

- 1.I- الأدوات اللازمة لانجاز الدراسة هي :
دورق، سداد، صفيحة توتياء، حمض الكبريت، مقياس الضغط.
2- الرسم التخطيطي:

3- العلاقة: $x = (P - P_i) V_{gaz} / RT$

1.II- يمكن متابعة هذا التحول بقياس الناقلية في كل لحظة هذا راجع لوجود شوارد لها ناقلية.

- 2- الشوارد المتواجدة في الوسط التفاعلي هي: H_3O^+ , SO_4^{-2} , Zn^{+2} .
- الشاردة الخاملة كيميائيا هي: SO_4^{-2} لأنها شاردة لا تتدخل في التفاعل.
3- علاقة الناقلية النوعية:

$$\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{SO_4^{-2}} [SO_4^{-2}] - \lambda_{Zn^{+2}} [Zn^{+2}]$$

$$\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{SO_4^{-2}} [SO_4^{-2}] - \frac{\lambda_{Zn^{+2}}}{V} x$$

- الثوابت a و b :

$$a = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{SO_4^{-2}} [SO_4^{-2}] = 15,6 s.m^{-1} \quad [SO_4^{-2}] = \frac{1}{2} [H_3O^+]$$

$$b = \frac{\lambda_{Zn^{+2}}}{V} = \frac{10,6}{0,175} = 60,6 s.m^{-1}.mol^{-1}$$

4- حساب قيم الناقلية النوعية :

$$\sigma_0 = a = 15,6 s.m^{-1} \quad \text{عند } t = 0 : x = 0$$

$$\sigma_{\max} = a - b x_{\max} \quad \text{عند التقدم الأعظمي:}$$

$$x_{\max} = n_0 \cdot [H_3O^+] = 17 \times 10^{-3} \times 0,4 = 0,03 mol \quad \text{حيث:}$$

$$\sigma_{\max} = 15,6 - 60,6 \times 0,03 = 13,8 S.m^{-1} \quad \text{ومنه:}$$

1- جدول التقدم:

حالة الجملة	التقدم	$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- = I_2 + 2H_2O$				
ح. ابتدائية	0	$n_{H_2O_2}$	n_{H^+}	n_{I^-}	n_{I_2}	بالزيادة
ح. انتقالية	x	$n_{H_2O_2} - x$	$n_{H^+} - 2x$	$n_{I^-} - 2x$	x	بالزيادة
ح. نهائية	$x_{\max}$	$n_{H_2O_2} - x_{\max}$	$n_{H^+} - 2x_{\max}$	$n_{I^-} - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	بالزيادة

كمية المادة للأجسام بدلالة التقدم:

الماء الأكسجيني: $n_{H_2O_2} - x$ ،

شاردة الهيدرونيوم: $n_{H^+} - 2x$ ،

شاردة اليود: $n_{I^-} - 2x$.

2- التقدم x من أجل كل لحظة زمنية:
لدينا:

$$n_{I_2} = x$$

$$[I_2] = \frac{n_{I_2}}{V} \Rightarrow n_{I_2} = C V = x(t)$$

القيم:

$t \text{ (min)}$	0	1	2	4	6	8	12
$x(t) \text{ mmol}$	0	0,22	0,42	0,73	0,93	1,1	1,3
$t \text{ (min)}$	16	20	30	40	60	120	
$x(t) \text{ mmol}$	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,7	

المنحنى: $x = f(t)$

السلم: $2 \text{ min} \rightarrow 1 \text{ cm}$

$0.2 \text{ mmol} \rightarrow 1 \text{ cm}$

3.أ- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: $\mathcal{G} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$.

V : حجم المحلول و x : تقدم التفاعل.

قيمة السرعة من أجل $t = 0$:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(1-0) \cdot 10^{-3}}{(3-0)} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\mathcal{G}_0 = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot L^{-1}$$

من أجل: $t = 30 \text{ min}$ ، نجد: $\mathcal{G}_{30} = 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot L^{-1}$.

