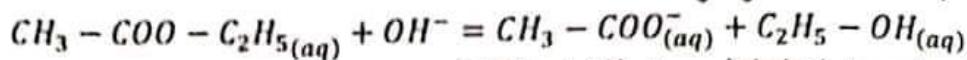


التمرين 17:

تصин استر هو تفاعل الاستر $R - COO - R'$ مع محلول مانى لهيدروكسيد الصوديوم $(Na_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-)$ نزج في اللحظة $t = 0$ كمية $n_1 = 1 \text{ mmol}$ من هيدروكسيد الصوديوم مع كمية زائدة من الاستر. المعللة المنتجة للتفاعل الكيميائي هي:



(1) بين كيف يمكن متابعة هذا التطور بواسطة قياس الناقلية.

(2) تقس ناقلية المزيج في لحظات مختلفة ونسجل النتائج في الجدول التالي:

$t(\text{min})$	0	5	9	13	20	27	نهاية التطور
$G(\text{ms})$	2,5	2,10	1,92	1,78	1,60	1,48	0,91
$x(\text{mmol})$							

أ/ عبر عن الناقلية G بدلالة ثابت خلية القياس K وتراكيز الشوارد المتواجدة في المزيج التفاعلي.

ب/ باستعمال قيمة الناقلية عند اللحظة $t = 0$ ، احسب النسبة $\frac{K}{V}$ مبينا وحدتها، V هو حجم المزيج التفاعلي.

ج/ أنشئ جدول لتقدم هذا التفاعل ثم تأكيد من قيمة الناقلية في نهاية التطور.

(3) نرمز له $G(t)$ الناقلية في اللحظة t ، تأكيد أن عبارة التقدم x في كل لحظة بدلالة $G(t)$ هي:

$$x = 1,57 \times 10^{-3} - 0,63 \cdot G(t)$$

(4) باستعمال هذه العلاقة املأ السطر الثالث من الجدول

(5) مثل البيان $f(t) = x$ واستنتج منه زمن نصف التفاعل.

يعطى: $\lambda_{OH^-} = 20,0 \text{ ms.m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 \text{ ms.m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{Na^+} = 5,0 \text{ ms.m}^2/\text{mol}$

تصحيح التمرين 17:

(1) يمكن متابعة التطور بواسطة قياس الناقلية لوجود شوارد موجبة وسلبية في الوسط التفاعلي.

(2) أ/ التعبير عن G بدلالة K والتراكيز: $G = K \times \sigma$

$$G = K \times (\lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{HO^-} \times [HO^-] + \lambda_{B^-} \times [B^-])$$

نضع: $B^- = CH_3COO^-$

ب/ حساب $\frac{K}{V}$

$$G_0 = K(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \times \frac{n_1}{V} \Rightarrow \frac{K}{V} = \frac{G_0}{(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})n_1} = 100 \text{ m}^{-2}$$

ج/ جدول التقدم:

المعادلة	$CH_3 - COO - C_2H_5_{(aq)} + OH^- \rightarrow CH_3 - COO_{(aq)}^- + C_2H_5 - OH_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	بوفرة	n_1	0	0
انتقالية	x	بوفرة	$n_1 - x$	x	x
نهائية	x_f	بوفرة	$n_1 - x_f$	x_f	x_f

$$x_f = n_1 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$G_f = K \times (\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Na^+}) \times \frac{n_1}{V} = 0,91 \text{ ms}$$

(3) إيجاد عبارة x :

$$G(t) = K \times \left[\left(\lambda_{OH^-} \times \frac{n_1 - x}{V} \right) + \lambda_{Na^+} \times \left(\frac{n_1}{V} \right) + \lambda_{B^-} \times \left(\frac{x}{V} \right) \right]$$

$$G(t) = \frac{K}{V} [(\lambda_{OH^-} - (n_1 - x)) + \lambda_{Na^+} \cdot n_1 + \lambda_{B^-} \cdot x]$$

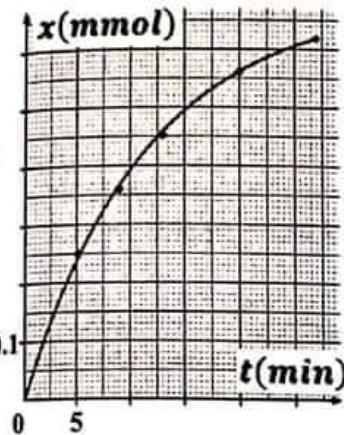
$$G(t) = \frac{K}{V} [(\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+}) \times n_1 + (-\lambda_{OH^-} + \lambda_{B^-}) \cdot x]$$

$$G(t) = 2,5 \times 10^{-3} - 1,59x$$

$$x = \frac{2,5 \times 10^{-3} - G(t)}{1,59} \Rightarrow x(mol) = 1,57 \times 10^{-3} - 0,63G(t)$$

(إكمال الجدول: 4)

$t(min)$	0	5	9	13	20	27	نهاية التطور
$x(mmol)$	0	0,25	0,36	0,45	0,56	0,63	≈ 1



(رسم البيان واستنتاج: 5)

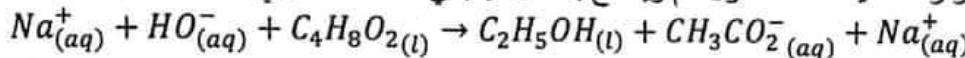
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = \frac{1 \times 10^{-3}}{2} = 0,5 \times 10^{-3} mol$$

$$\Rightarrow x(t_{1/2}) = 0,5 mmol$$

$$t_{1/2} \approx 15,6 min \quad \text{بالإسقاط نجد:}$$

التمرين 18:

نريد اصطناع إيثانوات الصوديوم في المخبر انطلاقاً من تفاعل إيثانوات الإيثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، عند درجة حرارة المحيط، هذا التحول تام وينتج بتفاعل كيميائي معادله كما يلي:



معطيات:

- الناقلة المولية الشاردية عند $20^\circ C$ لبعض الشوارد:

الشاردة	Na^+	HO^-	$CH_3CO_2^-$
$\lambda(S.m^2.mol^{-1})$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-3}$

- الكتلة المولية لإيثانوات الإيثيل: $M = 88 g/mol$.- الكتلة الحجمية لإيثانوات الإيثيل: $\rho = 0,90 g/mL$.(1) نضع في ببشر حجماً $V_0 = 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_0 = 10^{-3} mol \cdot mL^{-1}$ ونشغل المخلط المغناطيسي، في اللحظة $t = 0$ نضيف حجماً $V_1 = 1,0 mL$ من إيثانوات الإيثيل،ثم نغمر في المزيج خلية قياس الناقلة لمتابعة قيمة الناقلة النوعية σ للمزيج بمراور الزمن. درجة حرارة الوسط التفاعلي تبقى ثابتة عند $20^\circ C$.

