سلاسل المنجد - دروس و تمارين

3AS

الشعب العلمية و الرياضية

السلسلة 3-01-2

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

عرض نظري و تمارين محلولة

يمكن تحميل السلسلة بصيغة pdf من موقع المنجد :

www.sites.google.com/site/faresfergani

للمزيد (عرض نظري مفصل – تمارين – فيديوهات .....)
يرجى زيارتنا على صفحة الوحدة في نفس الموقع الإلكتروني .

لكي يصلك جديد موقع المنجد تابع صفحة الفايسبوك التالية :

facebook.com/elmoundjidff

الأستاذ فرقاني فارس
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم - الخروب - قسنطينة
fares_fergani@yahoo.fr
0771998109

الإصدار : نوفمبر/2022

علوم فيزيائية

العلوم الفيزيائية

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

إعداد الأستاذ فرقاني فارس
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم - الخروب - قسنطينة
www.sites.google.com/site/faresfergani

****

السلسلة 3 – 01 – 02

عرض نظري و تمارين

1- طرق المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

أ- أنواع التحولات الكيميائية :

• التحول الكيميائي السريع :

▪ تحليل النشاط-1 : (التحولات السريعة و البطيئة) .

- يكون التحول الكيميائي سريعا إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية مباشرة عند تلامس المتفاعلات .

• التحول الكيميائي البطيء :

- يكون التحول الكيميائي بطيئا إذا كان تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد ثواني أو دقائق أو ساعات كأقصى حد .

• التحول الكيميائي البطيء جدا :

- يكون التحول الكيميائي بطيئا جدا إذا كانت تطور الجملة الكيميائية يصل إلى حالته النهائية بعد أيام أو أشهر أو سنوات .

ب- طرق المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

من أجل دراسة تطور جملة كيميائية (متابعتها زمنيا) يجب معرفة تركيبها في كل لحظة ، و لتحقيق هذا يمكن استعمال عدة طرق :

- الطريقة الكيميائية التي تعتمد على المعايرة .
- الطريقة الفيزيائية التي تعتمد على قياس مقدار فيزيائية مثل الناقلية ، حجم غاز ، الضغط ، pH .....

- تحليل النشاط-2 (المتابعة الزمنية عن طريق قياس المعايرة) .

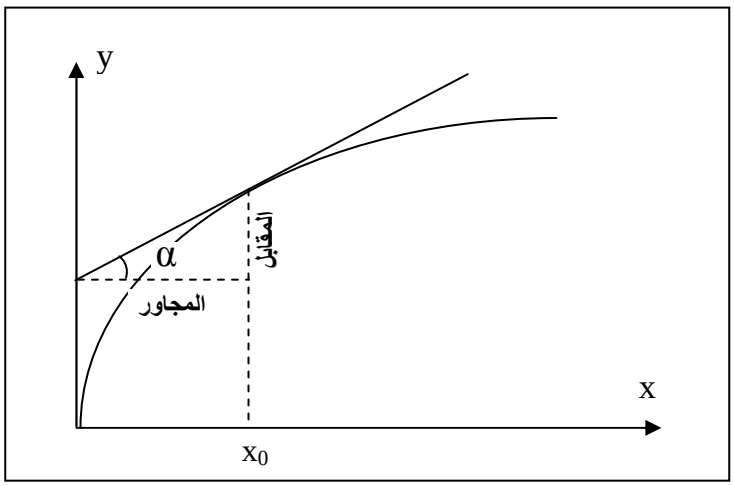
جـ- سرعة التفاعل :

• تذكير ببعض خواص المشتقة :

- في مادة الرياضيات ، نتعامل مع متغير واحد هو x ، لذلك تشتق الدوال فقط بالنسبة لهذا المتغير ، و نرمز للمشتقة اختصارا بـ (') ، بينما في الفيزياء نتعامل مع عدة متغيرات ، قد يكون زمن أو مسافة أو سرعة .... ، لذلك نرمز للمشتقة بالرمز التالي $(\frac{d}{dx})$ الذي نبين من خلاله نوع المتغير ، و في الجدول التالي نُذكر ببعض خواص المشتقة بالكتابة الجديدة (غير المختصرة) :

خواص المشتقة بالكتابة غير المختصرة	خواص المشتقة بالكتابة المختصرة
$y = f + g \rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}(f+g) = \frac{df}{dx} + \frac{dg}{dx}$	$y = f + g \rightarrow y' = f' + g'$
$y = \alpha f \rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}(\alpha f) = \alpha \frac{df}{dx}$	$y = \alpha f \rightarrow y' = \alpha f'$
$y = \alpha + \beta f \rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}(\alpha + \beta f) = \beta \frac{df}{dx}$	$y = \alpha + \beta f \rightarrow y' = \beta f'$
$y = \alpha - \beta f \rightarrow \frac{dy}{dt} = \frac{d}{dx}(\alpha - \beta f) = -\beta \frac{df}{dx}$	$y = \alpha - \beta f \rightarrow y' = -\beta f'$

- في درسنا نعتمد في حساب المشتقة $\frac{dy}{dx}$ على الطريقة البيانية ، أين تساوي قيمة المشتقة من أجل الفاصلة $x = x_0$ ، ميل مماس المنحنى $y = f(x)$ عند هذه الفاصلة كما مبين في الشكل التالي :



حيث نكتب :

$$(\frac{dy}{dx})_{x=x_0} = (\text{ميل المماس})_{x=x_0} = \frac{\text{المقابل}}{\text{المجاور}}$$

- نرمز لميل المماس هذا المنحنى في نقطة معينة بالكتابة :

$$\text{ميل المماس} = \frac{dy}{dx}$$

أمثلة أخرى :

- في المنحنى $n_C = f(t)$ نرمز لميل المماس بالكتابة : $\frac{dn_C}{dt}$.
- في المنحنى $x = f(t)$ نرمز لميل المماس بالكتابة : $\frac{dx}{dt}$.
- في المنحنى $[A] = f(t)$ نرمز لميل المماس بالكتابة : $\frac{d[A]}{dt}$ . ..... إلخ .

• سرعة التفاعل و السرعة الحجمية للتفاعل:

- نعتبر التحول الكيميائي المنمذج بمعادلة التفاعل التالية :

$$\alpha A + \beta B = \delta C + \lambda D$$

▪ سرعة تشكل نوع كيميائي :

- لتكن $n_1(C)$ كمية مادة النوع الكيميائي الناتج (C) المتواجدة في المحلول عند اللحظة t_1 و $n_2(C)$ كمية مادة نفس النوع الكيميائي (C) المتواجدة في المحلول عند اللحظة t_2 ، نعرف السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي (C) بين اللحظتين t_1 ، t_2 بالعلاقة التالية :

$$v_m(C) = \frac{\Delta n(C)}{\Delta t} = \frac{n_2(C) - n_1(C)}{t_2 - t_1}$$

- إذا كان قياس $\Delta n(C)$ خلال مجالات زمنية Δt صغيرة فإن السرعة المتوسطة لتشكل النوع الكيميائي (C) تؤول إلى قيمة حدية تسمى السرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي (C) و نكتب :

$$v(C) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta n(C)}{\Delta t} = \frac{dn(C)}{dt}$$

إذن يعبر عن السرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي (C) بالعلاقة التالية :

$$v(C) = \frac{dn_C}{dt}$$

▪ السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي :

- تعرف السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي و ليكن C عند لحظة t في وسط تفاعلي حجمه V هي سرعة تشكل نوع كيميائي (C) في وحدة الزمن ، يعبر عنها بالعلاقة :

$$v_{vol}(C) = \frac{1}{V}\frac{dn_C}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

▪ سرعة اختفاء نوع كيميائي :

- لتكن $n_1(A)$ كمية مادة النوع الكيميائي المتفاعل (A) المتواجدة في المحلول عند اللحظة t_1 و $n_2(A)$ كمية مادة نفس النوع الكيميائي (A) المتواجدة في المحلول عند اللحظة t_2 ، نعرف السرعة المتوسطة لاختفاء النوع الكيميائي (A) بين اللحظتين t_1 ، t_2 بالعلاقة التالية :

$$v_m(A) = -\frac{\Delta n(A)}{\Delta t} = -\frac{n_2(A) - n_1(A)}{t_2 - t_1}$$

- إذا كان قياس $\Delta n(A)$ خلال مجالات زمنية Δt صغيرة فإن السرعة المتوسطة لاختفاء النوع الكيميائي (A) تؤول إلى قيمة حدية تسمى السرعة اللحظية لاختفاء النوع الكيميائي (A) و نكتب :

$$v(A) = \lim_{\Delta t \to 0} \left(-\frac{\Delta n(A)}{\Delta t}\right) = -\frac{dn(A)}{dt}$$

إذن يعبر عن السرعة اللحظية لاختفاء النوع الكيميائي (A) بالعلاقة التالية :

$$v(A) = -\frac{dn(A)}{dt}$$

الدالة $n_A(t)$ متناقصة تماما ، و بالتالي إشارتها سالبة في كل لحظة ، لذلك سبقت العلاقة الإشارة (-) .

▪ السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي:

- تعرف السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي و ليكن A عند لحظة t في وسط تفاعلي حجمه V هي سرعة اختفاء نوع كيميائي (A) في وحدة الزمن ، يعبر عنها بالعلاقة :

$$v_{vol}(A) = -\frac{1}{V}\frac{dn(A)}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

▪ سرعة التفاعل :

- سرعة التفاعل عند لحظة t هي مشتقة تقدم التفاعل بالنسبة للزمن ، يعبر عنها بالعلاقة التالية :

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

حيث x هو تقدم التفاعل .

▪ السرعة الحجمية للتفاعل :

- السرعة الحجمية للتفاعل في وسط تفاعلي حجمه V هي سرعة التفاعل في وحدة الحجم ، يعبر عنها بالعلاقة :

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

ملاحظة-1 :

في التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة التالية :

$$\alpha A + \beta B = \delta C + \lambda D$$

يمكن إيجاد علاقة بين السرعات اللحظية و السرعات الحجمية اللحظية (تشكل أو اختفاء أو تفاعل) كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{v(A)}{\alpha} = \frac{v(B)}{\beta} = \frac{v(C)}{\delta} = \frac{v(D)}{\lambda}$$

$$v_{vol} = \frac{v_{vol}(A)}{\alpha} = \frac{v_{vol}(B)}{\beta} = \frac{v_{vol}(C)}{\delta} = \frac{v_{vol}(D)}{\lambda}$$

$$v_{vol} = \frac{v}{V} \ , v_{vol}(A) = \frac{v(A)}{V} \ , \ v_{vol}(B) = \frac{v(B)}{V}$$

حيث : v_A ، v_B ، v_C ، v_D هي على الترتيب : سرعة اختفاء A ، سرعة اختفاء B ، سرعة تشكل C ، سرعة تشكل D ، و $v_{vol}(A)$ ، $v_{vol}(B)$ ، $v_{vol}(C)$ ، $v_{vol}(D)$ هي على الترتيب : السرعة الحجمية لاختفاء A ، السرعة الحجمية لاختفاء B ، السرعة الحجمية لتشكل C ، السرعة الحجمية لتشكل D و V هو حجم الوسط التفاعلي .

ملاحظة-2 :

- سرعة التفاعل تكون دوما موجبة .
- وحدة سرعة التفاعل و كذا سرعة اختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/min و هكذا .....
- وحدة سرعة الحجمية للتفاعل و كذا السرعة الحجمية لاختفاء أو تشكل نوع كيميائي هي : mol/L.s إذا كان الزمن مقدر بالثانية s ، و إذا كان الزمن مقدر بالدقيقة min تكون الوحدة mol/L.min و هكذا ..... .

التمرين (1) : (التمرين : 076 في بنك التمارين على الموقع) (*)

نمزج في اللحظة $t = 0\ min$ حجما $V_1 = 100\ mL$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي : $C_1 = 0,6\ mol/L$ مع حجم $V_2 = 100\ mL$ من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 0,8\ mmol/L$ ، بوجود وفرة من حمض الكبريت المركز . ننمذج التفاعل الحاصل بالمعادلة التالية :

$$3H_2C_2O_{4\,(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 6CO_{2(aq)} + 7H_2O$$

البيان التالي يمثل تغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن :

1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

2- أحسب ميل المماس عند اللحظة $t = 0$.

3- اعتمادا على البيان جِد ما يلي عند اللحظة $t = 0$:

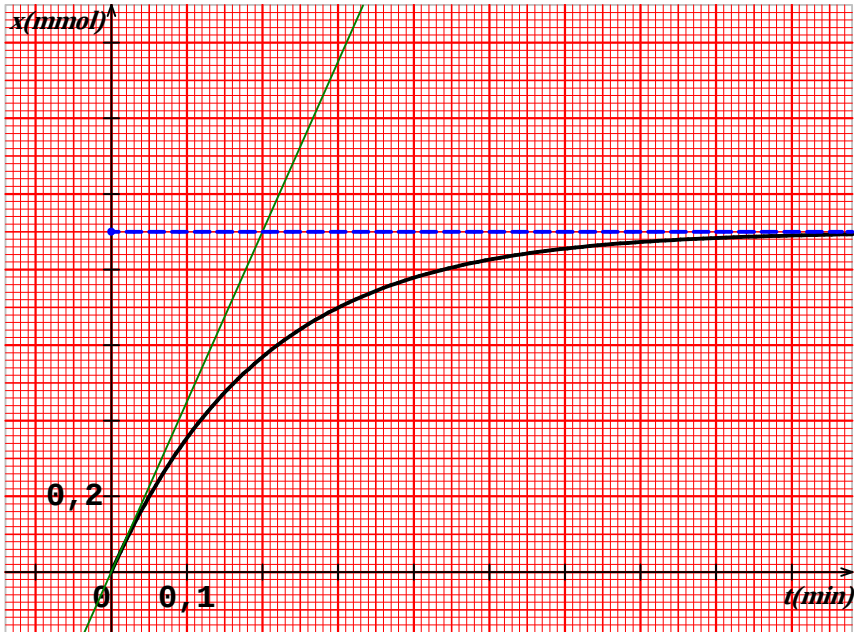
أ- السرعة الحجمية للتفاعل .

ب- سرعة تشكل CO_2 .

جـ- السرعة الحجمية لتشكل Cr^{3+} .

د- سرعة اختفاء $Cr_2O_7^{2-}$.

هـ- السرعة الحجمية لاختفاء $H_2C_2O_4$.



الأجوبة :

1- جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$3H_2C_2O_4{}_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} = 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 6CO_{2(aq)} + 7H_2O$					
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(H_2C_2O_4)$	$n_0(Cr_2O_7^{2-})$	بزيادة	0	0	بزيادة
انتقالية	x	$n_0(H_2C_2O_4) - 3x$	$n_0(Cr_2O_7^{2-}) - x_{max}$		$2x$	$6x$	
نهائية	x_{max}	$n_0(H_2C_2O_4) - 3x_{max}$	$n_0(Cr_2O_7^{2-}) - x_{max}$		$2x_{max}$	$6x_{max}$	

2- حساب ميل المماس عند اللحظة $t = 0$:

من البيان عند اللحظة $t = 0$ يكون :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4,5.0,2.10^{-3}}{2.0,1} = 4,5.10^{-3}\ mol/min$$

3- أ- السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$:

حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

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

عند اللحظة $t = 0$ أين $\frac{dx}{dt} = 4,5.10^{-3}\ mol/min$ يكون :

$$v_{vol} = \frac{1}{0,1+0,1}.4,5.10^{-3} = 2,25.10^{-2}\ mol/L.min$$

ب- سرعة تشكل CO_2 عند اللحظة $t = 0$:

حسب تعريف سرعة تشكل CO_2 :

$$v(CO_2) = \frac{dn(CO_2)}{dt}$$

من جدول التقدم $n(CO_2) = 6\ x$ و منه :

$$v(CO_2) = \frac{d(6x)}{dt} \rightarrow v(CO_2) = 6\frac{dx}{dt}$$

عند اللحظة $t = 0$ أين $\frac{dx}{dt} = 4,5.10^{-3}\ mol/min$ يكون :

$$v(CO_2) = 6\ .4,5.10^{-3} = 2,70.10^{-2}\ mol/min$$

جـ- السرعة الحجمية لتشكل Cr^{3+} عند اللحظة $t = 0$:

حسب تعريف السرعة الحجمية لتشكل Cr^{3+} :

$$v_{vol}(Cr^{3+}) = \frac{1}{V}\frac{dn(Cr^{3+})}{dt}$$

من جدول التقدم $n(Cr^{3+}) = 2x$ و منه :

$$v_{vol}(Cr^{3+}) = \frac{1}{V}\frac{d(2x)}{dt} \rightarrow v_{vol}(Cr^{3+}) = \frac{2}{V}\frac{dx}{dt}$$

عند اللحظة $t = 0$ أين $\frac{dx}{dt} = 4,5.10^{-3}\ mol/min$ يكون :

$$v_{vol}(Cr^{3+}) = \frac{2}{0,1+0,1}.4,5.10^{-3} = 4,5.10^{-2}\ mol/L.min$$

د- سرعة اختفاء $Cr_2O_7^{2-}$ عند اللحظة $t = 0$:

