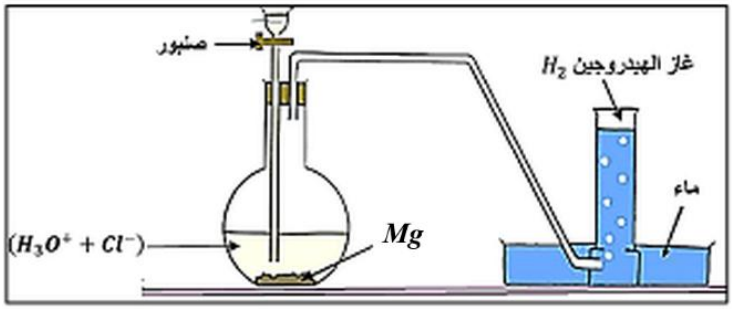
سلسلة تمارين: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

بكالوريا 2027 — الوحدة الأولى — السنة الثالثة ثانوي

التمرين الأول (بكالوريا 2008 — شعبة رياضيات)

في اللحظة $t = 0$ ندخل كتلة $m = 1{,}0\ \text{g}$ من المغنزيوم Mg في دورق يحتوي على حجم $V = 60\ \text{mL}$ من محلول كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)(aq)$ تركيزه المولي $C = 5{,}0\ \text{mol·L}^{-1}$، ثم نجمع غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق ونقيس حجمه كل دقيقة (الشكل 1)، فنحصل على النتائج المدونة في الجدول التالي:



الشكل 1 — التمرين 1

t (min)	0	1	2	3	4	5	6
$V(H_2)$ (mL)	0	336	625	810	910	970	985

1- اكتب معادلة تفاعل الأكسدة والإرجاع المنمذج للتحول الحادث، علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما: (H_3O^+/H_2) و (Mg^{2+}/Mg).

2- احسب كمية المادة الابتدائية لكل من المتفاعلين.

3- أنجز جدول تقدم التفاعل، ثم حدّد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

4- حدّد تركيب المزيج (بكميات المادة) عند نهاية التفاعل.

5- بالاستعانة بجدول التقدم:

أ- جد العلاقة بين تقدم التفاعل x وحجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق $V(H_2)$، ثم أكمل الجدول التالي:

t (min)	0	1	2	3	4	5	6
x (mmol)	0						

ب- ارسم المنحنى $x = f(t)$ باختيار سلم مناسب.

ج- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{½}$، ثم عيّن قيمته بيانيا.

د- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 3\ \text{min}$.

يُعطى: $M(\text{Mg}) = 24\ \text{g·mol}^{-1}$ ، **الحجم المولي للغازات في شروط التجربة:** $V_M = 24\ \text{L·mol}^{-1}$.

التمرين الثاني (بكالوريا 2014 — شعبة علوم تجريبية)

نضع في بيشر حجما $V_0 = 250\ \text{mL}$ من مادة مطهرة تحتوي على ثنائي اليود I_2 تركيزه المولي $C_0 = 2{,}0 \times 10^{-2}\text{mol·L}^{-1}$، ثم نضيف إليه عند اللحظة $t = 0$، وفي درجة حرارة ثابتة، قطعة من معدن الزنك Zn كتلتها $m = 0{,}5\ \text{g}$. نمذج التحول الكيميائي البطيء والتام الحادث بين ثنائي اليود والزنك بالمعادلة:

$$\text{Zn(s)} + \text{I}_2\text{(aq)} = \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{I}^-\text{(aq)}$$

سمحت المتابعة الزمنية لهذا التحول، عن طريق قياس الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي في لحظات مختلفة، بالحصول على جدول القياسات التالي (نعتبر حجم المزيج ثابتا ويساوي V_0):

$t\ (10^2\text{s})$	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma\ (\text{S·m}^{-1})$	0	0,18	0,26	0,38	0,45	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52
$x\ (\text{mmol})$										

1- حدّد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

2- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية.

3- احسب كمية المادة الابتدائية لكل من المتفاعلين.

4- أنجز جدول تقدم التفاعل، ثم حدّد المتفاعل المحد وقيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

5- اكتب عبارة التقدم x بدلالة الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي.

6- أكمل جدول القياسات.

7- ارسم المنحنى $x = f(t)$.

8- عرّف زمن نصف التفاعل، ثم عيّن قيمته بيانيا.

9- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 400\ \text{s}$.

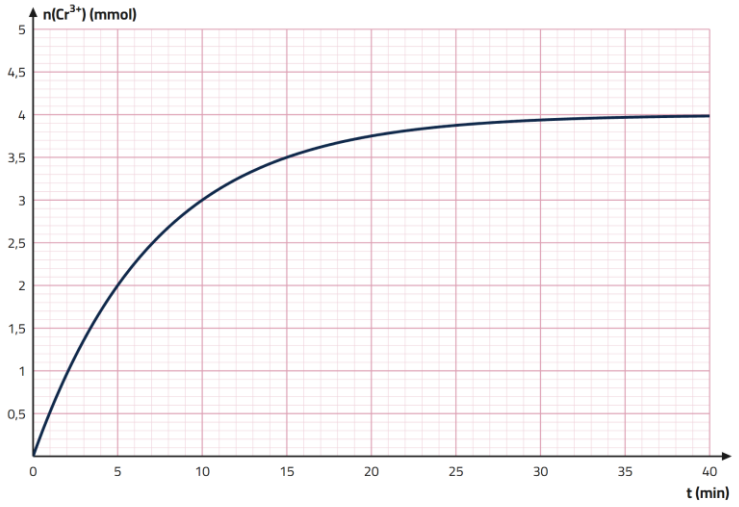
يُعطى:

$$\lambda(I^-) = 7{,}7\ mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}\ ;\ \lambda(Zn^{2+}) = 10{,}56\ mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}\ ;\ M(Zn) = 65{,}4\ g\cdot mol^{-1}$$

التمرين الثالث (بكالوريا 2011)

نمزج عند اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 40\ mL$ من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})(aq)$ تركيزه المولي $C_1 = 0{,}2\ mol\cdot L^{-1}$، مع حجم $V_2 = 60\ mL$ من محلول حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$ تركيزه المولي C_2 مجهول، بوجود وفرة من حمض الكبريت المركز.

يمثل البيان (الشكل 1) تغيرات كمية مادة شوارد الكروم Cr^{3+} المتشكلة بدلالة الزمن.



الشكل 1 — التمرين 3

1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحادث، علما أن الثنائيتين الداخلتين فيه هما: $(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ و $(CO_2/H_2C_2O_4)$.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل.

3- اعتمادا على البيان، جد:

أ- التقدم النهائي x_f.

ب- التركيز المولي C_2 لمحلول حمض الأكساليك، بعد أن تبيّن أنه المتفاعل المحد (التفاعل تام).

ج- تركيب المزيج (بكميات المادة) عند اللحظة $t = 10\ min$.

د- زمن نصف التفاعل $t_{½}$.