أ/ احسب كميات المادة الابتدائية في المزيج لكل من هيدروكسيد الصوديوم وإيثانوات الإيثيل.

ب/ أنشئ جدول تقدم التفاعل، وحدد المتفاعل المحد.

(2) نهمل الحجم V_1 ، ونعتبر حجم المزيج $V = V_0$:أ/ اكتب عبارة الناقلة النوعية للمزيج σ بدلالة $[x_i]$ و λ_i ، حيث $[x_i]$ يمثل تركيز النوع الشاردي في المحلول، و λ_i الناقلة النوعية المولية الشاردية لهذا النوع.ب/ بين أن عبارة الناقلة النوعية للمزيج في اللحظة $t = 0$ هي: $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \cdot C_0$ ج/ بين أن عبارة σ للمزيج في أي لحظة t بدلالة تقدم التفاعل x هي:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V} (\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-})$$

(3) متابعة الناقلة النوعية σ للمزيج سمحت بالحصول على جدول القياسات التالي:

$t(min)$	0	2	4	6	8	10	12	14
$\sigma(mS \cdot m^{-1})$	25	15,8	11,9	10,3	9,5	9,2	9,1	9,1
$x(mmol)$	0	0,114	0,165	0,184	0,192	0,196	0,200	0,200

أ/ لماذا تتناقص الناقلة النوعية للمحلول أثناء هذا التحول الكيميائي؟

ب/ ارسم المنحنى $x = f(t)$.

ج/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل، كيف تغير هذه السرعة بمرور الزمن؟ ببرر إجابتك.

د/ هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى في اللحظة $t = 14 \text{ min}$ ؟ علل.

ه/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وحدد قيمته.

و/ نعيد نفس التجربة في حمام مائي عند 40°C هل قيمة $t_{1/2}$ تزداد، تتناقص، أم تبقى كما هي؟ ببرر إجابتك.

تصحيح التمرين 18:

(1) أ/ حساب كميات المادة الابتدائية:

$$n_0(OH^-) = C_0 \cdot V_0 = 10^{-3} \times 0,2 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad / \quad m = \rho \cdot V = 0,9 \text{ g}$$

$$n_0(C_4H_8O_2) = \frac{m}{M} = \frac{0,9}{88} = 0,01 \text{ mol}$$

ب/ جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$C_4H_8O_2 + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CO_2^-$			
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	0	0,01	2×10^{-4}	0	0
انتقالية	x	$0,01 - x$	$2 \times 10^{-4} - x$	x	x
نهائية	x_f	$0,01 - x_f$	$2 \times 10^{-4} - x_f$	x_f	x_f

- تحديد المتفاعل المحد: نفرض أن: $C_4H_8O_2$ هو المتفاعل المحد فنجد: $x_{max} = 0,01 \text{ mol}$

نفرض أن: OH^- هو المتفاعل المحد فنجد: $x_{max} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$

بما أن: $0,01 < 2 \times 10^{-4}$ فإن المتفاعل المحد هو: OH^- .

حيث: $x_{max} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(2) أ/ عبارة الناقلة النوعية للمزيج σ بدلالة $[xi]$ و λ_i :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{OH^-} \times [OH^-] + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times [CH_3CO_2^-]$$

ب/ عبارة الناقلة النوعية للمزيج في اللحظة $t = 0$: عند $t = 0$ لم يتشكل بعد:

$$\sigma_0 = \lambda_{Na^+} \times [Na^+]_0 + \lambda_{OH^-} \times [OH^-]_0$$

$$\sigma_0 = \lambda_{Na^+} \times C_0 + \lambda_{OH^-} \times C_0 = C_0 \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$$

ج/ عبارة σ للمزيج في لحظة t :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{OH^-} \times [OH^-] + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times [CH_3CO_2^-]$$

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times C_0 + \lambda_{OH^-} \times \left(\frac{n_0 - x}{V} \right) + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times \left(\frac{x}{V} \right)$$

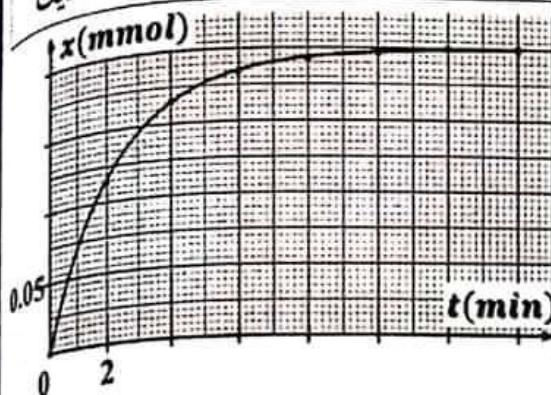
$$\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) \times C_0 + \frac{x}{V} (-\lambda_{OH^-} + \lambda_{CH_3CO_2^-}) = \sigma_0 + \frac{x}{V} (-\lambda_{OH^-} + \lambda_{CH_3CO_2^-})$$

(3) / تناقص الناقلة النوعية للمحلول أثناء هذا التحول الكيميائي بسبب اختفاء شوارد OH^- ذات الناقلة النوعية المولية الشاردية الكبيرة وتشكل CH_3COO^- ذات الناقلة النوعية المولية الشاردية الصغيرة نسبيا. ($\lambda_{OH^-} > \lambda_{CH_3CO_2^-}$)

الوحدة 01: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

شنايدر

ب/ رسم المنحنى:



ج/ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في وحدة الحجم يعطى:

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

-تناقص السرعة الحجمية تدريجيا مع مرور الزمن إلى أن تتعدم بسبب تناقص عدد الأفراد الكيميائية وبالتالي التصادمات الفعالة ما يؤدي إلى تناقص في السرعة.

د/ نعم يمكن اعتبار أن التفاعل قد انتهى في اللحظة $t = 14 \text{ min} = x_{max}$

هـ/ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_f}{2} = \frac{2 \times 10^{-4}}{2} = 10^{-4} \text{ mol}$$

بالإسقاط على البيان نجد: $t_{1/2} \approx 1,8 \text{ min}$

و/ عندما نعيد التجربة في حمام مائي عند 40°C : يبلغ التفاعل هذه في مدة أقل (تزداد سرعة التفاعل) أي تزداد تواتر الاصطدامات الفعالة وبالتالي ينقص زمن نصف التفاعل لأن درجة الحرارة عامل حركي.

