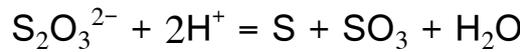


## الموضوع 3 ثا - 05

### التمرين الأول : (U01-Ex65)

ندرس تجريبيا التفاعل البطيء بين شوارد  $H^+$  و شوارد الثيوكبريتات  $S_2O_3^{2-}$  وفق المعادلة :



قمنا قمنا بتجربتين ، الجدول المرفق يعطي شروطهما و نتائجهما .

رقم التجربة	(1)	(2)
$V_0$ (mL) : حجم الماء (mL)	0	20
$V_1$ (mL) : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C_1 = 1 \text{ mol/L}$ .	5	5
$V_2$ (mL) : حجم محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $C_2 = 0.2 \text{ mol/L}$	45	25
درجة الحرارة (°C)	20	20
كتلة الكبريت المترسبة عند اللحظة $t_1 = 20 \text{ min}$ : $(10^{-3} \text{ g})$ . $(t_1 < t_f)$	$m_1 = 16$	$m_2$

1- عرف العامل الحركي .

2- أحسب التراكيز الابتدائية لكل من  $S_2O_3^{2-}$  و  $H^+$  في كل من التجربتين (1) ، (2) . استنتج أي التجربتين يكون فيها التفاعل أسرع .

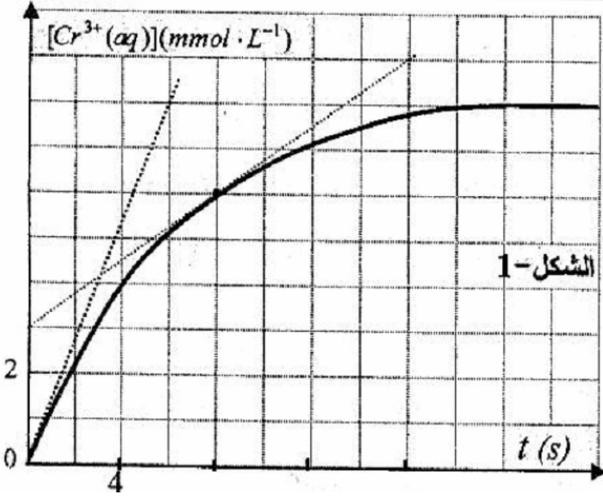
3- قارن دون حساب بين قيمتي الكتلتين  $m_1$  و  $m_2$  عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  .

4- كيف يجب أن نغير درجة الحرارة  $\theta$  (زيادة أم نقصان) في التجربة (2) حتى نحصل على  $m_1 = m_2$  عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  . برر إجابتك .

### التمرين الثاني : ( بكالوريا 2012 - علوم تجريبية - بتصريف ) (U01-Ex37)

لدراسة تطور التفاعل الحادث بين محلول حمض الأوكساليك  $H_2C_2O_4(aq)$  و محلول بيكرومات البوتاسيوم  $(2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq))$  بدلالة الزمن ، حضرنا مزيجا تفاعليا يحتوي على حجم  $V_1 = 100 \text{ mL}$  من محلول حمض الأوكساليك الذي تركيزه المولي  $C_1 = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  و حجم  $V_2 = 100 \text{ mL}$  من محلول بيكرومات البوتاسيوم الذي تركيزه المولي  $C_2 = 0.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  و بضع قطرات من حمض الكبريت

المركز . نتابع تطور المزيج التفاعلي من خلال معايرة شوارد الكروم  $Cr^{3+}_{(aq)}$  المتشكلة بدلالة الزمن فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-1) الذي يمثل تطور التركيز المولي لشوارد الكروم  $[Cr^{3+}_{(aq)}]$  بدلالة الزمن  $t$  .



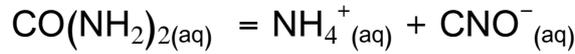
1- كيف نصنف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه ؟  
2- اعتمادا على المعطيات و المنحنى البياني أكمل جدول التقدم المميز لهذا التفاعل . (انقل الجدول الآتي على ورقة الإجابة) .

	$3H_2C_2O_4(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8H^+(aq) = 2Cr^{3+}(aq) + 6CO_2(aq) + 4H_2O(l)$				
الحالة	كمية المادة (mmol)				
ابتدائية					
انتقالية					
نهائية					

- أحسب قيمة  $X_{max}$  ثم استنتج سلم الرسم الناقص على البيان .  
3- عرف زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  ، ثم قدر قيمته بيانيا .  
4- أ- عرف السرعة الحجمية  $v$  للتفاعل ، ثم عبر عنها بدلالة التركيز المولي لشوارد الكروم  $[Cr^{3+}_{(aq)}]$  .  
ب- احسب السرعة الحجمية في اللحظتين  $t = 0$  و  $t = 8$  s .  
ج- فسر على المستوى المجهرى تناقص هذه السرعة مع مرور الزمن .