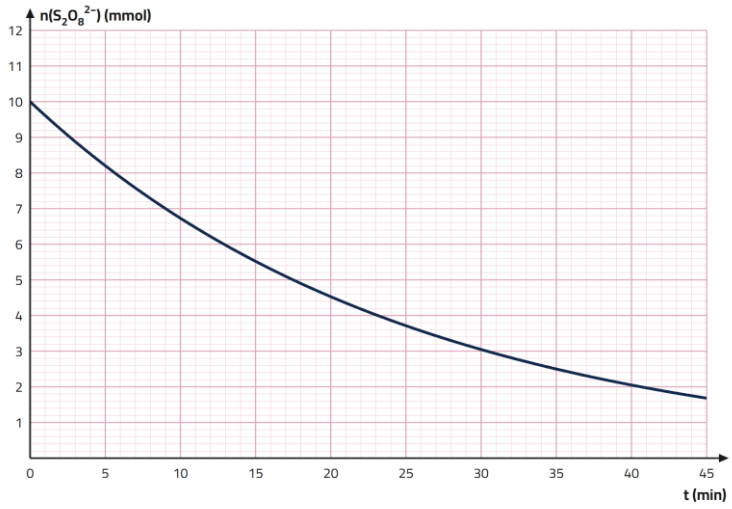
4- احسب سرعة تشكّل شوارد Cr^{3+} عند اللحظة $t = 20\ min$، ثم استنتج سرعة التفاعل عند نفس اللحظة.

التمرين الرابع (بكالوريا 2009 — شعبة رياضيات)

نريد دراسة تطور التحول الكيميائي الحاصل بين شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ وشوارد اليود I^- في درجة حرارة ثابتة. لهذا الغرض نمزج عند اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 50\ mL$ من محلول (S_1) لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})(aq)$ تركيزه المولي $C_1 = 2 \times 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$، مع حجم $V_2 = 50\ mL$ من محلول (S_2) ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)(aq)$ تركيزه المولي $C_2 = 1\ mol \cdot L^{-1}$. نمذج التحول الحادث بالمعادلة:

$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

نتابع تغيرات كمية مادة شوارد $S_2O_8^{2-}$ المتبقية في الوسط التفاعلي في لحظات مختلفة، فنحصل على البيان الممثل في الشكل 1.



الشكل 1 — التمرين 4

1- حدّد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل.

3- حدّد المتفاعل المحد، علما أن التفاعل تام.

4- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{½}$، ثم استنتج قيمته بيانيا.

5- جد التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{½}$.

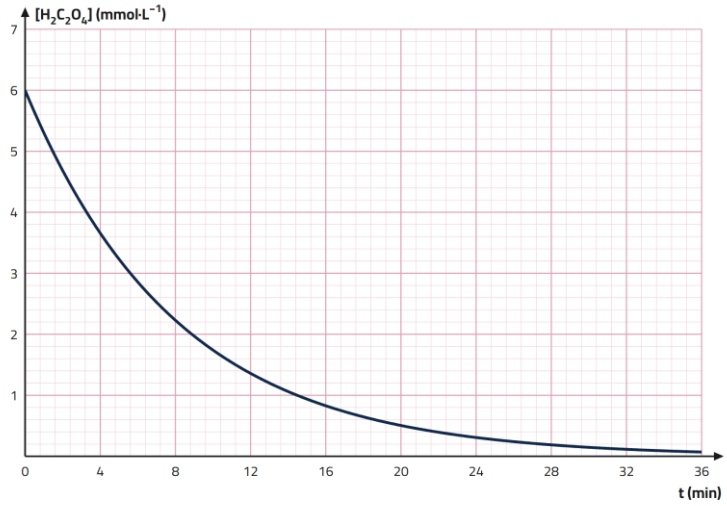
6- احسب السرعة الحجمية لاختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$ عند اللحظة $t = 10\ min$.

التمرين الخامس (بكالوريا 2013 — شعبة رياضيات)

لمتابعة تطور تفاعل حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$ مع شوارد ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ في الدرجة $20\,°C$، نمزج عند اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 50\,mL$ من محلول حمض الأكساليك تركيزه المولي $C_1 = 12\,mmol{\cdot}L^{-1}$، مع حجم $V_2 = 50\,mL$ من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})(aq)$ تركيزه المولي $C_2 = 16\,mmol{\cdot}L^{-1}$، بوجود وفرة من حمض الكبريت المركز. نمذج التحول الحادث بالمعادلة:

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

يمثل البيان (الشكل 1) تغيرات التركيز المولي لحمض الأكساليك بدلالة الزمن.



الشكل 1 — التمرين 5

1- حدّد الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل، ثم حدّد المتفاعل المحد.

3- عرّف زمن نصف التفاعل، وعيّن قيمته بيانيا.

4- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل.

5- بيّن أن عبارة السرعة الحجمية للتفاعل تُعطى بالعلاقة:

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

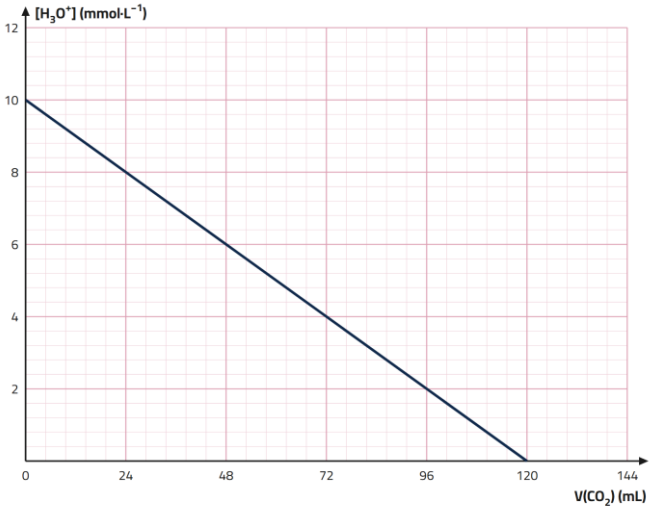
6- احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 4\,min$.

التمرين السادس (بكالوريا 2014 — شعبة رياضيات)

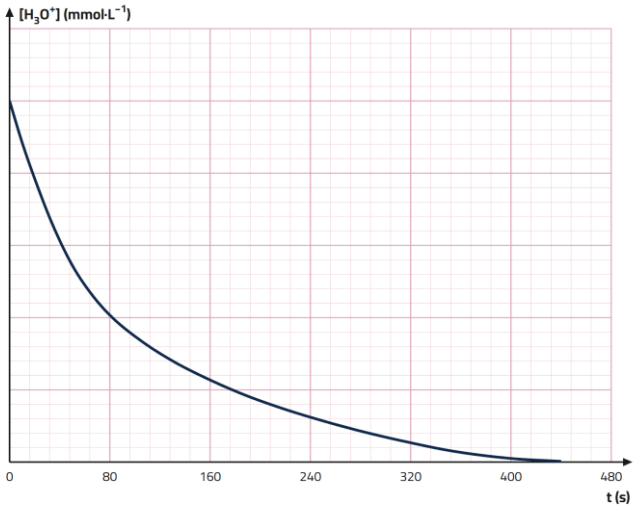
من أجل المتابعة الزمنية للتحول الكيميائي بين كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الصلبة ومحلول حمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)(aq)$، المنمذج بالمعادلة:

$$CaCO_3(s) + 2H_3O^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

نضع في دورق حجما V من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي C، ونضيف إليه عند اللحظة $t = 0$ كتلة $m = 2\ g$ من كربونات الكالسيوم. يسمح تجهيز مناسب بقياس حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون $V(CO_2)$ المنطلق في لحظات مختلفة. عولجت النتائج المتحصل عليها ببرمجية مناسبة، فتحصلنا على المنحنيين البيانيين الممثلين في الشكلين 1 و 2.