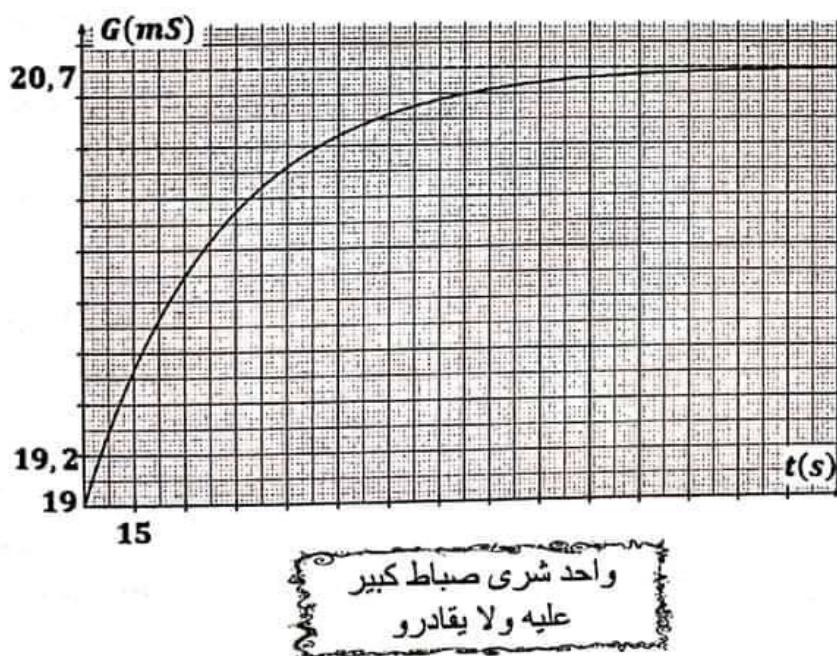
التمرين 19:

تفاعل أكسدة وإرجاع بين شوارد بيروكسديكربونات (aq) $S_2O_8^{2-}$ و شوارد اليود (aq) I^- في محلول مائي.

المعطيات: الثنائيات مرجع/مؤكسد: $(I_2(aq)/I^-(aq))$ ، $(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}(aq))$

ندخل في كأس، حجما $V_1 = 40 \text{ mL}$ لمحلول مائي من بيروكسديكربونات البوتاسيوم (aq) $2K^+(aq) + S_2O_8^{2-}$ ذي التركيز المولي $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. في اللحظة $t = 0$ نضيف حجما $V_2 = 60 \text{ mL}$ من محلول ليد البوتاسيوم (aq) ذي التركيز المولي $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. بواسطة جهاز قياس الناقلة مرتبط بنظام لرصد المعطيات والذي يمكن من تتبع تطور ناقلة محلول خلال الزمن.

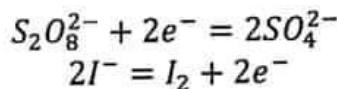
المنحنى المحصل عليه هو كالتالي:



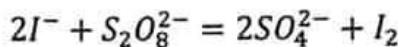
- (1) اكتب المعادلتين النصفيتين الداخلتين في التفاعل.
- (2) اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة-إرجاع للتحول الكيميائي الحادث.
- (3) أنجز جدول تقدم التفاعل ثم اكتب عبارة تراكيز مختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المزيج بدلالة التقدم x والحجم V للمزيج
- (4) بين أن العلاقة بين الناقلة G والتقدم x للتفاعل يمكن كتابة على الشكل:
- $$(A + Bx) = \frac{1}{V} G \quad \text{حيث } V \text{ هو الحجم الكلي للمحلول، و } A, B \text{ ثابتان يطلب تعريفهما.}$$
- (5) أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة التقدم x ، واستنتج تعبيراً بدلالة الناقلة G .
- ب/ من البيان، احسب قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 30s$.
- ج/ حدد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل.
- د/ باستغلال نتيجة السؤال السابق، تحقق حسابياً من قيمة G_{max} الناقلة الأعظمية عند نهاية التفاعل، ثم حدد بيانياً لحظة انتهاء التفاعل.
- (6) احسب $\frac{t}{1/2}$.
- تعطى: $B = 42 \text{ mS.l.mol}^{-1}$ و $A = 1,9 \text{ mS.l}$

تصحيح التمارين 19:

(1) المعادلتين النصفيتين:



(2) معادلة التفاعل الإجمالية:



(3) جدول تقدم التفاعل:

المعادلة	$S_2O_8^{2-} (aq)$	$+ 2I^- (aq)$	$= 2SO_4^{2-} (aq)$	$+ I_2 (aq)$	
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	$n_1 = C_1 \cdot V_1$	$n_2 = C_2 \cdot V_2$	0	0
انتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

$$n_1 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad n_2 = 9 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{حيث:}$$

عبارة التراكيز بدلالة x و V :

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{4 \times 10^{-3} - x}{V} \quad ; \quad [SO_4^{2-}] = \frac{2x}{V}$$

$$[I^-] = \frac{9 \times 10^{-3} - 2x}{V} \quad ; \quad [I_2] = \frac{x}{V}$$

$$[K^+] = \frac{2 \times n_1 + n_2}{V} = \frac{1,7 \times 10^{-2}}{V}$$

(4) بيان عبارة G : نعلم أن:

$$G = \sigma K = (\lambda_{S_2O_8^{2-}} \times [S_2O_8^{2-}] + \lambda_{SO_4^{2-}} \times [SO_4^{2-}] + \lambda_{I^-} \times [I^-] + \lambda_{K^+} \times [K^+]) \times K$$

$$G = \frac{K}{V} ((4 \times 10^{-3} - x) \cdot \lambda_{S_2O_8^{2-}} + 2x \cdot \lambda_{SO_4^{2-}} + (9 \times 10^{-3} - 2x) \cdot \lambda_{I^-} + (1,7 \times 10^{-2}) \cdot \lambda_{K^+})$$

$$G = \frac{K}{V} ((4 \times 10^{-3} \lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9 \times 10^{-3} \lambda_{I^-} + 1,7 \times 10^{-2} \lambda_{K^+}) + (2\lambda_{SO_4^{2-}} - 2\lambda_{I^-} - \lambda_{S_2O_8^{2-}}) \cdot x)$$

$$A = K(4 \times 10^{-3} \lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9 \times 10^{-3} \lambda_{I^-} + 1,7 \times 10^{-2} \lambda_{K^+})$$

$$B = K(2\lambda_{SO_4^{2-}} - 2\lambda_{I^-} - \lambda_{S_2O_8^{2-}})$$

الوحدة 01: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

5) أ/تعريف السرعة الحجمية: هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن خلال وحدة تعطى بالعلاقة:

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

استنتاج العبارة: لدينا: $G = \frac{1}{V} (A + Bx)$ باشتاقاق الطرفين:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{B}{V} \times \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{V dG}{B dt}$$