### التمرين الثالث : (U01-Ex94)

اليوريا  $CO(NH_2)_2$  هي من الملوثات ، تتواجد في فضلات الكائنات الحية و تتفكك ذاتيا وفق تفاعل بطيء و تام ينتج عنه شوارد الأمونيوم  $NH_4^+$  و شوارد السيانات  $CNO^-$  وفق معادلة التفاعل التالية :

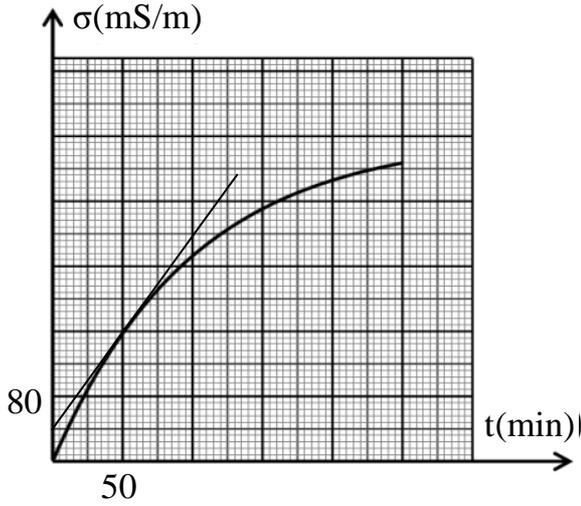


لمتابعة تطور هذا التحول الكيميائي نحضر حجما  $V = 100$  mL من محلول اليوريا تركيزه المولي  $C = 2 \cdot 10^{-2}$  mol/L و نضعه في حمام مائي درجة حرارته  $50^\circ C$  ثم نقيس الناقلية النوعية للمحلول عند لحظات مختلفة .

- 1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحاصل ثم حدد قيمة التقدم الأعظمي  $X_{max}$  للتفاعل .  
2- عبر عن الناقلية النوعية  $\sigma(t)$  بدلالة التقدم  $x(t)$  و الناقلية النوعية المولية للشاردين  $NH_4^+$  ،  $CNO^-$  و حجم الوسط التفاعلي  $V_s$  ، أحسب قيمة  $\sigma_{max}$

3- أثبت أن تقدم التفاعل في لحظة t يعطى بالعلاقة :  $X(t) = \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \sigma(t)$

4- يمثل الشكل التالي منحنى تطور تقدم الناقلية النوعية  $\sigma$  بدلالة الزمن :



أ. أثبت أن عبارة السرعة الحجمية للتفاعل تكون من الشكل :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \frac{d\sigma}{dt}$$

تطورها مع الزمن .

ب- أحسب السرعة الحجمية عند اللحظة  $t = 50 \text{ min}$  .

ج- أثبت أن الناقلية النوعية عند اللحظة  $t_{1/2}$  يعبر عنها

$$\text{بالعلاقة : } \sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2} \text{ ، عين من البيان قيمة } t_{1/2} .$$

يعطى :  $\lambda(\text{CNO}^-) = 11,01 \text{ mSm}^2/\text{mol}$  ،  $\lambda(\text{NH}_4^+) = 9,69 \text{ mSm}^2/\text{mol}$

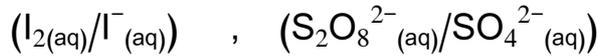
### التمرين الرابع : ( بكالوريا 2010 – رياضيات ) (U01-Ex36)

نمزج في اللحظة  $t = 0$  حجما  $V_1 = 200 \text{ mL}$  من محلول مائي لبيروكسودي كبريتات البوتاسيوم

$(2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})})$  تركيزه المولي  $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  مع حجم  $V_2 = 200 \text{ mL}$  من محلول

مائي ليود البوتاسيوم  $(\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})})$  تركيزه المولي :  $C_2 = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  .