حسب تعريف سرعة اختفاء $Cr_2O_7^{2-}$:

$$v(Cr_2O_7^{-2}) = -\frac{dn(Cr_2O_7^{2-})}{dt}$$

من جدول التقدم $n(Cr_2O_7^{2-}) = n_0(Cr_2O_7^{2-}) - x$ و منه :

$$v(Cr_2O_7^{-2}) = -\frac{d\,(n_0(Cr_2O_7^{2-}) - x)}{dt} = -(0 - \frac{dx}{dt}) \rightarrow v(Cr_2O_7^{-2}) = \frac{dx}{dt}$$

عند اللحظة $t = 0$ أين $\frac{dx}{dt} = 4,5.10^{-3}\ mol/min$ يكون :

$$v(Cr_2O_7^{-2}) = 4,5.10^{-3}\ mol/min$$

هـ- السرعة الحجمية لاختفاء $H_2C_2O_4$ عند اللحظة $t = 0$:

حسب تعريف السرعة الحجمية لاختفاء $H_2C_2O_4$:

$$v_{vol}(H_2C_2O_4) = -\frac{1}{V}\frac{dn(H_2C_2O_4)}{dt}$$

من جدول التقدم $n(H_2C_2O_4) = n_0(H_2C_2O_4) - 3x$ و منه :

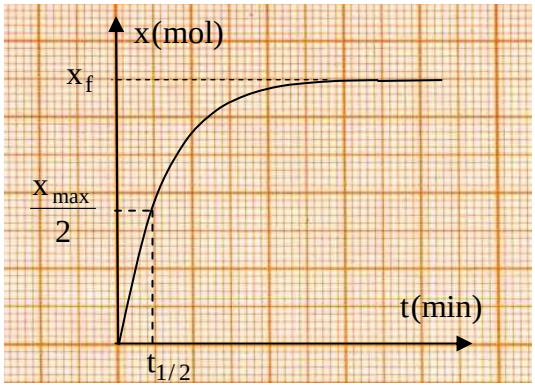
$$v_{vol}(H_2C_2O_4) = -\frac{1}{V}\frac{d\,(n_0(H_2C_2O_4) - 3x)}{dt} = -\frac{1}{V}(0 - 3\frac{dx}{dt}) \rightarrow v_{vol}(H_2C_2O_4) = \frac{3}{V}\frac{dx}{dt}$$

عند اللحظة $t = 0$ أين $\frac{dx}{dt} = 4,5.10^{-3}\ mol/min$ يكون :

$$v_{vol}(H_2C_2O_4) = \frac{3}{0,1+0,1}.4,5.10^{-3} = 6,75.10^{-2}\ mol/L.min$$

د- زمن نصف التفاعل :

● تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

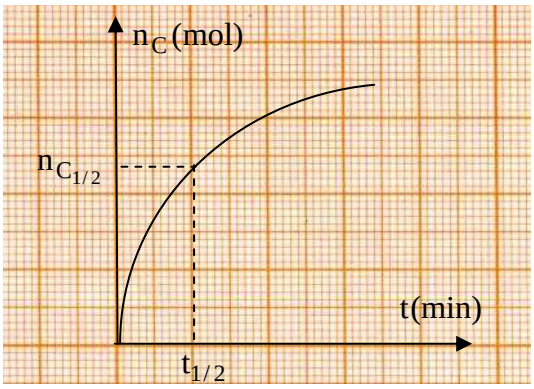


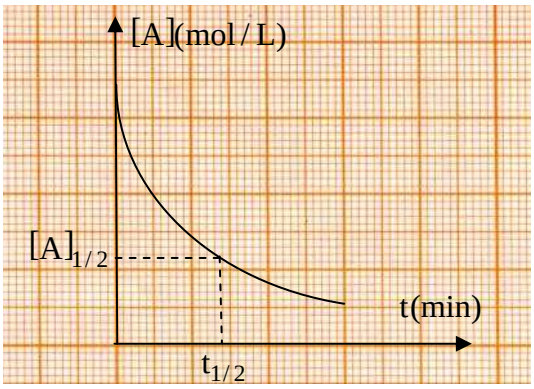
- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية (الشكل) أي :

$$t = t_{1/2} \quad \rightarrow \quad x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$$

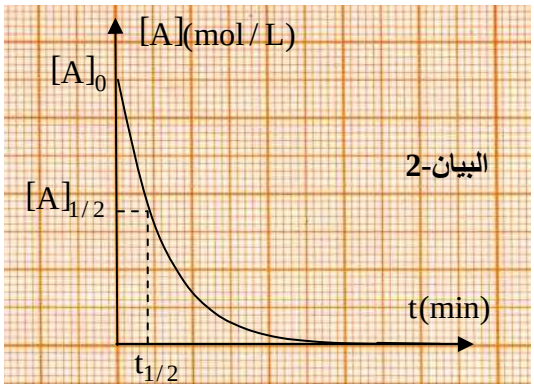
● تعيين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ (بيانيا) :

- لحساب قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، نحسب المقدار المتغير بدلالة الزمن في البيان عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، أي نحسب : $n_{1/2}(C)$ ، $n_{1/2}(A)$ ، $[n_C]_{1/2}$ ، $[n_A]_{1/2}$ ، $\sigma_{1/2}$ ، $G_{1/2}$ .... عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ، بعدها نسقط القيمة المتحصل عليها في البيان لنحصل في النهاية على قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بأخذ سلم الرسم بعين الاعتبار و يمكن توضيح ذلك بالمنحنيات التالية :

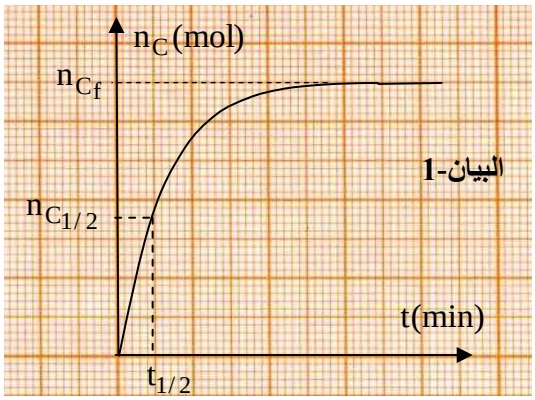




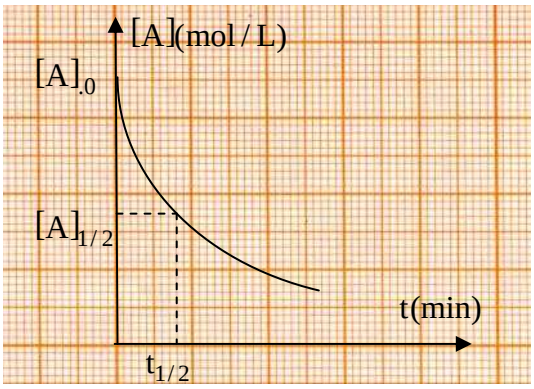
ملاحظة : يمكن إثبات العلاقات التالية :



$$t = t_{1/2} \rightarrow [A]_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$



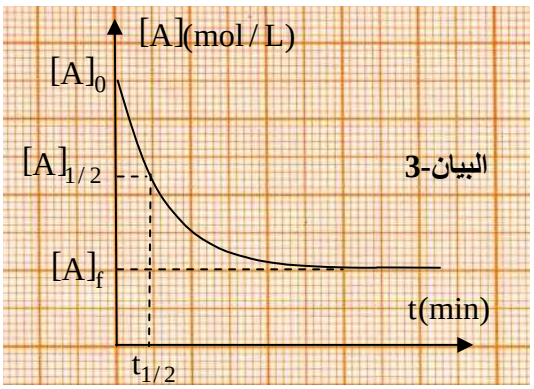
$$t = t_{1/2} \rightarrow n_{C1/2} = \frac{n_{Cf}}{2}$$



$$t = t_{1/2} \rightarrow [A]_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

إذا كان أحد النوعين الكيميائيين المتفاعلين A أو B محدا أو المزيج الابتدائي ستوكيومتري ، أو في حالة تفاعل تام يكون فيه متفاعل واحد (مثل $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$) .

و إذا كان ليس متفاعل محد ، يكون :



$$t = t_{1/2} \rightarrow [A]_{1/2} = \frac{[A]_0 + [A]_f}{2}$$

ملاحظة مهمة جدا :

حساب قيمة $t_{1/2}$ بالعلاقات السابقة تصلح فقط في المنحنيات التي يكون فيها المتغير من الشكل $ax + b$ حيث x هو تقدم التفاعل و لا تصلح في بقية الحالات ، فمثلا في المتابعة الزمنية عن طريق قياس الـ pH لا يمكن حساب قيمة $t_{1/2}$ بالاعتماد على العلاقات السابقة :

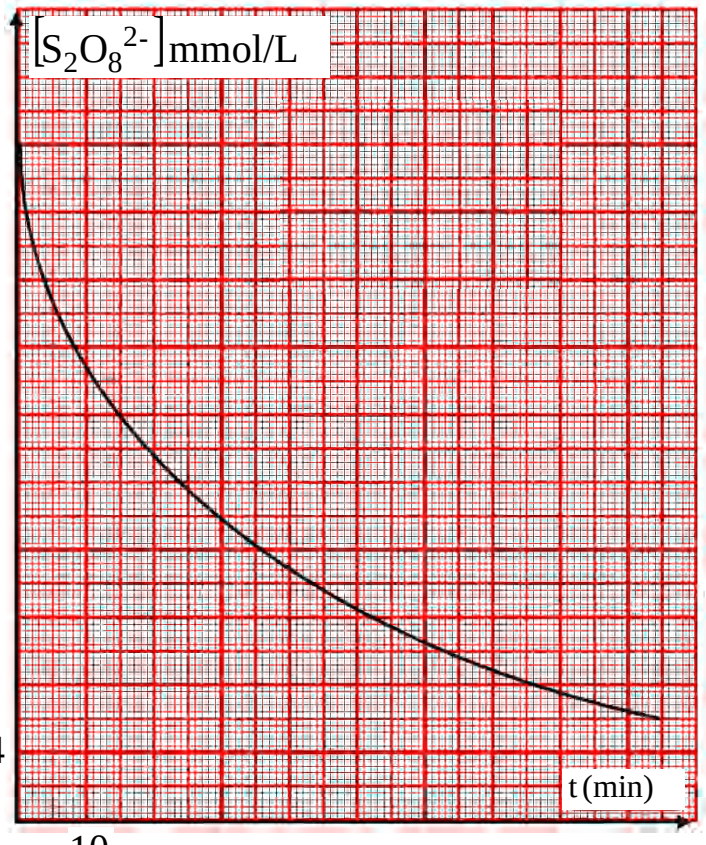
التمرين (2) : (التمرين : 017 في بنك التمارين على الموقع) (*)

لدراسة تطور التفاعل بين شوارد اليود I^- و شوارد البروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}$ ، نضيف عند اللحظة $t = 0$ حجما قدره $V_1 = 150\ mL$ من محلول (S_1) ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه المولي $C_1 = 0.06\ mol/L$ إلى حجما قدره $V_2 = 100\ mL$ من محلول (S_2) لبروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي $C_2 = 0,1\ mol/L$.

التحول الكيميائي الحادث منمذج بمعادلة التفاعل الكيميائي التالية :

$$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2\,(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

المخطط البياني التالي يمثل تغيرات تركيز $S_2O_8^{2-}$ في الوسط التفاعلي (S) بدلالة الزمن .



1- أنشئ جدول تقدم التفاعل و حدد من خلاله التقدم الأعظمي x_{max} و المتفاعل المحد .

2- جِد اعتمادا على البيان :

أ- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 40\ min$ ، ثم استنتج سرعة اختفاء شوارد اليود I^- .

ب- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

حالة الجملة	التقدم	$2I^-_{(aq)}$ +	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ =	$I_{2\,(aq)}$ +	$2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
ابتدائية	x = 0	$n_0(I^-) = C_1V_1$	$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_2V_2$	0	0
انتقالية	x	$n_0(I^-) - 2x$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	x	2x
نهائية	x_{max}	$n_0(I^-) - 2x_{max}$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

- $n_0(I^-) = C_1\,V_1 = 0{,}06 \,.\, 0{,}15 = 9 \,.\, 10^{-3}$ mol
- $n_0(S_2O_8^{2-}) = C_2\,V_2 = 0{,}1 \;.\; 0{,}1 = 10^{-2}$ mol/L

- التقدم الأعظمي x_{max} :

- بفرض أن I^- متفاعل محد :

$$n_0(I^-) - 2x_{max} = 0 \rightarrow \quad x_{max} = \frac{n_0(I^-)}{2} = 4{,}5.10^{-3}\,mol$$

- بفرض أن $S_2O_8^{2-}$ متفاعل محد :

$$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max} = 0 \;\rightarrow x_{max} = \; n_0(S_2O_8^{2-}) = 10^{-2}\ mol$$

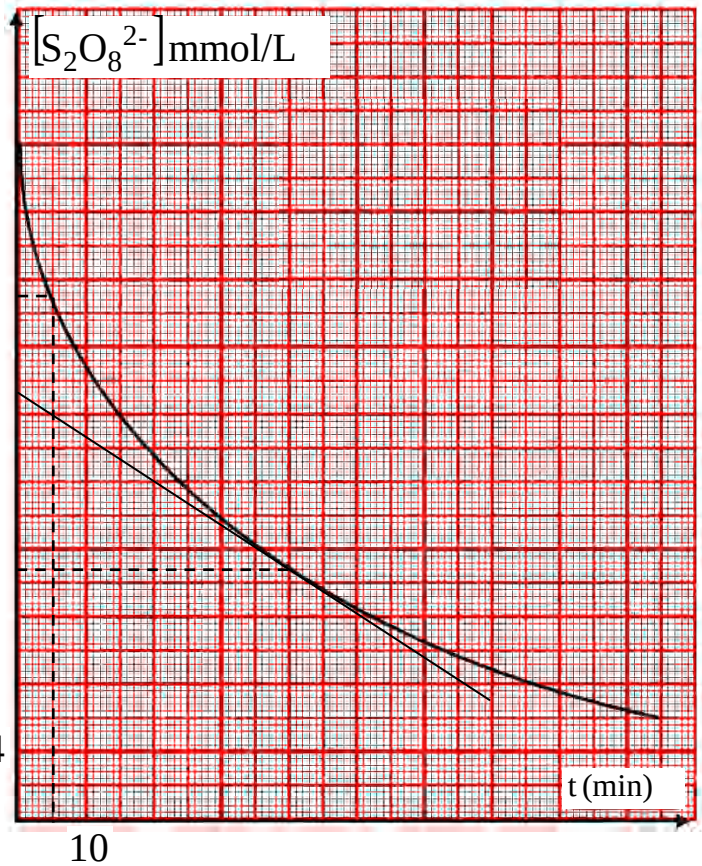
إذن $x_{max} = 4{,}5 \,.\, 10^{-3}$ mol و المتفاعل المحد هو I^- .

2- أ- سرعة التفاعل عند t = 40 min :

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{d[S_2O_8^{-2}]}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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



اعتمادا على جدول التقدم :

$$[S_2O_8^{-2}] = \frac{n_0(S_2O_8^{-2}) - x}{V_1 + V_2}$$

$$[S_2O_8^{-2}] = \frac{1}{V_1 + V_2}(n_0(S_2O_8^{-2}) - x)$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{d[S_2O_8^{-2}]}{dt} = \frac{1}{V_1 + V_2}(0 - \frac{dx}{dt})$$

$$\frac{d[S_2O_8^{-2}]}{dt} = -\frac{1}{V_1 + V_2}\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = -(V_1 + V_2)\frac{d[S_2O_8^{-2}]}{dt}$$

بالتعويض في عبارة سرعة التفاعل :

$$v = -(V_1 + V_2)\frac{d[S_2O_8^{-2}]}{dt}$$

من البيان عند اللحظة t = 40 min :

$$\frac{d[S_2O_8^{-2}]}{dt} = -\frac{2,5\times4.10^{-3}}{40} = -2,5.10^{-4}$$

إذن :

$$v = -(0,15 + 0,1)(-2,5 . 10^{-4}) = 6,25 . 10^{-5} \text{ mol/min}$$

▪ سرعة اختفاء I^- :

اعتمادا على معادلة التفاعل :

$$\frac{v(I^-)}{2} = v \rightarrow v(I^-) = 2v \rightarrow v(I^-) = 2 . 6,25.10^{-5} = 1,25.10^{-4} \text{ mol./L.min}$$

ب- زمن نصف التفاعل :

- نحسب $[S_2O_8^{2-}]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و اعتمادا على جدول التقدم :

$$[S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{1/2}}{V_1 + V_2}$$

حسب تعريف زمن نصف التفاعل :

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{4,5.10^{-3}}{2} = 2,25 . 10^{-3} \text{ mol}$$

إذن :

$$[S_2O_8^{2-}]_{1/2} = \frac{10^{-2} - 2,25.10^{-3}}{0,15 + 0,1} = = 3,1.10^{-2} \text{ mol/L}$$

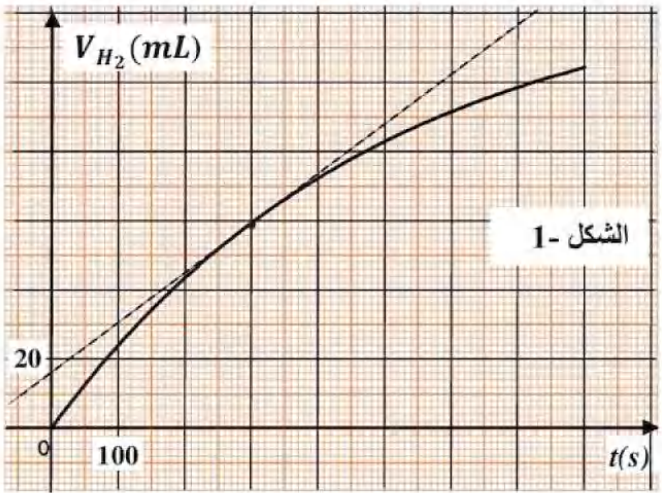
بالقسمة على سلم الرسم ($4 . 10^{-3}$) نجد : 7,75 cm .