إذن تصبح عبارة السرعة الحجمية:

$$v_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \left(\frac{V dG}{B dt} \right) = \frac{1}{B} \times \frac{dG}{dt}$$

ب/حساب السرعة الحجمية $t = 30 s$

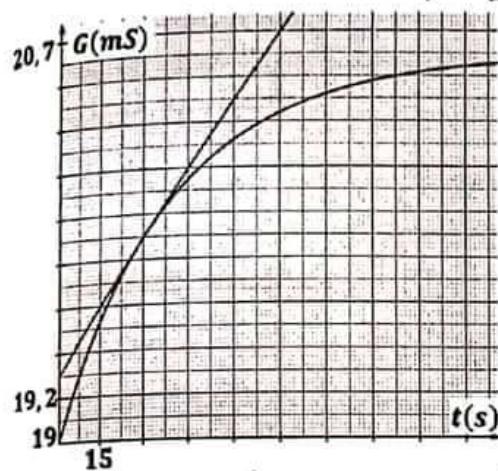
$$v_{vol} = \frac{1}{42 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{19,9 - 19,3}{30 - 0} \right) 10^{-3}$$

$$v_{vol} = 4,76 \times 10^{-4} mol/L.s$$

ج/حساب x_{max} : من جدول التقدم لدينا:

$$\begin{cases} x_{max} = 4 \times 10^{-3} mol \\ \text{أو} \\ x_{max} = 4,5 \times 10^{-3} mol \end{cases}$$

د/لدينا: $x_{max} = 4 \times 10^{-3} mol$ ونعلم أن:



$$G_{max} = \frac{1}{V} (A + Bx_{max}) = \frac{1}{0,1} (1,9 \times 10^{-3} + 42 \times 10^{-3} \times 4 \times 10^{-3})$$

$$G_{max} \approx 20,7 mS$$

بالإسقاط بيانيًا نجد: $t = 210 s$ وفي اللحظة يمكن اعتبار التفاعل منتهي.

(6) إيجاد $t_{1/2}$:

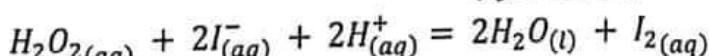
$$G(t_{1/2}) = \frac{G_0 + G_f}{2} = \frac{19 + 20,7}{2} = 19,85 mS$$

بالإسقاط نجد: $t_{1/2} \approx 30 s$

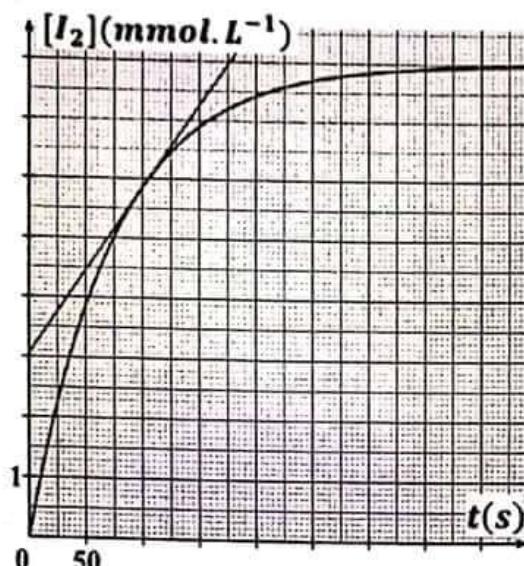
تمارين المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة

التمرين 20:

لأجل الدراسة الحرارية لتفاعل محلول يود البوتاسيوم مع الماء الأكسجيني، نحضر في ببشر في اللحظة $t = 0$ المزيج التفاعلي s المشكّل من الحجم $V_1 = 368 mL$ من محلول يود البوتاسيوم تركيزه $C_1 = 0,05 mol \cdot L^{-1}$ والحجم $V_2 = 32 mL$ من الماء الأكسجيني الذي تركيزه $C_2 = 0,1 mol \cdot L^{-1}$ وكمية كافية من حمض الكبريت المركز، فيتم إرجاع الماء الأكسجيني بواسطة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ وفق تفاعل بطيء ينتج عنه ثانوي اليود. نندرج التفاعل الكيميائي الحادث بالمعادلة الآتية:



نتابع التطور الحراري للتفاعل من خلال قياس التركيز المولى لثانوي اليود المتشكل في لحظات زمنية متعدّلة، وذلك باستخدام طريقة المعايرة اللونية الآتية: نأخذ في اللحظة t عينة حجمها $V = 40,0 mL$ من المزيج التفاعلي s ونسكبها في ببشر يحتوي الجليد المنصهر والنشاء، فيتبّون المزيج بالأزرق، بعد ذلك نضيف تدريجيًا إلى هذه العينة محلولاً مائياً لثيوکبريتات الصوديوم $(Na_2S_2O_3)_{(aq)}$ الذي تركيزه المولى $C_3 = 0,1 mol \cdot L^{-1}$ غاية اختفاء اللون الأزرق. باستغلال الحجم V_E لثيوکبريتات الصوديوم المضاف ومعادلة تفاعل المعايرة نستنتج التركيز المولى لثانوي اليود في اللحظة t .



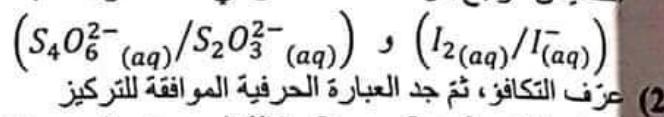
نعيد العملية في لحظات متتابعة، ثم نرسم تطور التركيز المولى لثنائي اليود $[I_2]_{(aq)}$ المتشكل بدلاة الزمن t فنحصل على المنحنى البياني.

(1) / وضح برسم تخطيطي التركيب المستعمل في عملية المعايرة.

ب/ ما هي الوسيلة التي تستعملها لأخذ 40 mL من المزيج التفاعلي؟

ج/ اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

الثانيتان مرجع/مؤكدة المساهمتان في هذا التحول هما:



(2) عرف التكافؤ، ثم جد العبارة الحرافية الموافقة للتركيز المولى لثنائي اليود $[I_2]_{(aq)}$ بدلاة الحجم V_E والحجم

والتركيز المولى C_3 لثيوکبريريات الصوديوم.

(3) أنشئ جدول للتقدم المميز لتفاعل يود البوتاسيوم والماء الأكسجيني وبين أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحدد.

(4) عرف ν السرعة الحجمية للتفاعل، ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 100\text{ s}$.