1- إذا علمت أن الثنائيتين (ox/red) الداخلتين في التحول الكيميائي الحاصل هما :

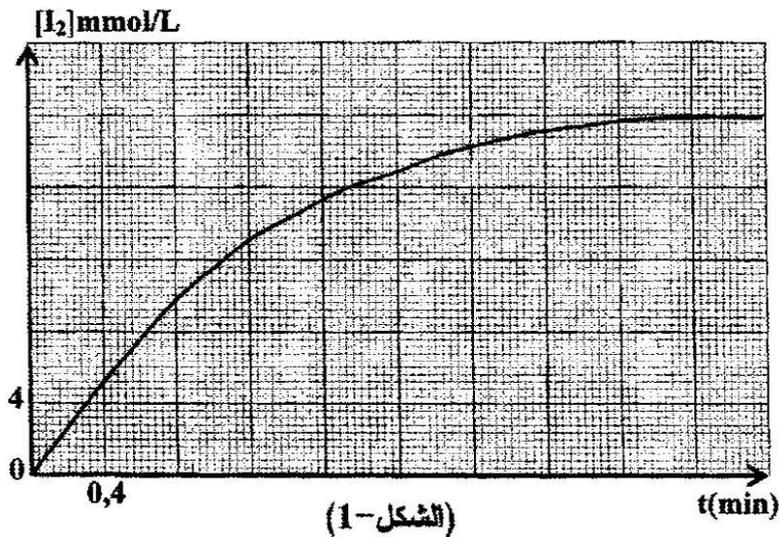


أ- أكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة- إرجاع النمذج للتحول الكيميائي الحاصل .

ب- أنجز جدول لتقدم التفاعل الحادث . استنتج المتفاعل المحد .

2- توجد عدة تقنيات لمتابعة تطور تشكل ثنائي اليود  $\text{I}_2$  بدلالة الزمن . استخدمت واحدة منها في تقدير كمية ثنائي

اليود و رسم البيان :



أ/ كم يستغرق التفاعل من الوقت لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية ؟

ب/ أحسب قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة  $t = t_{1/2}$  .

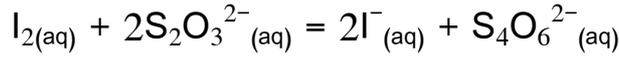
3- إن الطريقة التي أدت نتائجها إلى رسم البيان (الشكل-1) ، تعتمد في تحديد تركيز ثنائي اليود المتشكل عن

طريق المعايرة ، حيث تؤخذ عينات متساوية ، حجم كل منها  $V = 10 \text{ mL}$  من الوسط التفاعلي في أزمنة مختلفة

(توضع العينة مباشرة لحظة أخذها في الماء و الجليد ) ثم نعاير بمحلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم

$(2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)})$  تركيزه المولي  $C' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  .

معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحويل الكيميائي الحادث هي :



أ- أذكر الخواص الأساسية للتفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين ثيوكبريتات الصوديوم و ثنائي اليود .

ب- أوجد عبارة  $[\text{I}_2]$  بدلالة كل من  $V_E$  ،  $V$  ،  $C'$  حيث  $V_E$  هو حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لبلوغ

نقطة التكافؤ  $E$  .

ج- أحسب الحجم المضاف  $V_E$  في اللحظة  $t = 1.2 \text{ min}$  .

## حل التمرين الأول

1- تعريف العامل الحركي :

العامل الحركي هو كل عامل يؤثر في سرعة التفاعل من دون المساس بالتركيب المولي النهائي للجلمة الكيميائية

2- التراكيز الابتدائية لكل من  $S_2O_3^{2-}$  و  $H^+$  في المزيج خلال التجريبتين (1) ، (2) :

التجربة (1) : حجم المزيج في هذه التجربة هو :  $V = V_1 + V_2$  . ( حجم الماء  $V_0 = 0$  )

$$\bullet [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{V_1 + V_2}$$

كمية مادة  $S_2O_3^{2-}$  في المزيج هي نفسها في محلول ثيوكبريتات الصوديوم قبل المزج لذا يكون :

$$n_0(S_2O_3^{2-}) = C_1V_1 \rightarrow [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2} \rightarrow [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{1 \times 5 \cdot 10^{-3}}{(5 + 45) \cdot 10^{-3}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\bullet [H^+]_0 = \frac{n_0(H^+)}{V_1 + V_2}$$

كمية مادة  $H^+$  في المزيج هي نفسها في حمض كلور الماء قبل المزج لذا يكون :

$$n_0(H^+) = C_2V_2 \rightarrow [H^+]_0 = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} \rightarrow [H^+]_0 = \frac{0,2 \cdot 45 \cdot 10^{-3}}{(5 + 45) \cdot 10^{-3}} = 0,18 \text{ mol/L}$$

