حلول سلسلة التمارين: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

بكالوريا 2027 — الوحدة الأولى — السنة الثالثة ثانوي — الحلول المفصلة للتمارين الستة عشر

حل التمرين الأول

1- معادلة تفاعل الأكسدة والإرجاع:

$$Mg(s) = Mg^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$2H_3O^+(aq) + 2e^- = H_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$Mg(s) + 2H_3O^+(aq) = Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l)$$

2- كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين:

$$n_0(Mg) = \frac{m}{M(Mg)} = \frac{1,0}{24} = 4,17 \times 10^{-2} mol \ ; \ n_0(H_3O^+) = C \cdot V = 5,0 \times 0,060 = 0,30 \ mol$$

3- جدول التقدم، المتفاعل المحد والتقدم الأعظمي (كميات المادة بـ mol):

المعادلة		$Mg + 2H_3O^+ = Mg^{2+} + H_2 + 2H_2O$				
الحالة	التقدم	Mg	H_3O^+	Mg^{2+}	H_2	H_2O
ابتدائية	0	$4,17 \times 10^{-2}$	0,30	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$4,17 \times 10^{-2} - x$	$0,30 - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$4,17 \times 10^{-2} - x_{max}$	$0,30 - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

إذا كان Mg محدا: $x_{max} = 4,17 \times 10^{-2} mol$ ؛ وإذا كان H_3O^+ محدا: $x_{max} = 0,15 \ mol$. نأخذ القيمة الصغرى:

المتفاعل المحد هو المغنزيوم Mg، و:

$$x_{max} = 4,17 \times 10^{-2} mol = 41,7 \ mmol$$

4- تركيب المزيج عند نهاية التفاعل:

$$n_f(Mg) = 0 \ ; \ n_f(H_3O^+) = 0,30 - 2 \times 4,17 \times 10^{-2} = 0,217 \ mol \ ; \ n_f(Mg^{2+}) = n_f(H_2) = 4,17 \times 10^{-2} mol$$

(شوارد الكلور Cl^- غير متفاعلة: $n(Cl^-) = 0,30 \ mol$.)

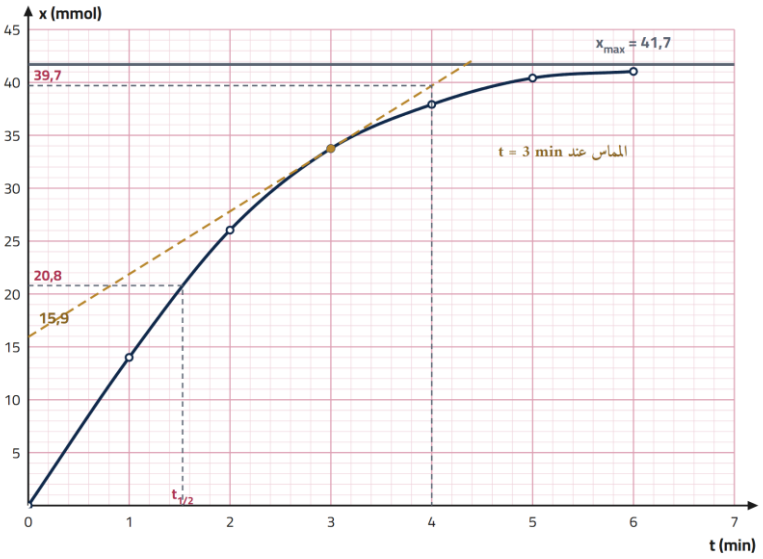
5- أ) العلاقة بين x و $V(H_2)$:

من جدول التقدم $n(H_2) = x$، و $n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M}$، ومنه:

$$x = \frac{V(H_2)}{V_M} = \frac{V(H_2)\ (mL)}{24}\ (mmol)$$

t (min)	0	1	2	3	4	5	6
x (mmol)	0	14,0	26,0	33,8	37,9	40,4	41,0

ب) المنحنى $x = f(t)$:



المنحنى x = f(t) — حل التمرين الأول

ج) زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية: $x(t_{½}) = \frac{x_{max}}{2} = \frac{41,7}{2} = 20,8\ mmol$. بالإسقاط على المنحنى:

$$t_{½} \approx 1,5\ min$$

د) سرعة التفاعل عند $t = 3\ min$:

$v = \frac{dx}{dt}$ تساوي ميل المماس للمنحنى عند $t = 3\ min$. المماس يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 15,9\ mmol)$ و $(4\ min\ ;\ 39,7\ mmol)$:

$$v(3\ min) = \frac{39,7 - 15,9}{4 - 0} = 5,95\ mmol{\cdot}min^{-1}$$

$$v(3\ min) \approx 5,9 \times 10^{-3} mol{\cdot}min^{-1}$$

حل التمرين الثاني

1- الثنائيتان (Ox/Red):

$$(I_2/I^-)\ ;\ (Zn^{2+}/Zn)$$

$$Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^- \quad ; \quad I_2(aq) + 2e^- = 2I^-(aq)$$

2- إمكانية المتابعة عن طريق قياس الناقلية:

المزيج الابتدائي لا يحتوي على شوارد (ثنائي اليود والزنك غير شاردين، $\sigma_0 = 0$)، ويتشكل خلال التحول شوارد Zn^{2+} و I^- يزداد تركيزها مع تقدم التفاعل، فتزداد الناقلية النوعية للمزيج. إذن قياس σ يسمح بمعرفة التقدم x.

3- كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين:

$$n_0(I_2) = C_0 \cdot V_0 = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}250 = 5{,}0 \times 10^{-3}\text{mol}\ ;\ n_0(Zn) = \frac{0{,}5}{65{,}4} = 7{,}65 \times 10^{-3}\text{mol}$$

4- جدول التقدم (كميات المادة بـ mmol):

المعادلة		$Zn + I_2 = Zn^{2+} + 2I^-$			
الحالة	التقدم	Zn	I_2	Zn^{2+}	I^-
ابتدائية	0	7,65	5,0	0	0
انتقالية	x	$7{,}65 - x$	$5{,}0 - x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$7{,}65 - x_{max}$	$5{,}0 - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

كمية ثنائي اليود (5,0 mmol) أصغر من كمية الزنك (7,65 mmol) والمعاملان متساويان، إذن ثنائي اليود هو المتفاعل المحد:

$$x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-3}\text{mol}$$

5- عبارة التقدم بدلالة σ:

$$\sigma = \lambda(Zn^{2+})[Zn^{2+}] + \lambda(I^-)[I^-] = \lambda(Zn^{2+})\frac{x}{V_0} + \lambda(I^-)\frac{2x}{V_0} = \frac{\lambda(Zn^{2+}) + 2\lambda(I^-)}{V_0} \cdot x$$

$$x = \frac{V_0}{\lambda(Zn^{2+}) + 2\lambda(I^-)} \cdot \sigma$$

تطبيق عددي: $\lambda(Zn^{2+}) + 2\lambda(I^-) = 25{,}96 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ و $V_0 = 2{,}5 \times 10^{-4}\text{m}^3$:

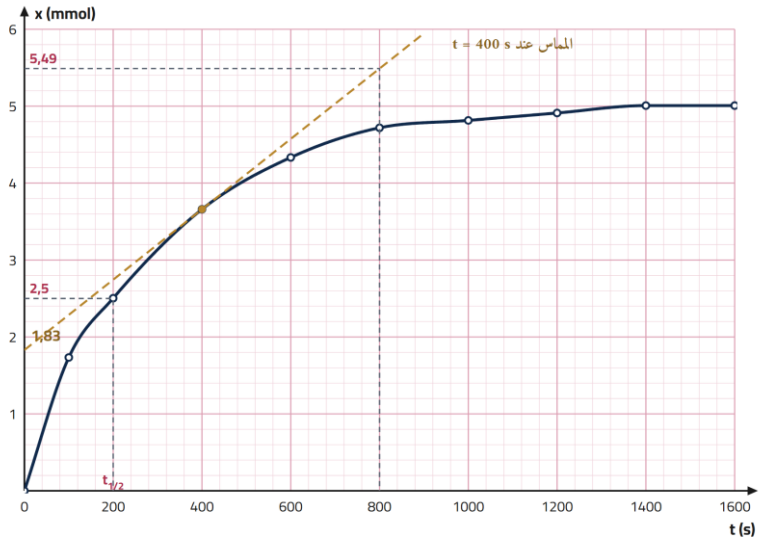
$$x = 9{,}63 \times 10^{-3} \cdot \sigma\ (\text{mol}) \quad \Rightarrow \quad x\,(\text{mmol}) = 9{,}63 \cdot \sigma\ (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$$

6- إكمال جدول القياسات:

$t\ (10^2\text{s})$	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma\ (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	0	0,18	0,26	0,38	0,45	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52
$x\ (\text{mmol})$	0	1,73	2,50	3,66	4,33	4,72	4,82	4,91	5,01	5,01

نلاحظ أن $x_f \approx 5{,}0\ \text{mmol} = x_{\max}$: التفاعل تام، ويتفق ذلك مع جدول التقدم.

7- المنحنى $x = f(t)$:



المنحنى x = f(t) — حل التمرين الثاني

8- زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية: $x(t_{½}) = \frac{x_{\max}}{2} = 2{,}5\ \text{mmol}$ (يوافق $\sigma = 0{,}26\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$). بالإسقاط على المنحنى:

$$t_{½} = 200\ \text{s}$$

9- سرعة التفاعل عند $t = 400\ \text{s}$:

المماس عند $t = 400\ \text{s}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 1{,}83\ \text{mmol})$ و $(800\ \text{s}\ ;\ 5{,}49\ \text{mmol})$:

$$v = \frac{\text{dx}}{\text{dt}} = \frac{5{,}49 - 1{,}83}{800 - 0} = 4{,}6 \times 10^{-3}\text{mmol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v(400\ \text{s}) \approx 4{,}6 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

حل التمرين الثالث

1- معادلة التفاعل:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H_3O^+(aq) + 6e^- = 2Cr^{3+}(aq) + 21H_2O(l)$$
$$3 \times (H_2C_2O_4(aq) + 2H_2O(l) = 2CO_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^-)$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3H_2C_2O_4(aq) + 8H_3O^+(aq) = 2Cr^{3+}(aq) + 6CO_2(g) + 15H_2O(l)$$

2- جدول التقدم (كميات المادة بـ mmol):

$n_0(Cr_2O_7^{2-}) = C_1V_1 = 0{,}2 \times 40 = 8$ mmol ؛ $n_0(H_2C_2O_4) = C_2V_2 = n_2$ ؛ H_3O^+ بوفرة.