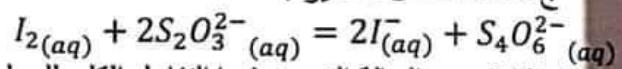
(5) جد بيانياً زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

تصحيح التمارين 20:

1- الرسم التخطيطي:

ب- الوسيلة هي: ماصة عيارية بحجم 20 mL أو ماصة درجة 50 mL

ج- معادلة تفاعل المعايرة:



(2) التكافؤ هو الحالة التي يتم فيها التفاعل الكلي للمحلول المعاير وفق المعاملات ستوكيمترية، أو الحالة التي يكون فيها المزيج ستوكيمتر.

$$\begin{aligned} n(I_2) &= \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} \Rightarrow \frac{[I_2]V}{1} \\ &= \frac{C_3 \times V_E}{2} \Rightarrow [I_2] \\ &= \frac{C_3 \times V_E}{2V} \end{aligned}$$

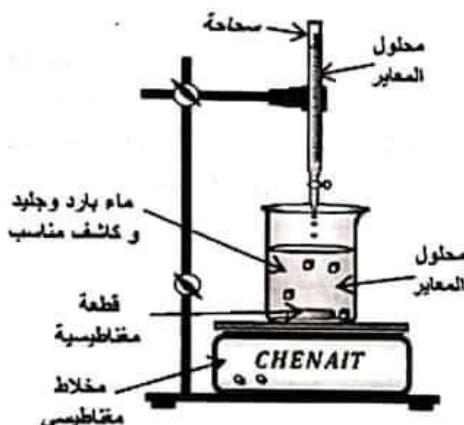
(3) جدول تقدم التفاعل:

ال الحالات	معادلة التفاعل	$H_2O_2_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = 2H_2O_{(l)} + I_2_{(aq)}$	كميات المادة (mmol)
ابتدائية	0	3,2	18,4
انتقالية	x	$3,2 - x$	$18,4 - 2x$
نهائية	x_f	$3,2 - x_f$	$18,4 - 2x_f$

تحديد المتفاعل المحدد:

$$\begin{cases} 3,2 - x_{max} = 0 \\ 18,4 - 2x_{max} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{max_1} = 3,2 \text{ mmol} \\ x_{max_2} = 9,2 \text{ mmol} \end{cases}$$

ومنه المتفاعل المحدد هو: H_2O_2



4) السرعة الحجمية: هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في 1 لتر من الوسط التفاعلي، $v_{vol} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$

$$v_{vol} = \frac{1}{V} \frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{6 - 3,2}{100 - 0} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}.s^{-1}$$

لما $s = 100$ فإن:

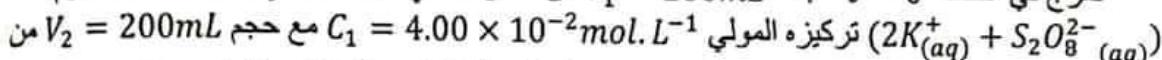
: $t_{1/2}$ إيجاد

$$[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{[I_2]_f}{2} = 4 \text{ mmol/L}$$

بالإسقاط على البيان نجد: $t_{1/2} \approx 50s$

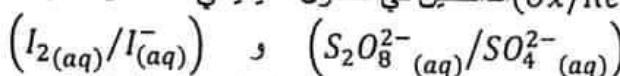
التمرين 21:

نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 200mL$ من محلول مانى لبوروكسودى كبريتات البوتاسيوم



محلول مانى لiod البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولى $C_2 = 4.0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

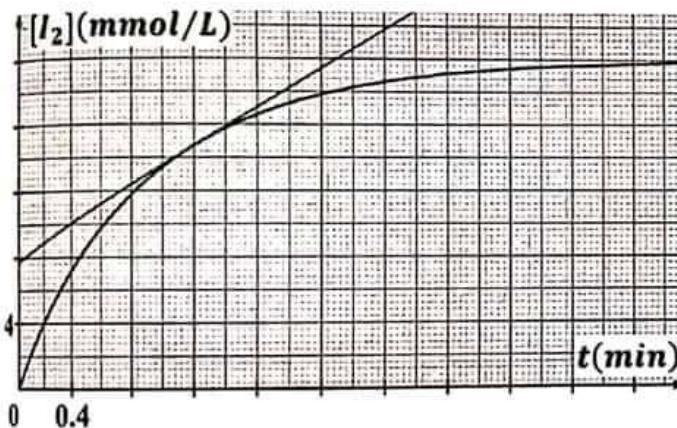
I. إذا علمت أن الثنائيين (Ox/Red) الداخلتين في التحول الكيميائى الحالى هما:



1) اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة-إرجاع الممنذج للتحول الكيميائى الحالى.

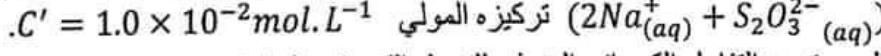
2) أنجز جدولًا تقدم التفاعل الحالى. استنتاج المتفاصل المحد.

II. توجد عدة تقنيات لمتابعة تطور تشكيل ثانى اليود I_2 بدلالة الزمن. استخدمت واحدة منها في تقدير كمية ثانى اليود ورسم البيان:

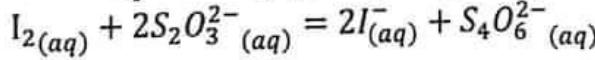


شيء يأكل كل شيء وعندما
يشرب يموت فما هو؟

III. إن الطريقة التي أدىت نتائجها إلى رسم البيان المقابل، تعتمد في تحديد تركيز ثانى اليود المتشكل عن طريق المعايرة، حيث تؤخذ عينات متساوية، حجم كل منها $V = 10mL$ من الوسط التفاعلى في أزمنة مختلفة (توضع العينة مباشرة لحظة أخذها في الماء والجليد) ثم تعاير محلول مانى لثيوكبريتات الصوديوم



المعادلة المعبرة عن التفاعل الكيميائى الممنذج للتحول الكيميائى الحالى هي:



1) اذكر الخواص الأساسية لتفاعل المعايرة.

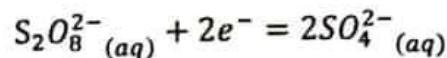
2) أوجد عبارة $[I_2]$ بدلالة كل من V , V_E , C' . حيث V_E هو حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ E .

3) احسب الحجم المضاف V_E في اللحظة $t = 1.2 \text{ min}$.