بالاسقاط في البيان نجد أن $t_{1/2}$ في البيان توافق 0.5 cm و بالاستعانة بسلم الزمن يكون : $t_{1/2} = 5$ min .

التمرين (3) : (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية - الدورة 2) (التمرين : 055 في بنك التمارين على الموقع) (**)

بتفاعل محلول حمض كلور الهيدروجين ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) مع الألمنيوم وفق تفاعل تام منتجا غاز ثنائي الهيدروجين و شوارد الألمنيوم (Al^{3+}) .

في اللحظة t = 0 ندخل عينة كتلتها m = 0.810 g من حبيبات الألمنيوم في بالون (دورق) يحتوي على حجم V = 60 mL من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 0.180 \text{ mol.L}^{-1}$. نغلق البالون بسدادة مزودة بأنبوب انطلاق موصول بمقياس غاز مدرج و منكس في حوض مائي لجمع الغاز الناتج و قياس حجمه في لحظات مختلفة . النتائج المتحصل عليها مكنتنا من رسم البيان الممثل لتطور حجم الغاز المنطلق بدلالة الزمن $V(H_2) = f(t)$ (الشكل-1) .



الشكل - 1

ننمذج التحول الكيميائي الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :

$$2Al_{(s)} + 6H_3O^+_{(aq)} = 2Al^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)}$$

1- اكتب المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين للأكسدة و الإرجاع مع تحديد الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل .

2- أ- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي الحادث .
ب- جد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} ثم حدد المتفاعل المحد .
3- أ- جد العلاقة بين تقدم التفاعل $x(t)$ و حجم غاز ثنائي الهيدروجين الناتج $V_{H_2}(t)$.
ب- استنتج حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق في نهاية التفاعل $V_f(H_2)$.
جـ- استنتج قيمة ومن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
4- أ- بين أن سرعة التفاعل في اللحظة t تعطى بالعلاقة :

$$v = \frac{1}{3V_M} . \frac{dV_{H_2}(t)}{dt}$$

ب- احسب قيمة هذه السرعة في اللحظة $t = 300\ s$.

المعطيات :

$M(Al) = 27\ g.mol^{-1}$ ، الحجم المولي في شروط التجربة $V_M = 24\ L.mol^{-1}$.

الأجوبة :

1- المعادلتين النصفيتين :

$$2Al = 2Al^{3+} + 3e^-$$
$$2H_3O^+ + 2e^- = 2H_2 + 2H_2O$$

2- الثنائيتين (Ox/Réd) المشاركتين في التفاعل :

$$(Al^{3+}/Al) \quad , \quad (H_3O^+/H_2)$$

2- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2Al$ +	$2H_3O^+$ =	$2Al^{3+}$ +	$3H_2$ +	$6H_2O$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Al)$	$n_0(H_3O^+)$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$	$n_0(H_3O^+) - 6x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(Al) - 2x_{max}$	$n_0(H_3O^+) - 6x_{max}$	$2x_{max}$	$3x_{max}$	بوفرة

- $n_0(Al) = \frac{m}{M} = \frac{0,810}{27} = 3 . 10^{-2}\ mol$
- $n_0(H_3O^+) = CV = 0,18 . 0,06 = 1,08 . 10^{-2}\ mol$

ب- التقدم الأعظمي :

- بفرض أن Al متفاعل محد :

$$n_0(Al) - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{n_0(Al)}{2} = \frac{3.10^{-2}}{2} = 1,5.10^{-2}\ mol$$

- بفرض أن H_3O^+ متفاعل محد :

$$n_0(H_3O^+) - 6x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{n_0(H_3O^+)}{6} = \frac{1,08.10^{-3}}{6} = 1,8.10^{-3}\ mol$$

إذن : $x_{max} = 1,8 . 10^{-3}\ mol$ و المتفاعل المحد هو H_3O^+ .

3- أ- العلاقة بين $x(t)$ و $V(H_2) = f(t)$:

من جدول التقدم :

$$n(H_2) = 3x$$

و لدينا :

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M} \rightarrow 3x = \frac{V(H_2)}{V_M} \rightarrow x = \frac{V(H_2)}{3V_M}$$

ب- استنتاج حجم H_2 في نهاية التفاعل :

من العلاقة السابقة نكتب في نهاية التفاعل :

$$x_{max} = \frac{V_f(H_2)}{3V_M} \rightarrow V_f(H_2) = 3V_M \cdot x_{max}$$

$$V_f(H_2) = 3.24.1{,}8.10^{-3} = 0{,}1296\ L$$

جـ- قيمة $t_{1/2}$:

- نحسب $V_{1/2}(H_2)$:

- مما سبق :

$$x = \frac{V(H_2)}{3V_M} \rightarrow V(H_2) = 3V_M.x$$

عند اللحظة $t_{1/2}$ يمكن كتابة :

$$V_{1/2}(H_2) = 3V_M.x_{1/2}$$

حسب تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{1{,}8.10^{-3}}{2} = 9.10^{-4}\ mol$$

و منه :

$$V_{1/2}(H_2) = 3.24.9.10^{-4} = 6{,}48.10^{-2}\ L$$

بالإسقاط في البيان مع الأخذ بعين الاعتبار سلم الرسم نجد $t_{1/2} = 320\ s$.

طريقة أخرى :

حسب تعريف $t_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} \rightarrow V_{1/2}(H_2) = \frac{V_f(H_2)}{2}$$

$$V_{1/2}(H_2) = \frac{0{,}1269}{2} = 6{,}48.10^{-2}\ L$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد $t_{1/2} = 320\ s$.

4-أ- إثبات أن $v = \frac{1}{3V_M}\frac{dV(H_2)}{dt}$:

- حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

و لدينا سابقا :

$$x = \frac{V(H_2)}{3V_M}$$

و منه :

$$v = \frac{d}{dt}\left(\frac{V(H_2)}{3V_M}\right) \rightarrow v = \frac{1}{3V_M}\frac{dV(H_2)}{dt}$$

ب- قيمة السرعة عند اللحظة t = 300 s :

من البيان عند اللحظة t = 300 s :

$$\frac{dV(H_2)}{dt} = \frac{2,20 . 20 . 10^{-3}}{300} = 1,47 . 10^{-4}$$

إذن :

$$v = \frac{1}{3 . 24} . 1,47 . 10^{-4} = 2.04 . 10^{-6} \text{ mol/s}$$

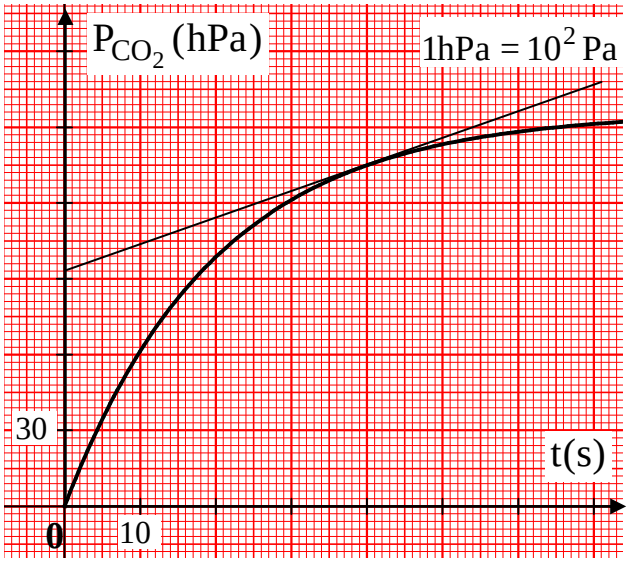
التمرين (4) : (التمرين : 063 في بنك التمارين على الموقع) (**)

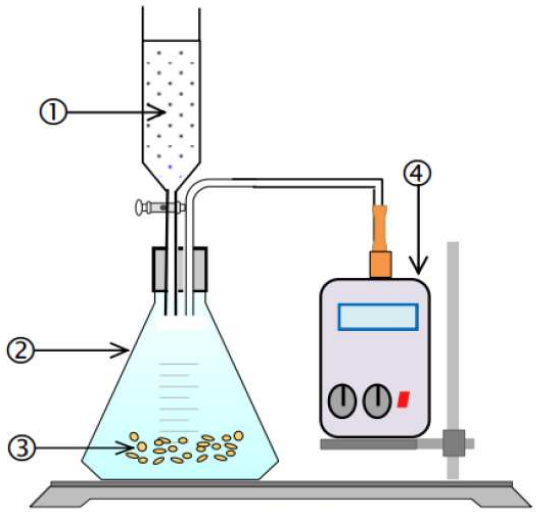
منظف تجاري يحتوي على حمض اللاكتيك ذي الصيغة الجزيئية $C_3H_6O_3$ ، يستعمل هذا المنظف التجاري لإزالة الطبقة الكلسية المترسبة على جدران مسخن مائي و المتشكلة من كربونات الكالسيوم $CaCO_{3(s)}$.

لدراسة حركية تفاعل حمض اللاكتيك $C_3H_6O_3$ مع كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المنمذج بالمعادلة :

$$CaCO_{3(s)} + 2C_3H_6O_{3(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 2C_3H_5O_3^-{}_{(aq)} + H_2O$$

ندخل في دورق حجمه $V_s = 600$ mL كتلة $m = 0,3$ g من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، و نسكب فيه عند اللحظة $t = 0$ حجما $V_a = 120$ mL من محلول حمض اللاكتيك تركيزه المولي $C = 5,6 . 10^{-2}$ mol/L ، نقيس في كل لحظة ضغط غاز ثاني أكسيد الكربون $P(CO_2)$ داخل الدورق عند درجة حرارة ثابتة 25°C ، بواسط تجهيز خاص (الشكل-1) تحصلنا على البيان الممثل في (الشكل-2) التالي :





الشكل 1

1- سم العناصر المرقمة في (الشكل-1) مع تبيان دور العنصر (4) .

1- مثل جدول تقدم التفاعل ثم أحسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max} و حدد المتفاعل المحد .

2- في ظروف التجربة يمكن اعتبار الغاز CO_2 مثالي ، أوجد عبارة التقدم x(t) للتفاعل عند لحظة t بدلالة $V_{(CO_2)}$ ، T ، $P_{(CO_2)}$ ، R .

3- أوجد من بين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

4- عرف السرعة الحجمية و أحسب قيمتها عند اللحظة t = 40 s .

5- خلال عملية إزالة الترسبات الكلسية يطلب استعمال المنظف التجاري مركزا مع التسخين ، اشرح ما أثر هذين العاملين الحركيين على المدة الزمنية اللازمة لازالة الراسب ؟

يعطى : $M(CaCO_3) = 100\ g/mol$ ، $R = 8,31\ SI$. $1hPa = 10^2\ Pa$

الأجوبة :

1- تسمية العناصر المرقمة :

(1)	محلول حمض اللاكتيك
(2)	دورق زجاجي
(3)	قطعة من كربونات الكالسيوم .
(4)	جهاز قياس الضغط دوره قياس الضغط غاز CO_2 المنطلق

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$CaCO_3$ +	$2C_3H_6O_3$ =	CO_2 +	Ca^{2} +	$2C_3H_5O_3^-$ +	H_2O
ابتدائية	$x = 0$	$3 . 10^{-3}$	$6,72 . 10^{-3}$	0	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$3 . 10^{-3} - 3x$	$6,72 . 10^{-3} - 3x$	x	x	2x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$3 . 10^{-3} - 3x_{max}$	$6,72 . 10^{-3} - 3x_{max}$	x_{max}	x_{max}	$2x_{max}$	بوفرة

- $n_0(CaCO_3) = \frac{m}{M} = \frac{0,3}{100} = 3.10^{-3}\ mol$
- $n_0(C_3H_6O_3) = CV = 5,6.10^{-3} . 0,12 = 6,72.10^{-4}\ mol$

- التقدم الأعظمي x_{mzx} و المتفاعل المحد :

- بفرض أن $CaCO_3$ هو المتفاعل المحد :

$3 . 10^{-3} - x_{max} = 0 \rightarrow \rightarrow x_{max} = 3 . 10^{-3}\ mol$

- بفرض أن $C_3H_6O_3$ هو المتفاعل المحد :

$6,72 . 10^{-3} - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = 3,36 . 10^{-3}\ mol$

إذن : $x_{max} = 3 . 10^{-3}\ mol$ و المتفاعل المحد هو : $CaCO_3$.

3- عبارة x بدلالة $V_{(CO_2)}$ ، T ، $P_{(CO_2)}$ ، R :

- بتطبيق قانون الغاز المثالي :

$$P(CO_2)V(CO_2) = n(CO_2)RT \rightarrow n(CO_2) = \frac{V(CO_2).P(CO_2)}{RT}$$

- من جدول التقدم : $n(CO_2) = x$ و منه :

$$x = \frac{V_{(CO_2)}.P_{(CO_2)}}{RT}$$

4- قيمة $t_{1/2}$:

- نحسب $P_{1/2}(CO_2)$:

- من العبارة السابقة نكتب :

$$x_{1/2} = \frac{V_{(CO_2)}.P_{1/2(CO_2)}}{RT} \rightarrow P_{1/2} = \frac{RT.x_{1/2}}{V_{(CO_2)}}$$

من تعريف $t_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{3.10^{-3}}{2} = 1,5.10^{-3}\ mol$$

- حجم الغاز CO_2 هو حجم الفراغ في الدورق أي حجم الدورق ماعدا حجم المحلول و بالتالي :

$V(CO_2)= 0,6 - 0,12 = 0,48\ L$

إذن :

$$P_{1/2}(CO_2) = \frac{8,31(25+273)+1,5.10^{-3}}{0,48.10^{-3}} = 7,74.10^{3} = 77,4\ hP$$

بالإسقاط في البيان مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار :

$t_{1/2} = 1,4\ .\ 10 = 14\ s$

5- تعريف السرعة الحجمية :

هي سرعة التفاعل في وحدة الحجوم .

▪ حساب السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 40\ s$:

- نكتب عبارة السرعة الحجمية بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{dP_{(CO_2)}}{dt}$.

- حسب تعريف السرعة الحجمية :

$$v_{vol} = \frac{1}{V_s}\frac{dx}{dt}$$

لدينا سابقا :

$$x = \frac{V_{(CO_2)}.P_{(CO_2)}}{RT}$$

و منه :

$$v = \frac{1}{V_S}\frac{d}{dt}\left(\frac{V_{(CO_2)}.P_{(CO_2)}}{RT}\right)$$

نشتق الطرفين بالنسبة للزمن :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V_{(CO_2)}}{RT}\frac{dP_{(CO_2)}}{dt}$$

من البيان عند اللحظة $t = 40\ min$:

$$v_{vol} = \frac{0,48.10^{-3}}{0,12.8,31(25+273)}.\frac{1,4\ .\ 30.10^{2}}{40} = 1,59.10^{-4}\ mol/s$$

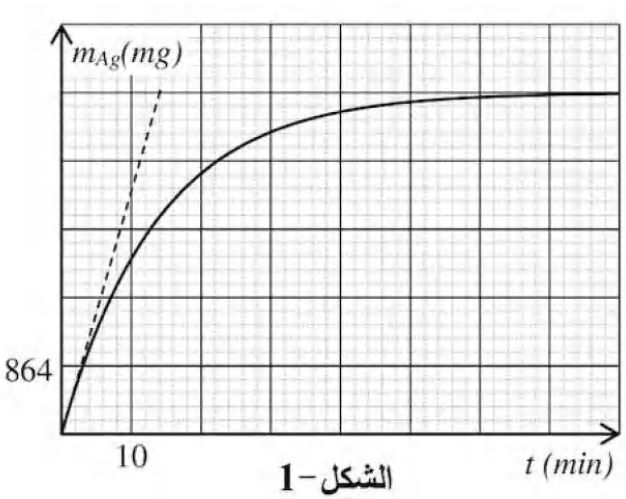
6- أثر العاملين الحركيين على المدة الزمنية لإزالة الراسب :

- عند استعمال المنظف التجاري المركز تزداد سرعة التفاعل لأن سرعة التفاعل تزداد بازدياد التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .

- عند استعمال المنظف ساخن تزداد سرعته لأن سرعة التفاعل تزداد بازدياد درجة الحرارة .

إذن كلا العاملين الحركيين (التراكيز الابتدائية للمتفاعلات و درجة الحرارة) ساعدا على تقليص المدة الزمنية اللازمة لازالة الراسب .