المعادلة		$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2C_2O_4 + 8H_3O^+ = 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 15H_2O$					
الحالة	التقدم	$Cr_2O_7^{2-}$	$H_2C_2O_4$	H_3O^+	Cr^{3+}	CO_2	H_2O
ابتدائية	0	8	n_2	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$8 - x$	$n_2 - 3x$	بوفرة	$2x$	$6x$	بوفرة
نهائية	x_f	$8 - x_f$	$n_2 - 3x_f$	بوفرة	$2x_f$	$6x_f$	بوفرة

3- أ) التقدم النهائي:

من البيان: $n_f(Cr^{3+}) = 4$ mmol $= 2x_f$:

$$x_f = 2 \text{ mmol}$$

ب) التركيز C_2:

حمض الأكساليك محد والتفاعل تام: $n_2 - 3x_f = 0$ ومنه $n_2 = 3 \times 2 = 6$ mmol:

$$C_2 = \frac{n_2}{V_2} = \frac{6 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-3}}$$

$$C_2 = 0{,}1 \text{ mol·L}^{-1}$$

ج) تركيب المزيج عند $t = 10$ min:

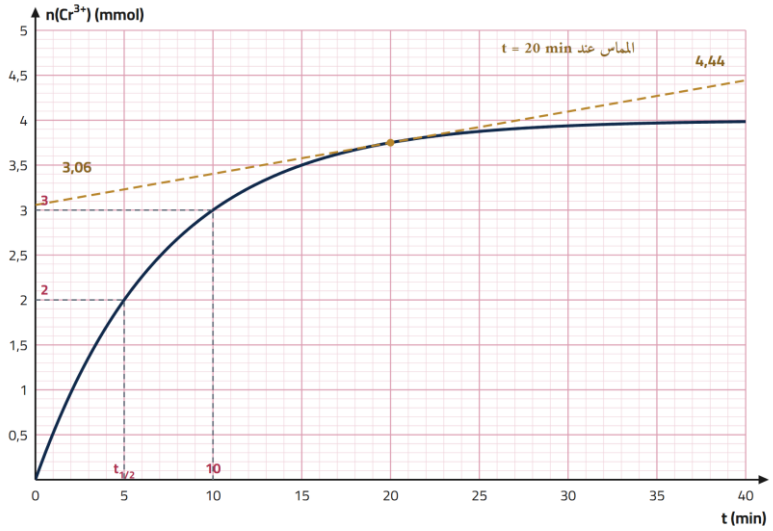
نقرأ $n(Cr^{3+}) = 3$ mmol ومنه $x = 1{,}5$ mmol:

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = 6{,}5 \text{ mmol} \; ; \; n(H_2C_2O_4) = 6 - 4{,}5 = 1{,}5 \text{ mmol} \; ; \; n(Cr^{3+}) = 3 \text{ mmol} \; ; \; n(CO_2) = 9 \text{ mmol}$$

د) زمن نصف التفاعل:

$x(t_{½}) = \frac{x_f}{2} = 1\ \text{mmol}$ أي $n(Cr^{3+}) = 2\ \text{mmol}$. بالإسقاط على البيان:

$$t_{½} = 5\ \text{min}$$



الشكل 1 — حل التمرين الثالث

4- سرعة تشكّل Cr^{3+} وسرعة التفاعل عند $t = 20\ \text{min}$:

المماس عند $t = 20\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 3{,}06\ \text{mmol})$ و $(40\ \text{min}\ ;\ 4{,}44\ \text{mmol})$:

$$v(Cr^{3+}) = \frac{dn(Cr^{3+})}{dt} = \frac{4{,}44 - 3{,}06}{40} = 3{,}45 \times 10^{-2}\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$v(Cr^{3+}) \approx 3{,}5 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$$

ومن جدول التقدم $n(Cr^{3+}) = 2x$:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\cdot\frac{dn(Cr^{3+})}{dt}$$

$$v(20\ \text{min}) \approx 1{,}7 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$$

حل التمرين الرابع

1- الثنائيتان (Ox/Red):

$$(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})\ ;\ (I_2/I^-)$$

2- جدول التقدم (كميات المادة بـ mmol):

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 0{,}2 \times 50 = 10 \text{ mmol} \ ; \ n_0(I^-) = C_2V_2 = 1 \times 50 = 50 \text{ mmol}$$

المعادلة		$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$			
الحالة	التقدم	I^-	$S_2O_8^{2-}$	I_2	SO_4^{2-}
ابتدائية	0	50	10	0	0
انتقالية	x	$50-2x$	$10-x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$50-2x_{max}$	$10-x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

3- المتفاعل المحد:

$50-2x_{max}=0 \Rightarrow x_{max}=25$ mmol ؛ $10-x_{max}=0 \Rightarrow x_{max}=10$ mmol. نأخذ القيمة الصغرى، ويؤكد البيان ذلك ($n(S_2O_8^{2-})$ يؤول إلى الصفر):

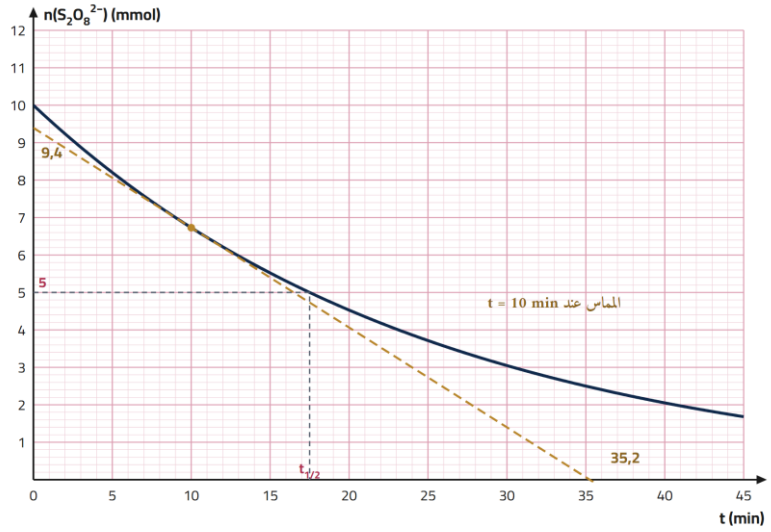
المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}$، و:

$$x_{max} = 10 \text{ mmol}$$

4- زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية: $x = 5$ mmol، أي $n(S_2O_8^{2-}) = 10-5 = 5$ mmol. بالإسقاط:

$$t_{½} = 17{,}5 \text{ min}$$



الشكل 1 — حل التمرين الرابع

5- التراكيز المولية عند $t_{½}$ ($x = 5\ \text{mmol}$ ، $V = V_1 + V_2 = 100\ \text{mL}$):

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{5}{100} = 0{,}05\ \text{mol·L}^{-1}\ ;\ [I^-] = \frac{50-10}{100} = 0{,}40\ \text{mol·L}^{-1}$$

$$[I_2] = \frac{5}{100} = 0{,}05\ \text{mol·L}^{-1}\ ;\ [SO_4^{2-}] = \frac{10}{100} = 0{,}10\ \text{mol·L}^{-1}\ ;\ [K^+] = \frac{2\times 10+50}{100} = 0{,}70\ \text{mol·L}^{-1}$$

6- السرعة الحجمية لاختفاء $S_2O_8^{2-}$ عند $t = 10\ \text{min}$:

$$v_{\text{vol}}(S_2O_8^{2-}) = -\frac{1}{V}\cdot\frac{\text{dn}(S_2O_8^{2-})}{\text{dt}}$$

المماس عند $t = 10\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 9{,}4\ \text{mmol})$ و $(35{,}2\ \text{min}\ ;\ 0)$:

$$\frac{\text{dn}(S_2O_8^{2-})}{\text{dt}} = \frac{0-9{,}4}{35{,}2} = -0{,}267\ \text{mmol·min}^{-1}\ \Rightarrow\ v_{\text{vol}} = \frac{0{,}267}{0{,}1}$$

$$v_{\text{vol}}(10\ \text{min}) \approx 2{,}7\times 10^{-3}\text{mol·L}^{-1}\text{·min}^{-1}$$

حل التمرين الخامس

1- الثنائيتان (Ox/Red):

$$(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})\ ;\ (CO_2/H_2C_2O_4)$$

2- جدول التقدم والمتفاعل المحد (كميات المادة بـ mmol):

$$n_0(H_2C_2O_4) = C_1V_1 = 12\times 0{,}05 = 0{,}6\ \text{mmol}\ ;\ n_0(Cr_2O_7^{2-}) = C_2V_2 = 16\times 0{,}05 = 0{,}8\ \text{mmol}$$

المعادلة		$3H_2C_2O_4 + Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ = 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 15H_2O$					
الحالة	التقدم	$H_2C_2O_4$	$Cr_2O_7^{2-}$	H_3O^+	Cr^{3+}	CO_2	H_2O
ابتدائية	0	0,6	0,8	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$0{,}6-3x$	$0{,}8-x$	بوفرة	$2x$	$6x$	بوفرة
نهائية	$x_{\max}$	$0{,}6-3x_{\max}$	$0{,}8-x_{\max}$	بوفرة	$2x_{\max}$	$6x_{\max}$	بوفرة

$0{,}6-3x_{\max}=0 \Rightarrow x_{\max}=0{,}2\ \text{mmol}$ ؛ $0{,}8-x_{\max}=0 \Rightarrow x_{\max}=0{,}8\ \text{mmol}$. القيمة الصغرى:

المتفاعل المحد هو حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$، و:

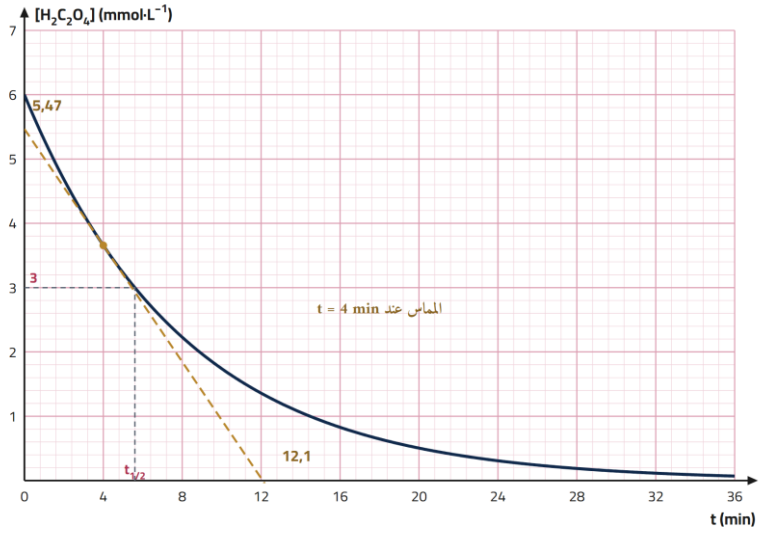
$$x_{\max} = 0{,}2\ \text{mmol}$$

(يتفق ذلك مع البيان: $[H_2C_2O_4]_0 = \frac{0{,}6}{0{,}1} = 6\ \text{mmol·L}^{-1}$، ويؤول التركيز إلى الصفر.)

3- زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية، أي لاستهلاك نصف حمض الأكساليك (المتفاعل المحد): $[H_2C_2O_4](t_{½}) = 3\ \text{mmol·L}^{-1}$. بالإسقاط:

$$t_{½} \approx 5{,}6\ \text{min}$$



الشكل 1 — حل التمرين الخامس

4- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل:

هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم من المزيج التفاعلي: $v_{\text{vol}} = \frac{1}{V}\cdot\frac{\text{dx}}{\text{dt}}$، وحدتها $\text{mol·L}^{-1}\text{·min}^{-1}$.