ب- السرعة عند $t = 100 \text{ min}$: نلاحظ أن من أجل $t = 60 \text{ min}$ و $t = 120 \text{ min}$ أن كمية المادة $x(t)$ ثابتة و منه من أجل هذه اللحظة نجد أن $x = 1,74 \text{ mmol}$ و عند

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = 0 \Rightarrow \mathcal{G}_{100} = 0$$

ج- تغير سرعة التفاعل: كلما تناقصت كمية المادة للمتفاعلات كلما تناقصت السرعة الحجمية للتفاعل.

1- حساب كثافة غاز CO_2 بالنسبة للهواء:

$$\text{لدينا: } d = M/29, \text{ ومنه: } d = (12+32)/29 = 1,51$$

يتكاثف الغاز في المناطق المنخفضة.

2- تعيين كمية المادة الابتدائية لكل متفاعل:

$$n_{CaCO_3} = \frac{m}{M} = \frac{2,0}{(40+12+3 \times 16)} = 0,02 \text{ mol}$$

$$n_{H_3O^+} = C V = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

3- جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	$CaCO_3 + 2H_3O^+ (aq) = Ca^{2+} (aq) + CO_2 (g) + 3H_2O (\ell)$				
ح. ابتدائية	0,02	0,01	0	0	بالزيادة
ح. انتقالية	$0,02 - x$	$0,01 - 2x$	x	x	بالزيادة
ح. نهائية	$0,02 - x_{\max}$	$0,01 - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	بالزيادة

*تعيين المتفاعل المحد: نفرض أن $CaCO_3$ يختفي أولاً، أي $0,02 - x_{\max} = 0$ ،

منه: $x_{\max} = 0,02 \text{ mol}$ ، نعوض في المعادلة: $0,01 - 2x$ ،

نجد: $0,01 - 2(0,02) = -0,03$ (مرفوض)،

إذن: H_3O^+ هو المتفاعل المحد.

*استنتاج قيمة $x_{\max}$: $x_{\max} = 0,02 - x_{\max} = 0 \Leftrightarrow x_{\max} = 0,01/2 = 0,005 \text{ mol}$.

4.أ- التعبير عن التقدم x بدلالة $V(CO_2)$:

لدينا: $n = PV/RT$ ومنه: $x = PV(CO_2)/RT$.

حساب قيمة $V(CO_2)$ عند اللحظة $t = 20 \text{ s}$:

$$x = \frac{1,031 \cdot 10^5 \times 29 \times 10^{-3} \times 10^{-3}}{8,31 \times 298}$$

$$x = 0,0012 \text{ mol}$$

ب- حساب الحجم الأعظمي لـ CO_2 الذي يمكن حجزه:

$$V_{\max} = \frac{x_{\max} \cdot R T}{P}$$

$$V_{\max} = \frac{0,005 \times 8,31 \times 298}{1,031 \times 10^5}$$

$$V_{\max} = 120,09 \text{ mL}$$

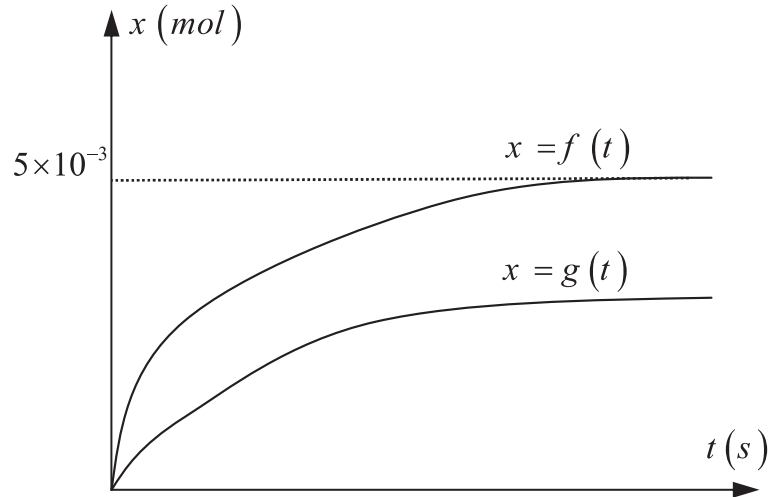
أ.5- عبارة السرعة الحجمية بدلالة x وحجم الوسط V_s : $V = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{dx}{dt}$

