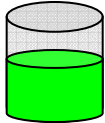
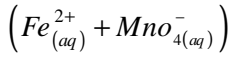
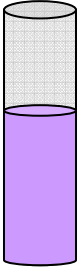
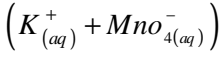


تطور كميات المتفاعلات و النواتج خلال تحول كيميائي في محلول مائي

الأستاذ : عايب كمال / بوسعادة

1- المدة المستغرقة في تحول كيميائي :

1-1- التحولات السريعة :



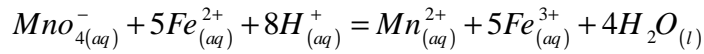
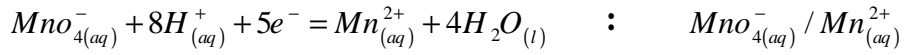
** التجربة : نسكب تدريجيا محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم

على محلول كبريتات الحديد II $(Fe^{2+} + SO^{2-}_4)$ الحمض .

** نلاحظ زوال اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات لحظة مزج المحلولين مباشرة .

وهذا يحدث تفاعل بين الشوارد (MnO^-_4) (البنفسجية) ، والشوارد (Fe^{2+})

حسب المعادلات التالية :

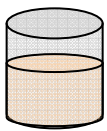


** يعتبر التحول الكيميائي سريعاً إذا بلغ نهايته مباشرة بعد تلامس المتفاعلات .

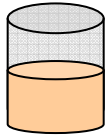
2-1- التحولات البطيئة :

** التجربة : نمزج 100ml من محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه $C_1 = 0.40 mol / L^{-1}$ مع 100ml من محلول

بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8(aq)})$ تركيزه $C_2 = 0.036 mol / L^{-1}$.



10 s



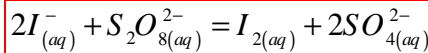
30 s



60 s

** بعد الرج نلاحظ تدريجياً تزايد شدة اللون الأصفر الراجع لجزيئات $(I_{2(aq)})$

وهذا راجع لحدوث تفاعل النمذج بالمعادلات التالية :



** يكون التحول الكيميائي بطيئاً إذا استغرق عدة ثواني ، دقائق أو ساعات .

3-1- التحولات البطيئة جداً :

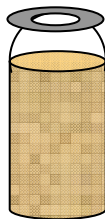
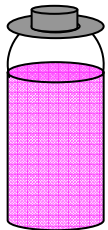
** التجربة : نذيب بضلع بلورات من برمنغنات البوتاسيوم في الماء المقطر ثم نضع

المحلول في قارورة .

** بعد عدة أيام نلاحظ أن اللون البنفسجي للمحلول يبقى مستقراً

** بعد عدة أشهر نلاحظ تشكل راسب على جدران القارورة :

** يكون التحول الكيميائي بطيئاً إذا كانت نتائجه لا تلاحظ إلا بعد عدة أيام أو أشهر .



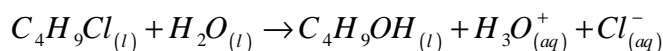
2- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي :

2-1- عن طريق قياس الناقلية :

**** التجربة :** نمزج الماء مع الإيثانول و نأخذ منه 50ml و نضيف إليه 20ml من 2 كلور 2 ميثيل بروبان $C_4H_9Cl_{(l)}$ ،
ونسجل قيمة الناقلية النوعية بالنسبة للزمن $\sigma = f(t)$ فنحصل على النتائج التالية :

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	$t (s)$
1,955	1,955	1,905	1,856	1,759	1,661	1,466	1,270	0,977	0,489	0	$\sigma (S.m^{-1})$

الحلول يحتوي فقط على شاردتي H_3O^+ و Cl^- حسب المعادلة :



$$\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_t + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]_t \quad \text{..... (1) ومنه يكون}$$

