ومنه:

$$v = -\frac{V_T}{2}\frac{d[I^-]}{dt}$$

6- المماس للبيان (2) عند $t = 5\ min$ يمر بالنقطتين $(19{,}3\ ;\ 0)$ و $(0\ ;\ 9{,}0)$: $\frac{d[I^-]}{dt} \approx -2{,}15\ mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$:

$$V_T = \frac{2\,v}{\left|\frac{d[I^-]}{dt}\right|} = \frac{2 \times 0{,}215}{2{,}15} = 0{,}2\ L \quad V_1 = \frac{V_T}{2} = 100\ mL$$

-7 زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $[I^-] = 15\ mmol \cdot L^{-1}$ (نقطة تقاطع البيانين)، ومنه $t_{1/2} \approx 2{,}8\ min$.

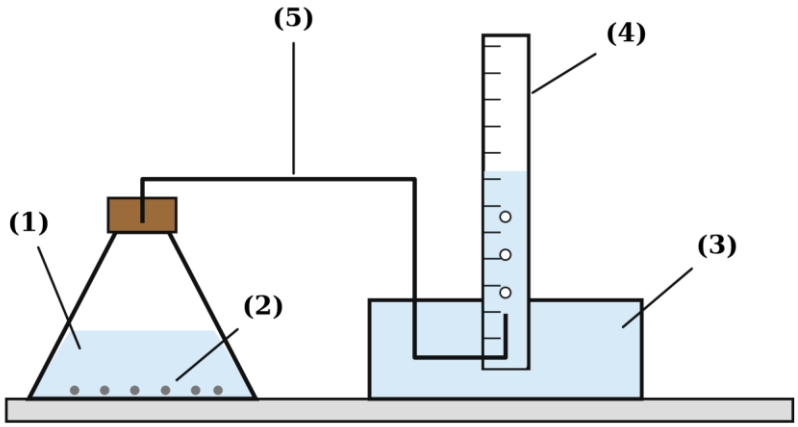


الشكل (1)

التمرين الخامس عشر

-1 الرمز (1): مادة سامة (سمية حادة)، قد تسبب التسمم أو الوفاة عند الاستنشاق أو البلع أو ملامسة الجلد.

-2 المتابعة بقياس حجم الغاز المنطلق CO_2 (جمعه بإزاحة الماء في مخبار مدرج منكّس):



التركيب

(1) دورق ، (2) المزيج التفاعلي ، (3) حوض به ماء ، (4) مخبار مدرج مملوء بالماء ومنكّس ، (5) أنبوب انطلاق الغاز.

3- جدول التقدم (حمض الميثانويك بكمية $n_A = C_A V$):

الحالة	التقدم	$CaCO_3$	$HCOOH$	Ca^{2+}	$HCOO^-$	CO_2
ابتدائية	0	n_0	n_A	0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	$n_A - 2x$	x	$2x$	x
نهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	$n_A - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$	x_{max}

$n(CO_2) = x = \frac{V_t(CO_2)}{V_M}$ و $m_t(CaCO_3) = M(n_0 - x) = m_0 - M\,x$ ، إذن:

$$m_t(CaCO_3) = -\frac{M(CaCO_3)}{V_M} V_t(CO_2) + m_0(CaCO_3)$$

4- من الشكل (2): $m_0 = 500\ mg$ ، والمستقيم ينعدم عند $V(CO_2) = 120\ mL$ ، أي ميله $\frac{M}{V_M} = \frac{0,5\ g}{0,12\ L}$:

$$V_M = \frac{100 \times 0,12}{0,5} = 24\ L \cdot mol^{-1}$$

الكتلة تنعدم في النهاية: $CaCO_3$ هو المتفاعل المحد، و $x_{max} = n_0 = \frac{0,5}{100} = 5 \times 10^{-3}\ mol$.