تتناقص هذه السرعة الحجمية حتى تتعدم أي يصبح ميل المماس المماس للمنحنى موازيا لمحور الأزمنة.

ب- زمن نصف التفاعل هو المدة الزمنية اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي وقيمته من البيان $t_{1/2} = 50 \text{ s}$.

أ.6- عندما $T < 25^\circ \text{C}$ تصبح سرعة التفاعل أقل من سرعة التفاعل في الدرجة $T = 25^\circ \text{C}$ عند اللحظة $t = 0 \text{ s}$.

ب- التمثيل البياني:



أ.7- الشوارد المتواجدة في الوسط التفاعلي هي: H_3O^+ , Ca^{+2} و Cl^- .

الشاردة الخاملة كيميائيا هي: Cl^- .

ب- نلاحظ تجريبيا تناقص الناقلية النوعية للوسط التفاعلي وذلك يرجع لنقصان شوارد الهيدرونيوم حيث أن $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) < \lambda(\text{Ca}^{2+})$

ج- حساب σ عند اللحظة $t = 0$:

$$\sigma_0 = C_0 (\lambda \text{H}_3\text{O}^+ + \lambda \text{Cl}^-)$$

$$\sigma_0 = 0,1 \cdot 10^3 (35 \cdot 10^{-3} + 7,63 \cdot 10^{-3})$$

$$\sigma_0 = 4,263 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

د- إثبات أنه توجد علاقة بين σ و x :

لدينا حسب قانون كولروش:

$$\sigma = \sum ([X^+].\lambda x^+ + [X^-].\lambda x^-) \text{ ، منه:}$$

$$\sigma = C_0 (\lambda Cl^-) + (0,01 - 2x) / V_s \lambda (H_3O^+) + x / V_s \lambda (Ca^{2+})$$

$$\sigma = 0,1.10^{-3} \times 7,63.10^{-3} + ((0,01 - 2x) / 0,1.10^{-3}) \times 35.10^{-3} + (x / 0,1.10^{-3}) \times 12.10^{-3}$$

$$\sigma = 4,263 - 580x$$

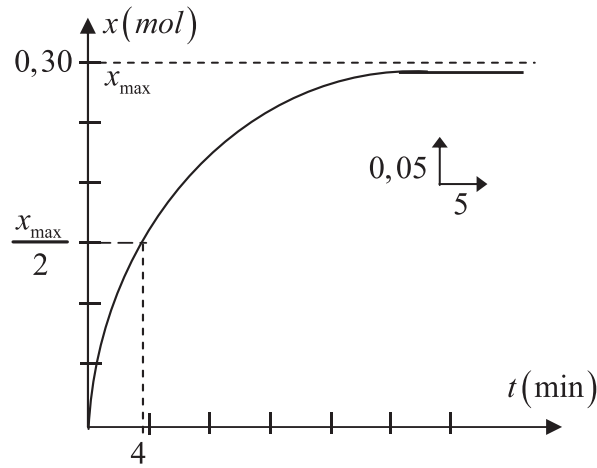
هـ- حساب σ من أجل التقدم الأعظمي $x_{\max} = 0,005$:

$$\sigma_{\max} = 4,263 - 580(0,005) = 1,363$$

$$\sigma_{\max} = 1,363 S.m^{-1}$$

04

أ.1- المنحنى البياني:



ب- بالتعريف سرعة التفاعل هي مشتق التقدم x بالنسبة للزمن $v = \frac{dx}{dt}$.