5- إثبات العبارة:

من جدول التقدم: $[H_2C_2O_4] = \frac{n_0 - 3x}{V}$ ومنه $\frac{d[H_2C_2O_4]}{\text{dt}} = -\frac{3}{V}\cdot\frac{\text{dx}}{\text{dt}}$، إذن:

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V}\cdot\frac{\text{dx}}{\text{dt}} = -\frac{1}{3}\times\frac{d[H_2C_2O_4]}{\text{dt}}$$

6- السرعة الحجمية عند $t = 4\ \text{min}$:

المماس عند $t = 4\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 5{,}47\ \text{mmol·L}^{-1})$ و $(12{,}1\ \text{min}\ ;\ 0)$:

$$\frac{d[H_2C_2O_4]}{\text{dt}} = \frac{0 - 5{,}47}{12{,}1} = -0{,}452\ \text{mmol·L}^{-1}\text{·min}^{-1} \Rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{0{,}452}{3}$$

$$v_{\text{vol}}(4\ \text{min}) \approx 0{,}15\ \text{mmol·L}^{-1}\text{·min}^{-1} = 1{,}5\times10^{-4}\text{mol·L}^{-1}\text{·min}^{-1}$$

حل التمرين السادس

1- جدول التقدم (كميات المادة بـ mol):

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

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

2- إثبات عبارة $[H_3O^+]$:

من جدول التقدم $[H_3O^+] = \frac{CV-2x}{V} = C - \frac{2x}{V}$، و $x = n(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_M}$، إذن:

$$[H_3O^+] = C - \frac{2V(CO_2)}{V \cdot V_M}$$

3- أ) التركيز C والحجم V:

منحنى الشكل 1 خط مستقيم معادلته $[H_3O^+] = a \cdot V(CO_2) + b$. عند $V(CO_2) = 0$:

$$C = b = 10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 1{,}0 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

الميل: المستقيم يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ و $(120\ \text{mL}\ ;\ 0)$:

$$a = \frac{0 - 10 \times 10^{-3}}{0{,}120} = -8{,}33 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-2}\ ;\ a = -\frac{2}{V \cdot V_M} \Rightarrow V = \frac{2}{24 \times 8{,}33 \times 10^{-2}}$$

$$V = 1{,}0\ \text{L}$$

ب) القيمة النهائية للتقدم والمتفاعل المحد:

يتوقف المنحنى عند $V_f(CO_2) = 120\ \text{mL}$ حيث ينعدم $[H_3O^+]$:

$$x_f = \frac{V_f(CO_2)}{V_M} = \frac{0{,}120}{24}$$

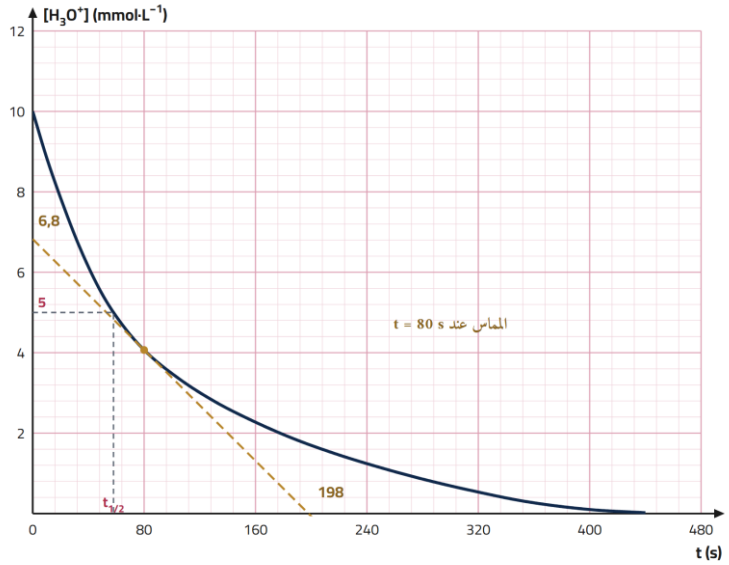
$$x_f = 5 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$n_0(H_3O^+) = CV = 1{,}0 \times 10^{-2}\text{mol} = 2x_f$: شوارد الهيدرونيوم استُهلكت كليا، بينما يبقى من كربونات الكالسيوم $2 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 1{,}5 \times 10^{-2}\text{mol}$. إذن المتفاعل المحد هو H_3O^+.

4- أ) السلم الناقص:

عند $t = 0$ يكون $[H_3O^+] = C = 10\ \text{mmol·L}^{-1}$، والمنحنى ينطلق من التدريجة الرئيسية الخامسة، إذن:

كل تدريجة رئيسية (تربيع كبير) على محور التراكيز توافق $2\ \text{mmol·L}^{-1}$، وكل تدريجة صغيرة توافق $0{,}4\ \text{mmol·L}^{-1}$.



الشكل 2 (بعد إكمال السلم) — حل التمرين السادس

ب) السرعة الحجمية عند $t = 80\ \text{s}$:

من العلاقة $[H_3O^+] = C - \frac{2x}{V}$:

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_3O^+]}{dt}$$

المماس عند $t = 80\ \text{s}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 6{,}8\ \text{mmol·L}^{-1})$ و $(198\ \text{s}\ ;\ 0)$:

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = \frac{0 - 6{,}8}{198} = -3{,}43 \times 10^{-2}\text{mmol·L}^{-1}\text{·s}^{-1} \Rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{3{,}43 \times 10^{-2}}{2}$$

$$v_{\text{vol}}(80\ \text{s}) \approx 1{,}7 \times 10^{-5}\text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$$

ج) زمن نصف التفاعل وأهميته:

عند $t_{½}$: $x = \frac{x_f}{2}$ أي $[H_3O^+] = C - \frac{x_f}{V} = 10 - 5 = 5\ \text{mmol·L}^{-1}$. بالإسقاط على الشكل 2:

$$t_{½} \approx 58\ \text{s}$$

أهميته: يسمح بتقدير المدة اللازمة لانتهاء التفاعل (ينتهي عمليا بعد بضعة أضعاف $t_{½}$، هنا حوالي 400 s)، وبمقارنة سرعة تحولات مختلفة، وباختيار طريقة متابعة مناسبة (مدة القياس يجب أن تكون صغيرة أمام $t_{½}$).

حل التمرين السابع

1- الثنائيتان (Ox/Red):

$$(Al^{3+}/Al)\ ;\ (H_3O^+/H_2)$$

$$Al(s) = Al^{3+}(aq) + 3e^- \quad ; \quad 2H_3O^+(aq) + 2e^- = H_2(g) + 2H_2O(l)$$

2- جدول التقدم:

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

3- كميات المادة الابتدائية والتركيز C:

من البيان: $m_0 = 4{,}05$ g و $m_f = 1{,}62$ g:

$$n_0(Al) = \frac{4{,}05}{27} = 0{,}15 \text{ mol}\ ;\ n_f(Al) = \frac{1{,}62}{27} = 0{,}06 \text{ mol}$$

يبقى الألمنيوم عند نهاية التفاعل التام، إذن المتفاعل المحد هو H_3O^+:

$$0{,}15 - 2x_{max} = 0{,}06 \Rightarrow x_{max} = 0{,}045 \text{ mol}\ ;\ n_0(H_3O^+) = 6x_{max} = 0{,}27 \text{ mol}$$

$$C = \frac{n_0(H_3O^+)}{V} = \frac{0{,}27}{0{,}1}$$

$$C = 2{,}7 \text{ mol·L}^{-1}$$

4- إثبات عبارة $m(t)$:

$m(t) = M(Al)\cdot(n_0 - 2x) = m_0 - 2M(Al)\cdot x$ و $[Al^{3+}] = \frac{2x}{V}$، أي $2x = V\cdot[Al^{3+}]$:

$$m(t) = m_0 - M(Al)\cdot V\cdot[Al^{3+}] = 4{,}05 - 27 \times 0{,}1\cdot[Al^{3+}]$$

$$m(t) = 4{,}05 - 2{,}7\cdot[Al^{3+}]$$

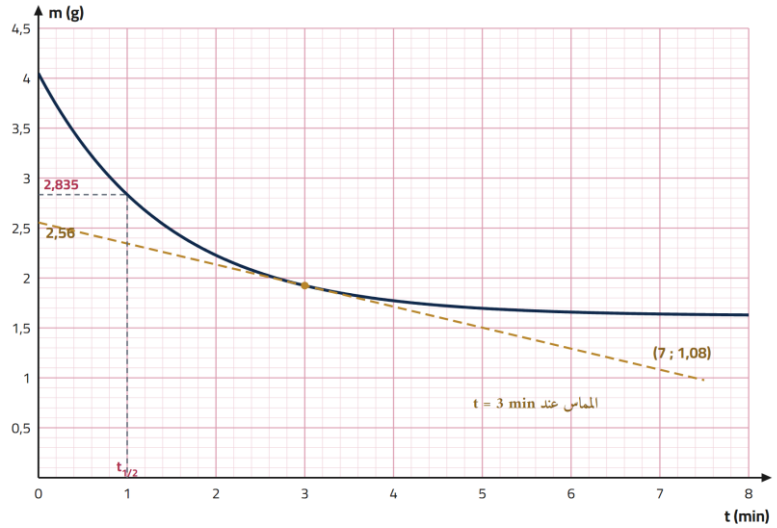
5- كتلة الألمنيوم عند $t_{½}$:

عند $t_{½}$: $x = \frac{x_{max}}{2}$، ومنه $m(t_{½}) = m_0 - M \cdot x_{max}$، ومن جهة أخرى $m_f = m_0 - 2M \cdot x_{max}$، أي $M \cdot x_{max} = \frac{m_0 - m_f}{2}$:

$$m(t_{½}) = m_0 - \frac{m_0 - m_f}{2} = \frac{m_0 + m_f}{2} = \frac{4{,}05 + 1{,}62}{2} = 2{,}835\ \text{g}$$

بالإسقاط على البيان:

$$t_{½} = 1\ \text{min}$$



الشكل 1 — حل التمرين السابع

6- عبارة السرعة الحجمية وقيمتها عند $t = 3\ \text{min}$:

من $m = m_0 - 2M \cdot x$: $x = \frac{m_0 - m}{2M}$ و $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2M} \cdot \frac{dm}{dt}$، إذن:

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

المماس عند $t = 3\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 2{,}56\ \text{g})$ و $(7\ \text{min}\ ;\ 1{,}08\ \text{g})$:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1{,}08 - 2{,}56}{7} = -0{,}211\ \text{g} \cdot \text{min}^{-1} \quad \Rightarrow \quad v_{vol} = \frac{0{,}211}{2 \times 0{,}1 \times 27}$$

$$v_{vol}(3\ \text{min}) \approx 3{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

حل التمرين الثامن

1- التفاعل بطيء:

تتغير الناقلية G تدريجيا ولا تستقر إلا بعد مدة تقارب الساعة (الشكل 2): التفاعل يستغرق عدة دقائق، فهو بطيء.

2- الأنواع الكيميائية المسؤولة عن الناقلية:

الشوارد الموجودة في المزيج: Na^+ و HO^- و $HCOO^-$ (نهمل H_3O^+).

3- جدول التقدم (كميات المادة بـ mmol):

المعادلة		$HCOOCH_2CH_3 + HO^- = HCOO^- + CH_3CH_2OH$			
الحالة	التقدم	$HCOOCH_2CH_3$	HO^-	$HCOO^-$	CH_3CH_2OH
ابتدائية	0	2	C_0V_0	0	0
انتقالية	x	$2-x$	C_0V_0-x	x	x
نهائية	x_{max}	$2-x_{max}$	$C_0V_0-x_{max}$	x_{max}	x_{max}

4- عبارة الناقلية G:

$G = K\cdot\sigma$ مع $\sigma = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(HO^-)[HO^-] + \lambda(HCOO^-)[HCOO^-]$، ومن جدول التقدم:

$$[Na^+] = C_0 \ ; \ [HO^-] = C_0 - \frac{x}{V} \ ; \ [HCOO^-] = \frac{x}{V}$$

$$G = \frac{K}{V}\cdot(\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-))\cdot x + K\cdot C_0\cdot(\lambda(HO^-) + \lambda(Na^+))$$

5- ثابت الخلية K والتركيز C_0:

منحنى الشكل 1 خط مستقيم $G = a\cdot x + b$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 2{,}5\ mS)$ و $(2\ mmol\ ;\ 1{,}046\ mS)$:

$$a = \frac{1{,}046 - 2{,}5}{2} = -0{,}727\ mS\cdot mmol^{-1} = -0{,}727\ S\cdot mol^{-1} \ ; \ b = 2{,}5\times10^{-3}S$$

بالمطابقة: $a = \frac{K}{V}(\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-))$ مع $\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-) = -14{,}54\times10^{-3}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$ و $V = 2\times10^{-4}m^3$:

$$K = \frac{a\cdot V}{\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-)} = \frac{-0{,}727\times2\times10^{-4}}{-14{,}54\times10^{-3}}$$

$$K = 1{,}0\times10^{-2}m$$

$$C_0 = \frac{b}{K\cdot(\lambda(HO^-)+\lambda(Na^+))} = \frac{2{,}5\times10^{-3}}{10^{-2}\times25\times10^{-3}} = 10\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

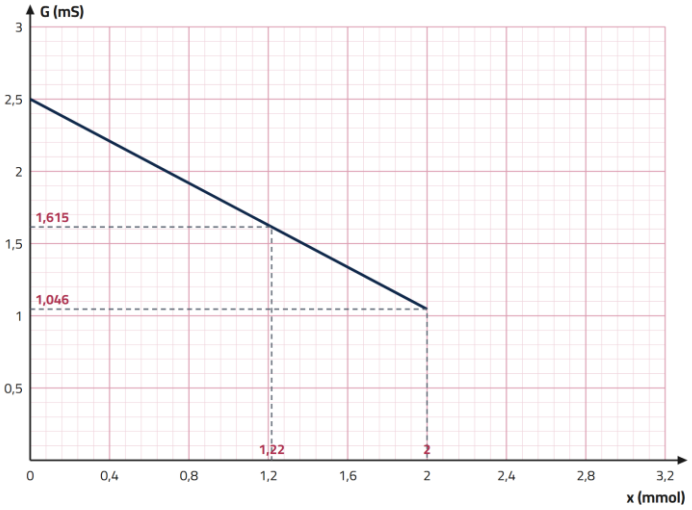
$$C_0 = 1{,}0\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

ملاحظة: $n_0(HO^-) = C_0V_0 = 2\ \text{mmol} = n_0$، المزيج الابتدائي ستوكيومتري و $x_{max} = 2\ \text{mmol}$ (نهاية المستقيم في الشكل 1).