التمرين (5) : (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية - الدورة 2) (التمرين : 056 في بنك التمارين على الموقع) (**)



الشكل-1

لدراسة حركية تحول كيميائي تام ، غمرنا في في لحظة $t = 0$ صفيحة من النحاس كتلتها $m = 3{,}175\ g$ في حجم قدره $V = 200\ mL$ من محلول نترات الفضة ($Ag^+_{(aq)}$ + $NO_3^-{}_{(aq)}$) تركيزه C_0 . سمحت لنا متابعة تطور هذا التحول من رسم البيان الممثل في الشكل-1 الذي يعبر عن تغيرات كتلة الفضة المتشكلة بدلالة الزمن $m_{Ag} = f(t)$.

معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول هي :

$$Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

1- هل التحول الحادث سريع أم بطيء ؟ برر إجابتك .

2- حدد الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل و اكتب عندئذ المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع .

3- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل و احسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

4- أحسب C_0 التركيز المولي الابتدائي لمحلول نترات الفضة .

5- جد التركيب المولي (حصيلة المادة) في الحالة النهائية .

6- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و حدد قيمته بيانيا .

7-أ- بين أن السرعة اللحظية لتشكل الفضة تعطى بالعبارة : $v_{Ag}(t) = \frac{1}{M_{Ag}} . \frac{dm_{Ag}(t)}{dt}$

حيث : M_{Ag} الكتلة المولية للفضة .

ب- احسب سرعة التفاعل في اللحظة $t = 0$.

يعطى : $M(Ag) = 108\ g.mol^{-1}$ ، $M(Cu) = 63{,}5\ g.mol^{-1}$.

الأجوبة :

1- التحول الكيميائي سريع أم بطيء :

التحول الكيميائي بطيء لأنه يمكن متابعته زمنيا إذ أنه استغرق عدة دقائق حسب البيان .

2- الثنائيتين (Ox/Réd) :

$$(Cu^{2+}/Cu) \quad , \quad (Ag^+/Ag)$$

- المعادلتين النصفيتين :

$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$

$Ag^+ + e^- = Ag$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	Cu +	$2Ag^+$ =	Cu^{2+} +	$2Ag$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Cu)$	$n_0(Ag^+)$	0	0
انتقالية	x	$n_0(Cu) - x$	$n_0(Ag^+) - 2x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$n_0(Cu) - x_{max}$	$n_0(Ag^+) - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

▪ $n_0(Cu) = \frac{m}{M} = \frac{3{,}175}{63{,}5} = 0{,}05\ mol$

- التقدم الأعظمي x_{max} :

من البيان :

$$m_f(Ag) = 5 \cdot 864 \cdot 10^{-3} = 4,32 \text{ g}$$

و منه :

$$n_f(Ag) = \frac{m_f}{M} = \frac{4,32}{108} = 0,04 \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(Ag) = 2x_{max} \rightarrow x_{max} = \frac{n_g(Ag)}{2} \rightarrow x_{max} = \frac{0,04}{2} = 0,02 \text{ mol}$$

4- قيمة C_0 :

نحسب $n_f(Cu)$ ، من جدول التقدم :

$$n_f(Cu) = n_0(Cu) - x_{max} \rightarrow n_f(Cu) = 0,05 - 0,02 = 0,03 \text{ mol}$$

نلاحظ أن : $x_f(Cu) \neq 0$ هذا يعني أنه ليس متفاعل محد (بوفرة) و بالتالي المتفاعل المحد هو Ag^+ عليه :

$$n_0(Ag^+) - x_{max} = 0$$

$$C_0V - 2x_{max} = 0 \rightarrow C_0 = \frac{2x_{max}}{V} \rightarrow C_0 = \frac{2 \times 0,02}{0,2} = 0,2 \text{ mol/L}$$

5- التركيب المولي في الحالة النهائية :

اعتمادا على جدول التقدم :

- $n_f(Cu) = 0,03$ mol
- $n_f(Ag^+) = 0$ (متفاعل محد)
- $n_f(Cu^{2+}) = x_{max} = 0,02$ mol
- $n_f(Ag) = 0,04$ mol
- $n_f(NO_3^-) = C_0V = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04$ mol

6- تعريف $t_{1/2}$:

هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

قيمته :

- نحسب $m_{1/2}(Ag)$.
- من جدول التقدم :

$$n_{1/2}(Ag) = 2x_{1/2}$$

و حسب تعريف $t_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ mol}$$

و منه :

$$n_{1/2}(Ag) = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ mol}$$

و لدينا :

$$n_{1/2}(Ag) = \frac{m_{1/2}(Ag)}{M} \rightarrow m_{1/2}(Ag) = M \cdot n_{1/2}(Ag) \rightarrow m_{1/2}(Ag) = 108 \cdot 0,02 = 2,16 \text{ g}$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد : $t_{1/2} = 10$ min .

طريقة أخرى :

حسب تعريف $t_{1/2}$:

$$t = t_{1/2} \rightarrow x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} \rightarrow m_{1/2} = \frac{m_f}{2}$$

بالإسقاط بأخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد : $t_{1/2} = 10\ min$.

7-أ- إثبات أن $v_{Ag} = \frac{1}{M_{Ag}}\frac{dm_{Ag}}{dt}$:

حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v_{Ag} = \frac{dn_{Ag}}{dt}$$

من جدول التقدم :

$$n_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}}$$

و منه :

$$v_{Ag} = \frac{d}{dt}(\frac{m_{Ag}}{M_{Ag}}) \rightarrow v_{Ag} = \frac{1}{M_{Ag}}\frac{dm_{Ag}}{dt}$$

ب- قيمة سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 0$:

- من عبارة سرعة شكل Ag السابقة نحسب سرعة تشكل Ag عند اللحظة $t = 0$.
- من البيان و عند اللحظة $t = 0$:

$$\frac{dm_{Ag}}{dt} = \frac{5.864.10^{-3}}{14} = 0.309 \rightarrow v_{Ag} = \frac{1}{108}.0.309 = 2,86.10^{-3}\ mol/min$$

و من معادلة التفاعل :

$$v = \frac{v_{Ag}}{2} \rightarrow v = \frac{2,86.10^{-3}}{2} = 1,43.10^{-3}\ mol/min$$

3- العوامل الحركية

أ- تعريف العامل الحركي و الوساطة:

- العامل الحركي لتحول كيميائي هو كل عامل يمكن من تغيير سرعة التفاعل من دون أن يغير في حالة الجملة الكيميائية النهائية .
- من أهم العوامل الحركية نذكر : درجة الحرارة ، التراكيز الابتدائية للمتفاعلات ، الوسيط .
- تطور الجملة الكيميائية يكون أسرع كلما :
  - ✓ كانت درجة الحرارة أكبر .
  - ✓ كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .
  - ✓ كان الوسيط مناسبا .

- الوسيط هو كل نوع كيميائي يسرع التحول الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل الكيميائي و لا يغير الحالة النهائية للجملة الكيميائية .
- عملية تأثير الوسيط على التفاعل الكيميائي تسمى **الوساطة** .
- تصنف الوساطة إلى ثلاث أصناف حسب طبيعة المتفاعلات و الوسائط المستعملة : وساطة متجانسة ، و ساطة غير متجانسة ، وساطة أنزيمية .
- في الوساطة المتجانسة : يكون الوسيط و الوسط التفاعلي من نفس النمط مثل : سائل- سائل كأن يكون الوسيط سائلا في محلول مائي (سائل) .
- في الوساطة غير المتجانسة : يكون الوسيط و الوسط التفاعلي ليس من نفس النمط مثل : صلب- سائل كأن يكون وسيط صلب في محلول مائي السائل .
- في الوساطة الأنزيمية : يكون فيها الوسيط عبارة عن أنزيم .

أمثلة :

	الوسيط	نوع الوساطة
تفكك الماء الأكسجيني	شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} (محلول)	متجانسة
	البلاتين الصلب	غير متجانسة
	كتلاز الكبد (أنزيم)	أنزيمية

ملاحظة مهمة :

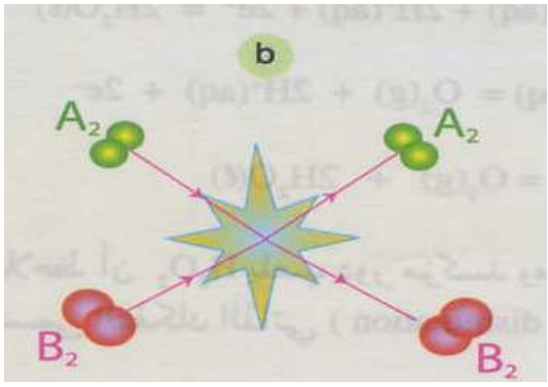
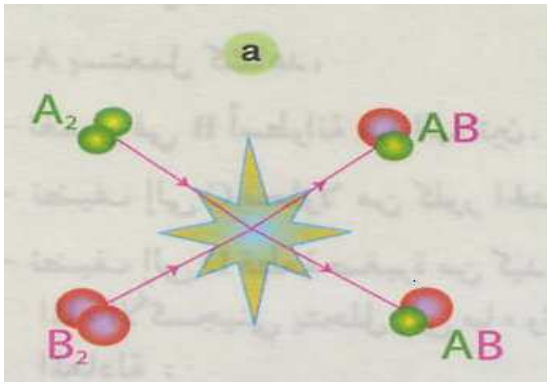
عند استعمال نفس الوسيط في وسط تفاعلي مائي ، يكون التفاعل أسرع كلما كانت كمية مادة الوسيط أكبر في حالة وسيط سائل (وساطة متجانسة) ، أما إذا كان الوسيط صلبا (وساطة غير متجانسة) يكون التفاعل أسرع كلما كان سطح التلامس بين الوسيط الصلب و الوسط التفاعلي أكبر .

مثال :

عند استعمال باردة الحديد يكون التفاعل أسرع لو استعملنا مسمار حديد لأن المحلول يتخلل حبيبات البرادة فيكون سطح التلامس أكبر من مسمار الحديد أين يلامس المحلول سطح المسمار فقط .

ب- التفسير المجهري لتأثير درجة الحرارة و التراكيز الابتدائية للمتفاعلات :

- حدوث تفاعل كيميائي في جملة كيميائية يكون إثر تصادمات فعالة ، و التصادم الفعال هو التصادم الذي ينتج عنه تغير في بنية الأفراد الكيميائية للمتفاعلات ، لتنتج أفراد كيميائية جديدة (الشكل) .

<table>
<tr><td colspan="2">$A_2 + B_2 = 2AB$</td></tr>
<tr><td> 
</td><td> 
</td></tr>
<tr><td>تصادم غير فعال</td><td>تصادم فعال</td></tr>
</table>

- يكون التفاعل أسرع كلما كان عدد التصادمات الفعالة في وحدة الزمن و في وحدة الحجم أكثر .
- بازدياد درجة حرارة الوسط التفاعلي تزداد سرعة حركة الأفراد الكيميائية للمتفاعلات ، و بازدياد سرعة حركة الأفراد الكيميائية للمتفاعلات يزداد عدد التصادمات و التصادمات الفعالة و بالتالي تزداد سرعة التفاعل .
- بازدياد التراكيز المولية الابتدائية للمتفاعلات يزداد عدد الأفراد الكيميائية المتفاعلة في وحدة الحجم و بازدياد عدد الأفراد الكيميائية في وحدة الحجم يزداد عدد التصادمات و التصادمات الفعالة و بالتالي تزداد سرعة التفاعل .

التمرين (6) : (التمرين : 018 في بنك التمارين على الموقع) (*)

تتأكسد شوارد اليود I^- بواسطة الماء الأكسجيني H_2O_2 في وسط حمضي H_3O^+ وفق التفاعل ذي المعادلة :

$$2\,I^-_{(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = I_{2\,(aq)} + 4H_2O_{(\ell)}$$

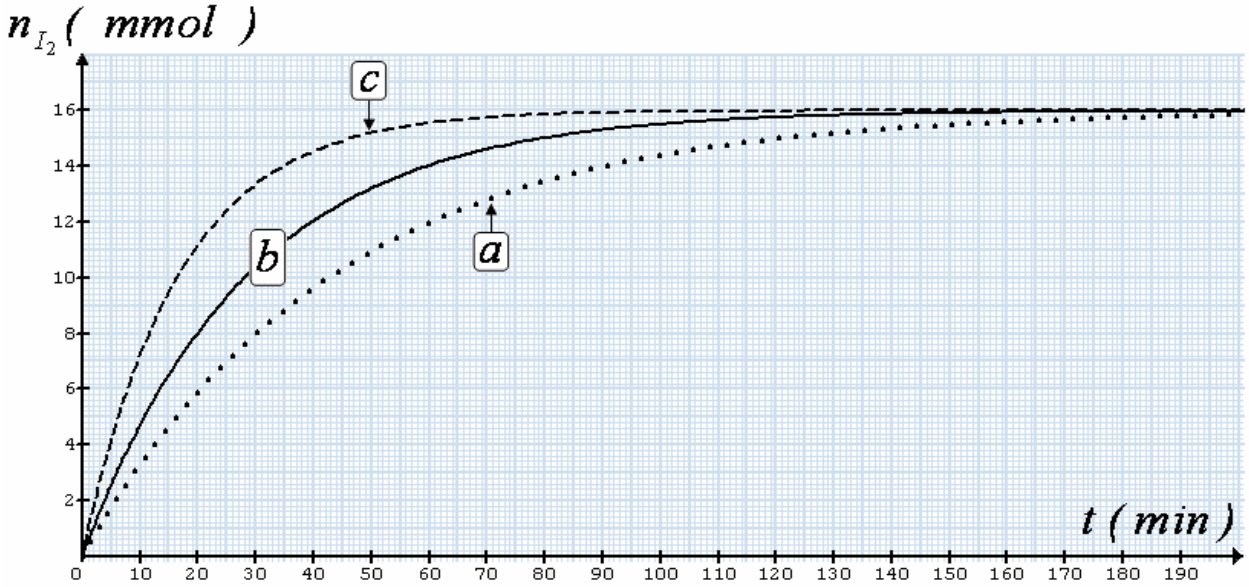
نحقق 3 تجارب في أحجام متساوية حسب شروط كل تجربة كما يوضحه الجدول التالي :

رقم التجربة	1	2	3
كمية المادة الابتدائية من H_2O_2 (mmol)	n_0	n_0	n_0
كمية المادة الابتدائية من I^- (mmol)	40	80	80
كمية المادة الابتدائية من H_3O^+ .	بزيادة	بزيادة	بزيادة
درجة حرارة الوسط التفاعلي	20°C	40°C	20°C

بعد متابعة تطور تشكل كمية مادة ثنائي اليود I_2 في التجارب الثلاث تحصلنا على المنحنيات الثلاثة التالية (a) ، (b) و (c) .

1- هل شوارد H_3O^+ تلعب دور وسيط أم متفاعل في التجارب الثلاث ؟ علل .

2- أنسب رقم التجربة 1 , 2 , 3 لكل منحنى a ، b ، c مع التعليل .



الأجوبة :

1- الشوارد H_3O^+ تلعب دور متفاعل لأنها ظهرت في معادلة التفاعل الكيميائي ، بينما الوسيط لا يتدخل في التفاعل و بالتالي لا يظهر في معادلة التفاعل .

2- التجربة الموافقة لكل منحنى :

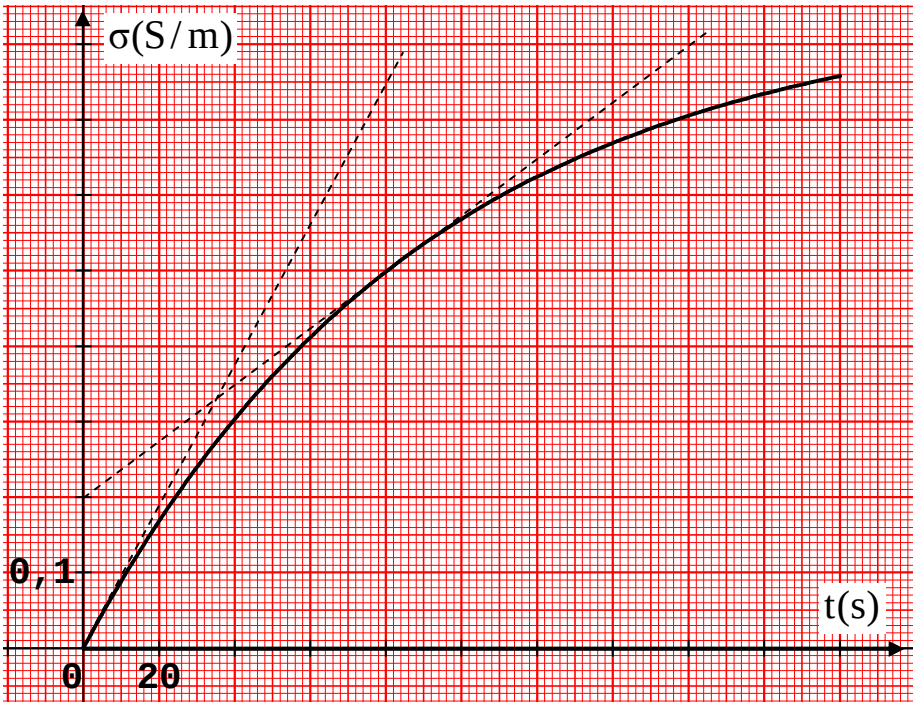
- تزداد سرعة التفاعل كلما ازدادت درجة حرارة التفاعل ، و كلما كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر ، و على هذا الأساس فالتفاعل الأسرع يكون في التجربة (2) و يوافقه المنحنى (c) ، يليه التفاعل في التجربة (3) و يوافقه المنحنى (b) ، يليه التفاعل في التجربة (1) و يوافقه المنحنى (a) .