نحصل على قيمتها بأخذ القيمة المطلقة لميل المماس عند اللحظة المعطاة:

$$v_5 = \frac{0,32 - 0,06}{12 \times 10^{-1}} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol / s}$$

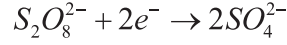
$$v_{15} = \frac{0,32 - 0,23}{24 - 4,5} = 7,6 \times 10^{-5} \text{ mol / s}$$

2- التقدم الأعظمي $x_{\max}$:

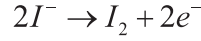
عندما t يؤول يؤول إلى ما لانهاية، نجد: $x_{\max} = 0,30 \text{ mol}$.

3- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2} = 0,15 \text{ mol}$ ، عندها $t_{1/2} = 4 \text{ min}$.

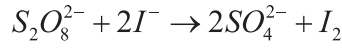
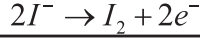
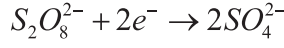
1- النوع الكيميائي المرجع هو: $S_2O_8^{2-}$ ، لأنه اكتسب إلكترونات:



2- النوع الكيميائي المؤكسد هو: I^- ، لأنه فقد إلكترونات:



3- كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية:



4- جدول التقدم:

حالة الجملة	$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$			
الحالة الابتدائية	$0,5C_2$	$7,5 \times 10^{-3}$	0	0
الحالة الانتقالية	$0,5C_2 - 2x_{(t)}$	$7,5 \times 10^{-3} - x_{(t)}$	$x_{(t)}$	$2x_{(t)}$
الحالة النهائية	$0,5C_2 - 2x_{\max}$	$7,5 \times 10^{-3} - x_{\max}$	$x_{\max}$	$2x_{\max}$

5- حساب التركيز المولي الابتدائي لـ C_2 :

$$x_{\max} = 6 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{حيث:} \quad n = 0,5C_2 - 2x_{\max} = 0$$

إذن:

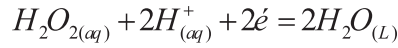
$$C_2 = \frac{2x_{\max}}{0,5} = \frac{2 \times 6 \cdot 10^{-3}}{0,5}$$

$$C_2 = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

1- الدراسة النظرية للتفاعل:

أ- المؤكسد: هو الفرد الكيميائي الذي باستطاعته أن يكتسب إلكترون أو أكثر.
المرجع: هو الفرد الكيميائي الذي باستطاعته أن يفقد إلكترون أو أكثر.

ب- الثنائية: $H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(L)}$ إرجاع الماء الأكسجيني:



الثنائية: $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$ أكسدة شوارد اليود $2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2e^-$

2- متابعة التحول الكيميائي:

$$n_1 = n(I^-)_i = C_1 \times V_1 = 0,10 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \text{ mmol} \quad \text{أ-}$$

$$n_2 = n(H_2O_2)_i = C_2 \times V_2 = 0,10 \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,20 \text{ mmol}$$

حتى نقول أن المزيج ستيكيومتري وطبقا لمعادلة التفاعل يجب:

$$\frac{n(I^-)_i}{2} = n(H_2O_2)_i$$

لكن: $\frac{n(I^-)_i}{10} = n(H_2O_2)_i$ وبالتالي المتفاعلان لا يحققان الشروط الستيكيومترية.

ب- جدول التقدم:

المعادلة	$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4H_2O_{(L)}$				
ح. ابتدائية	n_2	n_1	زيادة	0	زيادة
ح. انتقالية	$n_2 - x$	$n_1 - 2x$	زيادة	x	زيادة
ح. نهائية	$n_2 - x_f$	$n_1 - 2x_f$	زيادة	x_f	زيادة

$$\text{ج- العلاقة: } [I_{2(aq)}] = \frac{x}{V_T} \Rightarrow V_T = 20,0 + 8,0 + 2,0 = 30,0 \text{ mL}$$

$$\text{د- إذا كان ثنائي اليود المحد لدينا: } n_1 - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{n_1}{2} = \frac{2}{2} = 1,0 \text{ mmol}$$