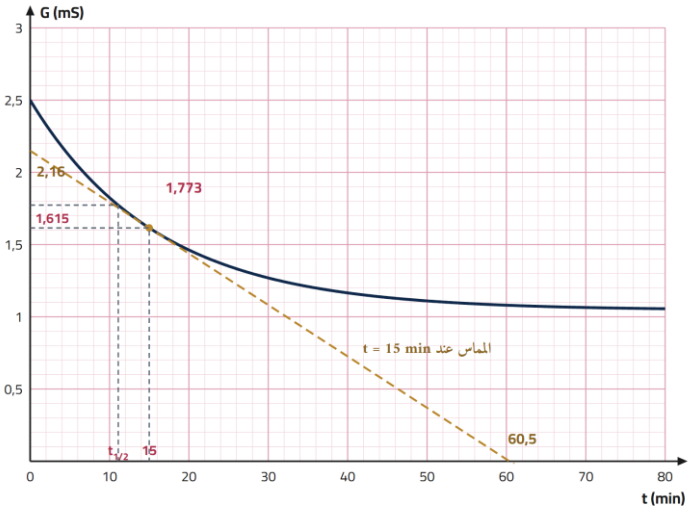
6- التركيب المولي عند $t = 15\ \text{min}$:

من الشكل 2: $G(15\ \text{min}) = 1{,}615\ \text{mS}$، ومن الشكل 1 توافق هذه القيمة $x = \frac{2{,}5-1{,}615}{0{,}727} = 1{,}22\ \text{mmol}$:

$$n(HCOOCH_2CH_3) = n(HO^-) = 2-1{,}22 = 0{,}78\ \text{mmol}\ ;\ n(HCOO^-) = n(CH_3CH_2OH) = 1{,}22\ \text{mmol}\ ;\ n(Na^+) = 2\ \text{mmol}$$



الشكل 1 — حل التمرين الثامن



الشكل 2 — حل التمرين الثامن

7- عبارة السرعة الحجمية وقيمتها عند $t = 15\ \text{min}$:

باشتقاق عبارة G بالنسبة للزمن: $\frac{dG}{dt} = \frac{K}{V}(\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-)) \cdot \frac{dx}{dt}$، إذن:

$$v_{vol} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{K \cdot (\lambda(HCOO^-) - \lambda(HO^-))} \times \frac{dG}{dt}$$

المماس عند $t = 15\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 2{,}16\ \text{mS})$ و $(60{,}5\ \text{min}\ ;\ 0)$:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{0 - 2{,}16}{60{,}5} = -3{,}57 \times 10^{-2}\text{mS} \cdot \text{min}^{-1} \quad \Rightarrow \quad v_{vol} = \frac{-3{,}57 \times 10^{-5}}{10^{-2} \times (-14{,}54 \times 10^{-3})} = 0{,}246\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_{vol}(15\ \text{min}) \approx 2{,}5 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

8- زمن نصف التفاعل:

$x(t_{½}) = \frac{x_{max}}{2} = 1\ \text{mmol}$ أي $G = 2{,}5 - 0{,}727 = 1{,}773\ \text{mS}$. بالإسقاط على الشكل 2:

$$t_{½} \approx 11\ \text{min}$$

حل التمرين التاسع

1- البيانات المرقمة في الشكل 2 وأهمية الزجاجية رقم 5:

1: ميقاتية ؛ 2: أنبوب توصيل ؛ 3: جهاز قياس الضغط (مانومتر) ؛ 4: حوض مائي (حمّام مائي) يحافظ على ثبات درجة الحرارة ؛ 5: دورق (حوجلة) ؛ 6: ميزان حرارة (محرار).

الزجاجية رقم 5 وعاء مغلق ذو حجم ثابت يحدث فيه التفاعل، وتحبس غاز CO_2 الناتج فيتزايد ضغطه بتقدم التفاعل، مما يسمح بالمتابعة عن طريق قياس الضغط.

2- جدول التقدم وعبارة الضغط P:

المعادلة		$CaCO_3 + 2H_3O^+ = Ca^{2+} + CO_2 + 3H_2O$				
الحالة	التقدم	$CaCO_3$	H_3O^+	Ca^{2+}	CO_2	H_2O
ابتدائية	0	$\frac{m_0}{M}$	C_0V_S	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$\frac{m_0}{M} - x$	$C_0V_S - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$\frac{m_0}{M} - x_{max}$	$C_0V_S - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

بتطبيق قانون الغاز المثالي على غاز CO_2 الناتج $(n(CO_2) = x)$ الذي يشغل الحجم $V(CO_2) = V_{int} - V_S$:

$$P = \frac{x \cdot R \cdot T}{V(CO_2)}$$

3- إثبات العلاقة $P_t = a \cdot m_t(CaCO_3) + b$:

من جدول التقدم: $m_t(CaCO_3) = M \cdot (\frac{m_0}{M} - x) = m_0 - M \cdot x$، أي $x = \frac{m_0 - m_t}{M}$. بالتعويض:

$$P_t = \frac{RT}{M \cdot V(CO_2)} \cdot (m_0 - m_t) = -\frac{RT}{M \cdot V(CO_2)} \cdot m_t + \frac{m_0 \cdot RT}{M \cdot V(CO_2)}$$

$$a = -\frac{RT}{M \cdot V(CO_2)} \quad ; \quad b = \frac{m_0 \cdot RT}{M \cdot V(CO_2)}$$

4- أ) الكتلة الابتدائية m_0 ودرجة الحرارة:

عند $t = 0$ يكون $P = 0$، والمستقيم يقطع محور الكتل عند m_0:

$$m_0 = 8\ \text{g}$$

ميل المستقيم (يمر بالنقطتين $(8\ \text{g} ; 0)$ و $(2\ \text{g} ; 1{,}95 \times 10^5 \text{Pa})$):

$$a = \frac{1{,}95 \times 10^5 - 0}{2 - 8} = -3{,}25 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{g}^{-1}$$

مع $V(CO_2) = 1{,}0 - 0{,}2 = 0{,}8\ \text{L} = 8 \times 10^{-4} \text{m}^3$:

$$T = \frac{|a| \cdot M \cdot V(CO_2)}{R} = \frac{3{,}25 \times 10^4 \times 100 \times 8 \times 10^{-4}}{8{,}31} = 313\ \text{K}$$

$$\theta = 313 - 273 = 40\ °\text{C}$$

ب) التقدم الأعظمي والتركيز C_0:

عند نهاية التفاعل تبقى كتلة $m_f = 2\ \text{g} \neq 0$ من كربونات الكالسيوم، فالمتفاعل المحد هو H_3O^+:

$$x_{max} = \frac{m_0 - m_f}{M} = \frac{8 - 2}{100}$$

$$x_{max} = 6{,}0 \times 10^{-2} \text{mol}$$

(تحقق: $x_{max} = \frac{P_{max} V(CO_2)}{RT} = \frac{1{,}95 \times 10^5 \times 8 \times 10^{-4}}{8{,}31 \times 313} = 6{,}0 \times 10^{-2} \text{mol}$.) وبما أن H_3O^+ محد: $C_0 V_S - 2x_{max} = 0$:

$$C_0 = \frac{2x_{max}}{V_S} = \frac{2 \times 6{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}2}$$

$$C_0 = 0{,}6\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5- أ) تعريف السرعة الحجمية وعبارتها:

هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم من المحلول: $v_{\text{vol}} = \frac{1}{V_S} \cdot \frac{\text{dx}}{\text{dt}}$. ومن $x = \frac{P \cdot V(CO_2)}{RT}$ (مع T و $V(CO_2)$ ثابتين):

$$v_{\text{vol}} = \frac{V(CO_2)}{V_S \cdot R \cdot T} \times \frac{\text{dP}}{\text{dt}}$$

ب) السرعة الحجمية عند $t = 0$:

المماس عند المبدأ يمر بالنقطة $(30\text{ s} ; 1{,}92 \times 10^5 \text{Pa})$:

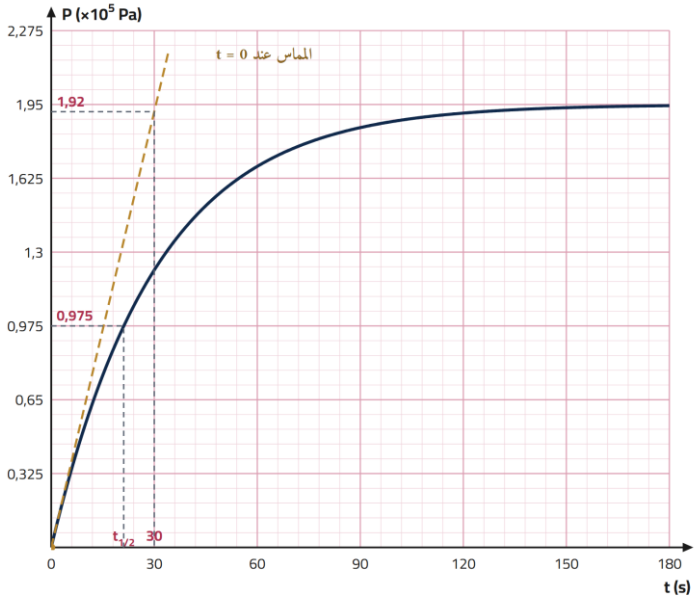
$$\frac{\text{dP}}{\text{dt}} = \frac{1{,}92 \times 10^5}{30} = 6{,}4 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{8 \times 10^{-4} \times 6{,}4 \times 10^3}{2 \times 10^{-4} \times 8{,}31 \times 313} = 9{,}8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{vol}}(0) \approx 9{,}8 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6- زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية. بما أن P يتناسب مع x: $P(t_{½}) = \frac{P_{\max}}{2} = 0{,}975 \times 10^5 \text{Pa}$. بالإسقاط على الشكل 3:

$$t_{½} \approx 21 \text{ s}$$



الشكل 3 — حل التمرين التاسع

حل التمرين العاشر

1- أ) المعادلتان النصفيتان والثنائيتان:

$$H_2O_2(aq) + 2H_2O(l) = O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- \quad (O_2/H_2O_2)$$
$$H_2O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- = 4H_2O(l) \quad (H_2O_2/H_2O)$$

الماء الأكسجيني يلعب دور المؤكسد ودور المرجع في نفس الوقت.