التجربة (2) : حجم المزيج في هذه التجربة هو :  $V = V_1' + V_2' + V_0$

بنفس الطريقة المتبعة سابقا نجد :

$$\bullet [S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2 + V_0} = \frac{1 \times 5 \cdot 10^{-3}}{(5 + 25 + 20) \cdot 10^{-3}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\bullet [H^+]_0 = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2 + V_0} = \frac{0,2 \times 25 \cdot 10^{-3}}{(5 + 25 + 20) \cdot 10^{-3}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

- التفاعل الأسرع :

نلاحظ أن التركيز الابتدائي لـ  $S_2O_3^{2-}$  في المزيج هو نفسه في التجريبتين و أن التركيز الابتدائي لـ  $H^+$  في المزيج يكون أكبر في التجربة (1) و منه التفاعل يكون أسرع في التجربة (1) ، لأن التفاعل يكون أسرع كلما كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .

3- المقارنة بين  $m_1$  ،  $m_2$  :

كون أن التفاعل أسرع في التجربة (1) تكون سرعة تشكل النواتج أكبر في هذه التجربة ، لذا فكتلة (S) المترسبة في التجربة (1) عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  تكون أكبر ، أي  $m_1 > m_2$  .

4- كيفية تغيير درجة الحرارة في التجربة (2) حتى نحصل على  $m_2 = m_1$  عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  :

لدينا سابقا عند اللحظة  $t = 20 \text{ min}$  :  $m_1 > m_2$  ، و حتى يكون  $m_1 = m_2$  يجب زيادة سرعة التفاعل في التجربة (2) و هذا يتحقق برفع درجة الحرارة في هذه التجربة ، لأن التفاعل تزداد سرعته بازدياد درجة الحرارة .

## حل التمرين الثاني

1- تصنيف التفاعل :

من البيان التفاعل بلغ حده بعد حوالي 20 دقيقة ، إذن يمكن القول عن التفاعل الحادث أنه بطيء .

2- إكمال جدول التقدم :

	$3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{CO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$					
الحالة	كمية المادة (mmol)					
ابتدائية	3	0.8	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	$3 - 3x$	$0.8 - x$	بوفرة	$2x$	$6x$	بوفرة
نهائية	$3 - 3x_{\text{max}}$	$0.8 - x_{\text{max}}$	بوفرة	$2x_{\text{max}}$	$6x_{\text{max}}$	بوفرة

▪  $n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_1 V_1 = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3 \text{ mmol}$

▪  $n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 V_2 = C_2 V_2 = 0.8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0.8 \text{ mmol}$

- قيمة  $x_{\text{max}}$  :

- بفرض أن  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  متفاعل محدد :

$$3 - 3x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = 1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

- بفرض أن  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  متفاعل محدد :

$$0.8 - x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = 0.8 \text{ mmol} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

إذن :  $x_{\text{max}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  و المتفاعل المحدد هو  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  .

- سلم الرسم الناقص :

القيمة  $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  تقابلها في البيان 4 cm و عليه :

$$\begin{cases} 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow 4 \text{ cm} \\ X \text{ mol} \rightarrow 1 \text{ cm} \end{cases}$$

و منه :

$$X = \frac{1 \cdot 8}{4} = 2 \text{ cm}$$

إذن سلم الرسم الناقص هو :

$$1 \text{ cm} \rightarrow 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3- تعريف زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  :

زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

قيمة  $t_{1/2}$  :

- نحسب  $[\text{Cr}^{3+}]_{1/2}$  ، و من جدول التقدم :

$$[\text{Cr}^{3+}]_{1/2} = \frac{2x_{1/2}}{V_T}$$

- حسب تعريف  $t_{1/2}$  يمكن كتابة :

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_{\text{max}}}{2} = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

و منه :

$$[\text{Cr}^{3+}]_{1/2} = \frac{2.4 \cdot 10^{-4}}{0,1 + 0,1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد :  $t_{1/2} = 4 \text{ s}$  .  
طريقة ثانية :

$$t = t_{1/2} \rightarrow [\text{Cr}^{3+}]_{1/2} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_f}{2}$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد :  $t_{1/2} = 4 \text{ s}$  .  
4- أ- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

السرعة الحجمية للتفاعل هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم 1L يعبر عنها بالعلاقة :

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

- عبارة السرعة الحجمية بدلالة  $[\text{Cr}^{3+}]$  :  
إذا رمزنا للسرعة الحجمية بـ  $v$  يكون :

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

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{2x}{V} \rightarrow \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{2}{V} \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{V}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية :

$$v = V \cdot \frac{V}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} \rightarrow v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

ب- حساب السرعة الحجمية عند  $t = 0$  ،  $t = 8 \text{ s}$  :

لدينا :  $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$  حيث :  $\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$  هو ميل مماس المنحنى  $[\text{Cr}^{3+}] = f(t)$  .