التمرين (7) : (التمرين : 021 في بنك التمارين على الموقع) (**)

النوع الكيميائي : 2- كلور 2- مثيل بروبان يتميه حسب المعادلة التالية :

$$(CH_3)_3C\text{-}Cl + 2\,H_2O = (CH3)_3C\text{-}OH + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

نتابع التطور الزمني لهذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية σ . لذا ندخل عند الدرجة 20°C في بيشر $V_1 = 20\ mL$ من محلول 2- كلور 2- مثيل بروبان تركيزه المولي $C_0 = 0{,}10\ mol/L$ و مزيج يتكون من (ماء + acétone) حجمه $V_2 = 80\ mL$ لنحصل في النهاية على وسط تفاعلي حجمه $V_S = 100\ mL$. نوصل جهاز قياس الناقلية بشكل مناسب و بعد القياس و إجراء الحساب نحصل على البيان $\sigma = f_1(t)$ التالي :



1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية ، و لا يمكن متابعته عن طريق قياس ضغط غاز .

2- مثل جدول تقدم التفاعل ثم حدد منه قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

3- أثبت أنه يمكن التعبير عن الناقلية النوعية σ بالعلاقة : $\sigma_{(t)} = 431\,x_{(t)}$

4- عرف زمن نصف التفاعل و بين أهميته ثم عين قيمة $t_{1/2}$ من البيان .

5- أحسب سرعة التفاعل عند اللحظتين $t = 0$ ، $t = 80\ s$ ، فسر سبب الاختلاف في النتيجة .

6- نعيد التجربة السابقة عند درجة الحرارة 60°C ، أرسم على نفس البيان السابق المنحنى $\sigma = f_2(t)$ عند هذه الدرجة (60°C) .

يعطى : $\lambda(H_3O^+) = 35{,}5 \cdot 10^{-3}\ S.m^2/mol$ ، $\lambda(Cl^-) = 7{,}6 \cdot 10^{-3}\ S.m^2/mol$.

الأجوبة :

1- يمكن متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية لأن الوسط التفاعلي لأنه ناقل للتيار الكهربائي ، إذ يحتوي على شوارد موجبة H_3O^+ و شوارد سالبة Cl^- و لا يمكن متابعة التحويل عن طريق قياس ضغط غاز لأنه لا يوجد غاز ضمن المتفاعلات و النواتج .

2- جدول التقدم :

		$(CH_3)CCl + 2H_2O = (CH_3)C\text{-}OH + H_3O^+ + Cl^-$				
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0V_1$	بوفرة	0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - x$	بوفرة	x	x	x
نهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

$$n_0 = C_0V_1 = 0{,}1 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}\ mol$$

- التقدم الأعظمي x_{max} :
الماء بوفرة و بالتالي :

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

3- إثبات $\sigma = 431\ x$:

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)[H_3O^+] + \lambda(Cl^-)[Cl^-]$$

و بالاعتماد على جدول التقدم :

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)\frac{x}{V_S} + \lambda(Cl^-)\frac{x}{V_S} \rightarrow \sigma = \frac{\lambda(H_3O^+)\,\lambda(Cl^-)}{V_S}x$$

$$\sigma = \frac{35{,}5 \cdot 10^{-3} + 7{,}6 \cdot 10^{-3}}{0.1 \cdot 10^{-3}\ (m^3)}x \rightarrow \sigma_{(t)} = 431\,x_{(t)}$$

4- تعريف زمن نصف التفاعل :
هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .
أهميته :
المقارنة بين تفاعلين من حيث السرعة حيث كلما كان $t_{1/2}$ أقل كان التفاعل أسرع .
قيمة $t_{1/2}$:

وجدنا سابقا : $\sigma_{1/2} = \frac{\sigma_{max}}{2}$ ، و من العبارة $\sigma_{(t)} = 431\ x_{(t)}$ يكون :

$$\sigma_{max} = 431\ x_{max} = 431 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0{,}862\ S/m \rightarrow \sigma_{1/2} = \frac{0{,}862}{2} = 0.431\,S/m$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد : $t_{1/2} = 64\ s$
5- سرعة التفاعل عند $t = 0$ ، $t = 80s$:

- نكتب عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{d\sigma}{dt}$.
- لدينا حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

مما سبق :

$$\sigma = 431\ x \rightarrow x = \frac{1}{431}\sigma$$

و منه :

$$v = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{431}\sigma\right) \rightarrow v = \frac{1}{431}\frac{d\sigma}{dt}$$

- من البيان عند اللحظة t = 0 :

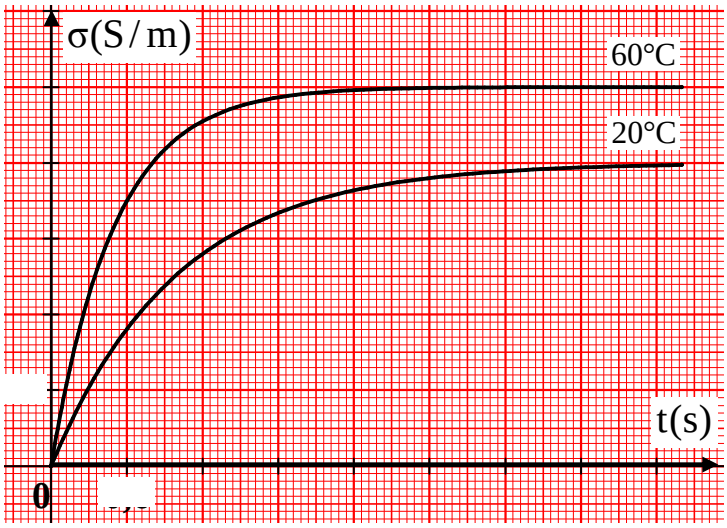
- $\frac{d\sigma}{dt} = \frac{7,5\ .0,1}{80} = 9,38.10^{-3} \rightarrow v_1 = \frac{1}{431}.9,38.\ 10^{-3} = 2,17\ .10^{-5}$ mol/s

- من البيان عند اللحظة t = 80 :

- $\frac{d\sigma}{dt} = \frac{3\ .0,1}{80} = 3,75.10^{-3} \rightarrow v_2 = \frac{1}{431}.3,75.\ 10^{-3} = 8,70\ .10^{-6}$ mol/s

تفسير الاختلاف في النتيجة :

نلاحظ أن $v_2 < v_1$ ، الاختلاف في سرعة التفاعل يعود إلى نقصان التصادمات نتيجة تناقص تراكيز المتفاعلات أثناء التفاعل حيث أن التفاعل يكون أسرع كلما كانت التركيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر .



6- المنحنى البياني σ(t) عند 60°C :

تزداد سرعة التفاعل كلما ازدادت درجة الحرارة و عليه يكون المنحنى كما يلي :

ملاحظة : لو كان للبيان قيمة حدية يكون σ_{max} عند الدرجة 60°C أكبر من σ_{max} عند الدرجة 20°C .

التمرين (8) : (التمرين : 084 في بنك التمارين على الموقع) (**)

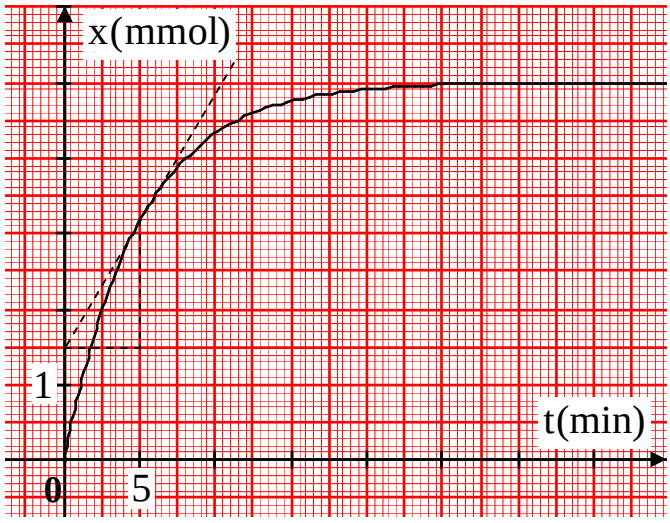
I- لدراسة حركية التفاعل الكيميائي البطيء و التام بين الماء الأكسجين $H_2O_{2(aq)}$ و محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ في وسط حمضي ، مزجنا في بيشر عند اللحظة t = 0 حجما $V_1 = 100$ mL من محلول ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه المولي C_1 مع حجم $V_2 = 50$ mL من الماء الأكسجيني H_2O_2 تركيزه المولي $C_2 = 0,2$ mol/L و بضع قطرات من حمض الكبريت المركز $(2H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)})$.

1- أكتب معادلة التفاعل الحادث علما أن الثنائيتين (ox/red) المشاركتين في التفاعل هما :

$(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$ ، $(H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(\ell)})$

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

II- لتحديد كمية ثنائي اليود $I_{2\ (aq)}$ المتشكلة في لحظات زمنية t ، قسمنا المزيج إلى عينات متساوية الحجم ، حجم الواحدة منها $V_0 = 15$ mL ، في اللحظة t_i نسكب العينة في بيشر يحتوي على ماء بارد و جليد و نشاء فيتلون المزيج بالأزرق ثم نعاير ثنائي اليود I_2 في العينة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ($2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{-2}$) تركيزه المولي $C_3 = 0,1$ mol/L ، معالجة النتائج المتحصل عليها مكنتنا من رسم المنحنى $x = f(t)$ الممثل لتطور تقدم التفاعل الكيميائي المدروس في المزيج الأصلي بدلالة الزمن (الشكل-1) .



1- ما الغرض من سكب العينة في الماء البارد و الجليد ؟ و ما الهدف من إضافة النشاء ؟
2- معادلة تفاعل المعايرة هي كما يلي :

$$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$$

بين أن تقدم التفاعل (1) يعطى بالعلاقة : $x(t) = 0,5V_E$
3- اعتمادا على البيان أوجد :
أ- التقدم النهائي للتفاعل x_{max} و المتفاعل المحد ثم استنتج قيمة C_1 .
ب- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
ج- سرعة اختفاء شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ في اللحظة $t = 5\ min$
د- حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم السابق اللازم لبلوغ التكافؤ من أجل عينة مأخوذة من الوسط التفاعلي عند اللحظة $t = 5\ min$.

الأجوبة :

I-1- معادلة التفاعل (1) :

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$$
$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

2- جدول تقدم التفاعل المدروس :

الحالة	التقدم	$2I^-$	+ H_2O_2	+ $2H^+$	= I_2	+ $2H_2O$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(I^-) = C_1V_1$	$n_0(H_2O_2) = C_2V_2$	بوفرة	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(I^-) - 2x$	$n_0(H_2O_2) - x$	بوفرة	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(I^-) - 2x_{max}$	$n_0(H_2O_2) - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	بوفرة

$n_0(H_2O_2) = C_2V_2 = 0,2 \cdot 0,05 = 10^{-2}\ mol$

II-1- 1- الغرض من سكب العينة في الماء البارد و الجليد هو توقيف التفاعل ، و الهدف من إضافة النشاء هو تحديد نقطة التكافؤ أين يختفي اللون الأزرق بنفسجي مما يدل على إختفاء كلي لثنائي اليود في العينة .
2- إثبات أن $x = 0,5V_E$:
- عند التكافؤ :

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_8^{2-})}{2}$$

$$n_0(I_2) = \frac{C_3V_E}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

و هي كمية مادة I_2 في العينة .
- من جدول التقدم :

$$n(I_2) = x \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

و هي كمية مادة I_2 في الوسط التفاعلي .
- كمية مادة I_2 في العينة لا تساوي كمية مادة I_2 في الوسط التفاعلي لكن تركيزهما متساوي ، أي :

$$\frac{n(I_2)}{V_S} = \frac{n_0(I_2)}{V_0} \rightarrow \frac{x}{V_S} = \frac{\frac{C_3V_E}{2}}{V_0} \rightarrow \frac{x}{V_S} = \frac{C_3V_E}{2V_0} \rightarrow x = \frac{C_3V_SV_E}{2V_0}$$

إذن :

$$x = \frac{0,1.(0,1+0,05)\,V_E}{2.0,015} \rightarrow x = 0,5\,V_E$$

3- أ- قيمة x_{max} :

من البيان : $x_{max} = 5 . 10^{-3}\ mol$.

▪ المتفاعل المحد :

نحسب $n_f(H_2O_2)$ ، و من جدول التقدم يكون :

$n_f(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - x_{max} = 10^{-2} - 5 . 10^{-3} = 5 . 10^{-3} \neq 0$

هذا يعني أن H_2O_2 ليس كتفاعل محد (بزيادة) ، إذن المتفاعل المحد هو I^- .

▪ قيمة C_1 :

بما أن I^- هو المتفاعل المحد يكون :

$$n_0(I^-) - 2x_{max} = 0 \rightarrow C_1V_1 - 2\,x_{max} = 0 \rightarrow C_1 = \frac{2x_{max}}{V_1} = \frac{2 . 5.10^{-3}}{0,1} = 0,1\,mol/L$$

ب- قيمة $t_{1/2}$:

حسب تعريف $t_{1/2}$: $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$

بالإسقاط نجد :

$t_{1/2} = 0,7 . 5 = 3,5\ min$

جـ- سرعة اختفاء I^- :

- نكتب عبارة سرعة اختفاء I^- بدلالة ميل المماس $\frac{dx}{dt}$.

- حسب تعريف سرعة اختفاء I^- :

$$v(I^-) = -\frac{dn(I^-)}{dt}$$

- من جدول التقدم :

$n(I^-) = n_0(I^-) - 2x$

و منه :

$$v(I^-) = -\frac{d(n_0(I^-) - 2x)}{dt} = -(0 - 2\frac{dx}{dt}) \rightarrow v(I^-) = 2\frac{dx}{dt}$$

من البيان :

▪ $\frac{dx}{dt} = \frac{1,7.10^{-3}}{5} = 3,4.10^{-4} \rightarrow v(I^-) = 3,4.10^{-4}\,mol/L.min$

▪ $v(I^-) = 2 . 3,4 . 10^{-4} = 6,8 . 10^{-4}\ mol/L.min$

د- حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لبلوغ التكافؤ عند $t = 5\ min$:

من البيان :

$t = 5\ min \rightarrow x_{(5min)} = 3,2 . 10^{-3}\ mol$

و من العلاقة السابقة $x = 0,5\ V_E$ يكون :

$$x_{(5min)} = 0,5\ V_{E(5min)} \rightarrow V_{E(5min)} = \frac{x_{(5min)}}{0,5} = \frac{3,2 . 10^{-3}}{0,5} \rightarrow V_{E(5min)} = 6,4 . 10^{-3}\ mL$$

التمرين (9) : (بكالوريا 2012 - علوم تجريبية) (التمرين : 038 في بنك التمارين على الموقع) (**)

لأجل الدراسة الحركية لتفاعل محلول يود البوتاسيوم مع الماء الأكسجيني ، نحضر في بيشر في اللحظة $t = 0$ المزيج التفاعلي S المشكل من الحجم $V_1 = 368\ mL$ من محلول يود البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $C_1 = 0,05\ mol.L^{-1}$ و الحجم $V_2 = 32\ mL$ من الماء الأكسجيني الذي تركيزه المولي $C_2 = 0,10\ mol.L^{-1}$ و كمية كافية من حمض الكبريت المركز ، فيتم إرجاع الماء الأكسجيني بواسطة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ وفق تفاعل بطيء ينتج عنه ثنائي اليود . ننمذج التفاعل الكيميائي الحادث بالمعادلة الآتية :

$$H_2O_{2\ (aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = 2H_2O_{(\ell)} + I_{2\ (aq)}$$

نتابع التطور الحركي للتفاعل من خلال قياس التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل في لحظات زمنية متعاقبة ، و ذلك باستعمال طريقة المعايرة اللونية الآتية :

نأخذ في اللحظة t عينة حجمها $V = 40,0\ mL$ من المزيج التفاعلي S و نسكبها في بيشر يحتوي الجليد المنصهر و النشاء ، فيتلون المزيج بالأزرق ، بعد ذلك نضيف تدريجيا إلى هذه العينة محلولا مائيا لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ الذي تركيزه المولي $C_3 = 0,10\ mol.L^{-1}$ إلى غاية اختفاء اللون الأزرق . باستغلال الحجم V_E لثيوكبريتات الصوديوم المضاف و معادلة تفاعل المعايرة نستنتج التركيز المولي لثنائي اليود في اللحظة t .