**** جدول تقدم التفاعل :**

المعادلة الكيميائية	$C_4H_9Cl_{(l)}$	$+ H_2O_{(l)}$	\rightarrow	$C_4H_9OH_{(l)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$	$+ Cl^-_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	n_0	زيادة		0	0	0
الحالة الإنتقالية	$n_0 - x(t)$	زيادة		$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	$n_0 - x_{max}$	زيادة		x_{max}	x_{max}	x_{max}

$$[H_3O^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V} \quad \text{..... (2) نجد من الجدول :}$$

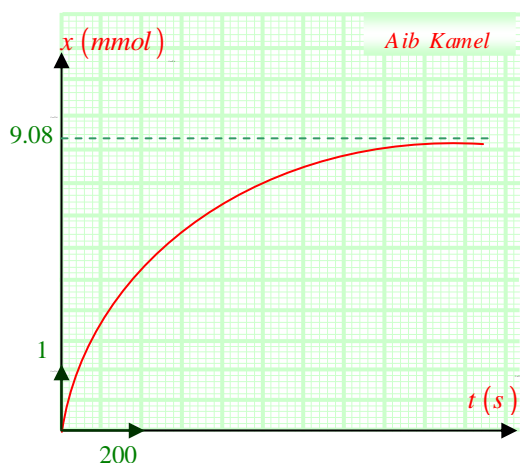
$$\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V} \quad \text{..... (3) نعوض (2) في (1) فنجد :}$$

$$\sigma(t_f) = \sigma_{max} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V} \quad \text{..... (4) عند نهاية التفاعل}$$

$$x(t) = x_{max} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} \quad \text{..... (3) على (4) نجد :}$$

بالاعتماد على الجدول السابق و بأخذ : $\sigma_{max} = 1.955 S.m^{-1}$

2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	$t (s)$
9,08	9,08	8,85	8,62	8,17	7,71	6,81	5,90	4,53	2,27	0	$x (mmol)$



فنحصل على النتائج التي تسمح لنا برسم البيان $x = f(t)$

**** ومنه قياس الناقلية النوعية $\sigma(t)$ في أي لحظة لوسط تفاعلي يسمح بالمتابعة المستمرة لتقدم التفاعل خلال تطور جملة كيميائية**

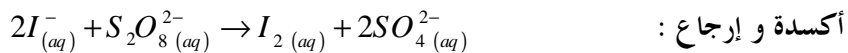
2-2- عن طريق المعايرة :

**** التجربة :** نمزج محلول يود البوتاسيوم $(K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-)$: $\{C_1 = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, V_1 = 40,0 \text{ ml}\}$

مع محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K_{(aq)}^+ + S_2O_8^{2-}(aq))$: $\{C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, V_2 = 10,0 \text{ ml}\}$

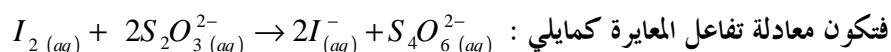
في لحظة t نأخذ حجم $V = 2,0 \text{ ml}$ من المزيج :

**** نلاحظ التحول البطيء للمزيج إلى اللون الأصفر بفعل تشكل ثنائي اليود (I_2) الذي هو تفاعل**



**** بعد توقيف التفاعل بإضافة الماء البارد نعاير ثنائي اليود المتشكل في كل لحظة قياس بواسطة**

محلول ثيوكبريتات الصوديوم $(2Na_{(aq)}^+ + S_2O_3^{2-}(aq))$: $\{C_3 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, V_{eq}\}$



**** جدول تقدم تفاعل المعايرة**

المعادلة الكيميائية	$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}(aq)$			
الحالة الابتدائية	$n_0(I_2)$	$n_0(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة النهائية	$n_0(I_2) - x_E$	$n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E$	$2x_E$	x_E

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_3 V_{eq}}{2} \leftarrow x_E = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} = n_0(I_2) \leftarrow \begin{cases} n_0(I_2) - x_E = 0 \\ n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_E \end{cases} \quad \text{عند التكافؤ :}$$