5- السرعة الحجمية:

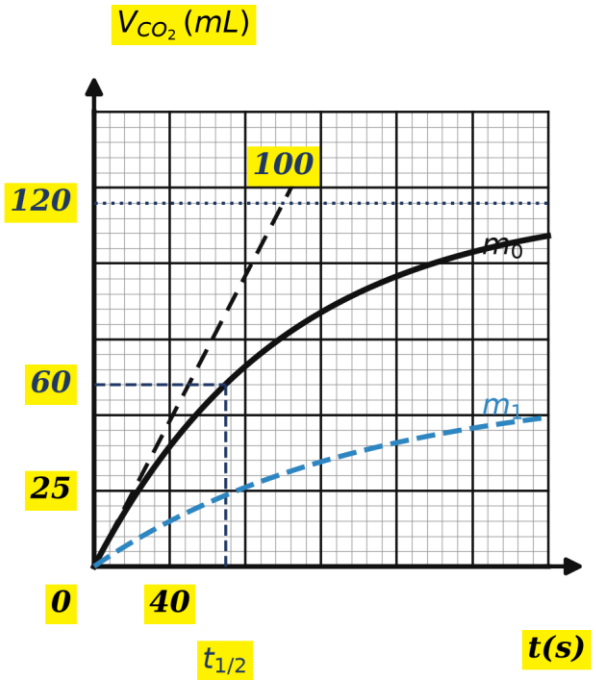
أ- السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم: $v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$ ، ومع $x = \frac{V(CO_2)}{V_M}$:

$$v_{vol} = \frac{1}{V \cdot V_M}\frac{dV(CO_2)}{dt}$$

ب- المماس عند $t = 0$ يمر بالمبدأ وبالنقطة $(100\ s\ ;\ 120\ mL)$: $(\frac{dV}{dt})_0 = 1,2\ mL \cdot s^{-1}$ ، ومنه:

$$V = \frac{1}{V_M\, v_{vol}}(\frac{dV(CO_2)}{dt})_0 = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{24 \times 0,2 \times 10^{-3}} = 0,25\ L = 250\ mL$$

6- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $V(CO_2) = 60\ mL$ ، وبالإسقاط $t_{1/2} \approx 69\ s$.



الشكل (1)

7- في التجربة الأولى $CaCO_3$ محد، أي $n_A \geq 2 \times 5\ mmol$ ؛ مع $m_1 = 250\ mg$ يبقى $CaCO_3$ محدا:

- التقدم الأعظمي ينقص إلى النصف: $x'_{max} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ mol$.

- حجم الغاز في النهاية ينقص إلى النصف: $V(CO_2)_f = 60\ mL$.

- السرعة الحجمية الابتدائية تنقص: سطح التلامس بين المسحوق الصلب والمحلول أصغر (كمية المسحوق نصف الكمية)، فيقل عدد التصادمات الفعالة (المنحنى المتقطع في الشكل أعلاه).

التمرين السادس عشر

1- الرمز (1): مادة مضرة أو مهيجة (تهيج الجلد والعينين والجهاز التنفسي).

2- $m = \rho\, V_0 = 0{,}87 \times 1 = 0{,}87\ g$ ، ومنه:

$$n_0(RBr) = \frac{0{,}87}{136{,}9} \approx 6{,}36 \times 10^{-3}\ mol$$

3- الأسيتون مذيب يُذيب RBr (الذي لا يحل في الماء)، فيصبح المزيج متجانسا ويحدث التلامس بين المتفاعلين.

4- الماء بوفرة:

الحالة	التقدم	RBr	H_2O	$(CH_3)_3COH$	H_3O^+	Br^-
ابتدائية	0	n_0	بوفرة	0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	بوفرة	x	x	x
نهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

$$x_{max} = n_0(RBr) = 6{,}36 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

5- $G = K\,\sigma = K(\lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{Br^-}[Br^-])$ مع $[H_3O^+] = [Br^-] = \frac{x}{V}$:

$$G = \frac{K\,(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Br^-})}{V}\,x$$