- من البيان عند اللحظة  $t = 0$  :

$$\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{4.2 \cdot 10^{-3}}{1,5.2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \rightarrow v = 0,5 \cdot 1,33 \cdot 10^{-3} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.s}$$

- من البيان عند اللحظة  $t = 8 \text{ s}$  :

$$\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{1,5.2 \cdot 10^{-3}}{8} = 7,5 \cdot 10^{-3} \rightarrow v = 0,5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.s}$$

ج- التفسير المجهرى لتناقص السرعة :

يفسر تناقص السرعة بتناقص التصادمات الفعالة نتيجة تناقص تركيز المتفاعلات أثناء التفاعل .

## حل التمرين الثالث

1- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	Co(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +	CNO <sup>-</sup>
ابتدائية	x = 0	n <sub>0</sub>	0	0
انتقالية	x	n <sub>01</sub> - 3 x	x	x
نهائية	x <sub>max</sub>	n <sub>0</sub> - 3 x <sub>max</sub>	x <sub>max</sub>	x <sub>max</sub>

$$n_0 = CV = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- قيمة x<sub>max</sub> :  
Co(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> متفاعل وحيد و عليه من جدول التقدم يكون :

$$n_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2- عبارة x بدلالة σ و λ(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ، λ(CNO<sup>-</sup>) و V :

$$\sigma_{(t)} = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+]_{(t)} + \lambda(\text{CNO}^-) [\text{CNO}^-]_{(t)}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\sigma_{(t)} = \lambda(\text{NH}_4^+) \frac{x_{(t)}}{V} + \lambda(\text{CNO}^-) \frac{x_{(t)}}{V}$$

$$\sigma_{(t)} = \frac{(\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{CNO}^-))}{V} x_{(t)}$$

قيمة σ<sub>max</sub> :  
مما سبق :

$$\sigma_{\max} = \frac{(\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{CNO}^-))}{V} x_{\max}$$

$$\sigma_{\max} = \frac{(9,69 \cdot 10^{-3} + 11,01 \cdot 10^{-3})}{0,1 \cdot 10^{-3}} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0,414 \text{ S/m}$$

3- إثبات  $x_{(t)} = \frac{x_{\max}}{\sigma_{\max}} \sigma_{(t)}$  :

لدينا سابقا :

$$\sigma = \frac{(\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{CNO}^-))}{V} x \dots\dots\dots (1)$$

و في نهاية التفاعل نكتب :

$$\sigma_{\max} = \frac{(\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{CNO}^-))}{V} x_{\max} \dots\dots\dots (2)$$

بقسمة (1) ، (2) :

$$\frac{\sigma_{(t)}}{\sigma_{\max}} = \frac{\frac{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{CNO}^-)}{V} X_{(t)}}{\frac{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{CNO}^-)}{V} X_{\max}} \rightarrow \frac{\sigma_{(t)}}{\sigma_{\max}} = \frac{X_{(t)}}{X_{\max}} \rightarrow X_{(t)} = \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \sigma_{(t)}$$

$$\therefore V_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{-3 إثبات}$$

حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

$$V_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

و لدينا سابقا :

$$X_{(t)} = \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \sigma_{(t)}$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{dx_{(t)}}{dt} = \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \frac{d\sigma_{(t)}}{dt}$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية :

$$V_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \frac{d\sigma_{(t)}}{dt}$$

- كيفية تطور السرعة الحجمية بمرور الزمن :

من العبارة السابقة للسرعة الحجمية ، السرعة الحجمية تتناسب طرديا مع ميل مماس المنحنى  $\frac{d\sigma}{dt}$  و كون أن ميل المماس يتناقص بمرور الزمن فالسرعة الحجمية خلال التحول الكيميائي تتناقص هي أيضا بمرور الزمن .