لدينا $V = 2 \text{ ml} \leftarrow n_0(I_2)$ و منه كمية ثنائي اليود الكلية $V' = 50 \text{ ml} \leftarrow n(I_2)$

$$n(I_2) = \frac{50 \cdot n_0(I_2)}{2} = 25 \cdot \frac{C_3 V_{eq}}{2} = 6,25 \times 10^{-2} V_{eq} \Rightarrow \boxed{n(I_2) = 6,25 \times 10^{-2} V_{eq}} \quad \text{.....(1)}$$

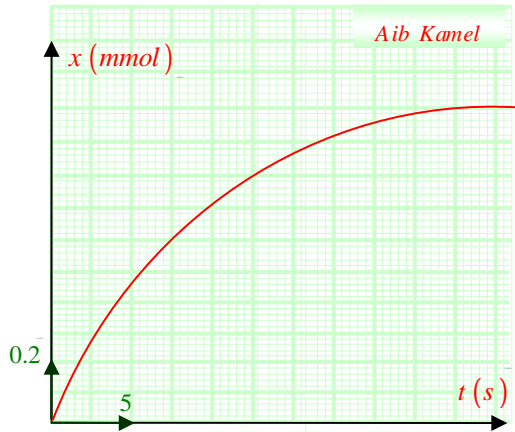
**** جدول التقدم لتفاعل الأكسدة و الإرجاع :**

المعادلة الكيميائية	$2I_{(aq)}^- + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$			
الحالة الابتدائية	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
الحالة النهائية	$C_1 V_1 - 2x_f$	$C_2 V_2 - x_f$	x_f	$2x_f$

نلاحظ من جدول التقدم أن : $x = n(I_2)$ (2)

من (1) و (2) نجد النتائج التالية :

$t \text{ (min)}$	5	10	15	20	25	30	35	40
$V_{eq} \text{ (ml)}$	8,0	12,0	14,0	15,2	15,6	16,0	16,0	16,0
$x \text{ (mmol)}$	0,5	0,75	0,88	0,95	0,98	1	1	1
$n(I_2)$	0,5	0,75	0,88	0,95	0,98	1	1	1



**** رسم المنحنى :** نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص مع مرور الزمن .

3-2- سرعة التفاعل :

بفرض التفاعل المنمذج بالمعادلة التالية : $\alpha A + \beta B \rightarrow \delta C + \lambda D$

سرعة التفاعل	سرعة اختفاء نوع كيميائي	سرعة تشكل نوع كيميائي
$v = \frac{dx}{dt}$ <p>** السرعة الحجمية للتفاعل :</p>	$v_A = -\frac{dn_A}{dt}$ <p>** السرعة الحجمية لاختفاء النوع A :</p>	$v_C = \frac{dn_C}{dt}$ <p>** السرعة الحجمية لتشكيل النوع C :</p>
$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$	$v_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}$	$v_C = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{dt}$

4-2- زمن نصف التفاعل :

يمثل الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

حل التمرين 12 ص 49 :

1- حساب السرعة المتوسطة في المجال الزمني [120, 360 s] :

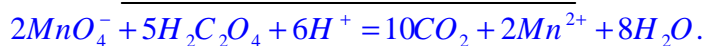
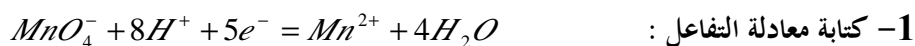
كتابة عبارة السرعة $v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$ ، من البيان : $v_m = \frac{0,54 - 0,4}{360 - 120}$ $\Leftrightarrow v_m = 5,83 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

2- حساب السرعة اللحظية عند $t = 0$: السرعة اللحظية تمثل ميل مماس البيان $n = f(t)$ في النقطة $t = 0$.

$$v_m = 5,83 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \quad \Leftrightarrow v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{0,6 - 0}{60 - 0}$$

3- تعيين بياني زمن نصف التفاعل يمثل المدة التي يبلغ فيها التفاعل نصف تقدمه الأعظمي .

$$t_{1/2} = 60 \text{ min} \quad \text{ومنه} \quad x = 0,285 \text{ mol} \quad \Leftrightarrow x = \frac{x_{\max}}{2} = \frac{0,57}{2}$$



2- حساب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات :