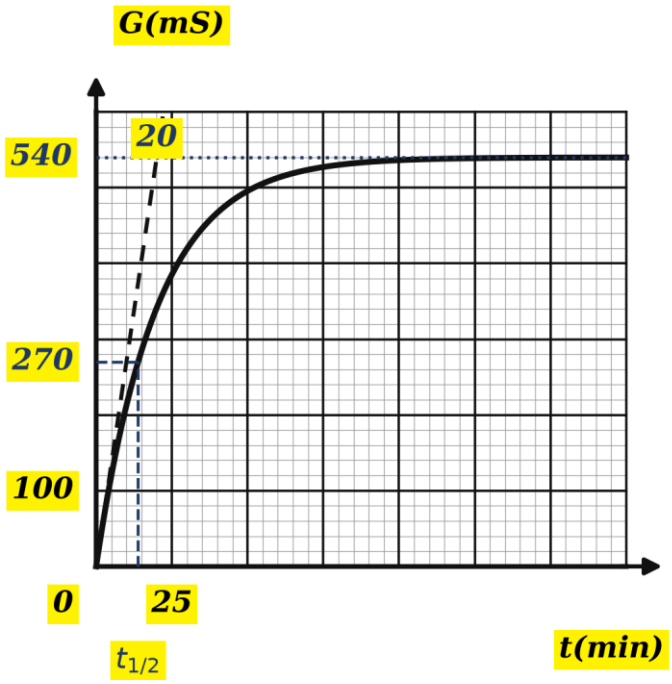
6- زمن نصف التفاعل:

أ- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية.

ب- $G = a\,x$ مع a ثابت، و $G_f = a\,x_{max}$. عند $t_{1/2}$: $x = \frac{x_{max}}{2}$ ، إذن $G(t_{1/2}) = \frac{a\,x_{max}}{2}$

. $\frac{G_f}{2}$

ج- $G_f = 540\ \text{mS}$ ، إذن $G(t_{1/2}) = 270\ \text{mS}$ ، وبالإسقاط: $t_{1/2} \approx 14\ \text{min}$.



الشكل (1)

7- عبارة التقدم:

أ- $G_f = \frac{K\,(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Br^-})}{V}\, n_0(RBr)$

ب- بقسمة العبارتين: $\frac{x_t}{n_0(RBr)} = \frac{G_t}{G_f}$ ، ومنه $x_t = n_0(RBr) \cdot \frac{G_t}{G_f}$.

8- السرعة الحجمية:

أ- السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم:

$$v_{vol} = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{n_0(RBr)}{V\,G_f}\frac{dG}{dt}$$

ب- المماس عند $t = 0$ يمر بالمبدأ وبالنقطة $(20\ \text{min}\ ;\ 540\ \text{mS})$: $(\frac{dG}{dt})_0 = 27\ \text{mS} \cdot \text{min}^{-1}$:

$$v_{vol}(0) = \frac{6{,}36 \times 10^{-3}}{0{,}1 \times 540} \times 27 \approx 3{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

9- درجة الحرارة عامل حركي: x_{max} **لا يتغير** (نفس الكمية n_0 للمتفاعل المحد)، G_f **لا تتغير** (نفس التركيب النهائي للمزيج، بقياس الناقلية في نفس الشروط)، **والسرعة الحجمية عند** $t = 0$ **تزداد** .

التمرين السابع عشر

الجزء الأول

1- $H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 +$ و $(2\times)\ MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$

$(5\times)\ 2H_3O^+ + 2e^-$ ، ومنه:

$$2MnO_4^-{}_{(aq)} + 5H_2O_{2(aq)} + 6H_3O^+{}_{(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5O_{2(g)} + 14H_2O_{(l)}$$

2- عند التكافؤ: $\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5}$ ، أي $\frac{C_2\,V_E}{2} = \frac{C_1\,V'}{5}$:

$$C_1 = \frac{5\,C_2\,V_E}{2\,V'} = \frac{5 \times 4 \times 10^{-2} \times 10}{2 \times 10} = 0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 = 18\,C_1 = 1{,}8\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3- لتفكك 1 L من (S_0) : $n_0(H_2O_2) = 1{,}8\ \text{mol}$ ، ومن جدول التقدم $n_0 - 2x_{max} = 0$ ، أي

: $n(O_2) = x_{max} = 0{,}9\ \text{mol}$

$$V(O_2) = 0{,}9 \times 22{,}4 \approx 20\ \text{L} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 20$$

أي الماء الأكسجيني 20 V .

الجزء الثاني

1- كلور الحديد الثلاثي وسيط: شوارد Fe^{3+} تسرّع التفكك الذاتي للماء الأكسجيني (البطيء جدا) دون أن تُستهلك.

-2 $n_0(H_2O_2) = C_1 V_1 = 0{,}1 \times 0{,}06 = 6 \times 10^{-3}$ mol ، و $n_0 - 2x_{max} = 0$: $x_{max} = 3 \times 10^{-3}$ mol .