الشكل 1 — التمرين 6



الشكل 2 — التمرين 6

1- أنجز جدول تقدم التفاعل.

2- أثبت أن التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم في المزيج عند كل لحظة يُعطى بالعلاقة:

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

3- بالاعتماد على منحنى الشكل 1، جد:

أ- التركيز المولي الابتدائي C لمحلول حمض كلور الماء، والحجم V.

ب- القيمة النهائية لتقدم التفاعل، ثم استنتج المتفاعل المحد.

4- ينقص منحنى الشكل 2 سلم الرسم الخاص بالتركيز المولي $[H_3O^+]$.

أ- حدّد السلم الناقص.

ب- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 80\ s$.

ج- جد زمن نصف التفاعل، وبيّن أهميته.

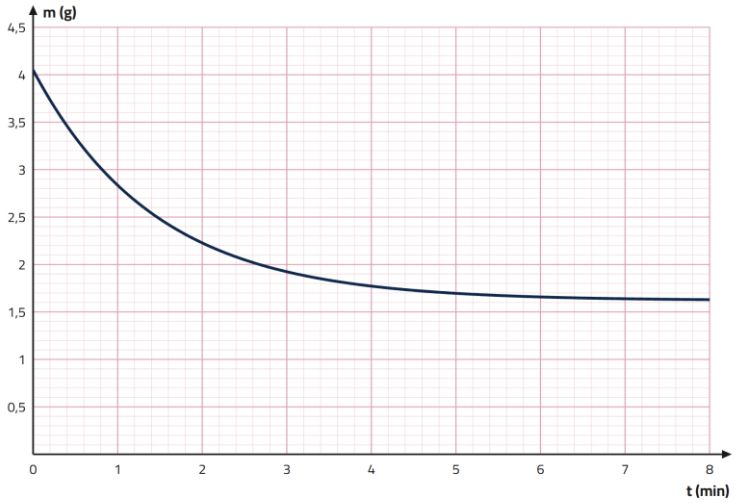
يُعطى: الحجم المولي للغازات في شروط التجربة $V_M = 24\ L \cdot mol^{-1}$ ، $M(CaCO_3) = 100\ g \cdot mol^{-1}$.

التمرين السابع (بكالوريا 2016 — شعبة رياضيات)

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

$$2Al(s) + 6H_3O^+(aq) = 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g) + 6H_2O(l)$$

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



الشكل 1 — التمرين 7

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

2- أنجز جدول تقدم التفاعل.

3- احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين، ثم استنتج التركيز المولي C لمحلول حمض كلور الماء.

4- بيّن أن كتلة الألمنيوم المتبقية عند كل لحظة تُعطى بالعلاقة:

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

حيث m بالغرام (g) و $[Al^{3+}]$ بالوحدة $mol\cdot L^{-1}$.

5- بيّن أن كتلة الألمنيوم المتبقية عند زمن نصف التفاعل تُعطى بالعلاقة:

$$m(t_{½}) = \frac{m_0 + m_f}{2}$$

ثم استنتج بيانيا قيمة $t_{½}$.

6- بيّن أن السرعة الحجمية للتفاعل تُعطى بالعلاقة:

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

ثم احسب قيمتها عند اللحظة $t = 3\ min$.

يُعطى: $M(Al) = 27\ g\cdot mol^{-1}$.

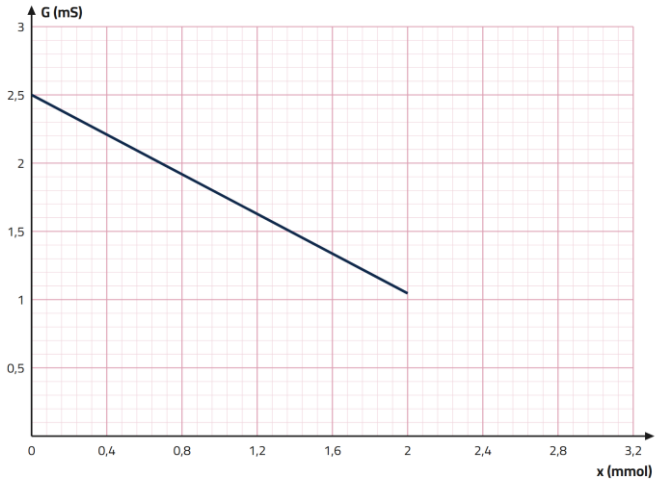
التمرين الثامن (بكالوريا 2020 — شعبة رياضيات)

ندرس حركية التفاعل الحادث بين النوع الكيميائي $HCOOCH_2CH_3$ ومحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)(aq)$، عن طريق قياس الناقلية G للمزيج التفاعلي.

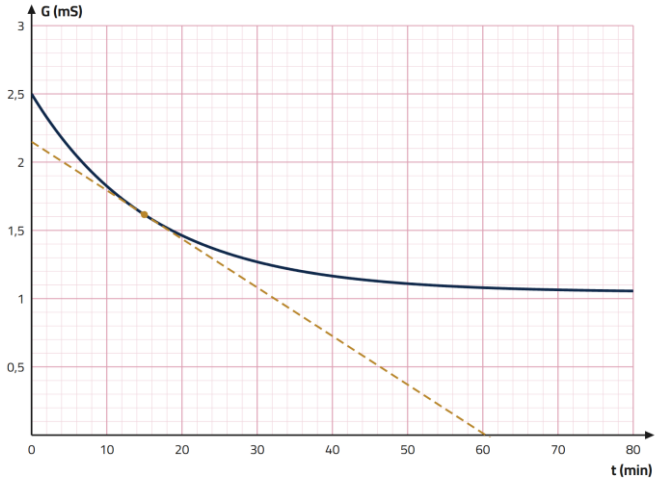
نحقق عند اللحظة $t = 0$ مزيجا من حجم $V_0 = 200\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي C_0، و $n_0 = 2\ mmol$ من النوع الكيميائي $HCOOCH_2CH_3$. نعتبر حجم المزيج التفاعلي ثابتا $V = V_0 = 200\ mL$. معادلة التفاعل التام المنمذج للتحول الحادث هي:

$$HCOOCH_2CH_3(l) + HO^-(aq) = HCOO^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$$

باستعمال برمجية مناسبة تحصلنا على المنحنيين الممثلين في الشكل 1 (تطور الناقلية بدلالة التقدم) والشكل 2 (تطور الناقلية بدلالة الزمن).



الشكل 1 — التمرين 8



الشكل 2 — التمرين 8

1- هل التفاعل الحادث سريع أم بطيء؟ علّل.

2- اذكر الأنواع الكيميائية المسؤولة عن ناقلية المزيج التفاعلي.

3- أنجز جدول تقدم التفاعل.

4- بيّن أن ناقلية المزيج التفاعلي عند لحظة t تُكتب بالشكل:

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

حيث K ثابت خلية قياس الناقلية.