$n_{01}(MnO_4^-) = 5 \times 10^{-5} mol \Leftrightarrow n_{01}(MnO_4^-) = C_1 \times V_1 = 10^{-3} \times 0,05$

$n_{02}(C_2H_2O_4) = 5 \times 10^{-3} mol \Leftrightarrow n_{02}(C_2H_2O_4) = C_2 \times V_2 = 10^{-1} \times 0,05$

3- جدول التقدم :

المعادلة	$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$.						
ح. ابتدائية	0	n_{01}	n_{02}	-	0	0	زيادة
ح. نهائية	X_f	$n_{01} - 2x_{\acute{e}q}$	$n_{02} - 2x_{\acute{e}q}$	-	$10x_{\acute{e}q}$	$2x_{\acute{e}q}$	زيادة

$n_{02} = 12,5 \times 10^{-5} mol \Leftrightarrow n_{02} = \frac{5 \times 5 \times 10^{-5}}{2} \Leftrightarrow n_{02} = \frac{5n_{01}}{2} \Leftrightarrow x_{\acute{e}q} = \frac{n_{01}}{2} = \frac{n_{02}}{5}$

وهي كمية المادة اللازمة لزوال لون شوارد البرمنغنات (MnO_4^-).

ومنه كمية الحمض المستعملة كافية لزوال لون شوارد البرمنغنات في المزيج .

4- حساب السرعة الحجمية لتشكل شوارد المنغيز :

$v_1 = 3,81 \times 10^{-7} mol.s^{-1} \Leftrightarrow v_1 = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{(0,8 - 0,19) \times 0,5 \times 10^{-4}}{(120 - 40)} : t_1 = 80s$ *

$v_3 = 4,86 \times 10^{-7} mol.s^{-1} : t_3 = 280s$ * $v_2 = 6,25 \times 10^{-6} mol.s^{-1} : t_2 = 200s$ *

3- العوامل الحركية :

1-3- درجة الحرارة :

نضع في بيشرين A و B 10 ml من محلول حمض الأكساليك تركيزه المولي $C = 0,5 mol.L^{-1}$ ، نترك البيشر A عند درجة حرارة عادية ، و نضع البيشر B في حمام مائي درجة حرارته $60^{\circ}C$ ، نضيف إلى كل من A و B 30 ml من محلول برمنغنات البوتاسيوم الحمض بكمض الكبريت ، تركيزه $C' = 0,10 mol.L^{-1}$ ، فنلاحظ أن زوال اللون البنفسجي في البيشر B يكون أسرع منه في البيشر A * يكون تطور جملة كيميائية أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة .

3-2- التركيز الابتدائي للمتفاعل : نخضر ثلاثة خلائط A ، B ، C بنفس الحجم $V = 20 ml$ ، و يحتوي كل منهما على حجم

V_1 من برمنغنات البوتاسيوم الحمض بكمض الكبريت المركز ، تركيزه $C_1 = 2 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ ، و حجم V_2 من الماء و حجم

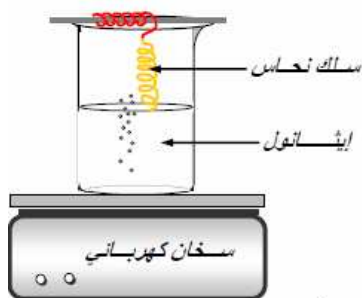
V_3 من حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$ تركيزه : $C_2 = 0,5 mol.L^{-1}$ أي : $V = V_1 + V_2 + V_3$

* ن سجل اللحظة t_f الموافقة لزوال اللون الوردى البنفسجي ، فكانت النتائج كمايلي :

المزيج	$V_1 (ml)$	$V_2 (ml)$	$V_3 (ml)$	$[MnO_4^-] (mol.L^{-1})$	$[H_2C_2O_4] (mol.L^{-1})$	$t_f (s)$
A	5	9	6	5×10^{-4}	0,150	300
B	5	6	9	5×10^{-4}	0,225	260
C	5	3	12	5×10^{-4}	0,300	220

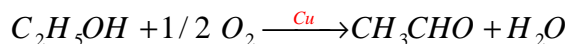
* كلما تزايد التركيز الابتدائي للمتفاعل ، كلما كان التفاعل أسرع .