-3 $n(O_2) = x$ ، وبتطبيق قانون الغاز المثالي $P\,V(O_2) = x\,R\,T$:

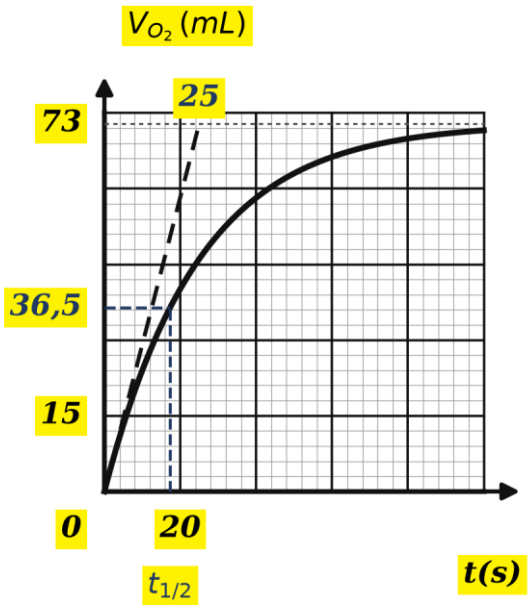
$$x = \frac{P\,V(O_2)}{R\,T}$$

-4 من البيان عند $t = 100$ s : $V(O_2) \approx 71{,}6$ mL ، ومنه:

$$x = \frac{10^5 \times 71{,}6 \times 10^{-6}}{8{,}31 \times 293} \approx 2{,}94 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$x < x_{max}$: لم يبلغ تطور الجملة نهايته بعد، لكنه قريب منها (98 % من x_{max}). (تحقق: $V(O_2)_{max} = \frac{x_{max}\,R\,T}{P} \approx 73$ mL ، وهي القيمة الحدية في البيان.)

-5 زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية: $V(O_2) = 36{,}5$ mL ، وبالإسقاط $t_{1/2} \approx 17$ s .



الشكل (1)

-6 السرعة الحجمية:

أ- $v_{vol}(H_2O_2) = -\frac{1}{V_1}\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$

ب- $n(H_2O_2) = C_1 V_1 - 2x$ ، أي $v_{vol}(H_2O_2) = \frac{2}{V_1}\frac{dx}{dt}$ ، ومع $x = \frac{P\,V(O_2)}{R\,T}$:

$$v_{vol}(H_2O_2) = \frac{2P}{V_1 \cdot R \cdot T}\frac{dV(O_2)}{dt}$$

المماس عند $t = 0$ يمر بالمبدأ وبالنقطة $(25\,\text{s}\,;\,73\,\text{mL})$: $\left(\frac{dV}{dt}\right)_0 \approx 2{,}92\,\text{mL}\cdot\text{s}^{-1} = 2{,}92 \times 10^{-6}\,\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$:

$$v_{vol}(H_2O_2)_0 = \frac{2 \times 10^5 \times 2{,}92 \times 10^{-6}}{6 \times 10^{-5} \times 8{,}31 \times 293} \approx 4{,}0\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$
$$= 4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

التمرين الثامن عشر

الجزء الأول

-1 عند التكافؤ: $n(I_2) = \frac{c_2\,V_E}{2} = \frac{0{,}1 \times 10{,}8 \times 10^{-3}}{2} = 5{,}4 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.

-2 شوارد I^- و H_3O^+ بوفرة ، $n_0(ClO^-) = c\,V$:

الحالة	التقدم	ClO^-	I^-	Cl^-	I_2
ابتدائية	0	$c\,V$	بوفرة	0	0
انتقالية	x	$c\,V - x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_{max}	$c\,V - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}

-3 محد: ClO^- $c\,V = x_{max} = n(I_2) = 5{,}4 \times 10^{-4}\,\text{mol}$ ، ومنه $c = \frac{5{,}4 \times 10^{-4}}{0{,}01} = 5{,}4 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ و $c_0 = 10\,c = 0{,}54\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

-4 لتحضير 1 L من (S_0) يلزم $n(ClO^-) = 0{,}54\,\text{mol}$ بوفرة (HO^-):

الحالة	التقدم	Cl_2	HO^-	ClO^-	Cl^-
ابتدائية	0	$n(Cl_2)$	بوفرة	0	0
انتقالية	x	$n(Cl_2) - x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_{max}	0	بوفرة	x_{max}	x_{max}

$n(Cl_2) = x_{max} = n(ClO^-) = 0{,}54\,\text{mol}$ ، ومنه $V_{Cl_2} = 0{,}54 \times 22{,}4 \approx 12{,}1\,\text{L}$.