ب) جدول التقدم لتفكك 1 L من (S_0):

المعادلة		$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$		
الحالة	التقدم	H_2O_2	O_2	H_2O
ابتدائية	0	$C_0 \times 1$	0	بوفرة
نهائية	x_{max}	$C_0 - 2x_{max} = 0$	x_{max}	بوفرة

$$x_{max} = n(O_2) = \frac{100}{22,4} = 4,46 \text{ mol} \Rightarrow C_0 = 2x_{max} = 8,93 \text{ mol·L}^{-1}$$

$$C_0 = 8,93 \text{ mol·L}^{-1}$$

2- الزجاجيات المستعملة في التمديد والتركيز المتوقع:

معامل التمديد $F = 10$: نأخذ بواسطة ماصة عيارية 20 mL (مزودة بإجاصة) حجما من (S_0) نسكبه من البيشر 40 mL، ونضعه في حوجلة عيارية 200 mL، ثم نكمل بالماء المقطر إلى خط العيار مع الرج.

$$C = \frac{C_0}{10} = 0,893 \text{ mol·L}^{-1}$$

3- أ) دور محلول كلور الحديد الثلاثي:

شوارد Fe^{3+} تسرّع تفكك الماء الأكسجيني دون أن تظهر في معادلة التفاعل: هو وسيط (وساطة متجانسة).

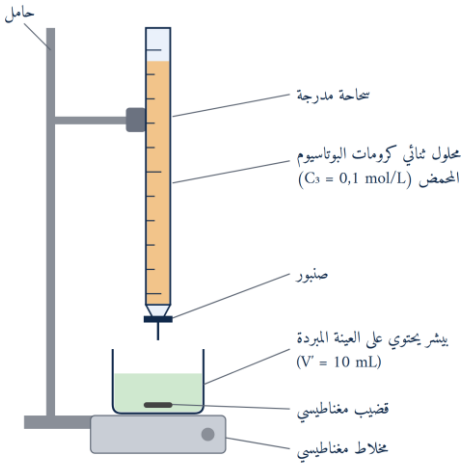
ب) دور الماء والجليد:

التبريد المفاجئ والتمديد يوقفان عمليا التفاعل (تسقية)، فتبقى كمية الماء الأكسجيني في العينة ثابتة أثناء المعايرة. لا يؤثر ذلك على حجم التكافؤ لأن كمية مادة الماء الأكسجيني لا تتغير (يتغير تركيزه فقط).

ج) نقطة التكافؤ:

هي النقطة التي تكون فيها كميتا المتفاعلين (المعاير والمعاير به) بالنسب الستوكيومترية لمعادلة المعايرة. نستدل عليها بتغير اللون: يستقر في المزيج اللون البرتقالي لشوارد $Cr_2O_7^{2-}$ الزائدة.

د) التركيب التجريبي وخصائص تفاعل المعايرة:



التركيب التجريبي للمعايرة — حل التمرين العاشر

تفاعل المعايرة: سريع، تام، ووحيد (انتقائي).

هـ) معادلة تفاعل المعايرة:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H_3O^+(aq) + 6e^- = 2Cr^{3+}(aq) + 21H_2O(l)$$
$$3 \times (H_2O_2(aq) + 2H_2O(l) = O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^-)$$

$$\boxed{Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3H_2O_2(aq) + 8H_3O^+(aq) = 2Cr^{3+}(aq) + 3O_2(g) + 15H_2O(l)}$$

و) إثبات عبارة $n(H_2O_2)$:

عند التكافؤ: $\frac{n'(H_2O_2)}{3} = n(Cr_2O_7^{2-}) = C_3V_E$، أي $n'(H_2O_2) = 3C_3V_E$ في العينة $V' = 10\ mL$. في المزيج كله $V =$ $200\ mL = 20V'$:

$$n(H_2O_2) = 20 \times 3C_3V_E = 60 \cdot C_3 \cdot V_E$$

ومع $C_3 = 0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$ تُعطى $n(H_2O_2)$ بالميليمول (mmol) عندما يكون V_E بالمليلتر (mL):

$$\boxed{n(H_2O_2) = 6 \cdot V_E}$$

ز) التركيز C ثم C_0:

عند $t = 0$: $x = 0$ أي $n(H_2O_2) = C \cdot V$، و $V_E(0) = 24\ mL$ (من البيان):

$$C = \frac{n(H_2O_2)}{V} = \frac{6 \cdot V_E(0)}{V} = \frac{6 \times 24}{200} = 0{,}72\ mol \cdot L^{-1}$$

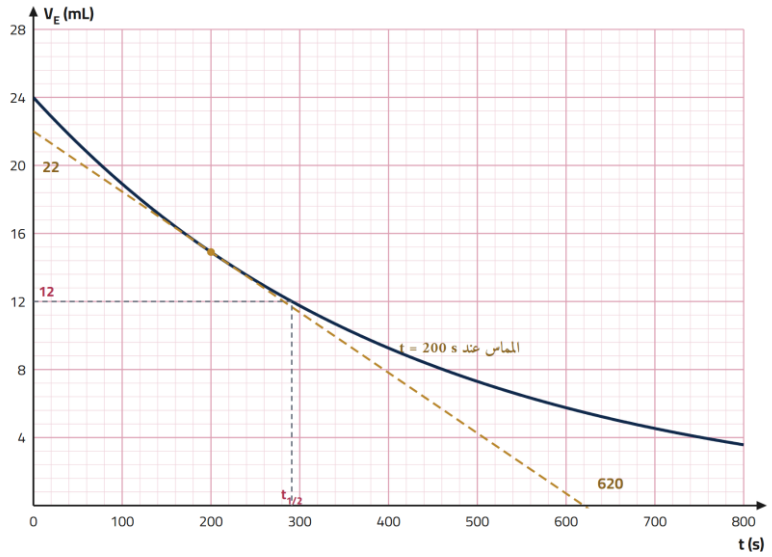
$$C = 0{,}72\ mol \cdot L^{-1}\ ;\ C_0 = 10C = 7{,}2\ mol \cdot L^{-1}$$

التركيز $C_0 = 7{,}2\ mol \cdot L^{-1}$ أصغر من $8{,}93\ mol \cdot L^{-1}$: المحلول ليس محضرا حديثا (تفكك جزء منه أثناء التخزين).

ح) زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية. التفكك تام، فعند $t_{½}$ تختفي نصف كمية H_2O_2، أي $V_E(t_{½}) = \frac{V_E(0)}{2} = 12\ mL$. بالإسقاط:

$$t_{½} \approx 290\ s$$



الشكل 1 — حل التمرين العاشر

ط) السرعة الحجمية عند $t = 200\ s$:

هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم: $v_{vol} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$. ومن جدول التقدم $n(H_2O_2) = CV - 2x$ أي $\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dn(H_2O_2)}{dt}$،

ومنه:

$$v_{vol} = -\frac{1}{2V} \cdot \frac{dn(H_2O_2)}{dt} = -\frac{3}{V} \times \frac{dV_E}{dt}$$

المماس عند $t = 200\ s$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 22\ mL)$ و $(620\ s\ ;\ 0)$:

$$\frac{dV_E}{dt} = \frac{0-22}{620} = -3{,}55\times10^{-2}\text{mL}\cdot\text{s}^{-1} \Rightarrow v_{vol} = \frac{3\times3{,}55\times10^{-2}}{0{,}2} = 0{,}53\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_{vol}(200\ \text{s}) \approx 5{,}3\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

حل التمرين الحادي عشر

1- كمية ثنائي اليود مؤشر على التقدم:

نعم: من جدول تقدم التفاعل (1) $n(I_2) = x$ في كل لحظة، فمعايرة ثنائي اليود المتشكل تعطي مباشرة قيمة التقدم.

2- ثنائيتا تفاعل المعايرة:

$$(I_2/I^-)\ ;\ (S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$$

3- ثنائيتا التفاعل (1):

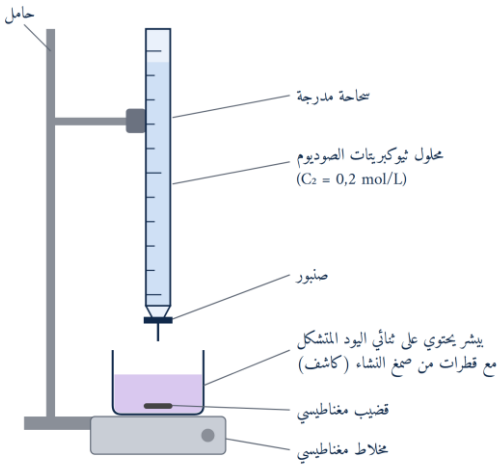
$$(ClO^-/Cl^-)\ ;\ (I_2/I^-)$$

$$ClO^-(aq) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- = Cl^-(aq) + 3H_2O(l) \quad ; \quad 2I^-(aq) = I_2(aq) + 2e^-$$

4- جدول تقدم التفاعل (1):

المعادلة		$ClO^- + 2I^- + 2H_3O^+ = Cl^- + I_2 + 3H_2O$					
الحالة	التقدم	ClO^-	I^-	H_3O^+	Cl^-	I_2	H_2O
ابتدائية	0	C_1V_1	بزيادة	بزيادة	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$C_1V_1 - x$	بزيادة	بزيادة	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$C_1V_1 - x_{max}$	بزيادة	بزيادة	x_{max}	x_{max}	بوفرة

5- التركيب التجريبي للمعايرة:



التركيب التجريبي للمعايرة — حل التمرين الحادي عشر

6- معادلة تفاعل المعايرة وعبارة $n(I_2)$:

$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

عند التكافؤ:

$$n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_2 \cdot V_E}{2} = \frac{0{,}2 \times V_E}{2}$$

$$n(I_2)\ (\text{mmol}) = 0{,}1 \times V_E\ (\text{mL})$$

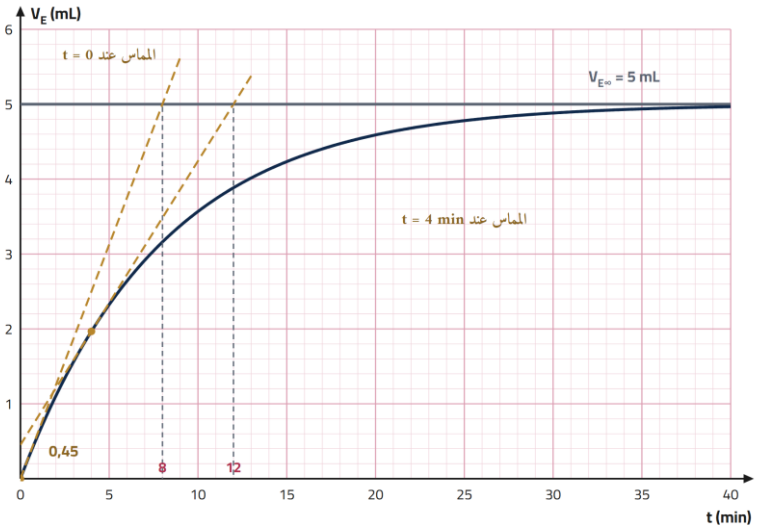
7- التقدم الأعظمي للتفاعل (1):

شوارد اليود والهيدرونيوم بزيادة، فالمتفاعل المحد هو ClO^-. من البيان $V_{E\infty} = 5\ \text{mL}$:

$$x_{\max} = n_f(I_2) = 0{,}1 \times 5 = 0{,}5\ \text{mmol}$$

8- سرعة تشكّل ثنائي اليود:

$$v(I_2) = \frac{dn(I_2)}{dt} = 0{,}1 \times \frac{dV_E}{dt}\ \ (\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1})$$



الشكل 1 — حل التمرين الحادي عشر

• عند $t_1 = 0$: المماس يمر بالمبدأ وبالنقطة $(8\ \text{min}\ ;\ 5\ \text{mL})$:

$$\frac{dV_E}{dt} = \frac{5}{8} = 0{,}625\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$v(I_2)(0) = 6{,}25 \times 10^{-2}\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1} \approx 6{,}3 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$$

• عند $t_2 = 4\ \text{min}$: المماس يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 0{,}45\ \text{mL})$ و $(12\ \text{min}\ ;\ 5\ \text{mL})$:

$$\frac{dV_E}{dt} = \frac{5 - 0{,}45}{12} = 0{,}379\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$v(I_2)(4\ \text{min}) \approx 3{,}8 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$$

9- تطور سرعة التفاعل وتفسيره المجهري:

تتناقص سرعة التفاعل مع مرور الزمن حتى تنعدم عند نهايته. مجهريا: يتناقص تركيز المتفاعلات (خاصة ClO^-)، فيقل عدد التصادمات الفعالة بين الأفراد المتفاعلة في وحدة الزمن.