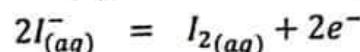
تصحيح التمرين 21:

(1) كتابة المعادلة المعبرة عن التفاعل:

(معادلة الإرجاع)



(معادلة الأكسدة)

(معادلة أكسدة - إرجاع)
$$\frac{S_2O_8^{2-} \text{ (aq)} + 2I^- \text{ (aq)}}{2} \rightarrow 2SO_4^{2-} \text{ (aq)} + I_2 \text{ (aq)}$$

(2) جدول التقدم:

المعادلة		$S_2O_8^{2-} \text{ (aq)} + 2I^- \text{ (aq)} \rightarrow 2SO_4^{2-} \text{ (aq)} + I_2 \text{ (aq)}$			
الحالة	التقدم	كميات العادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	$C_1 \cdot V_1$	$C_2 \cdot V_2$	0	0
انتقالية	x	$C_1 \cdot V_1 - x$	$C_2 \cdot V_2 - 2x$	$2x$	x
نهاية	x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_f$	$C_2 \cdot V_2 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

$$n(S_2O_8^{2-}) = C_1 \cdot V_1 = 4 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(I^-) = C_2 \cdot V_2 = 4 \times 10^{-1} \times 200 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

استنتاج المتفاعل المد:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 - x_f = 0 \\ n_2 - 2x_f = 0 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} x_f = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ x_f = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{array} \right.$$

مقبول

مرفوض

إذن المتفاعل المد هو: $S_2O_8^{2-}$ و مقدار التقدم الأعظمي $x_{max} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$

II

1) تحديد الوقت اللازم لإنتاج نصف كمية ثانوي اليود النهائية:

$$[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{[I_2]_f}{2} = \frac{20}{2} = 10 \text{ mmol/l}$$

يسقط هذه القيمة نجد: $t_{1/2} = 0,6 \text{ min}$ 2) حساب السرعة الحجمية لشكل I_2 عند $t = 1,2 \text{ min}$

$$v_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \times \frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{1}{V} \times \frac{d[I_2] \cdot V}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \text{(ميل المماس)}$$

$$v_{vol} = \frac{(14,8 - 7,6) \times 10^{-3}}{1,2 - 0} = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/l.min}$$

III

1) الخواص الأساسية للتفاعل: سريع وثام.

2) إيجاد عبارة $[I_2]$: عند نقطة التكافؤ تكون:

$$\frac{n(I_2)}{1} = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{2} \Rightarrow [I_2] \cdot V = \frac{C' \times V_E}{2} \Rightarrow [I_2] = \frac{C' \times V_E}{2V}$$

ج/ حساب الحجم المضاف V_E في اللحظةلما: $[I_2] = 14,8 \text{ mmol/L}$ يكون: $t = 1,2 \text{ min}$

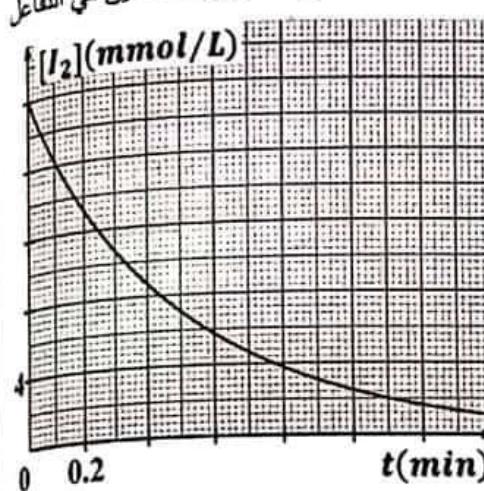
$$V_E = \frac{2[I_2] \times V}{C'} = \frac{2 \times 14,8 \times 10^{-3} \times 10 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 29,6 \times 10^{-3} L = 29,6 \text{ mL}$$

التمرين 22:

نأخذ عينة من منظف طبي للجروح عبارة عن سائل يحتوى أساساً على ثانى اليدو $I_2(aq)$ تركيزه المولى C_0 .

نضيف إليها قطعة من الزنك $Zn(s)$ فلاحظ تناقص الشدة اللونية للمنظف.

1) اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل المنذج لتحول الكيميائى الحادث، علماً أن الثنائيين الداخلين في التفاعل



2) التجربة الأولى: عند درجة الحرارة $20^\circ C$ نضيف إلى حجم $V = 50mL$ من المنظف قطعة من Zn ونتابع تغيرات

$[I_2(aq)]$ بدلالة الزمن t فنحصل على البيان

$$f(t) = [I_2(aq)] \quad (\text{الشكل}).$$

أ/ اقترح طريقة لمتابعة هذا التفاعل.

ب/ عرف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مبيناً طريقة حسابها بيانياً.

ج/ كيف تتطور السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مع الزمن؟ فسر ذلك بيانياً ومجهرياً.

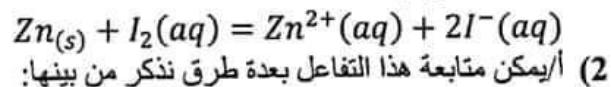
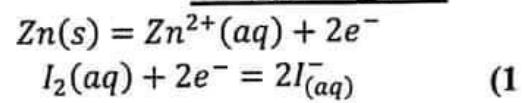
3) التجربة الثانية نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة عند الدرجة $20^\circ C$ ، نضعها في حوجلة عيارية سعتها $100mL$ ثم نكمل الحجم بواسطة الماء المقطر إلى خط العوار ونسكب محتواها في بيشر ونضيف إلى محلول قطعة من الزنك. توقع شكل

البيان (2)، $g(t) = [I_2]$ وارسمه كييفياً، في نفس المعلم مع البيان (1) للتجربة الأولى. علل.

4) التجربة الثالثة: نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة، ترفع درجة الحرارة إلى $80^\circ C$ ، توقع شكل البيان (3) وارسمه كييفياً، في نفس المعلم السابق.

5) ما هي العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب؟ فسرها مجهرياً؟

تصحيح التمرين 22:



✓ طريقة المعايرة اللونية لثانى اليدو المتشكل بواسطة ثيوکبريتات الصوديوم.

✓ طريقة قياس الناقلة لاحتواء محلول على شوارد موجبة وسلبية.

ب) تعريف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 : هي المقدار الموجب لتغير كمية مادة ثانى اليدو I_2 بالنسبة لزمن خلال وحدة حجم.

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt}$$

تحسب السرعة بيانياً بالقيمة الموجبة لميل المماس للمنحنى في كل لحظة t .

ج) السرعة الحجمية تتناقص مع مرور الزمن

التفسير البياني: ميل المماس يتناقص.