-5 $°Chl = 12{,}1°$ (أي حوالي 12 °Chl ، وهي قيمة ماء جافيل المنزلي).

الجزء الثاني

1- $n_1 = c_1 V_1 = 9{,}9 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ ، $c_1 = \frac{c_0}{6} = 0{,}09\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

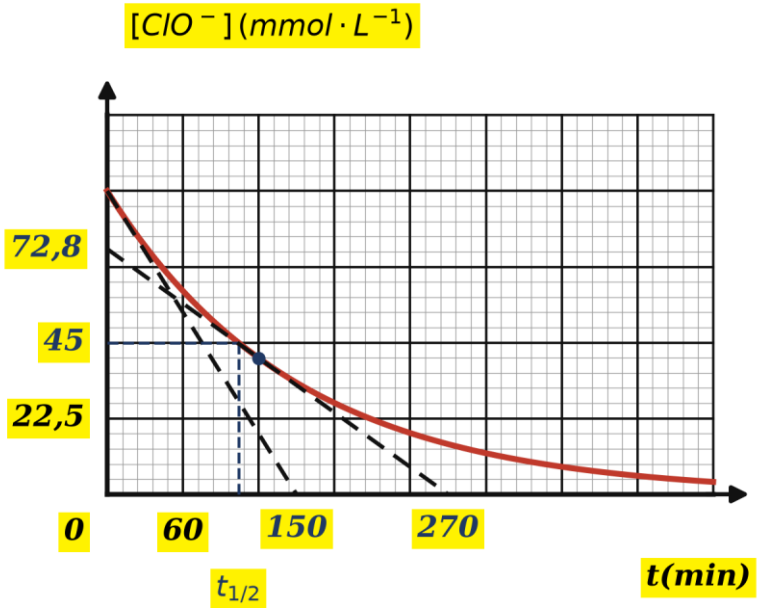
الحالة	التقدم	ClO^-	Cl^-	O_2
ابتدائية	0	n_1	$n(Cl^-)_0$	0
انتقالية	x	$n_1 - 2x$	$n(Cl^-)_0 + 2x$	x
نهائية	x_{max}	$n_1 - 2x_{max}$	$n(Cl^-)_0 + 2x_{max}$	x_{max}

2- زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية. التفاعل تام و ClO^- وحده متفاعل:

$x_{max} = \frac{n_1}{2}$ ، وعند $t_{1/2}$: $x = \frac{n_1}{4}$ ، إذن:

$$[ClO^-]_{t_{1/2}} = \frac{n_1 - 2 \times \frac{n_1}{4}}{V_1} = \frac{c_1}{2} = 45\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

وبالإسقاط على البيان: $t_{1/2} \approx 104\ \text{min}$.



الشكل (1)

3- $x = n(O_2) = \frac{V_{O_2}}{V_M}$ مع $[ClO^-]_t = \frac{n_1 - 2x}{V_1} = c_1 - \frac{2x}{V_1}$:

$$[ClO^-]_t = 0{,}09 - \frac{2}{22{,}4 \times 0{,}110} V_{O_2} = 0{,}09 - 0{,}811\, V_{O_2}$$

4- $v_{vol} = \frac{1}{V_1}\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[ClO^-]}{dt}$. المماس عند $t = 0$ يقطع محور الأزمنة عند $150\ \text{min}$: $\frac{d[ClO^-]}{dt} \approx -\frac{90}{150} = -0{,}6\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$:

$$v_{vol}(0) = 0{,}3\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 3{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

5- المماس عند $t = 120\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(72{,}8\ ;\ 0)$ و $(0\ ;\ 270)$: $\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \approx -0{,}27\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

من السؤال 3: $\frac{dV_{O_2}}{dt} = -\frac{1}{0{,}811}\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = \frac{0{,}27 \times 10^{-3}}{0{,}811} \approx 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1} = 0{,}33\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ، أي $\frac{dn(O_2)}{dt} = \frac{3{,}3 \times 10^{-4}}{22{,}4} \approx 1{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

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