10- أ) التركيزان C_1 و C_0:

$$n_0(ClO^-) = x_{max} \Rightarrow C_1 = \frac{x_{max}}{V_1} = \frac{0{,}5 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}$$

$$C_1 = 0{,}05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ ;\ C_0 = 10C_1 = 0{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

ب) الدرجة الكلورومترية:

في 1 L من ماء جافيل: $n(ClO^-) = C_0 \times 1$. حسب معادلة التفاعل $n(Cl_2) = n(ClO^-) = C_0 \times 1$، فحجم ثنائي الكلور المتحرر في الشرطين النظاميين $V(Cl_2) = C_0 \times 1 \times V_M$، إذن (عدديا باللتر):

$$Chl° = C_0 \times V_M = 0{,}5 \times 22{,}4 = 11{,}2°$$

الدرجة 11,2° أصغر من الدرجة المسجلة 12°: ماء جافيل في القارورة ليس حديث التحضير (تفكك جزء من شوارد ClO^-).

حل التمرين الثاني عشر

1- معادلة التفكك الذاتي:

$$H_2O_2(aq) + 2H_2O(l) = O_2(g) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- \quad ; \quad H_2O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) + 2e^- = 4H_2O(l)$$

$$2H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H_2O(l)$$

2- جدول التقدم:

المعادلة		$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$		
الحالة	التقدم	H_2O_2	O_2	H_2O
ابتدائية	0	C_0V_0	0	بوفرة
انتقالية	x	$C_0V_0 - 2x$	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$C_0V_0 - 2x_{max}$	x_{max}	بوفرة

3- نسب المنحنيات إلى البياشر:

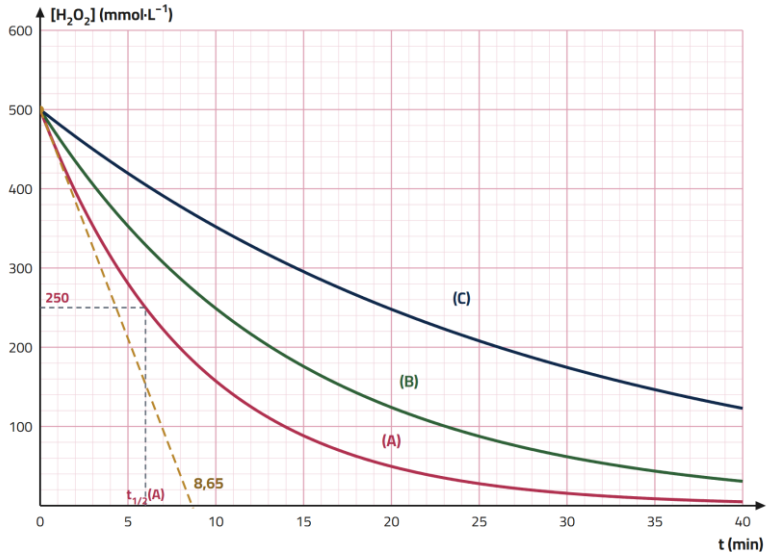
للبياشر الثلاثة نفس التركيز الابتدائي $C_0 = 500\ mmol{\cdot}L^{-1}$. درجة الحرارة والوسيط عاملان حركيان: كلما ارتفعت درجة الحرارة زادت السرعة، والوسيط يزيدها أكثر. المنحنى الأسرع تناقصا (أكبر انحدار ابتدائي وأصغر $t_{½}$) هو (A)، ثم (B)، ثم (C) الأبطأ:

المنحنى (A) ← البيشر 3 ؛ المنحنى (B) ← البيشر 2 ؛ المنحنى (C) ← البيشر 1.

4- زمن نصف التفاعل في البيشر 3 (المنحنى A):

$[H_2O_2](t_{½}) = \frac{C_0}{2} = 250\ mmol{\cdot}L^{-1}$. بالإسقاط على المنحنى (A):

$$t_{½} \approx 6\ \text{min}$$



الشكل 1 — حل التمرين الثاني عشر

5- السرعة الحجمية عند $t = 0$ (المنحنى A):

من جدول التقدم $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_0 - \frac{2x}{V_0}$، ومنه:

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\text{dx}}{\text{dt}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{\text{dt}}$$

المماس عند المبدأ للمنحنى (A) يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 500\ \text{mmol·L}^{-1})$ و $(8{,}65\ \text{min}\ ;\ 0)$:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{\text{dt}} = -\frac{500}{8{,}65} = -57{,}8\ \text{mmol·L}^{-1}\text{·min}^{-1} \ \Rightarrow\ v_{\text{vol}} = \frac{57{,}8}{2}$$

$$v_{\text{vol}}(0) \approx 29\ \text{mmol·L}^{-1}\text{·min}^{-1} = 2{,}9 \times 10^{-2}\text{mol·L}^{-1}\text{·min}^{-1}$$

6- أ) تركيز المحلول التجاري:

$$n(\text{O}_2) = \frac{10}{22{,}4} = 0{,}446\ \text{mol}\ ;\ n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n(\text{O}_2) = 0{,}893\ \text{mol}$$

(كميات المادة في 1 L من المحلول التجاري.)

$$C_{\text{com}} = 0{,}893\ \text{mol·L}^{-1}$$

ب) معامل التمديد:

من البيان: $C_0 = 500\ \text{mmol·L}^{-1} = 0{,}5\ \text{mol·L}^{-1}$:

$$F = \frac{C_{\text{com}}}{C_0} = \frac{0{,}893}{0{,}5}$$

$$F \approx 1{,}8$$

حل التمرين الثالث عشر

1- جدول تقدم التفاعل (كميات المادة بـ mmol):

المعادلة		$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$			
الحالة	التقدم	$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
ابتدائية	0	$n_0(S_2O_8^{2-})$	40	0	0
انتقالية	x	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	$40 - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_{max}	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	$40 - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

2- شوارد اليود ليست المتفاعل المحد:

من البيان، تؤول المنحنيات الثلاثة إلى قيم نهائية غير معدومة: 10 mmol للمنحنيين (A) و(B)، و 20 mmol للمنحنى (C). تبقى إذن شوارد اليود في المزيج عند نهاية التفاعل التام، فهي ليست المتفاعل المحد، والمتفاعل المحد في التجارب الثلاث هو شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$.

3- نسب كل منحنى إلى تجربته:

• القيمة النهائية: $n_f(I^-) = 40 - 2n_0(S_2O_8^{2-})$ تتعلق فقط بكمية المادة الابتدائية لـ $S_2O_8^{2-}$. للتجربتين 2 و3 نفس القيمة n_2، فلهما نفس القيمة النهائية: هما المنحنيان (A) و(B). والتجربة 1 توافق المنحنى (C).

• الانحدار الابتدائي: الانحدار الابتدائي للمنحنى (A) أكبر من انحدار (B)، فالتفاعل أسرع، وذلك بسبب درجة الحرارة الأعلى.

$$(A) \to 2 \ ; \ (B) \to 3 \ ; \ (C) \to 1$$

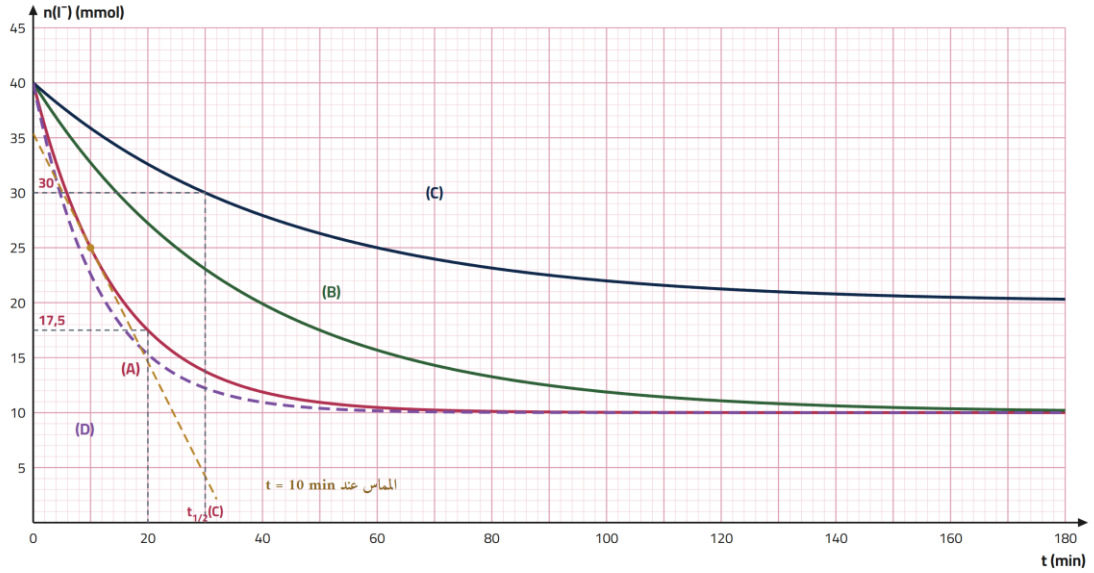
(نلاحظ أيضا أن انحدار (B) أكبر من انحدار (C) عند نفس درجة الحرارة، لأن n_2 أكبر من n_1: تركيز ابتدائي أكبر.)

4- حساب n_1 و n_2:

بما أن $S_2O_8^{2-}$ محد: $x_{max} = n_0(S_2O_8^{2-})$ و $n_f(I^-) = 40 - 2n_0(S_2O_8^{2-})$:

$$n_2 = \frac{40 - 10}{2} \ ; \ n_1 = \frac{40 - 20}{2}$$

$$n_2 = 15\ \text{mmol}\ ;\ n_1 = 10\ \text{mmol}$$



الشكل 1 — حل التمرين الثالث عشر

5- السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 10\ \text{min}$ (المنحنى A):

من جدول التقدم $x = \frac{40 - n(\text{I}^-)}{2}$، ومنه:

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2V} \times \frac{dn(\text{I}^-)}{dt}$$

المماس عند $t = 10\ \text{min}$ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 35{,}4\ \text{mmol})$ و $(30\ \text{min}\ ;\ 4{,}2\ \text{mmol})$:

$$\frac{dn(\text{I}^-)}{dt} = \frac{4{,}2 - 35{,}4}{30} = -1{,}04\ \text{mmol}\cdot\text{min}^{-1} \Rightarrow v = \frac{1{,}04}{2 \times 0{,}1}$$

$$v(10\ \text{min}) \approx 5{,}2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} = 5{,}2 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

6- زمن نصف التفاعل في التجربة الموافقة للمنحنى (C):

$x_{\max} = n_1 = 10\ \text{mmol}$، وعند $t_{½}$ يكون $x = 5\ \text{mmol}$ أي $n(\text{I}^-) = 40 - 10 = 30\ \text{mmol}$. بالإسقاط على المنحنى (C):

$$t_{½} = 30\ \text{min}$$

7- تركيب المزيج عند $t = 20\ \text{min}$ (المنحنى A، حيث $n_0(S_2O_8^{2-}) = n_2 = 15\ \text{mmol}$):

نقرأ $n(\text{I}^-) = 17{,}5\ \text{mmol}$، ومنه:

$$x = \frac{40 - 17{,}5}{2} = 11{,}25\ \text{mmol}$$

$n(S_2O_8^{2-}) = 15 - 11{,}25 = 3{,}75\ \text{mmol}\ ;\ n(SO_4^{2-}) = 2x = 22{,}5\ \text{mmol}\ ;\ n(I_2) = x = 11{,}25\ \text{mmol}$

8- تطور السرعة الحجمية وتفسيره المجهري:

في التجارب الثلاث تتناقص السرعة الحجمية مع الزمن (يتناقص ميل المماسات) حتى تنعدم عند نهاية التفاعل، لأن تركيز المتفاعلات يتناقص فيقل عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن. وتكون السرعة أكبر في التجربة 2 لأن ارتفاع درجة الحرارة يزيد الطاقة الحركية للأفراد الكيميائية، فيزداد عدد التصادمات الفعالة.