5- اعتمادا على منحنى الشكل 1، جد قيمة كل من ثابت الخلية K والتركيز المولي C_0.

6- انطلاقا من المنحنيين، جد التركيب المولي للمزيج التفاعلي عند اللحظة $t = 15\ \mathrm{min}$.

7- بيّن أن عبارة السرعة الحجمية للتفاعل تُكتب بالعلاقة:

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

ثم احسب قيمتها عند اللحظة $t = 15\ \mathrm{min}$.

8- جد زمن نصف التفاعل.

المعطيات: نهمل التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم H_3O^+ أمام التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد HO^-. الناقليات النوعية المولية الشاردية عند 25 °C:

$$\lambda(\mathrm{Na^+}) = 5\ \mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}\ ;\ \lambda(\mathrm{HCOO^-}) = 5{,}46\ \mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}\ ;\ \lambda(\mathrm{HO^-}) = 20\ \mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

التمرين التاسع

لكربونات الكالسيوم $CaCO_3(s)$ عدة فوائد، من بينها استعمالها في صناعة الأدوية، كما تظهر على شكل راسب في الأواني يُتخلص منه باستعمال الأحماض (الشكل 1).

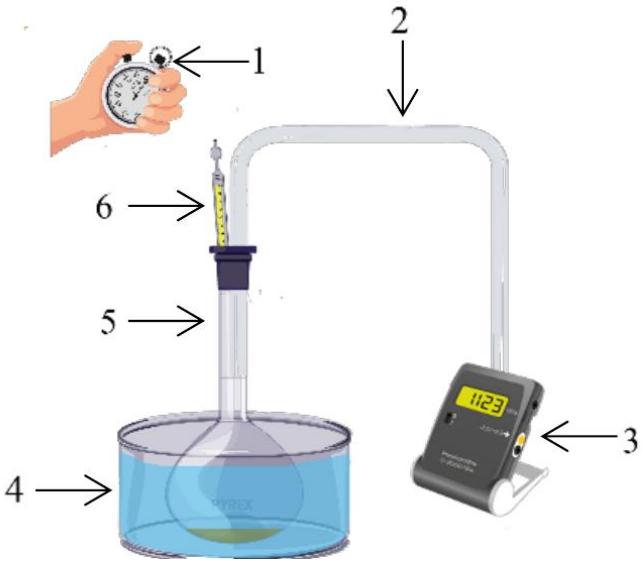


الشكل 1 — التمرين 9

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

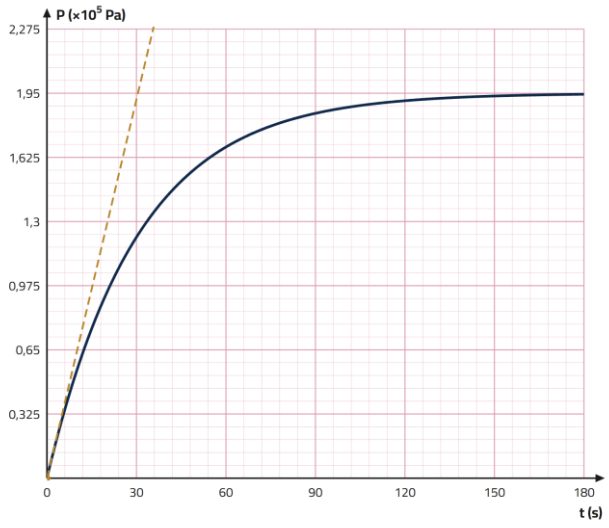
عند درجة حرارة ثابتة θ، ندخل كتلة m_0 من كربونات الكالسيوم النقية في الزجاجية رقم 5 التي حجمها $V_{\text{int}} = 1{,}0\ \text{L}$، والتي تحتوي على حجم $V_S = 200\ \text{mL}$ من محلول (S) لحمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)(aq)$ تركيزه المولي C_0 (الشكل 2). نمذج التحول الكيميائي التام الحادث بالمعادلة:

$$CaCO_3(s) + 2H_3O^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

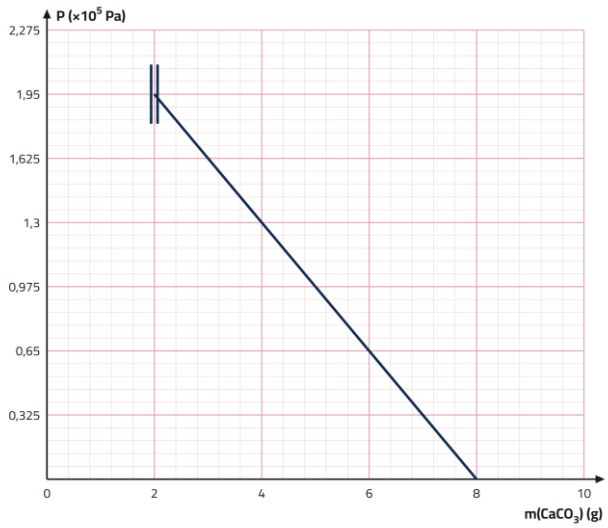


الشكل 2 — التمرين 9

سمحت المتابعة الزمنية للتفاعل بالحصول على تغيرات ضغط الغاز الناتج P داخل الزجاجية رقم 5 بدلالة الزمن t (الشكل 3)، وباستعمال برمجية مناسبة تمكنا من الحصول على البيان الممثل لتطور الضغط P بدلالة كتلة كربونات الكالسيوم المتبقية $m_t(CaCO_3)$ (الشكل 4).



الشكل 3 — التمرين 9



الشكل 4 — التمرين 9

1- أكمل البيانات المرقمة في الشكل 2، ثم وضّح أهمية الزجاجية رقم 5.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل، ثم اكتب عبارة الضغط P للغاز الناتج عند لحظة t بدلالة: x تقدم التفاعل، T درجة الحرارة المطلقة، $V(CO_2)$ حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون، و R ثابت الغازات المثالية.

3- بيّن أن ضغط الغاز الناتج عند لحظة t يُعطى بالعلاقة:

$$P_t = a \cdot m_t(CaCO_3) + b$$

مع تحديد عبارة كل من a و b.

4- اعتمادا على الشكل 4:

أ- حدّد قيمة الكتلة الابتدائية m_0، ثم بيّن أن $\theta = 40\ °C$.

ب- احسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max}، والتركيز المولي C_0 للمحلول (S).

5- أ- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل v_{vol}، وبيّن أنها تُكتب بالشكل:

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

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

6- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{½}$، ثم حدّد قيمته.

المعطيات:

$$R = 8{,}31\ Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\ ;\ M(CaCO_3) = 100\ g \cdot mol^{-1}\ ;\ T(K) = \theta(°C) + 273$$

التمرين العاشر

يُعرف محلول بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 بالماء الأكسجيني، ويُستعمل في التطهير وفي تنظيف العدسات اللاصقة وكذا في التبييض. يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا ببطء شديد وفق تحول تام نمذجه بالمعادلة:

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

تحتوي قارورة سعتها 500 mL على محلول للماء الأكسجيني (S_0) كُتب عليها (100 V)، والتي تعني أن تفكك 1 L من هذا المحلول يحرر 100 L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين.