3-3- الواسطة :



نسخن سلك من النحاس حتى الإحمرار في بخار الكحول الإيثيلي الممزوج مع الهواء ، فلاحظ مباشرة ازدياد توهج سلك النحاس و يتشكل نتيجة لذلك مركب له رائحة التفاح عبارة عن الإيثانال

معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي هي :



في نهاية التفاعل ، سلك النحاس يبقى كما هو . نقول عن النحاس أنه وسيط .

**** الوسيط هو نوع كيميائي يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل و لا يغير في الحالة النهائية للجلملة الكيميائية .**

**** أنواع الواسطة :**

- الواسطة المتجانسة : إذا كان الوسيط من نفس الحالة الفيزيائية للمتفاعلات .

- الواسطة الغير متجانسة : إذا كانت الحالة الفيزيائية للوسيط تختلف عن الحالة الفيزيائية للمتفاعلات .

- الواسطة الإنزيمية : إذا كان الوسيط إنزيمًا ، مثلاً في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسيط

3-4- التفسير الجهري :

نميز مجهرياً مايلي :

**** الحركة البرونية :** و هي الحركة العشوائية السريعة للأفراد الكيميائية .

**** الحركة الحرارية :** إن التغير في درجة الحرارة مانع يؤدي إلى تغير الطاقة الحركية

للأفراد الكيميائية الموجودة في المائع ، تسمى هذه الحركة بالحركة الحرارية .

**** الإصطدام الفعال :**

- كلما كانت درجة الحرارة عالية كان تواتر الإصطدامات الفعالة أكبر و كان التحويل أسرع .

- كلما كان عدد الأفراد في وحدة الحجم أكبر كان تواتر الإصطدامات الفعالة أكبر و كان التحويل أسرع .

4- أهمية العوامل الحركية :

1-4- تأثير التركيز المولي للمتفاعلات : يمكن توقيف تفاعل عنيف بتمديد الوسيط التفاعلي بإضافة كميات كبيرة من الماء أو العكس

2-4- تأثير درجة الحرارة : مثلاً يكون الإنسان في حالته الطبيعية إذا كان درجة حرارته $37^0 C$ و يفقد وعيه عند $33^0 C$ بسبب

تناقص سرعة التفاعلات البيولوجية بداخله .

3-4- أهمية الوسيط :

أ- في البيوكيمياء : نصنفها في عائلة البروتينات مثلاً عند الإنسان توجد الإنزيمات في اللعاب ، النسغ الهضمية وفي الصناعة

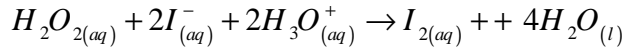
الغذائية تستعمل في تحضير الخبز و بعض المشروبات وفي مجال الطب تساعد على تشخيص الأمراض و التداوي .

ب- في الصناعة : تستعمل الواسطة في الصناعة البترولية و البتروكيميائية .

5- التمارين :

1- التمرين الأول :

نقترح دراسة حركية تحول كيميائي بطيء لتحليل الماء الأكسيجيني بواسطة شوارد اليود بوجود حمض الكبريت، نعتبر التحول تاما. معادلة التفاعل المنمذج للتحول المدروس تكتب :



إن محلول ثنائي اليود المتشكل ملون.

1/ الدراسة النظرية للتفاعل:

أ) عرّف المؤكسد والمرجع.

ب) ما هما الثنائيتان *ox / red* الداخلتان في التفاعل؟

2/ متابعة التحول الكيميائي:

في اللحظة $t = 0$ s ، نمزج $20,0$ ml من محلول يود

البوتاسيوم تركيزه المولي $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ لحمض بمحمض الكبريت،

الموجود بزيادة، مع $8,0$ ml من الماء و $2,0$ ml من الماء الأكسيجيني

تركيزه المولي $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

مكّنت طريقة تجريبية معينة، من قياس التركيز $[I_2]$ لثنائي اليود المتشكل خلال أزمنة معينة فحصلنا على الجدول التالي:

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_2]$	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

أ) هل المزيج الابتدائي في نسبة ستكيومترية؟

ب) أنجز جدول التقدم للتفاعل الكيميائي.