إذا كان الماء الأكسجيني هو المحد لدينا: $n_2 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_2 = 0,20 \text{ mmol}$
الماء الأكسجيني هو المحد لأن قيمة $x_{\max}$ هي الصغيرة.

$$\text{القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود: } [I_{2(aq)}] = \frac{x_{\max}}{V_T} = \frac{0,20}{30} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{عند}$$

نهاية التحول.

$$\text{أ.3- من البيان عند اللحظة } t = 300 \text{ s كمية المادة } x = 0,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,09 \text{ mmol}$$

$$\text{تركيب المزيج: } n(H_2O_{2(aq)}) = n_2 - x(300 \text{ s}) = 0,20 - 0,09 = 0,11 \text{ mmol}$$

$$n(I^-_{(aq)}) = n_1 - 2x(300 \text{ s}) = 2,0 - 2 \times 0,09 = 1,8 \text{ mmol}$$

$$n(I_{2(aq)}) = x(300 \text{ s}) = 0,09 = 0,09 \text{ mmol}$$

ب- السرعة الحجمية: $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ حيث: ميل المماس للمنحنى عند اللحظة t .
وبما أن هذه القيمة تنقص مع الزمن، وبالتالي السرعة الحجمية تتناقص أيضاً مع الزمن.

العامل الحركي المسؤول عن هذا النقصان هو تراكيز المتفاعلات.
ج- زمن نصف التفاعل هو المدة الضرورية لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي x_f .

من البيان: $x_f = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، بالإسقاط نحصل على: $t_{1/2} = 300 \text{ s}$

07

I. أ - معادلة تفكك الماء الأكسجيني:



ب- كمية مادة ثنائي الأكسجين المنطلق:

$$n(O_2) = \frac{V_{O_2}}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,45 \text{ mol}$$

ج- جدول التقدم:

حالة الجملة	التقدم	$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$		
الحالة الابتدائية	0	n	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n - 2x$	$2x$	x
الحالة النهائية	$x_{\max} = n(O_2)$	$n - 2n(O_2)$	$2n(O_2)$	$n(O_2)$

كمية مادة الماء الأكسجيني التي تسمح بانطلاق كمية مادة ثنائي الأكسجين هي:

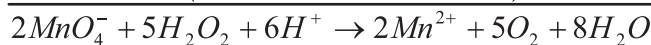
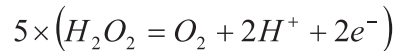
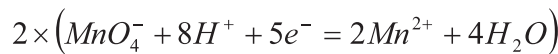
$$n_{(H_2O_2)} = 2n(O_2)$$

$$n_{(H_2O_2)} = 2 \times 0,45 = 0,9 \text{ mol}$$

د- تم حساب كمية المادة انطلاقاً من 1 L من الماء الأكسجيني، إذن:

$$C = \frac{n(H_2O_2)}{V} = \frac{0,9}{1} = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$$

II. أ-



ب- لدينا عند بلوغ نقطة التكافؤ:

$$5 \times C_0 \times V_0 = 2 \times C_R \times V_R$$

أي أن:

$$C_R = \frac{5 \times C_0 \times V_0}{2 \times V_R}$$

$$C_R = \frac{5 \times 0,20 \times 17,9}{2 \times 10,0} \approx 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$$

ج- هذه القيمة على توافق تام مع القيمة المحسوبة سابقا و قد تم احترام الدلالة في تحضير محلول الماء الأكسجيني كما ينبغي.

III.أ- الحجم المستعمل في معايرة المحلول القديم أصغر مما كان عليه في معايرة المحلول لَمَّا كان جديداً، هذا دليل على أن محلول تفكك الماء الأكسجيني بطيء.

ب- ينصح بحفظ القارورة في مكان بارد لأن خفض درجة الحرارة يجعل التفاعل أكثر بطء.