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

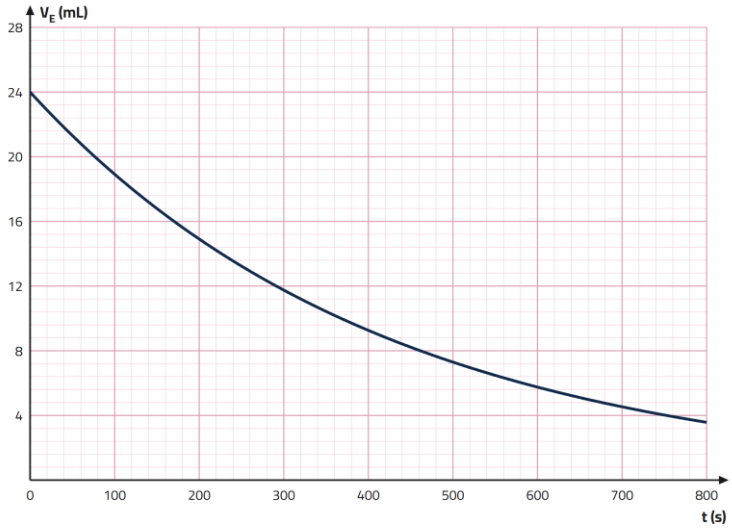
ب- أنجز جدول التقدم الموافق لتفكك 1 L من المحلول (S_0)، وتأكد أن تركيزه المولي $C_0 = 8{,}93\ mol{\cdot}L^{-1}$.

2- لمعرفة ما إذا كان المحلول الموجود في القارورة حديث التحضير، نمدد المحلول (S_0) 10 مرات فنحصل على محلول (S) تركيزه المولي C. الزجاجيات المتوفرة:

- بياشر: 40 mL ، 100 mL ، 200 mL.
- حوجلات عيارية: 100 mL ، 200 mL ، 400 mL ، 1000 mL.
- ماصات عيارية: 5 mL ، 20 mL ، 25 mL.

اختر من القائمة الزجاجيات المستعملة في عملية التمديد، ثم استنتج التركيز المولي المتوقع C للمحلول (S).

3- عند اللحظة $t = 0$ نأخذ 200 mL من المحلول (S) ونضيف إليه بضع قطرات من محلول كلور الحديد الثلاثي $(Fe^{3+} + 3Cl^-)(aq)$. نأخذ في لحظات مختلفة عينات من المزيج حجم كل منها $V' = 10\ mL$، نبردها مباشرة بالماء والجليد، ثم نعايرها بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})(aq)$ المحمض تركيزه المولي $C_3 = 0{,}1\ mol{\cdot}L^{-1}$، ونسجل في كل مرة حجم التكافؤ V_E، فنحصل على البيان الممثل في الشكل 1.



الشكل 1 — التمرين 10

أ- ما دور محلول كلور الحديد الثلاثي؟ وكيف يُدعى؟

ب- ما دور إضافة الماء والجليد؟ وهل تؤثر على حجم التكافؤ؟

ج- عرّف نقطة التكافؤ، وكيف نستدل على بلوغها؟

د- ارسم مخطط التركيب التجريبي للمعايرة، واذكر خصائص تفاعل المعايرة.

هـ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

و- اعتمادا على جدول التقدم وتعريف نقطة التكافؤ، بيّن أن:

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

حيث $V = 200\ \mathrm{mL}$ حجم المزيج التفاعلي.

ز- جد التركيز المولي C للمحلول (S)، ثم استنتج التركيز المولي C_0 للمحلول الموجود في القارورة. هل هذا المحلول محضّر حديثا؟

ح- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{½}$، وحدّد قيمته بيانيا.

ط- عرّف السرعة الحجمية للتفاعل، واحسب قيمتها عند اللحظة $t = 200\ \mathrm{s}$.

يُعطى: الثنائية $(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}})$ **، الحجم المولي في الشرطين النظاميين** $V_M = 22{,}4\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$.

التمرين الحادي عشر

يُعرف هيبوكلوريت الصوديوم NaClO بأنه عامل مؤكسد قوي، ويُعرف محلوله المائي تجاريا باسم «ماء جافيل»، نسبة إلى قرية جافيل قرب باريس حيث صُنع لأول مرة كمادة مبيّضة. يتكون هيبوكلوريت الصوديوم من شوارد الصوديوم Na^+ وشوارد الهيبوكلوريت ClO^-.

نريد في هذا التمرين تحديد التركيز المولي C_0 لشوارد ClO^- في قارورة ماء جافيل كُتب عليها «12 درجة كلورومترية»، والتحقق مما إذا كان المحلول لا يزال حديث التحضير.

البروتوكول التجريبي

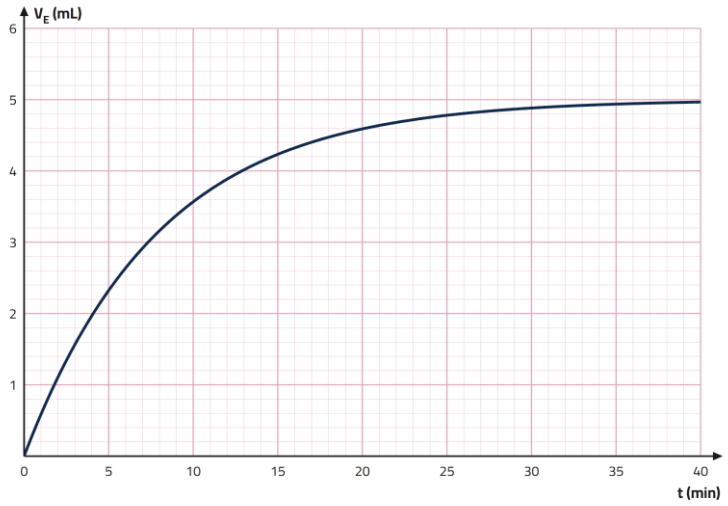
- نمدد محتوى القارورة 10 مرات فنحصل على محلول (S) تركيزه المولي C_1.

- نحضّر عدة بياشر متماثلة، نضع في كل منها بواسطة ماصة حجما $V_1 = 10\ mL$ من المحلول (S)، ثم نضيف إليه عند اللحظة $t = 0$ كمية زائدة من محلول يود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)(aq)$ المحمض، فيحدث التحول البطيء والتام المنمذج بالمعادلة:

$$ClO^-(aq) + 2I^-(aq) + 2H_3O^+(aq) = Cl^-(aq) + I_2(aq) + 3H_2O(l) \quad (1)$$

- عند لحظات مختلفة نوقف التفاعل في أحد البياشر بالتبريد السريع، ثم نعاير ثنائي اليود المتشكل فيه بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})(aq)$ تركيزه المولي $C_2 = 0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}$.

نمثل بيانيا حجم التكافؤ V_E بدلالة الزمن t، فنحصل على المنحنى الممثل في الشكل 1.



الشكل 1 — التمرين 11

1- هل يُعتبر قياس كمية مادة ثنائي اليود I_2 المتشكل مؤشرا على تقدم التفاعل (1)؟ علّل.

2- ما هما الثنائيتان (Ox/Red) الداخلتان في تفاعل المعايرة؟

3- اعتمادا على معادلة التفاعل (1)، استنتج الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين فيه.

4- أنجز جدول تقدم التفاعل (1).