ج) أوجد العلاقة بين $[I_2]$ والتقدم x للتفاعل الكيميائي.

د) عيّن التقدم الأعظمي ثم استنتج القيمة النظرية لتركيز ثنائي اليود المتشكل عند نهاية التفاعل.

3/ يمثل البيان (شكل 1) تغيرات التقدم x للتفاعل بدلالة الزمن.

أ) ما تركيب المزيج المتفاعل عند اللحظة $t = 300$ s ؟

ب) كيف تتغير السرعة الحجمية للتفاعل؟ علّل. ما هو العامل الحركي المسؤول عن هذا التغير؟

ج) أعط تعريف زمن نصف التفاعل ثم عينه.

* حل التمرين الأول :

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 الأكسيجيني

الثنائية : $I_{2(aq)} / I_{(aq)}^-$ أكسدة شوارد اليود

2/ متابعة التحول الكيميائي:

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

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

حتى نقول أن المزيج ستيكوميتري 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 المتفاعلات لا يحققان الشروط الستيكومترية.

(ب) جدول التقدم :

المعادلة	$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$				
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

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

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

إذا كان الماء الأكسوجيني هو المحد لدينا : $n_2 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_2 = 0,20 mmol$

الماء الأكسوجيني هو المحد لأن قيمة x_{\max} هي الصغيرة.

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

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

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

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

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

(ت) 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 : $x_f = 1,0 \times 10^{-4} mol$ بالإسقاط نحصل على : $t_{1/2} = 300s$

2- التمرين الثاني:

يباع الماء الأكسجيني في الصيدليات في قارورات تحمل دلالة بالحجم، يعبر فيها عن حجم ثنائي الأكسجين المنطلق من لتر من محلول

الماء الأكسجيني عند تفككه في الشرطين النظاميين من درجة الحرارة و الضغط .

اشترينا من صيدلية قارورة 1 لتر من الماء الأكسجيني، منتج حديثاً، تحمل الداليتين التاليتين :

ماء أكسجيني ذو 10 حجومات (10 Volumes) . - تحفظ القارورة في مكان بارد .

للتحقق من صحة الدلالة الأولى المكتوبة على البطاقة المصققة على القارورة.

I- قمنا بأجراء تفاعل تفكك الماء الأكسجيني باستعمال البلاتين كوسيط لتسريع التفاعل.

أ/ أكتب معادلة تفكك الماء الأكسجيني.

ب/ أحسب كمية مادة ثنائي الأكسجين المنطلق من لتر من هذا المحلول.

جـ/ بالاستعانة بجدول التقدم، أحسب كمية مادة الماء الأكسجيني التي تسمح بانطلاق هذه الكمية من ثنائي الأكسجين.

د/ عين تركيز محلول الماء الأكسجيني.

II- عينا تركيز محلول الماء الأكسجيني بطريقة المعايرة:

أخذنا حجم $V_R = 10\text{mL}$ من محلول الماء الأكسجيني وعايرنه بواسطة محلول من برمنغنات البوتاسيوم (K^+, MnO_4^-) تركيزه

$C_0 = 0,20\text{mol.L}^{-1}$. فكان الحجم المضاف من هذا المحلول الأخير لبلوغ نقطة التكافؤ هو $V_0 = 17,9\text{L}$.

أ/ أكتب معادلة المعايرة

ب/ ما هو تركيز محلول الماء الأكسجيني؟ هل يتوافق مع القيمة المحسوبة سابقا؟

جـ/ هل تم احترام الدلالة المكتوبة على القارورة في تحضير المحلول؟

III- تركنا القارورة السابقة لمدة ستة أشهر في مكان حيث لم نعمل على احترام تطبيق الدلالة الثانية.