ب- السرعة عند  $t = 50 \text{ min}$

من البيان عند  $t = 50 \text{ min}$  .

$$\frac{d\sigma_{(t)}}{dt} = \frac{1,5 \cdot 80 \cdot 10^{-3}}{50} = 2,40 \cdot 10^{-3}$$

$$V_{\text{vol}} = \frac{1}{0,1} \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,414} \cdot 2,40 \cdot 10^{-3} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.min}$$

$$\therefore \sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2} \quad \text{ج- إثبات أن}$$

مما سبق :

$$x = \frac{X_{\max}}{\sigma_{\max}} \sigma \rightarrow \sigma = \frac{\sigma_{\max}}{X_{\max}} x$$

عند اللحظة  $t_{1/2}$  نكتب :

$$\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{X_{\max}} X_{1/2}$$

و حسب تعريف  $t_{1/2}$  :

$$x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$$

و منه يصبح :

$$\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{x_{\max}} \frac{x_{\max}}{2} \rightarrow \sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2}$$

- قيمة  $t_{1/2}$  :  
مما سبق :

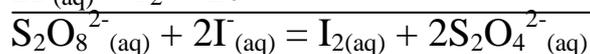
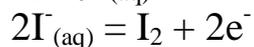
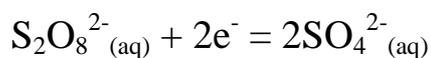
$$\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{\max}}{2} = \frac{0,414}{2} = 0,207 \text{ S/m}$$

بالإسقاط نجد :

$$t_{1/2} = 1,4 \cdot 50 = 70 \text{ min}$$

## حل التمرين الرابع

1- أ- المعادلة الكيميائية :



ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$	$+ 2\text{I}^-(\text{aq})$	$= \text{I}_2(\text{aq})$	$+ 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
ابتدائية	$x = 0$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	0	0
انتقالية	$x$	$8 \cdot 10^{-3} - x$	$8 \cdot 10^{-2} - 2x$	$x$	$x$
نهائية	$x_{\max}$	$8 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$8 \cdot 10^{-2} - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

$$\bullet n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_1 V_1 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mo}$$

$$\bullet n_0(\text{I}^-) = C_2 V_2 = 4 \cdot 10^{-1} \cdot 0,2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

● المتفاعل المحد :

- بفرض أن  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  متفاعل محد :

$$8 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- بفرض أن  $\text{I}^-$  متفاعل محد :

$$8 \cdot 10^{-2} - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

إذن :  $x_{\max} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  و المتفاعل المحد هو  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

2- الزمن المستغرق لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية :

من جدول التقدم  $[I_2] = \frac{n(I_2)}{V}$  ، هذا يعني أن  $[I_2]$  تتناسب طرديا مع  $n(I_2)$  و بالتالي الزمن المستغرق لإنتاج نصف كمية  $n(I_2)$  هو نفسه الزمن المستغرق لبلوغ  $[I_2]$  نصف قيمته النهائية  $\frac{[I_2]_f}{2}$  ، بالإسقاط في البيان مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد :  $t = t_{1/2} = 0.84 \text{ s}$  .

ب- قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة  $t_{1/2}$  :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود بدلالة ميل مماس المنحنى  $\frac{d[I_2]}{dt}$  .  
- حسب تعريف السرعة الحجمية :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$[I_2] = \frac{x}{V} \rightarrow x = [I_2]V$$

بالتعويض في عبارة السرعة الحجمية :

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{V} \frac{d[I_2]V}{dt} \rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{V d[I_2]}{V dt} \rightarrow v_{\text{vol}} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

من البيان عند اللحظة  $t_{1/2}$  :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = 9 \cdot 10^{-3} \rightarrow v_{\text{vol}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$$

3-أ- الخواص الأساسية للتفاعل :

هذا التفاعل هو تفاعل معايرة يتميز بالخواص التالية : سريع و تام .

ب- عبارة  $[I_2]$  بدلالة  $V$  ،  $V_E$  ،  $C'$  :

عند التكافؤ و اعتمادا على معادلة المعايرة :

$$\frac{n_0(I_2)}{1} = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$[I_2]V = \frac{C'V_E}{2} \rightarrow [I_2] = \frac{C'V_E}{2V}$$

حيث  $V$  هو حجم العينة المأخوذة .

ج- حساب الحجم المضاف  $V_E$  :

من العبارة  $[I_2] = \frac{C'V_E}{2V}$  السابقة يكون :

$$V_E = \frac{2[I_2]V}{C'}$$

من البيان (الشكل-1) :

$$t = 1.2 \text{ min} \rightarrow [I_2] = 3,3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ومنه :

$$V_E = \frac{2 \times 1,3 \cdot 10^{-2} \times 0,01}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,64 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 26,4 \text{ mL}$$

تمنيتي لكم التوفيق و النجاح