5- ارسم مخطط التركيب التجريبي للمعايرة.

6- اكتب معادلة تفاعل المعايرة، ثم بيّن أن كمية مادة ثنائي اليود المعاير تُعطى بالعلاقة:

$$n(\mathrm{I_2}) = 0{,}1 \times V_E$$

حيث V_E بالمليلتر (mL) و $n(\mathrm{I_2})$ بالميليمول (mmol).

7- حدّد قيمة التقدم الأعظمي $x_{\max}$ للتفاعل (1).

8- احسب سرعة تشكّل ثنائي اليود عند اللحظتين $t_1 = 0$ و $t_2 = 4\ \mathrm{min}$.

9- كيف تتطور سرعة التفاعل بمرور الزمن؟ فسّر ذلك مجهريا.

10- أ- احسب التركيز المولي C_1 للمحلول (S)، ثم استنتج التركيز المولي C_0 لشوارد $\mathrm{ClO^-}$ في القارورة.

ب- الدرجة الكلورومترية لماء جافيل هي حجم غاز ثنائي الكلور (باللتر، في الشرطين النظاميين) الذي يمكن أن يحرره 1 L من ماء جافيل وفق التفاعل:

$$\mathrm{ClO^-(aq) + Cl^-(aq) + 2H_3O^+(aq) = Cl_2(g) + 3H_2O(l)}$$

بيّن أن $\mathrm{Chl°} = C_0 \times V_M$، ثم استنتج درجة ماء جافيل الموجود في القارورة. هل هو حديث التحضير؟

يُعطى: الثنائية $(\mathrm{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}})$ **، الحجم المولي في الشرطين النظاميين** $V_M = 22{,}4\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$.

التمرين الثاني عشر

يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق تحول بطيء، تتدخل فيه الثنائيتان $(\mathrm{O_2/H_2O_2})$ و $(\mathrm{H_2O_2/H_2O})$.

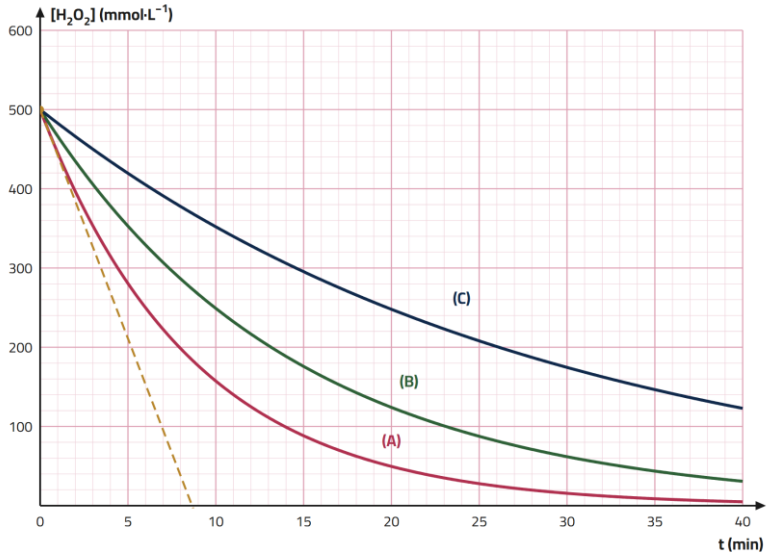
لدينا ثلاثة بياشر يحتوي كل منها على نفس الحجم $V_0 = 200\ \mathrm{mL}$ من محلول مائي للماء الأكسجيني (S) تركيزه المولي C_0.
يبدأ التفاعل في البياشر الثلاثة في نفس اللحظة $t = 0$، وفق الشروط التالية:

- البيشر 1: درجة الحرارة 20 °C.

- البيشر 2: درجة الحرارة 60 °C.

- البيشر 3: درجة الحرارة 60 °C، مع إضافة بضع قطرات من محلول كلور الحديد الثلاثي $(\mathrm{Fe^{3+} + 3Cl^-})(\mathrm{aq})$.

تابعت أفواج من التلاميذ التحول الحادث في كل بيشر، وذلك بمعايرة عينات من المزيج التفاعلي في لحظات مختلفة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)(aq)$ المحمض بحمض الكبريت، تركيزه المولي $C' = 0{,}05\ mol{\cdot}L^{-1}$، فتحصلوا على المنحنيات (A) و (B) و (C) الممثلة في الشكل 1.



الشكل 1 — التمرين 12

1- اكتب معادلة تفاعل التفكك الذاتي للماء الأكسجيني.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل.

3- أنسب كل منحنى إلى البيشر الموافق له، مع التعليل.

4- حدّد زمن نصف التفاعل في البيشر 3.

5- احسب السرعة الحجمية للتفاعل في البيشر الموافق للمنحنى (A) عند اللحظة $t = 0$.

6- حُضّر المحلول (S) بتمديد محلول تجاري حديث التحضير للماء الأكسجيني كُتب عليه (10 V)، أي أن 1 L منه يحرر 10 L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين.

أ- جد التركيز المولي للمحلول التجاري.

ب- استنتج معامل التمديد.

يُعطى: الحجم المولي في الشرطين النظاميين $V_M = 22{,}4\ L{\cdot}mol^{-1}$.

التمرين الثالث عشر — دراسة مقارنة لثلاث تجارب

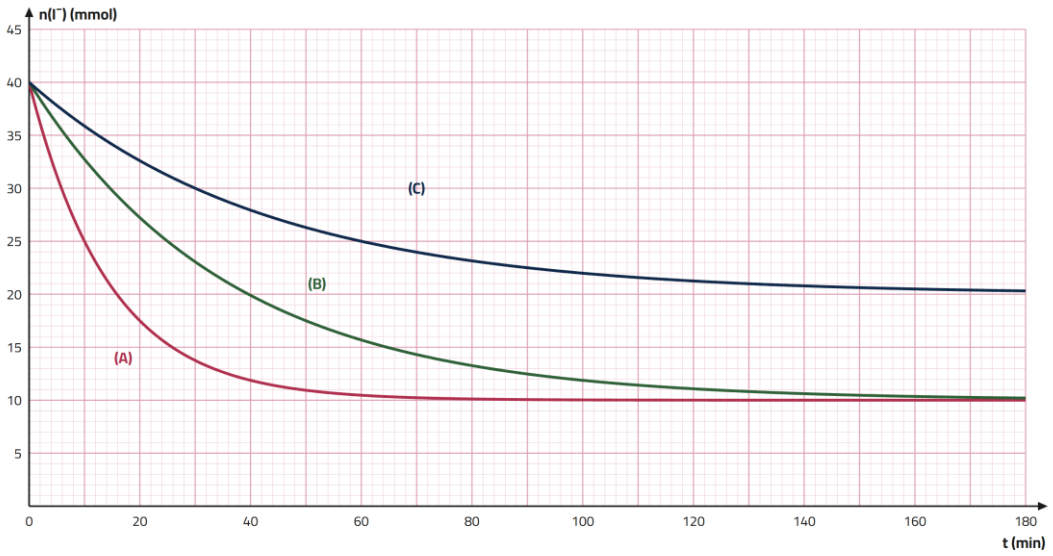
ننجز ثلاث تجارب على التحول البطيء والتام المنمذج بالمعادلة:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) = 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$$

في التجارب الثلاث، حجم المزيج $V = 100\ mL$، وكمية المادة الابتدائية لشوارد اليود $n_0(I^-) = 40\ mmol$. أما بقية الشروط فملخّصة في الجدول:

التجربة	1	2	3
$n_0(S_2O_8^{2-})$	n_1	n_2	n_2
درجة الحرارة	20 °C	40 °C	20 °C

نتابع في كل تجربة كمية مادة شوارد اليود المتبقية، فنحصل على المنحنيات (A) و (B) و (C) الممثلة في الشكل 1.