عايرنا نفس الحجم من المحلول القديم بعد مضي الفترة المذكورة و باستعمال محلول برمنغنات البوتاسيوم له نفس التركيز، فكان

الحجم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ هو $14,5\text{mL}$.

أ/ هل تفكك الماء الأكسجيني سريع أم بطيء؟

ب/ لماذا ينصح بحفظ قارورة الماء الأكسجيني في مكان بارد؟

تعطى الثنائيتان: (MnO_4^- / Mn^{2+}) و O_2 / H_2O_2

**** حل التمرين الثاني :**

I-1/ معادلة تفكك الماء الأكسجيني : $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

2/ كمية مادة ثنائي الأكسجين المنطلق : $n(O_2) = \frac{V_{O_2}}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,45\text{mol}$

3/ جدول التقدم :

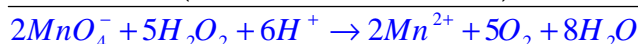
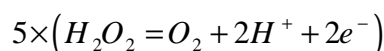
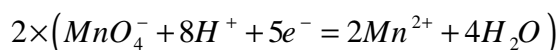
حالة الجملة	التقدم	$2H_2O_{2(aq)}$	\longrightarrow	$2H_2O_{(l)}$	+	$O_{2(g)}$
الحالة الابتدائية	0	n		0		0
الحالة الانتقالية	x	$n - 2x$		$2x$		x
الحالة النهائية	$x_{\max} = n(O_2)$	$n - 2n(O_2)$		$2n(O_2)$		$n(O_2)$

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

$$n_{(H_2O_2)} = 2n(O_2) = 2 \times 0,45 = 0,9 \text{ mol}$$

4/ تم حساب كمية المادة انطلاقا 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/ معادلات المعايرة :



ب/ تركيز محلول الماء الأكسجيني : لدينا عند بلوغ نقطة التكافؤ : $5 \times C_0 \times V_0 = 2 \times C_R \times V_R$

$$C_R = \frac{5 \times C_0 \times V_0}{2 \times V_R} = \frac{5 \times 0,20 \times 17,9}{2 \times 10,0} \approx 0,9\text{mol.L}^{-1} \quad \text{أي أن:}$$

جـ/ هذه القيمة على توافق تام مع القيمة المحسوبة سابقا وقد تم احترام الدلالة في تحضير محلول الماء الأكسجيني كما ينبغي.

III- أ/ الحجم المستعمل في معايرة الخلول القديم أصغر مما كان عليه في معايرة الخلول لما 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

3- التمرين الثالث :

عند اللحظة $t = 0$ s نخرج حجماً $V_1 = 50ml$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم الحمض (K^+, MnO_4^-) تركيزه المولي $C_1 = 0,2 mol.L^{-1}$ و حجماً $V_2 = 50ml$ من محلول حمض الأكساليك $H_2C_2O_4$ تركيزه المولي $C_2 = 0,6 mol.L^{-1}$.
تعطي الثنائيات ox / red المتفاعلة : (MnO_4^- / Mn^{2+}) ، $CO_2 / H_2C_2O_4$.

1- أعط تعريف كل من المؤكسد و المرجع ؟

2- أكتب المعادلتين النصفيتين ثم معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية ؟

3- إنشئ جدول تقدم التفاعل ؟

4- هل المزيج الابتدائي يوافق المعاملات الستوكيومترية ؟

5- لتتبع تطور التفاعل نقيس خلال كل دقيقة

التركيز المولي لشوارد البر منغنات MnO_4^-

في المزيج فنحصل على الجدول التالي :

t (min)	1	2	3	4	5	6	7
$[MnO_4^-] \times 10^{-3} mol.L^{-1}$	96	93	60	30	12	5	3

أ- أحسب التركيز المولي الابتدائي لـ MnO_4^- و $H_2C_2O_4$ في المزيج ؟

ب- ارسم منحنى تغيرات $[MnO_4^-]$ بدلالة الزمن t .