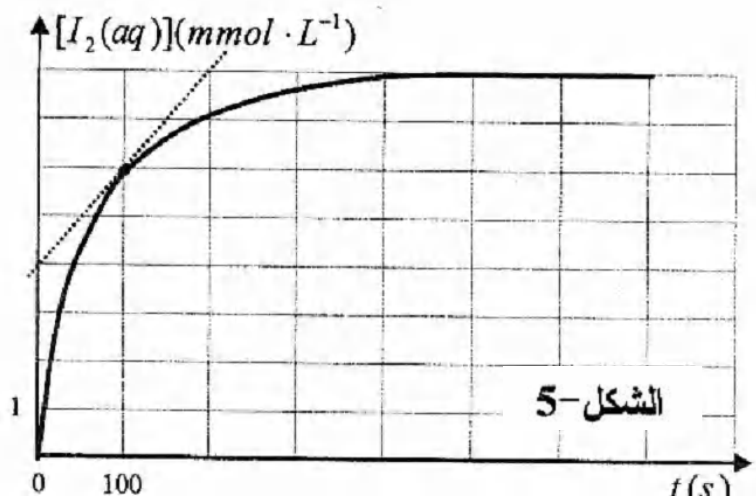
نعيد العملية في لحظات متعاقبة ، ثم نرسم تطور التركيز المولي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$ المتشكل بدلالة الزمن t فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-5) .

1- أ- ارسم بشكل تخطيطي عملية المعايرة .

ب- ما هي الوسيلة التي نستعملها لأخذ $40\ mL$ من المزيج التفاعلي ؟

جـ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

الثنائيتان مرجع/مؤكسد المساهمتان في هذا التحول هما : $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ و $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$.



2- عرف التكافؤ ، ثم جد العبارة الحرفية الموافقة للتركيز المولي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$ بدلالة الحجم V و الحجم V_E و التركيز المولي C_3 لثيوكبريتات الصوديوم .

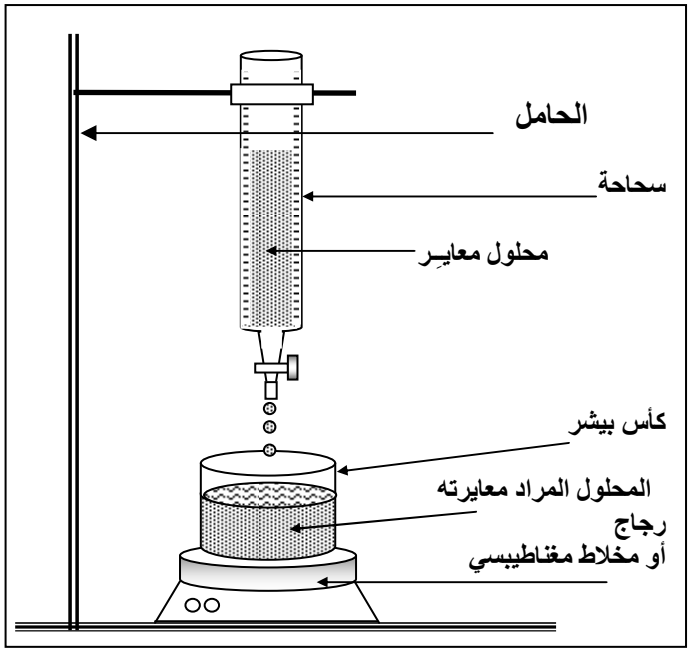
3- أنشئ جدولا للتقدم المميز لتفاعل يود البوتاسيوم و الماء الأكسجيني و بين أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد

4- عرف v السرعة الحجمية للتفاعل ، ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 100\ s$.

5- جد بيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

الأجوبة :

1- أ- مخطط المعايرة :



ب- الوسيلة التي نستعملها لأخذ 40 mL من المزيج التفاعلي هي ماصة عيارة بحجم 20 mL (على دفعتين)

جـ- معادلة تفاعل المعايرة :

$I_2 + 2e^- = 2I^-$

$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

2- تعريف التكافؤ :

هو نقطة من المعايرة تتفاعل عندها كل كمية مادة النوع الكيميائي المعايَر مع كل كمية مادة المحلول المعايِر ، بعبارة أخرى عند التكافؤ يكون تفاعل المعايرة في الشروط الستوكيومترية .

- عبارة $[I_2]$ بدلالة V ، V_E ، C_3 :

عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيوترية و اعتمادا على معادلة المعايرة يكون :

$$\frac{n_0(I_2)}{1} = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} \rightarrow \frac{[I_2]V}{1} = \frac{C_3V_E}{2} \rightarrow [I_2] = \frac{C_3V_E}{2V}$$

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$H_2O_{2\,(aq)}$ +	$2I^-_{(aq)}$ +	$2H^+_{(aq)}$ =	$2H_2O_{(\ell)}$ +	$I_{2\,(aq)}$
ابتدائية	$x = 0$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$	بوفرة	بوفرة	0
انتقالية	x	$3.2 \cdot 10^{-3} - x$	$1.84 \cdot 10^{-2} - 2x$	بوفرة	بوفرة	x
نهائية	x_{max}	$3.2 \cdot 10^{-3} - x_{max}$	$1.84 \cdot 10^{-2} - 2x_{max}$	بوفرة	بوفرة	x_{max}

- $n_0(H_2O_2) = C_2V_2 = 0{,}1 \cdot 0{,}032 = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol
- $n_0(I^-) = C_1V_1 = 0{,}05 \cdot 0{,}368 = 1{,}84 \cdot 10^{-2}$ mol

- اثبات أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد :

- بفرض أن H_2O_2 متفاعل محد :

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

- بفوض أن I^- متفاعل محد :

$1{,}84 \cdot 10^{-2} - 2\,x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = 9{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol

إذن : $x_{max} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol و المتفاعل المحد هو الماء الأكسيجيني H_2O_2 .

4- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجوم .

- قيمة السرعة الحجمية :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{d[I_2]}{dt}$.

- لدينا حسب تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

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

اعتمادا على جدول التقدم :

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

و منه :

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

من البيان عند اللحظة $t = 100\ s$:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{4.10^{-3}}{200} = 2.10^{-5} \rightarrow v = 2\ .\ 10^{5}\ mol/L.min$$

5- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

- نحسب $[I_2]_{1/2}$.

- من جدول التقدم :

$$[I_2]_{1/2} = \frac{x_{1/2}}{V_S}$$

حسب تعريف $t_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{3,2.10^{-3}}{2} = 1,6.\ 10^{-3}\ mol$$

ومنه :

$$[I_2]_{1/2} = \frac{1,6\ .\ 10^{-3}}{0,4} = 4.10^{-3}\ mol/L$$

بالإسقاط نجد : $t_{1/2} = 40\ s$

التمرين (10) : (التمرين : 093 في بنك التمارين على الموقع) (**)

لدراسة حركية التحول الكيميائي الحادث بين الألمنيوم Al و محلول حمض كلور الهيدروجين $(H_3O^+ + Cl^-)$ ، نضع عند درجة الحرارة 25°C في بيشر كتلة $m = 27\ mg$ من الألمنيوم و نضيف إليها عند اللحظة $t = 0$ حجما $V = 20\ mL$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 1,2\ .\ 10^{-2}\ mol/L$ ، ننمذج التحول الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :

$$2Al_{(s)} + 6H_3O^+_{(aq)} = 2Al^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)}$$

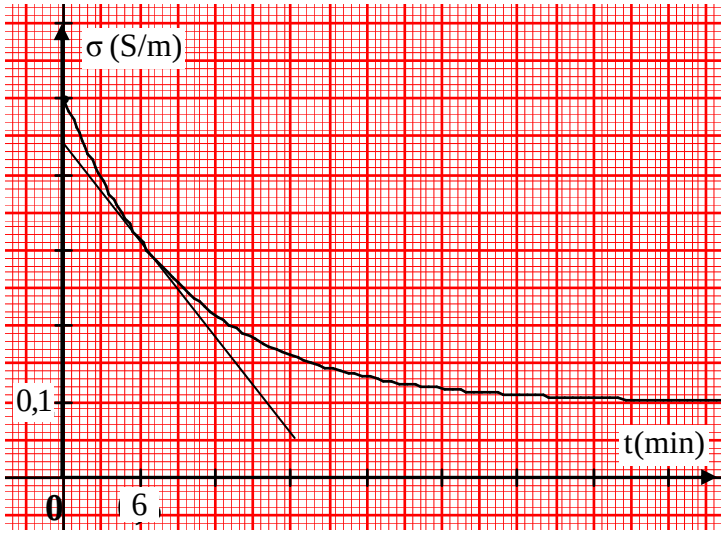
1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

2- أحسب التقدم الأعظمي x_{max} و حدد المتفاعل المحد .

3- إن متابعة التحول الكيميائي الحادث عن طريق قياس الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي مكنت من رسم بيان الشكل التالي و الممثل لتغيرات الناقلية النوعية بدلالة الزمن $\sigma(t)$.

أ- أثبت أن عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ بدلالة تقدم التفاعل x هي من الشكل : $\sigma = a\ x + b$ ، حيث a ، b ثابتان يطلب كتابة عبارتيهما .

ب- ما هو المدلول الفيزيائي للمقدار b .



جـ- بين أن : $\sigma = -1{,}01 \cdot 10^{4}\, x + 0{,}511$.

د- بين أن سرعة التفاعل عند اللحظة t تعطى بالعبارة : $v = -\frac{1}{1{,}01 \cdot 10^{4}} \frac{d\sigma}{dt}$

ثم أحسب قيمتها عند اللحظة $t = 6\ min$.

جـ- جد قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

يعطى : $M(Al) = 27\ g/mol$ ،

$\lambda(H_3O^+) = 35\ mSm^2/mol$

$\lambda(Al^{3+}) = 4.0\ mSm^2/mol$ ،

$\lambda(Cl^-) = 7{,}6\ mSm^2/mol$

الأجوبة :

1- جدول التقدم :

		$2Al$	+ $6H_3O^+$	= $2Al^{3+}$	+ $3H_2$	+ $6H_2O$
ابتدائية	x =0	$n_0(Al)$	$n_0(H_3O^+)$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$	$n_0(H_3O^+) - 6x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(Al) - 2x_{max}$	$n_0(H_3O^+) - 6x_{max}$	$2x_{max}$	$3x_{max}$	بوفرة

- $n_0(Al) = \frac{m}{M} = \frac{27.10^{-3}}{27} = 10^{-3}\ mol$
- $n_0(H_3O^+) = CV = 1{,}2.10^{-2} \cdot 20.10^{-3} = 2{,}4.10^{-4}\ mol$

2- المتفاعل المحد و قيمة x_{max} :

- بفرض أن Al متفاعل محد :

$$n_0(Al) - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{n_0(Al)}{2} = \frac{10^{-3}}{2} = 5.10^{-4}\ mol .$$

- بفرض أن H_3O^+ متفاعل محد :

$$n_0(H_3O^+) - 6x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = \frac{n_0(H_3O^+)}{6} = \frac{2{,}4.10^{-4}}{6} = 4.10^{-5}\ mol$$

إذن : $x_{max} = 4 \cdot 10^{-5}\ mol$ و المتفاعل المحد هو H_3O^+ .

3- أ- عبارة σ بدلالة حجم المزيج V_S و الناقليات النوعية المولية الشاردية :

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)[H_3O^+] + \lambda(Al^{3+})[Al^{3+}] + \lambda(Cl^-)[Cl^-]$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)\frac{CV - 6x}{V} + \lambda(Al^{3+})\frac{2x}{V} + \lambda(Cl^-)\frac{CV}{V}$$

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)\frac{CV}{V} - \lambda(H_3O^+)\frac{6x}{V} + \lambda(Al^{3+})\frac{2x}{V} + \lambda(Cl^-)\frac{CV}{V}$$

$$\sigma = \lambda(H_3O^+)\,C - \lambda(H_3O^+)\frac{6x}{V} + \lambda(Al^{3+})\frac{2x}{V} + \lambda(Cl^-)\frac{CV}{V}$$

$$\sigma = \frac{2\lambda(Al^{3+}) + 6\lambda(H_3O^+)}{V}\,x + (\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-))C$$

بالمطابقة مع العبارة $\sigma = ax + b$ نجد :

- $a = \dfrac{2\lambda(Al^{3+}) + 6\lambda(H_3O^+)}{V_s}$
- $b = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-))C$

ب- المدلول الفيزيائي للمقدار b : الناقلية النوعية σ عند اللحظة $t = 0$ أين يكون $x = 0$ و نكتب : $b = \sigma_0$.

جـ- قيمتي a و b :

- $a = \dfrac{(2.4.10^{-3}) - (6.35.10^{-3})}{20.10^{-6}} = -1{,}01.10^4$
- $b = (35.10^{-3} + 7{,}6.10^{-3})12 = 0{,}511$

إذن : $\sigma = -1{,}01 \,.\, 10^4 + 0{,}511$

د- عبارة سرعة التفاعل :

- حسب تعريف سرعة التفاعل :

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

مما سبق :

$$\sigma = -1{,}01.10^4\,x + 0{,}511$$

$$1{,}01.10^4\,x = 0{,}511 - \sigma \;\rightarrow\; x = \frac{0{,}511 - \sigma}{1{,}01.10^4}$$

و منه :

$$v = \frac{d}{dt}\left(\frac{0{,}511 - \sigma}{1{,}01.10^4}\right) = \frac{1}{1{,}01.10^4}\left(0 - \frac{d\sigma}{dt}\right) \;\rightarrow\; v = -\frac{1}{1{,}01.10^4}\frac{d\sigma}{dt}$$

- سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 6\ min$:

- من البيان عند اللحظة $t = 6\ min$:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1{,}3.\ 0{,}1}{6} = -2{,}16.10^{-2} \;\rightarrow\; v = -\frac{1}{1{,}01.10^4}(-2{,}16.10^{-2}) = 2{,}14.10^{-6}\ mol/min$$

جـ- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:/

- نحسب $\sigma_{1/2}$ و من عبارة σ السابقة :

$$\sigma_{1/2} = -1{,}01.10^4\,x_{1/2} + 0{,}511$$

- حسب تعريف $t_{1/2}$:

$$x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{4.10^{-5}}{2} = 2.10^{-5}\ mol$$

و منه :

$\sigma_{1/2} = (-1{,}01.10^{4} \,.\, 2.10^{-5}) + 0{,}511 = 0{,}309\ S/m$

بالإسقاط في البيان مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد : $t_{1/2} = 6\ min$.

$t_{1/2} = 0{,}9 \,.\, 6 = 5{,}4\ min$

يمكن أيضا حساب $t_{1/2}$ بالاعتماد على العلاقة : $\sigma_{1/2} = \dfrac{\sigma_0 + \sigma_f}{2}$

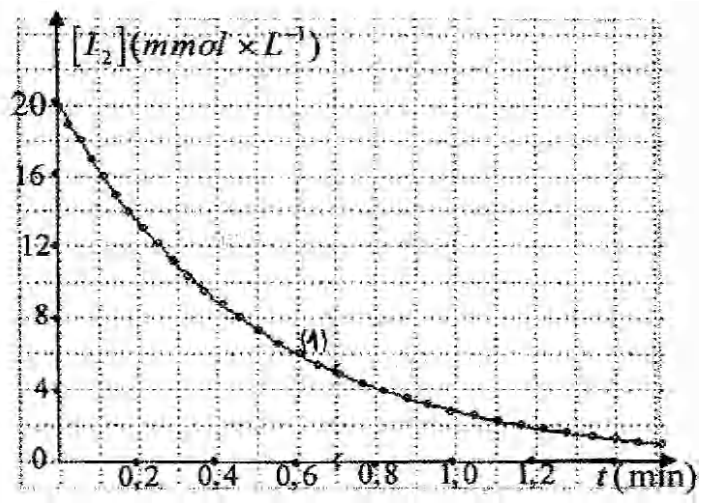
التمرين (11) : (التمرين : 039 في بنك التمارين على الموقع) (**)

نأخذ عينة من منظف طبي للجروح عبارة عن سائل يحتوي أساسا على ثنائي اليود $I_{2\,(aq)}$ تركيزه المولي C_0 .
نضيف لها قطعة من الزنك $Zn_{(s)}$ فنلاحظ تناقص الشدة اللونية للمنظف .

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث ، علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما :

$(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)})$, $(I_{2\,(aq)}/I^{-}_{(aq)})$

2- **التجربة الأولى :** عند درجة الحرارة 20°C نضيف إلى حجم V = 50 mL من المنظف قطعة من Zn ، و نتابع عن طريق المعايرة تغيرات $[I_{2(aq)}]$ بدلالة الزمن t فنحصل على البيان $[I_{2(aq)}] = f(t)$ (الشكل) .



أ- اقترح بروتوكولا تجريبيا للمعايرة المطلوبة مع رسم الشكل التخطيطي .

ب- عرف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مبينا طريقة حسابها بيانيا .

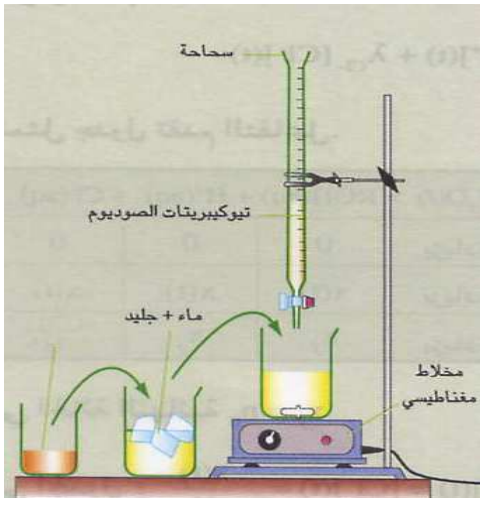
جـ- كيف تتطور السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مع الزمن ؟ فسر ذلك .