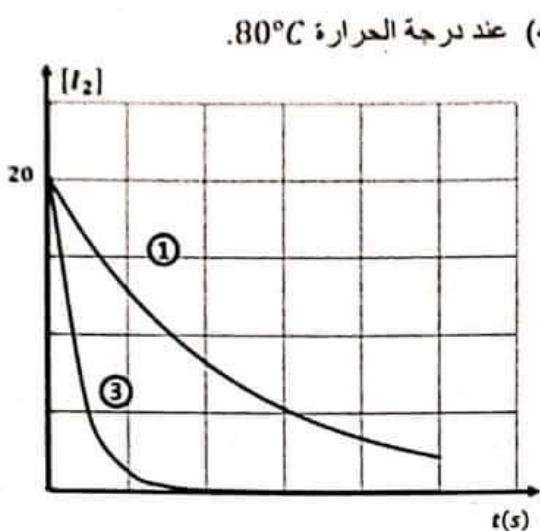
التفسير المجهري: أثناء التفاعل يتناقص تركيز المتفاعلات وبالتالي يتناقص الاصطدامات الفعالة مما يؤدي إلى نقصان في سرعة التفاعل.

لا تقلق من قدابير البشر فأقصى

ما يستطيعون فعله معك هو تنفيذ إرادة الله

محمد متوله الشعراوي رحمه الله

(3) شكل المنحنى:



- السرعة عند $t = 0$ أقل من السرعة في التجربة (1).
- عد نفس اللحظة بسبب التناقص في التركيز الابتدائي.

(5) العوامل الحركية هي:
- التركيز المولى للمتفاعلات.
- درجة الحرارة.

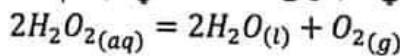
التفسير المجهري للعوامل الحركية:

درجة الحرارة: عند ارتفاع درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للأفراد المتفاعلة مما يؤدي إلى زيادة التصادمات الفعلة فيسبب ذلك زيادة سرعة التفاعل.

التركيز الابتدائي للمتفاعلات: عند زيادة التركيز الابتدائي لأحد المتفاعلات يزداد عدد الأفراد الكيميائية مما يؤدي إلى زيادة التصادمات الفعلة فيسبب ذلك زيادة سرعة التفاعل.

التمرين 23:

يعرف محلول بيروكسيد الميدروجين بالماء الأكسجيني، الذي يستعمل في تطهير الجروح وتنظيف العدسات اللاصقة وكذلك في التبييض. يتفكك الماء الأكسجيني ذاتياً وفق التفاعل البطيء والثام المنذج بالمعادلة الكيميائية التالية:



اقتراح على التلاميذ في حصة الأعمال التطبيقية دراسة حركة التحول السابق.

وضع الأستاذ في متناولهم المواد والوسائل التالية:

- قلورة تحتوى على 500 mL من الماء الأكسجيني S_0 منتج حيثاً كتب عليها ماء أكسجيني $V = 10\text{ L}$.
ـ كل 1 L من الماء الأكسجيني يحرر 10 L من غاز ثاني الأكسجين في الشرطين النظاريين، الحجم المولى:

$$V_M = 22.4 \text{ L/mol}$$

- الزجاجيات:

ـ حوجلات عيارية: 50 mL , 100 mL , 200 mL , 250 mL .

ـ ماصة عيارية: 5 mL , 1 mL , 10 mL , 50 mL ساحة درجة سعتها: 10 mL وإجاصة مص.

- قارورة محلول برمونغات البوتاسيوم محضر حيثاً تركيزه المولى بشوراد البرمنغات $C' = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

- ماء مقطر.

- قارورة حمض الكبريت المركز 98% حامل.

قام الأستاذ بتقسيم التلاميذ إلى أربع مجموعات مصغرة (A, B, C, D) ثم طلب منهم القيام بما يلى:

أولاً: تحضير محلول S بحجم 200 mL أي بمدد عينة من محلول S_0 40 مرة.

(1) ضع بروتوكولاً تجريبياً لتحضير محلول S .

(2) أنشئ جدولًا لتقدم التفاعل. (تفتكك الماء الأكسجيني).

(3) احسب التركيز المولى للمحلول S . استنتاج التركيز المولى للمحلول S .

الوحدة 01: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

ثانياً: تأخذ كل مجموعة حجماً من المحلول S ، وتضيف إليه حجماً معيناً من محلول يحتوي على شوارد الحديد الثنائي كوسيلط وفق الجدول التالي:

D	C	B	A	رمز المجموعة
2	0	5	1	حجم الوسيط التفاعلي (mL)
48	50	45	49	$H_2O_2(mL)$
50	50	50	50	حجم الوسيط التفاعلي (mL)

1) ما دور الوسيط؟ ما نوع الوساطة؟

2) تأخذ كل مجموعة، في لحظات زمنية مختلفة، حجماً مقداره $V_0 = 10mL$ من الوسيط التفاعلي الخاص بها ويوضع في الماء البارد والجليد وتجري له عملية المعايرة بمحلول برمونغات البوتاسيوم المحمضة (بإضافة قطرات من حمض الكبريت المركب).

أ/ ما الغرض من استعمال الماء البارد والجليد؟

ب/ اكتب معادلة تفاعل المعايرة علماً أن الثنائيات الداخلة في التفاعل هي: (MnO_4^- / Mn^{2+}) , (O_2 / H_2O_2) .

ج/ برهن أن تركيز الماء الأكسجيني: $[H_2O_2] = \frac{5C' \cdot V_E}{2V_0}$ حيث V_E هو حجم برمونغات البوتاسيوم اللازم إضافته لحدوث التكافؤ.

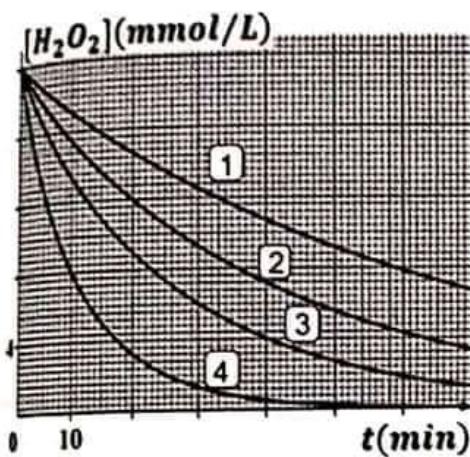
3) سمحت عمليات المعايرة برسم المنحنيات البيانية (الشكل).

أ/ حدد البيان الخاص بكل مجموعة.

ب/ أوجد من البيان التركيز المولى للمحلول S المعاير. استنتج التركيز المولى للمحلول S .

ج/ هل النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل على القارورة؟

د/ أوجد قيمة زمن نصف التفاعل للبيان الموافق للمجموعة C .



تصحيح التمارين 23:

أولاً:

1) البروتوكول التجاري لتحضير المحلول S .

حجم المحلول S_0 الواجب أخذة بالماصنة: معامل التمدد: $F = \frac{V_0}{V} = \frac{C_0}{C} = 40$ ومنه: $V_0 = \frac{V}{40} = 5 ml$.
الأدوات المستعملة: ماصة عيار $5ml$, حوجلة سعتها $200 ml$, إجازة مص.
المواد المستعملة: الماء الأكسجيني، الماء المقطر.