الشكل 1 — التمرين 13

1- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

2- بيّن، اعتمادا على البيان، أن شوارد اليود ليست المتفاعل المحد في أي تجربة.

3- أنسب كل منحنى إلى تجربته، مع تعليل دقيق يعتمد على القيمة النهائية وعلى الانحدار الابتدائي.

4- احسب n_1 و n_2.

5- احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 10\ min$ بالنسبة للمنحنى (A).

6- عيّن بيانيا زمن نصف التفاعل في التجربة الموافقة للمنحنى (C).

7- عيّن تركيب المزيج (بكميات المادة) عند اللحظة $t = 20\,\text{min}$ في التجربة الموافقة للمنحنى (A).

8- كيف تتطور السرعة الحجمية مع الزمن في التجارب الثلاث؟ فسّر ذلك مجهريا.

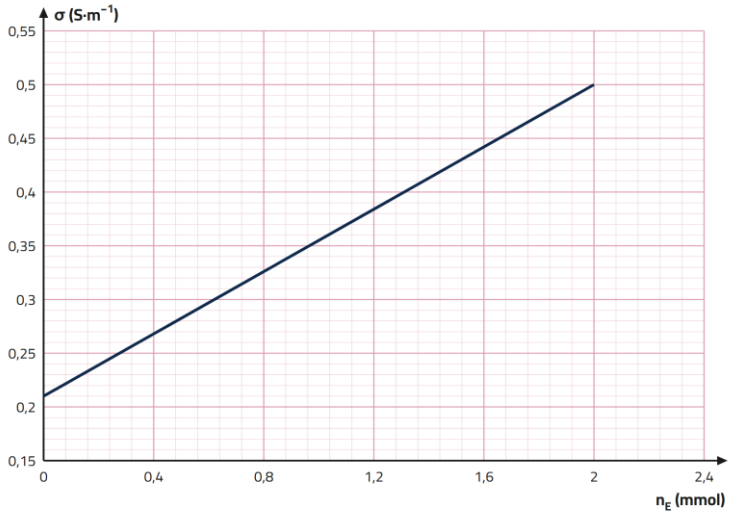
9- ننجز تجربة رابعة بنفس شروط التجربة 3 مع إضافة وسيط مناسب. ارسم كيفيا المنحنى المتوقع على نفس الشكل، مع التعليل.

التمرين الرابع عشر

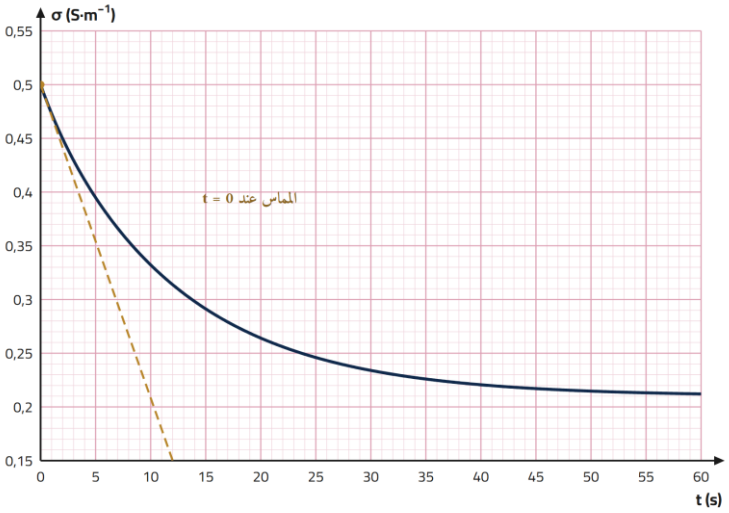
من أجل متابعة تطور التحول الكيميائي التام والبطيء بين المركب العضوي السائل $C_3H_6O_2$، الذي نرمز له لاحقا بـ E، ومحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)(aq)$، نمذج التحول بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$C_3H_6O_2(l) + HO^-(aq) = C_2H_6O(aq) + HCOO^-(aq)$$

وضعنا في بيشر حجما $V_0 = 100\,\text{mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C = 2 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. وعند اللحظة $t = 0$، وفي الدرجة $25\,°\text{C}$، أضفنا إلى البيشر بضع قطرات من المركب العضوي E توافق كمية المادة n_{E0}. قسنا الناقلية النوعية σ للمزيج المتفاعل من حين لآخر، واستنتجنا عند كل قياس كمية مادة المركب العضوي n_E (نعتبر حجم المزيج ثابتا $V_T = V_0$)، ثم مثّلنا بيانيا $\sigma = f(n_E)$ (الشكل 1) و $\sigma = g(t)$ (الشكل 2).



الشكل 1 — التمرين 14



الشكل 2 — التمرين 14

1- ما هو شرط متابعة تطور تحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية؟ وبِمَ تتعلق الناقلية النوعية لمحلول شاردي؟

2- أنجز جدولا لتقدم التفاعل.

3- اعتمادا على جدول التقدم وعلى بياني الشكلين 1 و 2، جد قيمة التقدم الأعظمي $x_{\max}$.

4- اعتمادا على جدول تقدم التفاعل، بيّن أن الناقلية النوعية للمزيج عند كل لحظة t تُعطى بدلالة كمية مادة المركب العضوي بالعلاقة:

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

حيث σ بالوحدة $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$ و n_E بالوحدة mol.

5- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{½}$.

6- احسب $\sigma(t_{½})$ قيمة الناقلية النوعية عند زمن نصف التفاعل، ثم استنتج قيمة $t_{½}$ من بيان الشكل 2.

7- عرّف السرعة الحجمية لاختفاء المركب E، واحسب قيمتها الأعظمية.

8- نعيد التجربة في الدرجة 40 °C. أجب بصحيح أو خطأ عن كل عبارة مما يلي:

أ- تزداد قيمة زمن نصف التفاعل $t_{½}$.

ب- تنعدم السرعة الحجمية للتفاعل في مدة زمنية أقل.

ج- القيمة الأعظمية للناقلية النوعية لا تتغير.