3- **التجربة الثانية :** نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة عند الدرجة 20°C ، نضعها في حوجلة عيارية سعتها 100 mL ثم نكمل الحجم بواسطة الماء المقطر إلى خط العيار و نسكب محتواها في بيشر و نضيف إلى المحلول قطعة من الزنك .

توقع شكل البيان (2) $[I_{2(aq)}] = f(t)$ و ارسمه ، كيفيا ، في نفس المعلم مع البيان (1) للتجربة الأولى . علل .

4- **التجربة الثالثة :** نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة ، ترفع درجة الحرارة إلى 80°C ، توقع شكل البيان (3) $[I_{2(aq)}] = f(t)$ و ارسمه كيفيا ، في نفس المعلم السابق .

5- ما هي العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب ؟ ماذا تستنتج ؟



الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :

$$Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
$$I_{2\,(aq)} + 2e^{-} = 2I^{-}_{(aq)}$$
$$Zn_{(s)} + I_{2\,(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2I^{-}_{(aq)}$$

2- أ- البروتوكول التجريبي :

- نأخذ عينات مختلفة متساوية الحجم من الوسط التفاعلي .
- نضع في السحاحة محلول مرجع مثل ثيوكبريتات الصوديوم و نضبط مستوى المحلول عند التدريجة صفر .

- عند لحظة t_i معينة نضيف قطع من الجليد إلى العينة المراد معايرتها بغرض توقيف التفاعل ثم نضيف لها قطرات من صمغ النشاء فيتلون محلول العينة بالأزرق البنفسجي .
- نضيف قطرة قطرة من المحلول المرجع الموجود في السحاحة حتى يختفي اللون الأزرق مما يدل على بلوغ التكافؤ .
- من عبارة التكافؤ نستنتج تركيز I_2 في العينة و هو نفسه تركيز I_2 في الوسط التفاعلي .
- نعيد نفس العملية عند لحظات أخرى مختلفة و ندون النتائج في جدول .

ب- تعريف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 :

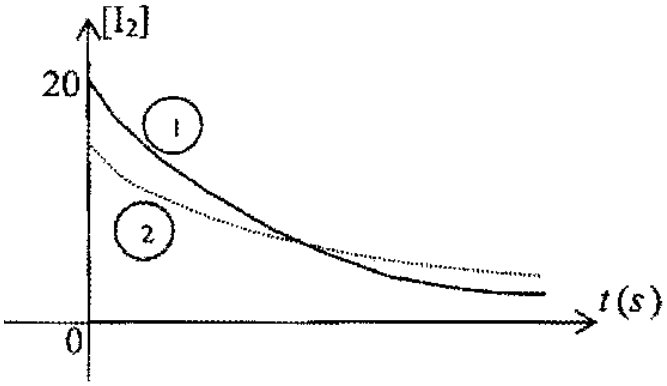
هي سرعة اختفاء I_2 وحدة الحجم للوسط التفاعلي .

- لحساب سرعة اختفاء I_2 اعتمادا على المنحنى $[I_2] = f(t)$ نقوم بما يلي :
  - نعبر عن سرعة اختفاء I_2 بدلالة ميل مماس المنحنى $\frac{d[I_2]}{dt}$.
  - نحسب ميل مماس المنحنى $[I_2] = f(t)$ و اعتمادا على العلاقة الأخيرة نحسب قيمة سرعة اختفاء I_2 .

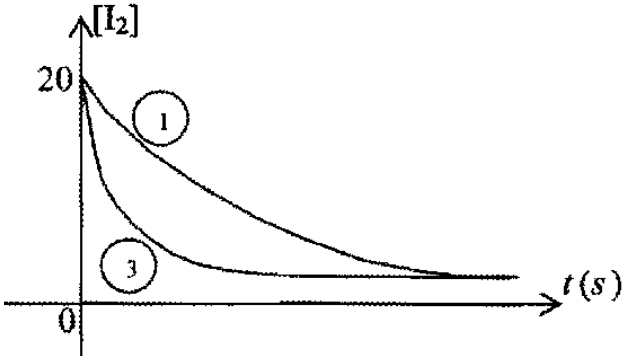
جـ- السرعة الحجمية لاختفاء I_2 تتناقص مع مرور الزمن بسبب تناقص تركيز الوسط التفاعلي بـ I_2 . يفسر ذلك بتناقص التصادمات الفعالة التي تتناقص بتناقص التركيز .

3- البيان (2) :

عند التمديد تتناقص تراكيز الأفراد الكيميائية المتفاعلة في الوسط التفاعلي و بتناقصها تتناقص سرعة التفاعل نتيجة تناقص التصادمات الفعالة ، إذن يكون البيان (2) كما يلي :



4- بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل بفعل ازدياد التصادمات الفعالة و عليه يكون البيان (3) كما يلي :



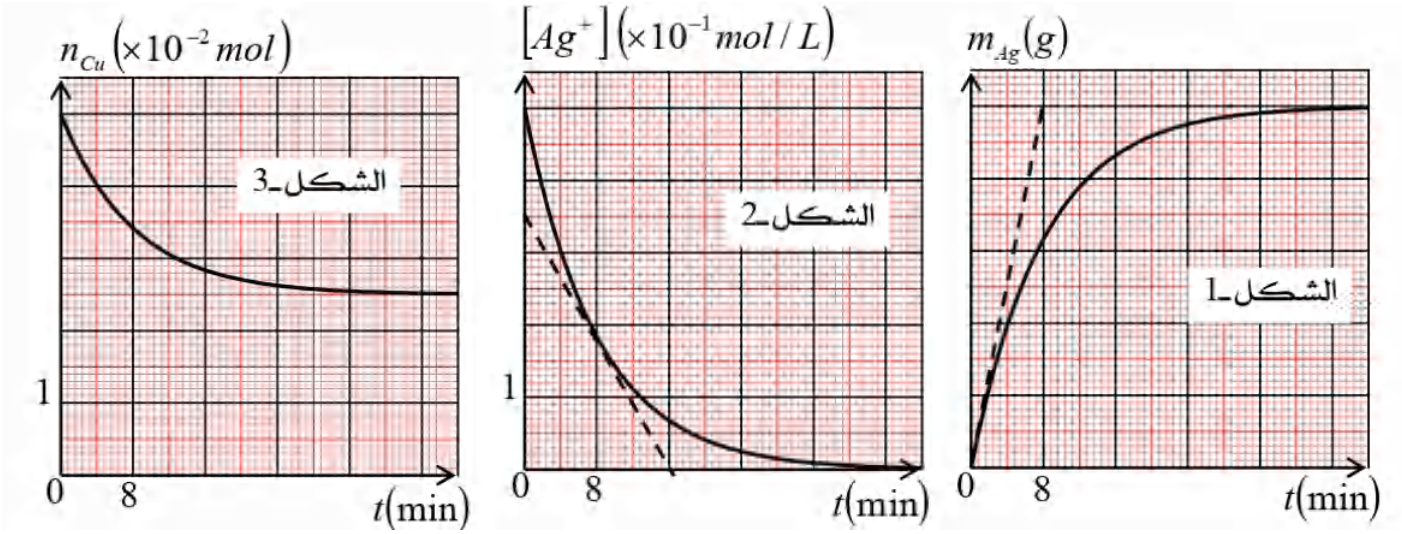
5- العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجربة هي :

- التركيز المولي للمتفاعلات .
- درجة الحرارة .

التمرين (12) : (التمرين : 032 في بنك التمارين على الموقع) (**)

لغرض المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بطيء و تام نغمر في اللحظة $t = 0$ قطعة من معدن النحاس النقي $Cu_{(s)}$ كتلتها m_0 في محلول (S_0) لنترات الفضة $(Ag^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)})$ حجمه V_0 و تركيزه المولي C_0 .

الدراسة التجريبية مكنتنا من رسم المنحنيات البيانية $m_{Ag} = f(t)$ و $[Ag^+] = g(t)$ ، $n_{Cu} = h(t)$ الموضحة في الشكل-1 و الشكل-2 و الشكل-3 على الترتيب .



1- اكتب معادلة الأكسدة الإرجاعية بناءا على المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع علما أن الثنائيتين المشاركتين في التفاعل هما : $(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)})$ ، $(Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)})$.

2- أنشئ جدولا لتقدم هذا التفاعل .

3- اعتمادا على جدول تقدم التفاعل و المنحنيات البيانية :

أ- حدد المتفاعل المحد و قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

ب- جد قيمة كل من المقادير التالية : m_0 و C_0 و V_0 .

4- جِد سلما مناسبا لمحور التراتيب للمنحنى $m_{Ag} = f(t)$.

5- أ- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- بين أنه لما $t = t_{1/2}$ يمكن كتابة العبارات :

- $m(Ag)_{1/2} = \dfrac{m_f(Ag)}{2}$.
- $n_{1/2}(Cu) = \dfrac{n_0(Cu) + n_f(Cu)}{2}$.
- $[Ag^+]_0 = \dfrac{[Ag^+]_0}{2}$.

ثم استنتج بيانيا قيمة $t_{1/2}$.

6- أ- بين أن عبارة سرعة التفاعل $v(t)$ تكتب بالشكل : $v(t) = A\dfrac{dm(Ag)_{(t)}}{dt}$

حيث A ثابت يطلب إيجاد عبارته .

ب- احسب قيمة سرعة التفاعل $v(t)$ الأعظمية .

المعطيات : $M(Cu) = 63,5\ g.mol^{-1}$ ، $M(Ag) = 108\ g.mol^{-1}$.

<u>الأجوبة :</u>

<u>1- معادلة الأكسدة الإرجاعية :</u>

$$\begin{array}{l} 1\times \left| \ Cu = Cu^{2+} + 2e^- \right. \\ 1\times \left| \ Ag^+ + e^- = Ag \right. \\ \hline Cu^{2+} + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag \end{array}$$

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	Cu +	$2Ag^+$ =	Cu +	$2Ag$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Cu)$	$n_0(Ag^+)$	0	0
انتقالية	x	$n_0(Cu) - x$	$n_0(Ag^+) - 2x$	x	$2x$
نهائية	x_{max}	$n_0(Cu) - x_{max}$	$n_0(Ag^+) - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

3- أ- المتفاعل المحد :

من منحنى الشكل-2 ، لدينا : $[Ag^+]_f = 0$.هذا يعني أن Ag^+ هو المتفاعل المحد :

- قيمة x_{max} :

من منحنى الشكل-3 لدينا :

- $n_f(Cu) = 2,5 . 10^{-2}$ mol .
- $n_0(Cu) = 5 . 10^{-2}$ mol

من جدول التقدم :

$$n_f(Cu) = n_0(Cu) - x_{max} \rightarrow x_{max} = n_0(Cu) - n_f(Cu)$$

$$x_{max} = 5 . 10^{-2} - 2,5 . 10^{-2} = 2,5 . 10^{-2} \text{ mol}$$

ب- قيمة m_0 :

$$n_0(Cu) = \frac{m_0}{M} \rightarrow m_0 = M . n_0(Cu)$$

من منحنى الشكل-3 :

$$m_0(Cu) = 5 . 10^{-2} \text{ mol} \rightarrow m_0 = 63,5 . 5 . 10^{-2} = 3,18 \text{ g}$$

- قيمة C_0 :

من منحنى الشكل-2 :

$$[Ag^+]_0 = 5 . 10^{-1} \text{ mol/L} \rightarrow C_0 = [Ag^+]_0 = 0,5 \text{ mol/L}$$

قيمة V_0 :

مما سبق Ag^+ هي المتفاعل المحد و عليه من جدول التقدم يكون :

$$n_0(Ag^+) - 2 x_{max} = 0$$

$$C_0V_0 - 2 x_{max} = 0 \rightarrow V_0 = \frac{2x_{max}}{C_0}$$

$$V_0 = \frac{2 . 2,5 . 10^{-2}}{0,5} = 0,1 \text{ L} = 100 \text{ mL}$$

4- سلم الرسم :

- نحسب أولا $m_f(Ag)$:

- من جدول التقدم :

$$m_f(Ag) = 2x_{max} = 2 . 2,5 . 10^{-2} = 5 . 10^{-2} \text{ mol}$$

و لدينا :

$$n_f(Ag) = \frac{m_f(Ag)}{M} \rightarrow m_f(Ag) = M . n_f(Ag)$$

$$m_f(Ag) = 1008 . 5 . 10^{-2} = 5,4 \text{ g}$$

من منحنى الشكل-1 :

$$\begin{cases} 5{,}4\ g \rightarrow 5\ cm \\ x \rightarrow 1\ cm \end{cases}$$

أي سلم الرسم في هذا البيان هو :

$$1\ cm \rightarrow 1{,}08\ g$$

5- تعريف زمن نصف التفاعل :

هو الزمن اللازم لبوغ تقدم التفاعل نصف قيمته الأعظمية .

ب- إثبات أن $m_{1/2}(Ag) = \frac{m_f(Ag)}{2}$:

اعتمادا على جدول التقدم :

$$n_{(t)}(Ag) = 2x_{(t)}$$

$$\frac{m_{(t)}(Ag)}{M} = 2\,x_{(t)} \rightarrow m_{(t)}(Ag) = 2M.\,x_{(t)}$$

عند اللحظة t_f نكتب :

$$m_f(Ag) = 2M.\,x_{max} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

عند اللحظة $t_{1/2}$ نكتب :

$$m_{1/2}(Ag) = 2M.\,x_{1/2}$$

حسب تعريف $t_{1/2}$ يكون : $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$ و منه :

$$m_{1/2}(Ag) = 2M.\frac{x_{max}}{2}$$

$$m_{1/2}(Ag) = M.\,x_{max} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

من العلاقة (3) : $x_{max} = \frac{m_g(Ag)}{2M}$ بالتعويض في العلاقة (4) :

$$m_{1/2}(Ag) = M.\frac{m_f(Ag)}{2M} \rightarrow m_{1/2}(Ag) = \frac{m_f(Ag)}{2}$$

طريقة أخرى :

نضرب طرفي العلاقة (2) في 2 ، نجد :

$$2m_{1/2}(Ag) = 2M.\,x_{max}$$

من (1) : $2M.x_{max} = n_f(Ag)$ و منه يصبح :

$$2m_{1/2}(Ag) = n_f(Ag) \rightarrow m_{1/2}(Ag) = \frac{m_f(Ag)}{2}$$

إثبات $n(Cu)_{1/2} = \frac{n_0(Cu) + n_f(Cu)}{2}$:

من جدول التقدم :

$$n(Cu) = n_0(Cu) - x$$

عند اللحظة t_f نكتب :

$$n_f(Cu) = n_0(Cu) - x_{max} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

عند اللحظة $t_{1/2}$ نكتب :

$$n_{1/2}(Cu) = n_0(Cu) - x_{1/2}$$

حسب تعريف $t_{1/2}$: $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$ و منه :

$$n_{1/2}(Cu) = n_0(Cu) - \frac{x_{max}}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

نضرب طرفي العلاقة (2) في (2) :

$$2n_{1/2}(Cu) = 2n_0(Cu) - 2\frac{x_{max}}{2} \rightarrow 2n_{1/2}(Cu) = 2n_0(Cu) - \frac{x_{max}}{2}$$

$$2n_{1/2}(Cu) = n_0(Cu) + n_0(Cu) - \frac{x_{max}}{2}$$

و من العلاقة (1) : $n_0(Cu) - \frac{x_{max}}{2} = n_f(Cu)$ ، يصبح :

$$2n_{1/2}(Cu) = n_0(Cu) + n_f(Cu) \rightarrow n_{1/2}(Cu) = \frac{n_0(Cu) + n_f(Cu)}{2}$$

▪ إثبات : $\left[Ag^+\right]_0 = \frac{\left[Ag^+\right]_0}{2}$

من جدول التقدم :

$$\left[Ag^+\right]_{(t)} = \frac{n_0(Ag^+) - 2x}{V_S} \rightarrow \left[Ag^+\right]_{(t)} = \frac{\left[Ag^+\right]_0 V_0 - 2x}{V_S}$$

عند اللحظة t_f نكتب :

$$\left[Ag^+\right]_f = \frac{\left[Ag^+\right]_0 V_0 - 2x_{max}}{V_S} = 0$$

لأن Ag^+ متفاعل محد ، و منه :

$$\left[Ag^+\right]_0 V_0 - 2x_{max} = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

عند اللحظة $t_{1/2}$ نكتب :

$$\left[Ag^+\right]_{1/2} = \frac{\left[Ag^+\right]_0 V_0 - 2x_{1/2}}{V_S}$$

حسب تعريف $t_{1/2}$ يكون : $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$ و منه :

$$\left[Ag^+\right]_{1/2} = \frac{\left[Ag^+\right]_0 V_0 - 2\frac{x_{max}}{2}}{V_S}$$

$$\left[Ag^+\right]_{1/2} = \frac{\left[Ag^+\right]_0 V_0 - x_{max}}{V_S} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

نضرب طرفي العلاقة (2) في 2 نجد :

$$2[Ag^+]_{1/2} = \frac{2[Ag^+]_0 V_0 - 2x_{max}}{V_S}$$

$$2[Ag^+]_{1/2} = \frac{[Ag^+]_0 V_0 + [Ag^+]_0 V_0 - 2x_{max}}{V_S}$$

من العلاقة (1) : $[Ag^+]_0 V_0 - 2x_{max} = 0$ و منه يصبح :

$$2[Ag^+]_{1/2} = \frac{[Ag^+]_0 V_0}{V_S} \quad (V_S = V)$$

$$2[Ag^+]_{1/2} = [Ag^+]_0 \rightarrow [Ag^+]_{1/2} = \frac{[Ag^+]_0}{2}$$

قيمة $t_{1/2}$:

بالإعتماد على العلاقات الأخيرة مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار : $t_{1/2} = 0,7 \,.\, 8 = 5,6$ min

6-أ- عبارة A :

- نكتب أولا عبارة سرعة التفاعل بدلالة ميل المماس $\frac{dm(Ag)}{dt}$.