طريقة العمل: بواسطة ماصة عيارية سعتها $5 ml$ مزودة بجازة مص نأخذ $5ml$ من المحلول S_0 ونضعها في حوجلة عيارية سعتها $200 ml$, نكمل بالماء المقطر حتى خط العيار، ثم نرج المحلول جيداً للحصول على محلول متوازن.

2) جدول تقيم التفاعل:

معادلة التفاعل		$2H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H_2O(l)$	
ابتداية	0	n_0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0 - 2x$	بوفرة
نهائية	x_f	$n_0 - 2x_f$	بوفرة

3) التركيز المولى للمحلول S_0 :

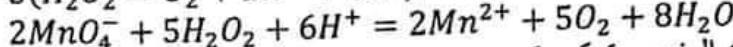
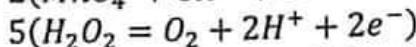
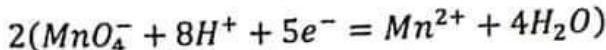
$$n_0 - 2x_f = 0 \Rightarrow n_0 = 2x_f \Rightarrow n_0 = 2 \cdot n_f(O_2)$$

$$C_0 \cdot V = 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_M} \Rightarrow C_0 \cdot V = 2 \times \frac{10 \text{ mol}}{22,4} \Rightarrow C_0 = \frac{20}{22,4} = 0,893 \text{ mol/l}$$

$$\text{التركيز المولى للمحلول } S: c = \frac{c_0}{40} = 2,23 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

مقدمة

- (1) الوسيط حركي يعمل على تسريع أو تبطيء التفاعل دون أن يظهر في المعادلة المعبرة عن التفاعل.
 نوع الوساطة: متجانسة لأن الوسيط والمحلول يشكلان طوراً واحداً (سائل).
 (2) الغرض من إضافة الماء البارد والجليد: إيقاف تطور التفاعل.
 بـ/ المعادلة المعبرة عن التفاعل:



جـ/ البرهان: عند التكافؤ المزيج سوكويومتيـ

$$\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5} \Rightarrow \frac{C' \cdot V_E}{2} = \frac{[H_2O_2]V_0}{5} \Rightarrow [H_2O_2] = \frac{5C' \cdot V_E}{2V_0}$$

(3) تحديد البيانات:

البيان (2) المجموعة (A)

البيان (1) المجموعة (C)

البيان (4) المجموعة (B)

البيان (3) المجموعة (D)

بـ/ من الرسم:

$$c = 4 \times 5 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$$

$$c_0 = F \cdot c = 40 \times 2 \times 10^{-2} = 0.8 mol \cdot L^{-1}$$

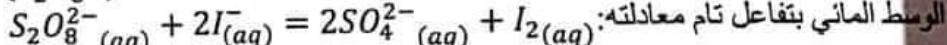
جـ/ النتائج: متطابقة في حدود أخطاء التجربة والقياس.

دـ/ زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} \approx 45 min$$

التمرين 24:

يندرج التحول الكيميائي الذي يحدث بين شوارد البيروكسوديكربونات ($S_2O_8^{2-}$) وشوارد اليود (I^-) في الوسط المائي بتفاعل تام معادلته:



- I. دراسة تطور هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة ($\theta = 35^\circ C$) بدلاً لـ الزمن، نمزج في اللحظة ($t = 0$) حجماً $V_1 = 100mL$ من محلول مائي لبيروكسوديكربونات البوتاسيوم ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) تركيزه المولى $c_1 = 4.0 \times 10^{-2} mol/L$ مع حجم $V_2 = 100mL$ من محلول مائي لـ يـود الـبوتـاسيـوم ($K^+ + I^-$) تركيزه المولى $c_2 = 8.0 \times 10^{-2} mol/L$. $V_T = 200mL$. فـنـحـصـلـ عـلـىـ مـزـيجـ حـجـمـهـ V_T = 200 mL.
- (1) أنشئ جدولـاـ لـنـقـدـمـ التـفـاعـلـ الـحاـصـلـ.

- (2) اكتب عـبـارـةـ التـرـكـيزـ المـوـلىـ $[S_2O_8^{2-}]$ لـشـوارـدـ الـبـيرـوـكـسـودـيـكـربـونـاتـ فـيـ المـزـيجـ خـالـلـ التـفـاعـلـ بـدـلاـلـةـ V_1 , C_1 , V_2 , $[I_2]$ التـرـكـيزـ المـوـلىـ لـثـانـيـ الـيـودـ (I_2) فـيـ المـزـيجـ.

- (3) احسب قيمة $[S_2O_8^{2-}]$ التـرـكـيزـ المـوـلىـ لـشـوارـدـ الـبـيرـوـكـسـودـيـكـربـونـاتـ فـيـ اللـحظـةـ ($t = 0$) لـحظـةـ انـطـلاقـ التـفـاعـلـ بـيـنـ شـوارـدـ ($S_2O_8^{2-}$) وـشـوارـدـ (I^-).

- II. لمتابعة التركيز المولي لـثـانـيـ الـيـودـ لـمـتـشـكـلـ بـدـلاـلـةـ الزـمـنـ. نـاخـذـ فـيـ أـزـمـنـةـ مـخـتـلـفةـ t_1 , t_2 , t_3 , ..., t_i , ..., t_n عـيـنـاتـ منـ المـزـيجـ حـجـمـ كـلـ عـيـنةـ $V_0 = 10mL$ وـنـبـرـدـهاـ مـباـشـةـ بـالـمـاءـ الـبـارـدـ وـالـجـلـيدـ وـبـعـدـهاـ نـعـاـيـرـ ثـانـيـ الـيـودـ المـتـشـكـلـ خـالـلـ المـدـةـ t بـواسـطـةـ مـحـلـولـ مـانـيـ لـثـيوـكـربـونـاتـ الصـوـدـيـومـ ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) تركيزه المولى $C' = 1.5 \times 10^{-2} mol/L$ وـفـيـ كـلـ مـرـةـ تـسـجـلـ V' حـجـمـ مـحـلـولـ ثـيوـكـربـونـاتـ الصـوـدـيـومـ الـلـازـمـ لـاخـفـاءـ ثـانـيـ الـيـودـ فـنـحـصـلـ عـلـىـ جـوـلـ الـقـيـاسـاتـ التـالـيـ:

$t(min)$	0	5	10	15	20	30	45	60
$V'(mL)$	0	4.0	6.7	8.7	10.4	13.1	15.3	16.7
$[I_2](mmol/L)$								

- (1) لماذا تبرد العينات مباشرةً بعد فصلها عن المزيج؟