ج- بين أن التركيز المولي لشوارد $[Mn^{2+}]$ في المزيج يعطى بالعلاقة : $[Mn^{2+}] = \frac{C_1}{2} - [MnO_4^-]$

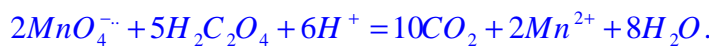
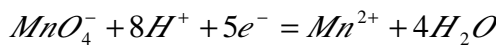
د - إستنتج العلاقة بين سرعة إختفاء شوارد MnO_4^- و سرعة تشكيل شوارد Mn^{2+} ؟

هـ- أحسب السرعة المتوسطة لتشكيل شوارد Mn^{2+} بين اللحظتين $t_1 = 3$ min و $t_2 = 6$ min ؟

** حل التمرين الثالث :

1- المؤكسد : هو فرد كيميائي يكسب إلكترون أو أكثر . - المرجع : هو فرد كيميائي يتخلى عن إلكترون أو أكثر

2- المعادلتين النصفيتين والمعادلة اكسدة - ارجاع :



3- جدول التقدم

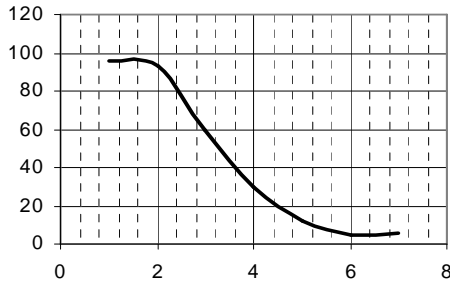
المعادلة	$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$					
ح. ابتدائية	C_1V_1	C_2V_2	-	0	0	زيادة
ح. انتقالية	$C_1V_1 - 2x$	$C_2V_2 - 5x$	-	10x	2x	زيادة
ح. نهائية	$C_1V_1 - 2x_f$	$C_2V_2 - 5x_f$	-	10x _f	2x _f	زيادة

4- إن المزيج ليس ستوكيومترى لان :

$$\frac{C_1V_1}{2} \neq \frac{C_2V_2}{5} \Rightarrow \frac{0.2x \cdot 0.05}{2} \neq \frac{0.6x \cdot 0.05}{5}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ mol / l} \quad \text{5-أ- حساب } [MnO_4^-] \text{ في المزيج :}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,03}{0,1} = 0,3 \text{ mol / l} \quad \text{حساب } [H_2C_2O_4] \text{ في المزيج :}$$



$$[MnO_4^-] = f(t) \quad \text{5-ب- رسم المنحنى :}$$

5-ج- برهان العلاقة :

$$\left. \begin{array}{l} n(MnO_4^-) = C_1 V_1 - 2x \\ n(Mn^{2+}) = 2x \end{array} \right\} \Rightarrow n(MnO_4^-) = C_1 V_1 - n(Mn^{2+}) \Rightarrow \frac{n(MnO_4^-)}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} - \frac{n(Mn^{2+})}{V_1 + V_2}$$

$$\Rightarrow \frac{n(MnO_4^-)}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1}{2V_1} - \frac{n(Mn^{2+})}{V_1 + V_2} \Rightarrow [MnO_4^-] = \frac{C_1}{2} - [Mn^{2+}]$$

5-د- العلاقة بين سرعة الاختفاء وسرعة التشكل :

$$\left\{ \begin{array}{l} n(MnO_4^-) = C_1 V_1 - 2x \Rightarrow \frac{dn(MnO_4^-)}{dt} = -2 \frac{dx}{dt} \\ n(Mn^{2+}) = 2x \Rightarrow \frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = 2 \frac{dx}{dt} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = - \frac{dn(MnO_4^-)}{dt}$$

$$5-هـ - السرعة المتوسطة للاختفاء : من البيان : $V_m(MnO_4^-)_{(3\text{min}-6\text{min})} = \frac{\Delta n}{dt} = \frac{(5-6) \times 10^{-3}}{6-3} = -0,018 \text{ mol / min}$$$

$$V_m(3\text{min}-6\text{min})(Mn^{2+}) = 0,018 \text{ mol / min} \quad \text{السرعة المتوسطة للتشكل :}$$