يُعطى عند 25 °C:

$$\lambda(\mathrm{Na^+}) = 5\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}\ ;\ \lambda(\mathrm{HCOO^-}) = 5{,}5\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}\ ;\ \lambda(\mathrm{HO^-}) = 20\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

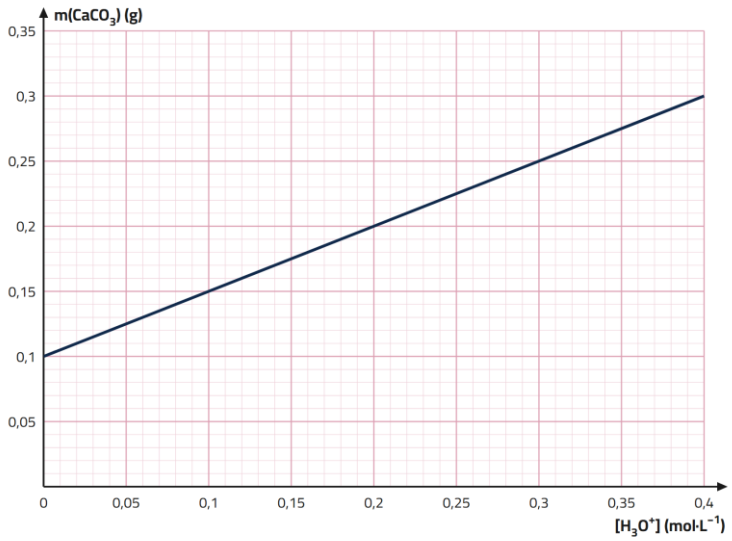
التمرين الخامس عشر

في اللحظة $t = 0$ نمزج كتلة $m_0 = 1\ \text{g}$ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ مع حجم V من محلول حمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)(aq)$ تركيزه المولي C. نمذج التحول الكيميائي الحادث بالمعادلة:

$$CaCO_3(s) + 2H_3O^+(aq) = Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

I- الدراسة عن طريق الكتلة

بواسطة تقنية خاصة نتمكّن من رسم المنحنى البياني الذي يمثل تغيرات كتلة كربونات الكالسيوم بدلالة التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم، أي $m(CaCO_3) = f([H_3O^+])$، الممثل في الشكل 1.



الشكل 1 — التمرين 15

1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

2- اعتمادا على البيان:

أ- حدّد المتفاعل المحد، علما أن التفاعل تام.

ب- جد قيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

3- بالاعتماد على جدول التقدم، بيّن أن:

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

حيث M الكتلة المولية لكربونات الكالسيوم.

4- اكتب معادلة بيان الشكل 1، ثم استنتج قيمة كل من حجم المحلول V وتركيزه المولي C.

5- ما هي كتلة كربونات الكالسيوم m_0 اللازمة عند اللحظة $t = 0$ لكي يكون المزيج الابتدائي ستوكيومتريا؟

يُعطى:

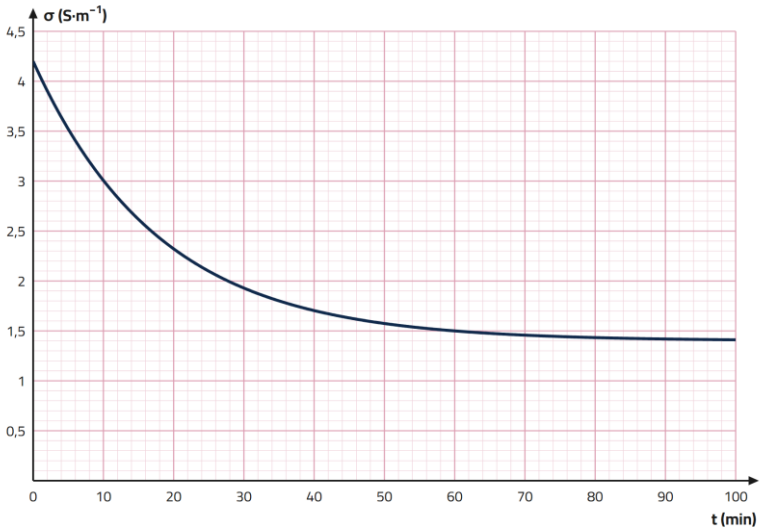
$$M(\text{Ca}) = 40\ \text{g·mol}^{-1}\ ;\ M(\text{C}) = 12\ \text{g·mol}^{-1}\ ;\ M(\text{O}) = 16\ \text{g·mol}^{-1}$$

II- الدراسة عن طريق قياس الناقلية

نعيد التجربة بمزج كتلة $m_0 = 1\ \text{g}$ من كربونات الكالسيوم مع حجم $V' = 100\ \text{mL}$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $C' = 0{,}1\ \text{mol·L}^{-1}$. بواسطة تجهيز مناسب تمكّنا من رسم المنحنى الممثل لتغيرات الناقلية النوعية للمزيج بدلالة الزمن $\sigma = f(t)$ (الشكل 2)، علما أن:

$$\sigma(t) = 4{,}2 - 560 \cdot x(t)$$

حيث σ بالوحدة S·m^{-1} و x بالوحدة mol.



الشكل 2 — التمرين 15

1- ارسم مخطط التركيب التجريبي المستعمل.

2- أ- متى ينتهي التفاعل؟

ب- استنتج قيمة التقدم الأعظمي x_{max}، ثم تحقق منها باستعمال جدول التقدم.

3- حدّد زمن نصف التفاعل $t_{½}$.

4- عرّف سرعة التفاعل $v(t)$.

5- احسب قيمة سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$.

التمرين السادس عشر — المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة اللونية

إن أكسدة شوارد اليود I^- بواسطة شوارد البيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ تحول بطيء وتام، نمذجه بالمعادلة:

$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) = I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

عند اللحظة $t = 0$ نضع في بيشر حجما $V_1 = 20\ mL$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})(aq)$ تركيزه المولي $C_1 = 0{,}25\ mol{\cdot}L^{-1}$، ونضيف إليه حجما $V_2 = 80\ mL$ من محلول يود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)(aq)$ تركيزه المولي $C_2 = 0{,}2\ mol{\cdot}L^{-1}$، ثم نرجّ المزيج.

1- عيّن الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التفاعل.

2- أنجز جدول تقدم التفاعل، وحدّد المتفاعل المحد.

نوزع المزيج على 20 أنبوب اختبار، يحتوي كل منها على 5 mL منه. عند كل لحظة مدروسة نأخذ أنبوبا ونسكب محتواه في بيشر به 150 mL من الماء البارد وقطع من الجليد وبضع قطرات من صمغ النشاء، فيصبح لون المحلول أزرق. نعاير محتوى البيشر بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})(aq)$ تركيزه المولي $C_0 = 0{,}025\ mol{\cdot}L^{-1}$، ونسجل حجم التكافؤ V_E. ندوّن النتائج في الجدول التالي:

t (min)	3	6	10	15	20	30	40	50	60
V_E (mL)	3,1	5,7	8,5	11,3	13,4	16,2	17,8	18,8	19,3

3- لماذا نضيف الماء البارد وقطع الجليد؟

4- ارسم مخطط التركيب التجريبي للمعايرة.

5- عرّف نقطة التكافؤ، وكيف نستدل على بلوغها؟

6- اكتب معادلة تفاعل المعايرة واذكر مميزاته، علما أن الثنائيتين الداخلتين فيه هما: (I_2/I^-) و $(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$.

7- أنجز جدول تقدم تفاعل المعايرة، وبيّن أن كمية مادة ثنائي اليود في المزيج الكلي تُعطى بالعلاقة:

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

8- ارسم المنحنى $n(I_2) = f(t)$.

9- جد زمن نصف التفاعل.

10- احسب سرعة تشكّل ثنائي اليود عند اللحظة $t = 10\ min$، ثم استنتج سرعة التفاعل عند نفس اللحظة.