9- المنحنى المتوقع مع الوسيط (المنحنى D المتقطع في الشكل):

الوسيط يسرّع التفاعل دون أن يغيّر حالته النهائية: ينطلق المنحنى (D) من 40 mmol بانحدار ابتدائي أكبر من انحدار (B)، ويؤول إلى نفس القيمة النهائية 10 mmol في مدة أقصر.

حل التمرين الرابع عشر

1- شرط المتابعة عن طريق قياس الناقلية، وما تتعلق به الناقلية النوعية:

يجب أن يحتوي الوسط التفاعلي على شوارد يتغير تركيزها (أو طبيعتها) أثناء التحول، فتتغير الناقلية النوعية للمزيج. وتتعلق الناقلية النوعية لمحلول شاردي بطبيعة الشوارد (الناقلية النوعية المولية الشاردية λ)، وبتراكيزها، وبدرجة الحرارة.

2- جدول التقدم (شوارد Na^+ غير متفاعلة):

المعادلة		$C_3H_6O_2 + HO^- = C_2H_6O + HCOO^-$			
الحالة	التقدم	$C_3H_6O_2$	HO^-	C_2H_6O	$HCOO^-$
ابتدائية	0	n_{E0}	CV_0	0	0
انتقالية	x	$n_{E0} - x$	$CV_0 - x$	x	x
نهائية	x_{max}	$n_{E0} - x_{max}$	$CV_0 - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

3- التقدم الأعظمي:

من الشكل 2: $\sigma_0 = 0{,}5\ S{\cdot}m^{-1}$، ومن الشكل 1 توافق هذه القيمة $n_{E0} = 2\ \text{mmol}$. ومن الشكل 2 أيضا $\sigma_f =$ $0{,}21\ S{\cdot}m^{-1}$، توافق في الشكل 1 القيمة $n_E = 0$: المركب E يختفي كليا، فهو محد.

$$n_0(HO^-) = C{\cdot}V_0 = 2 \times 10^{-2} \times 0{,}1 = 2 \times 10^{-3}\text{mol}$$

المزيج الابتدائي ستوكيومتري، و:

$$x_{max} = n_{E0} = 2 \times 10^{-3}\text{mol}$$

4- عبارة الناقلية النوعية بدلالة n_E:

$$\sigma = \lambda(\mathrm{Na^+})[\mathrm{Na^+}] + \lambda(\mathrm{HO^-})[\mathrm{HO^-}] + \lambda(\mathrm{HCOO^-})[\mathrm{HCOO^-}]$$

مع $x = n_{E0} - n_E$ ومن جدول التقدم:

$$[\mathrm{Na^+}] = C \ ; \ [\mathrm{HO^-}] = \frac{CV_0 - n_{E0} + n_E}{V_0} \ ; \ [\mathrm{HCOO^-}] = \frac{n_{E0} - n_E}{V_0}$$

وبما أن $CV_0 = n_{E0}$:

$$\sigma = (\lambda(\mathrm{Na^+}) + \lambda(\mathrm{HCOO^-}))C + \frac{\lambda(\mathrm{HO^-}) - \lambda(\mathrm{HCOO^-})}{V_0} \cdot n_E$$

تطبيق عددي بوحدات النظام الدولي $\left(C = 20\ \mathrm{mol{\cdot}m^{-3}}\right.$ و $\left.V_0 = 10^{-4}\mathrm{m^3}\right)$:

$$(5 + 5{,}5) \times 10^{-3} \times 20 = 0{,}21\ \mathrm{S{\cdot}m^{-1}} \ ; \ \frac{(20 - 5{,}5) \times 10^{-3}}{10^{-4}} = 145\ \mathrm{S{\cdot}m^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$$

$$\sigma(t) = 145 \cdot n_E(t) + 0{,}21$$

5- تعريف زمن نصف التفاعل:

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية: $x(t_{½}) = \frac{x_f}{2}$.

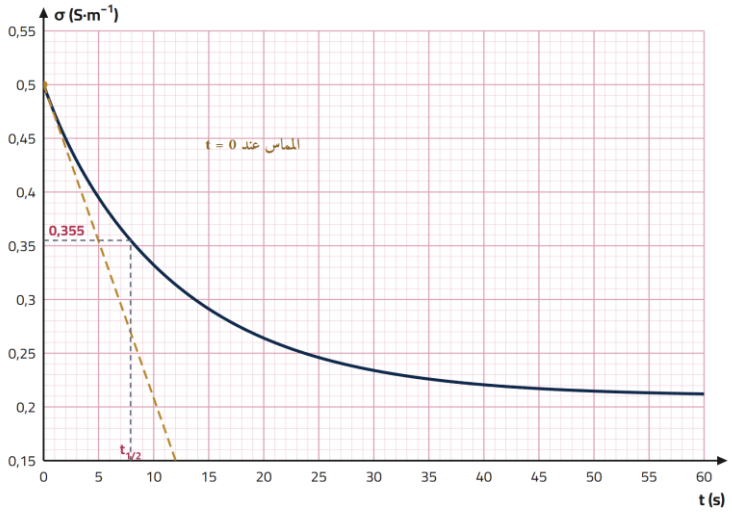
6- الناقلية النوعية عند $t_{½}$ وتعيين $t_{½}$:

$$n_E(t_{½}) = n_{E0} - \frac{x_{\max}}{2} = 10^{-3}\mathrm{mol} \ \Rightarrow \ \sigma(t_{½}) = 145 \times 10^{-3} + 0{,}21$$

$$\sigma(t_{½}) = 0{,}355\ \mathrm{S{\cdot}m^{-1}}$$

بالإسقاط على بيان الشكل 2:

$$t_{½} \approx 8\ \mathrm{s}$$



الشكل 2 — حل التمرين الرابع عشر

7- السرعة الحجمية لاختفاء E وقيمتها الأعظمية:

هي تناقص كمية مادة E في وحدة الزمن ووحدة الحجم:

$$v = -\frac{1}{V_0} \times \frac{dn_E}{dt} = -\frac{1}{145 \cdot V_0} \times \frac{d\sigma}{dt}$$

تكون أعظمية عند $t = 0$. المماس عند المبدأ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 0{,}5)$ و $(12\ \text{s}\ ;\ 0{,}15)$:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{0{,}15 - 0{,}5}{12} = -2{,}92 \times 10^{-2}\,\text{S}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad v_{\max} = \frac{2{,}92 \times 10^{-2}}{145 \times 0{,}1}$$

$$v_{\max} \approx 2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

8- صحيح أو خطأ (التجربة عند 40 °C):

أ) خطأ: ارتفاع درجة الحرارة يسرّع التفاعل، فيتناقص زمن نصف التفاعل.

ب) صحيح: التفاعل أسرع فينتهي في مدة أقل، فتنعدم سرعته الحجمية في مدة زمنية أقل.

ج) خطأ: القيمة الأعظمية هي $\sigma_0 = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))C$، التراكيز لا تتغير، لكن الناقليات النوعية المولية الشاردية λ تتعلق بدرجة الحرارة (تزداد بارتفاعها)، فتتغير σ_0.

حل التمرين الخامس عشر

I- الدراسة عن طريق الكتلة

1- جدول تقدم التفاعل:

$$M(CaCO_3) = 40 + 12 + 3 \times 16 = 100\ g{\cdot}mol^{-1}\ ;\ n_0(CaCO_3) = \frac{m_0}{M} = \frac{1}{100} = 10^{-2}mol$$

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

2- أ) المتفاعل المحد:

من البيان، عندما ينعدم تركيز شوارد الهيدرونيوم $[H_3O^+] = 0$ تبقى كتلة من كربونات الكالسيوم $m_f = 0{,}1\ g \neq 0$.

التفاعل تام، إذن المتفاعل المحد هو شوارد الهيدرونيوم H_3O^+.

ب) التقدم الأعظمي:

$$m_f = M(n_0 - x_{max}) \Rightarrow x_{max} = \frac{m_0 - m_f}{M} = \frac{1 - 0{,}1}{100}$$

$$x_{max} = 9 \times 10^{-3}mol$$

3- إثبات العلاقة:

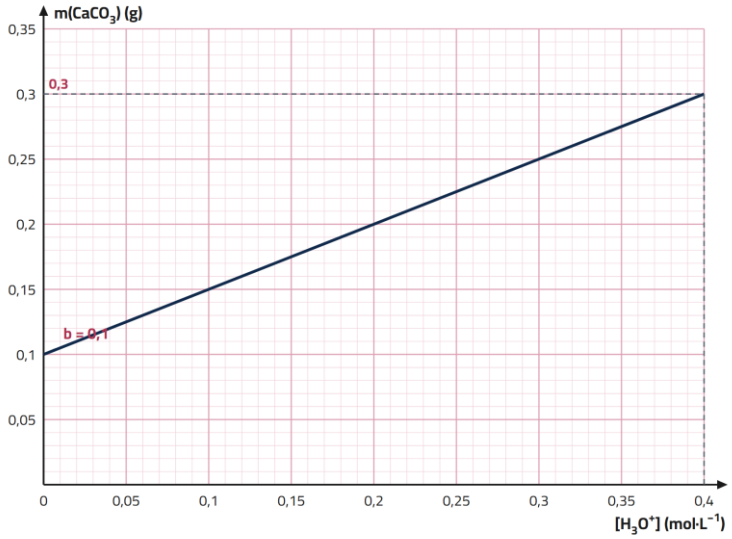
من جدول التقدم: $m(CaCO_3) = M(n_0 - x) = m_0 - Mx$، و $[H_3O^+] = \frac{CV-2x}{V}$ ومنه:

$$x = \frac{CV - [H_3O^+]{\cdot}V}{2}$$

بالتعويض:

$$m(CaCO_3) = m_0 - \frac{M{\cdot}C{\cdot}V}{2} + \frac{M{\cdot}V}{2}{\cdot}[H_3O^+]$$

4- معادلة البيان واستنتاج V و C:



الشكل 1 — حل التمرين الخامس عشر

البيان خط مستقيم معادلته $m = a\cdot[H_3O^+] + b$، حيث $b = 0{,}1\ \text{g}$ و:

$$a = \frac{0{,}3 - 0{,}1}{0{,}4 - 0} = 0{,}5\ \text{g·L·mol}^{-1}$$

$$m(CaCO_3) = 0{,}5\cdot[H_3O^+] + 0{,}1$$

بالمطابقة مع العلاقة النظرية:

$$\frac{M\cdot V}{2} = 0{,}5 \ \Rightarrow\ V = \frac{2\times 0{,}5}{100} = 10^{-2}\text{L}$$

$$m_0 - \frac{M\cdot C\cdot V}{2} = 0{,}1 \ \Rightarrow\ C = \frac{2(m_0 - 0{,}1)}{M\cdot V} = \frac{2\times 0{,}9}{100\times 10^{-2}}$$

$$V = 10\ \text{mL}\ ;\ C = 1{,}8\ \text{mol·L}^{-1}$$

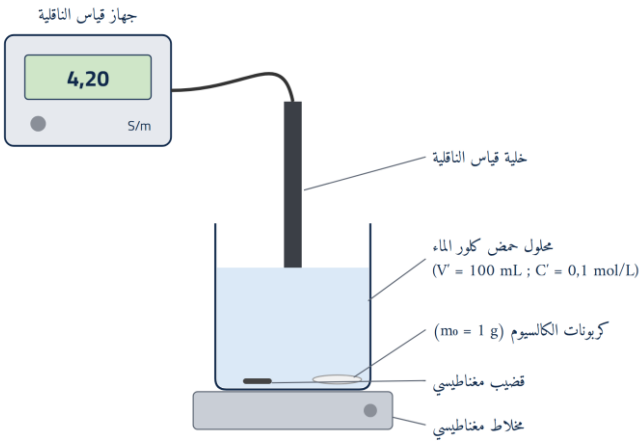
5- الكتلة اللازمة لمزيج ستوكيومتري:

$$\frac{n_0(CaCO_3)}{1} = \frac{n_0(H_3O^+)}{2} \ \Rightarrow\ m_0 = M\times\frac{CV}{2} = 100\times\frac{1{,}8\times 10^{-2}}{2}$$

$$m_0 = 0{,}9\ \text{g}$$

II- الدراسة عن طريق قياس الناقلية

1- التركيب التجريبي:



التركيب التجريبي — حل التمرين الخامس عشر

2- أ) نهاية التفاعل:

ينتهي التفاعل عندما تستقر الناقلية النوعية عند قيمتها النهائية $\sigma_f = 1{,}4\ \mathrm{S{\cdot}m^{-1}}$ (عمليا ابتداء من $t \approx 90\ \mathrm{min}$).

ب) التقدم الأعظمي والتحقق منه:

$$\sigma_f = 4{,}2 - 560 \cdot x_{\max} \ \Rightarrow\ x_{\max} = \frac{4{,}2 - 1{,}4}{560}$$

$$x_{\max} = 5 \times 10^{-3}\mathrm{mol}$$

التحقق: $n_0(CaCO_3) = \frac{1}{100} = 10^{-2}\mathrm{mol}$ و $n_0(H_3O^+) = C'V' = 0{,}1 \times 0{,}1 = 10^{-2}\mathrm{mol}$:

$10^{-2} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 10^{-2}\mathrm{mol}$; $10^{-2} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 5 \times 10^{-3}\mathrm{mol}$

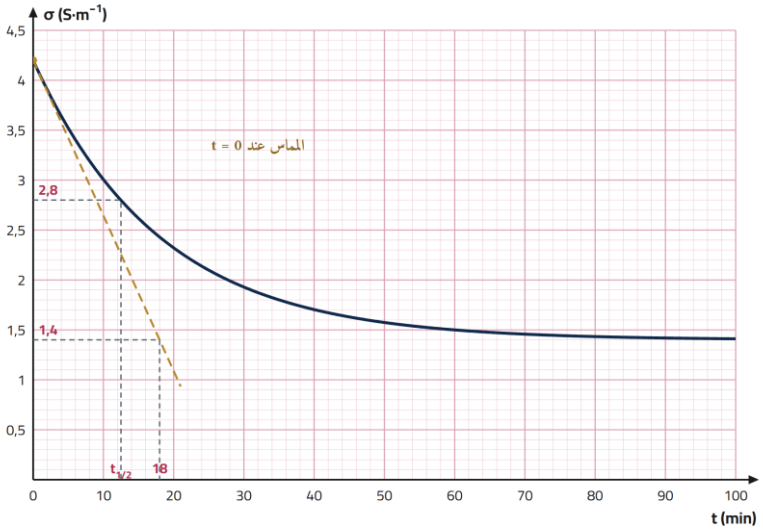
المتفاعل المحد هو H_3O^+ و $x_{\max} = 5 \times 10^{-3}\mathrm{mol}$: النتيجتان متطابقتان.

3- زمن نصف التفاعل:

$$\sigma(t_{½}) = 4{,}2 - 560 \times \frac{x_{\max}}{2} = 4{,}2 - 560 \times 2{,}5 \times 10^{-3} = 2{,}8\ \mathrm{S{\cdot}m^{-1}}$$

بالإسقاط على الشكل 2:

$$t_{½} \approx 12{,}5\ \mathrm{min}$$



الشكل 2 — حل التمرين الخامس عشر

4- تعريف سرعة التفاعل:

هي مشتق التقدم بالنسبة للزمن: $v(t) = \frac{\mathrm{dx}}{\mathrm{dt}}$، وحدتها $\mathrm{mol \cdot min^{-1}}$.

5- سرعة التفاعل عند $t = 0$:

من $\sigma = 4{,}2 - 560 \cdot x$: $\frac{d\sigma}{\mathrm{dt}} = -560 \cdot \frac{\mathrm{dx}}{\mathrm{dt}}$، أي $v = -\frac{1}{560} \cdot \frac{d\sigma}{\mathrm{dt}}$. المماس عند المبدأ يمر بالنقطتين $(0\ ;\ 4{,}2)$ و $(18\ \mathrm{min}\ ;\ 1{,}4)$:

$$\frac{d\sigma}{\mathrm{dt}} = \frac{1{,}4 - 4{,}2}{18} = -0{,}156\ \mathrm{S \cdot m^{-1} \cdot min^{-1}} \quad \Rightarrow \quad v(0) = \frac{0{,}156}{560}$$

$$v(0) \approx 2{,}8 \times 10^{-4} \mathrm{mol \cdot min^{-1}}$$

حل التمرين السادس عشر

1- الثنائيتان (Ox/Red):

$$(I_2/I^-)\ ;\ (S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$$

2- جدول التقدم والمتفاعل المحد (كميات المادة بـ mmol):

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 0{,}25 \times 20 = 5\ \mathrm{mmol}\ ;\ n_0(I^-) = C_2V_2 = 0{,}2 \times 80 = 16\ \mathrm{mmol}$$

المعادلة		$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$			
الحالة	التقدم	I^-	$S_2O_8^{2-}$	I_2	SO_4^{2-}
ابتدائية	0	16	5	0	0
انتقالية	x	$16-2x$	$5-x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$16-2x_{max}$	$5-x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

$16-2x_{max}=0 \Rightarrow x_{max}=8$ mmol ؛ $5-x_{max}=0 \Rightarrow x_{max}=5$ mmol. القيمة الصغرى:

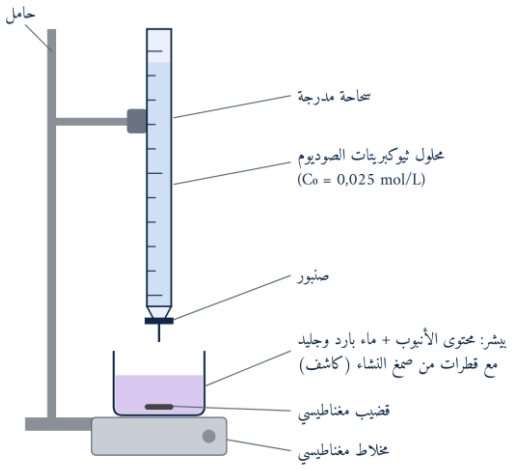
المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}$، و:

$$x_{max}=5 \text{ mmol}$$

3- دور الماء البارد وقطع الجليد:

التمديد والتبريد المفاجئ يوقفان عمليا التفاعل (تسقية)، فتبقى كمية ثنائي اليود في الأنبوب ثابتة أثناء المعايرة، وتوافق اللحظة المدروسة.

4- التركيب التجريبي للمعايرة:



التركيب التجريبي للمعايرة — حل التمرين السادس عشر

5- نقطة التكافؤ:

هي النقطة التي تكون فيها كميتا المتفاعلين (ثنائي اليود المعاير وشوارد الثيوكبريتات المضافة) بالنسب الستوكيومترية لمعادلة المعايرة. نستدل عليها باختفاء اللون الأزرق الذي يعطيه ثنائي اليود مع صمغ النشاء.

6- معادلة تفاعل المعايرة ومميزاته:

$$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-(aq) \quad ; \quad 2S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^-$$

$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

تفاعل المعايرة: سريع، تام، ووحيد (انتقائي).

7- جدول تقدم تفاعل المعايرة وعبارة $n(I_2)$:

نرمز بـ $n_1(I_2)$ لكمية ثنائي اليود في أنبوب واحد $(5\ mL)$:

المعادلة		$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$			
الحالة	التقدم	I_2	$S_2O_3^{2-}$	I^-	$S_4O_6^{2-}$
ابتدائية	0	$n_1(I_2)$	C_0V_E	موجود	0
عند التكافؤ	x_E	$n_1(I_2) - x_E = 0$	$C_0V_E - 2x_E = 0$	موجود	x_E

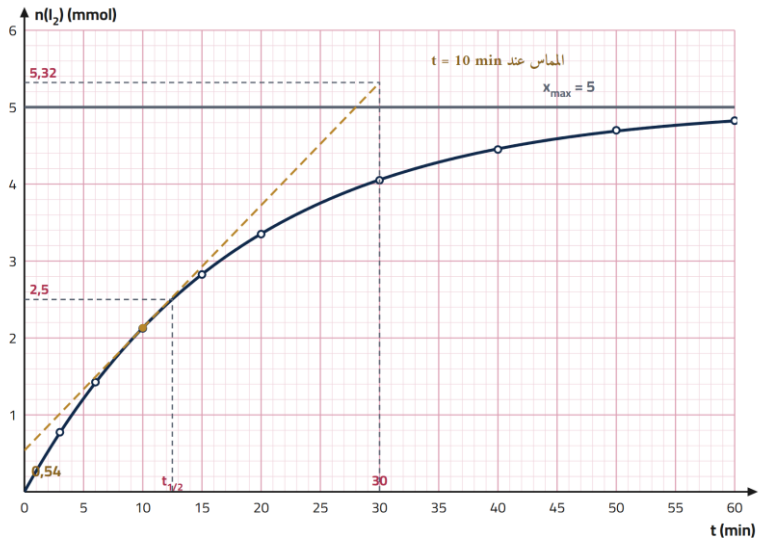
عند التكافؤ: $n_1(I_2) = x_E = \frac{C_0V_E}{2}$. المزيج الكلي $(100\ mL)$ موزع على 20 أنبوبا متماثلا:

$$n(I_2) = 20 \cdot n_1(I_2) = \frac{20 \cdot C_0 \cdot V_E}{2}$$

تطبيق عددي: $n(I_2)\ (mmol) = 10 \times 0{,}025 \times V_E\ (mL) = 0{,}25 \cdot V_E$:

t (min)	3	6	10	15	20	30	40	50	60
$n(I_2)$ (mmol)	0,78	1,43	2,13	2,83	3,35	4,05	4,45	4,70	4,83

8- المنحنى $n(I_2) = f(t)$:



المنحنى $n(I_2) = f(t)$ — حل التمرين السادس عشر

9- زمن نصف التفاعل:

من جدول التقدم $n(I_2) = x$، و $x(t_{½}) = \frac{x_{max}}{2} = 2{,}5$ mmol. بالإسقاط على المنحنى:

$$t_{½} \approx 12{,}5 \text{ min}$$

10- سرعة تشكّل ثنائي اليود وسرعة التفاعل عند $t = 10$ min:

المماس عند $t = 10$ min يمر بالنقطتين $(0 ;\ 0{,}54$ mmol$)$ و $(30$ min $;\ 5{,}32$ mmol$)$:

$$v(I_2) = \frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{5{,}32 - 0{,}54}{30} = 0{,}159 \text{ mmol·min}^{-1}$$

$$v(I_2) \approx 1{,}6 \times 10^{-4} \text{mol·min}^{-1}$$

وبما أن $n(I_2) = x$: $v = \frac{dx}{dt} = v(I_2)$

$$v(10 \text{ min}) \approx 1{,}6 \times 10^{-4} \text{mol·min}^{-1}$$