- حسب تعريف سرعة التفاعل :

$$v = \frac{dx}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

وجدنا سابقا :

$$m_{(t)}(Ag) = 2M.x_{(t)} \rightarrow x = \frac{m(Ag)}{2M}$$

و منه :

$$v = \frac{d}{dt}\left(\frac{m(Ag)}{2M}\right) \rightarrow v = \frac{1}{2M}\frac{dm(Ag)}{dt}$$

بالمطابقة مع عبارة سرعة التفاعل المعطاة نجد : $A = \frac{1}{2.M}$.

ب- قيمة سرعة التفاعل الأعظمية :

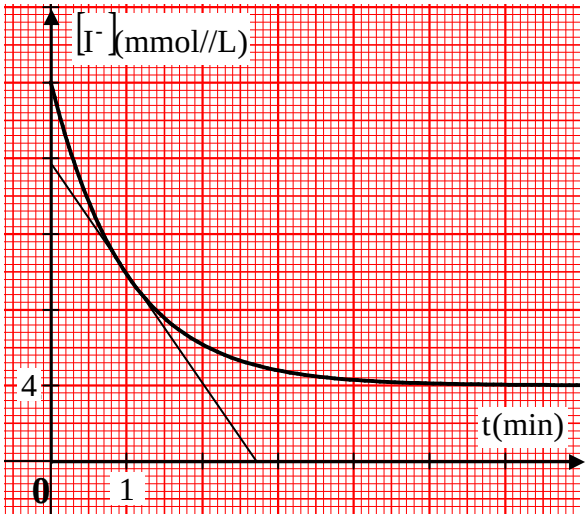
سرعة التفاعل تتناقص بمرور الزمن نتيجة تناقص التراكيز المولية للمتفاعلات و بالتالي تكون السرعة أعظمية عند اللحظة $t = 0$ ، و من بيان الشكل-1 عند اللحظة $t = 0$ يكون :

$$\blacksquare \ \frac{dm(Ag)}{dt} = \frac{5 \,.\, 1,08}{8} = 0,675 \rightarrow \blacksquare \ v = \frac{1}{2.108}(0,675) = 3,125.10^{-3} \text{ mol/min}$$

التمرين (13) : (التمرين : 058 في بنك التمارين على الموقع) (**)

نمزج عند اللحظة $t = 0$ ، حجما $V_1 = 200$ mL من محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي C_1 (مجهول) مع حجم $V_2 = 200$ mL من محلول مائي لبيروكسوديكبريات البوتاسيوم

$(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي C_2 (مجهول) ، المنحنى البياني التالي يمثل تطور تركيز شوارد اليود $[I^-]$ المتبقية في الوسط التفاعلي بدلالة الزمن .



1- أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل علما أن الثنائيتين الداخلتين في التحول هما :
$(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)})$ ، $(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$.

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل .

3- اعتمادا على البيان :

أ- استنتج التركيز المولي C_1 لمحلول يود البوتاسيوم .

ب- عين المتفاعل المحد .

جـ- جد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} و كذا التركيز المولي C_2 لمحلول بيروكسوديكبريات البوتاسيوم .

4- بين أن التركيز المولي لليود المتشكل $I_{2\,(aq)}$ في كل لحظة t يعطى بالعلاقة :

$$[I_{2\,(aq)}] = \frac{C_1V_1}{2V_s} - \frac{[I^-_{(aq)}]}{2}$$ ، حيث : $V_s = V_1 + V_2$

5- أحسب السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود عند اللحظة $t = 1\ min$.

6- عرف زمن نصف التفاعل ، و حدد قيمته بيانيا .

الأجوبة :

1- معادلة الأكسدة الإرجاعية :

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$
$$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$$
$$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$$

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2I^-$	+ $S_2O_8^{2-}$	= I_2	+ $2S_2O_8^{2-}$
ابتدائية	x = 0	$n_0(I^-)$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	0	0
انتقالية	x	$n_0(I^-) - 2x$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x$	x	2x
نهائية	x_{max}	$n_0(I^-) - 2x_{max}$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

3- أ- قيمة C_1 :

من البيان :

$$[I^-]_0 = 5.4.10^{-3} = 2.10^{-2}\ mol/L$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$[I^-]_0 = \frac{n_0(I^-)}{V_1 + V_2} = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2} \rightarrow C_1 = \frac{[I^-]_0(V_1 + V_2)}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{2.10^{-2}\,(0,2 + 0,2)}{0,2} = 4.10^{-2}\ mol/L$$

ب- المتفاعل المحد :

بما ان I^- لم يختفي كليا في نهاية التفاعل ، فإن المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}$.

جـ- قيمة x_{max} :

من البيان :

$$[I^-]_f = 4.10^{-3} \text{ mol/L}$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$[I^-]_f = \frac{n_0(I^-) - 2x_{max}}{V_1 + V_2} \rightarrow [I^-]_f = \frac{C_1V_1 - 2x_{max}}{V_1 + V_2} \rightarrow [I^-]_f (V_1 + V_2) = C_1V_1 - 2x_{max}$$

$$2x_{max} = C_1V_1 - [I^-]_f (V_1 + V_2) \rightarrow x_{max} = \frac{C_1V_1 - [I^-]_f (V_1 + V_2)}{2}$$

$$x_{max} = \frac{(4.10^{-2}.0,2) - (4.10^{-3}(0,2 + 0,2)}{2} = 3,2.10^{-3} \text{ mol}$$

- قيمة C_2 :

بما أن $S_2O_8^{2-}$ متفاعل محد يكون من جدول التقدم :

$$C_2V_2 - x_{max} = 0 \rightarrow C_2 = \frac{x_{max}}{V_2} \rightarrow C_2 = \frac{3,2.2.10^{-3}}{0,2} = 1,6.10^{-2} \text{ mol/L}$$

4- إثبات : $[I_{2(aq)}] = \frac{C_1V_1}{2(V_1 + V_2)} - \frac{[I^-_{(aq)}]}{2}$:

اعتمادا على جدول التقدم :

- $n(I^-) = C_1V_1 - 2x$ ..... (1)
- $n(I_2) = x$ ..... (2)

من (2) : $x = n(I_2)$ ، بالتعويض في (1) :

$$n(I^-) = C_1V_1 - 2n(I_2)$$
$$[I^-](V_1 + V_2) = C_1V_1 - 2[I_2](V_1 + V_2)$$

نقسم الطرفين على $(V_1 + V_2)$:

$$[I^-] = \frac{C_1V_1}{V} - 2[I_2] \rightarrow 2[I_2] = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2} - [I^-] \rightarrow [I_2] = \frac{C_1V_1}{2(V_1 + V_2)} - \frac{[I^-]}{2}$$

5- السرعة الحجمية لتشكل I_2 :

- نكتب عبارة السرعة الحجمية لتشكل I_2 بدلالة ميل المماس $\frac{d[I^-]}{dt}$.

- حسب تعريف السرعة الحجمية لتشكل I_2 :

$$v_{vol}(I_2) = \frac{1}{V_1 + V_2}\frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{1}{V_1 + V_2}\frac{d[I_2](V_1 + V_2)}{dt} \rightarrow v_{vol}(I_2) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

- مما سبق :

$$[I_2] = \frac{C_1V_1}{2V_s} - \frac{[I^-]}{2}$$

بالتعويض في عبارة السرعة :

$$v_{vol}(I_2) = \frac{d}{dt}(\frac{C_1V_1}{2V_s} - \frac{[I^-]}{2}) \rightarrow v_{vol}(I_2) = (0 - \frac{1}{2}\frac{d[I^-]}{dt}) \rightarrow v_{vol}(I_2) = -\frac{1}{2}\frac{d[I^-]}{dt}$$

- من البيان عند اللحظة $t = 1\ min$:

- $\frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{1,4.4.10^{-3}}{1} = -5,6.10^{-3}$
- $v_{vol}(I_2) = -\frac{1}{2}(-5,6.10^{-3}) = 2,8.10^{-3}\ mol/L.min$

6- قيمة $t_{1/2}$:

$$[I^-]_{1/2} = \frac{[I^-]_0 + [I^-]_f}{2} \rightarrow [I^-]_{1/2} = \frac{(5.4.10^{-3}) + 4.10^{-3}}{2} = 1,2.\ 10^{-2}\ mol$$

بالإسقاط مع أخذ سلم الرسم بعين الاعتبار نجد : $t_{1/2} = 0,7\ min$.

التمرين (14) : (التمرين : 049 في بنك التمارين على الموقع) (**)

يعرف محلول بيروكسيد الهيدروجين بالماء الأكسجيني ، الذي يستعمل في تطهير الجروح و تنظيف العدسات اللاصقة و كذلك في التبييض .

يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية : $2H_2O_{2\,(aq)} = 2H_2O_{(\ell)} + O_{2\,(g)}$

1- أقترح على التلاميذ في حصة الأعمال التطبيقية دراسة حركية التحول السابق . وضع الأستاذ في متناولهم المواد و الوسائل التالية :

- قارورة تحتوي على 500 mL من الماء الأكسجيني S_0 منتج حديثا كتب عليها ماء أكسجيني 10V (كل 1L من الماء الأكسجيني يحرر 10L من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين ، الحجم المولي $V_M = 22.4\ L/mol$)
- الزجاجيات : حوجلات عيارية : 50 mL ، 100 mL ، 200 mL ، 250 mL ، ماصات عيارية : 1 mL ، 5 mL ، 10 mL و إجاصة مص ، سحاحة مدرجة سعتها : 50 mL ، بيشر سعته : 250 mL .
- قارورة حمض الكبريت المركز 98% ، حامل .

قام الأستاذ بتفويج التلاميذ إلى أربع مجموعات مصغرة (A ، B ، C ، D) ثم طلب منهم القيام بما يلي :

أولا : تحضير محلول S بحجم 200 mL أي بتمديد عينة من المحلول S_0 40 مرة .

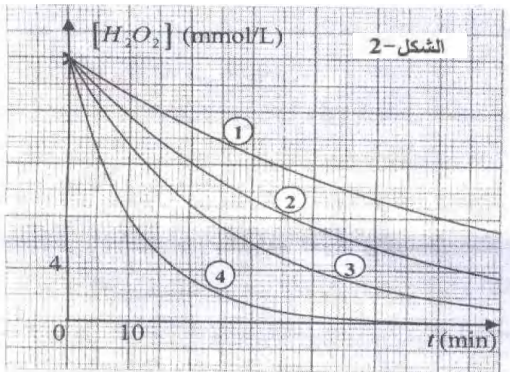
1- ضع بروتوكولا تجريبيا لتحضير المحلول S .

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل . (تفكك الماء الأكسجيني) .

3- أحسب التركيز المولي S_0 . استنتج التركيز المولي للمحلول S .

ثانيا : تأخذ كل مجموعة حجما من المحلول S ، و تضيف إليه حجما معينا من محلول يحتوي على شوارد الحديد الثلاثي كوسيط وفق الجدول التالي :

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



1- ما دور الوسيط ؟ ما نوع الوساطة ؟
2- تأخذ كل مجموعة ، في لحظات زمنية مختلفة ، حجما مقداره 10 mL من الوسط التفاعلي الخاص بها و يوضع في الماء البارد و الجليد و تجرى له عملية المعايرة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة (بإضافة قطرات من حمض الكبريت المركز) . ما الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد ؟
3- سمحت عملية المعايرة برسم المنحنيات االبيانية (الشكل-2) .
أ- حدد البيان الخاص بكل مجموعة .
ب- أوجد من البيان التركيز المولي S للمحلول المعايَر . استنتج التركيز المولي للمحلول S_0 .
جـ- هل النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل على القارورة ؟

الأجوبة :

أولا :

1- البروتوكول التجريبي :

- نحسب أولا حجم المحلول S_0 الواجب أخذه بالماصة .
- باعتبار V_0 حجم المحلول S_0 قبل التمديد و V حجم المحلول الناتج بعد التمديد ، و حيث أن معامل التمديد هو f = 40 يكون :

$$V = 40\ V_0 \rightarrow V_0 = \frac{V}{40} = \frac{200}{40} = 5\ mL$$

- نأخذ 5 mL من المحلول S_0 بواسطة ماصة سعتها 5 mL و نضعها في حوجلة سعتها 200 mL ثم نضيف الماء المقطر حتى خط العيار مع الرج للحصول على محلول متجانس .

2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O_2$ =	O_2	+ $2H_2O$
ابتدائية	x = 0	n_0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(H_2O_2) - 2x$	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(H_2O_2) - 2x_{max}$	x_{max}	بوفرة

3- التركيز المولي للمحلول S_0 :

- نحسب التقدم الأعظمي x_{max} عندما يتفكك $V(H_2O) = 1L$ من الماء الأكسجيني و ينتج عن ذلك $V(O_2) = 10\ L$ من غاز الأكسجين في الشرطين النظاميين :
- من جدول التقدم و عند نهاية التفاعل :

$$n_f(O_2) = x_{max} \rightarrow x_{max} = \frac{V(O_2)}{V_M} = \frac{10}{22,4} = 0,456\ mol$$

- من جدول التقدم أيضا و عند نهاية التفاعل :

$$n_0(H_2O_2) - 2x_{max} = 0$$

$$C_0 V(H_2O_2) = 2x_{max} \rightarrow C_0 = \frac{2x_{max}}{V(H_2O_2)}$$

$$C_0 V(H_2O_2) = 2x_{max} \rightarrow C_0 = \frac{2\,.\,0,446}{1} = 0,89\ mol/L$$

- التركيز المولي للمحلول S :

بما أن S_0 مدد 40 مرة يكون :

$$C = \frac{C_0}{40} = \frac{0.89}{40} = 2.23.10^{-2}\ mol/L$$

ثانيا :

1- دور الوسيط : هو تسريع التفاعل من دون أن يدخل فيه .

- نوع الوساطة : متجانسة لأن الوسيط و المحلول يشكلان طورا واحد (سائل) .

2- الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد هو إيقاف تطور التفاعل .

3- أ- البيان الخاص بكل مجموعة :

- يكون التفاعل أسرع كلما كان الوسيط مناسب و بازدياد كمية الوسيط يكون التفاعل أسرع و أسرع ، و حيث أن التراكيز الابتدائية للمتفاعلات نفسها في كل مجموعة يكون :

البيان (1) ← المجموعة (C)

البيان (2) ← المجموعة (A)

البيان (3) ← المجموعة (D)

البيان (4) ← المجموعة (B)

ب- التركيز المولي للمحلول المعايَر :

من البيان :

$$[H_2O_2]_0 = C = 5.4.10^{-3} = 2.10^{-2}\ mol/L$$

و هو التركيز الابتدائي لمحلول الماء الأكسجيني المخفف و حيث أن $C = \frac{C_0}{40}$ يكون :

$$C_0 = 40\ C = 40 . 2 . 10^{-2} = 0.8\ mol/L$$

جـ- النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل في القارورة في حدود أخطاء التجربة و القياس .

التمرين (15) : (التمرين : 028 في بنك التمارين على الموقع) (**)

ماء جافيل منتوج شائع يستعمل كثيرا لقدرته على التطهير . يمكن الحصول عليه بإذابة ثنائي الكلور الغازي Cl_2 في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ وفق المعادلة :

$$Cl_{2\,(g)} + 2HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad ..... (1)$$

يعرف ماء جافيل غالبا بدرجته الكلورومترية (°Chl) فهي توافق حجم غاز ثنائي الكلور Cl_2 المقدر باللتر و المقاس في الشرطين النظاميين المنحل في 1L من ماء جافيل .

1- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل (1) .

2- أحسب التركيز المولي $[ClO^-]$ لشوارد الهيبوكلوريت في قارورة تحتوي على ماء جافيل ذو درجة 48°Chl .

3- إن خصائص التطهير في ماء جافيل تعود إلى الطبيعة المؤكسدة لشوارد الهيبوكلوريت $ClO^-_{(aq)}$ ، هذه الشوارد تؤدي إلى عدة تفاعلات تتدخل فيها عوامل مختلفة مثل التركيز المولي ، درجة الحرارة ، الوسائط (شوارد معدنية) .

تتفاعل شوارد الهيبوكلوريت خاصة بحضور الماء كما يلي :

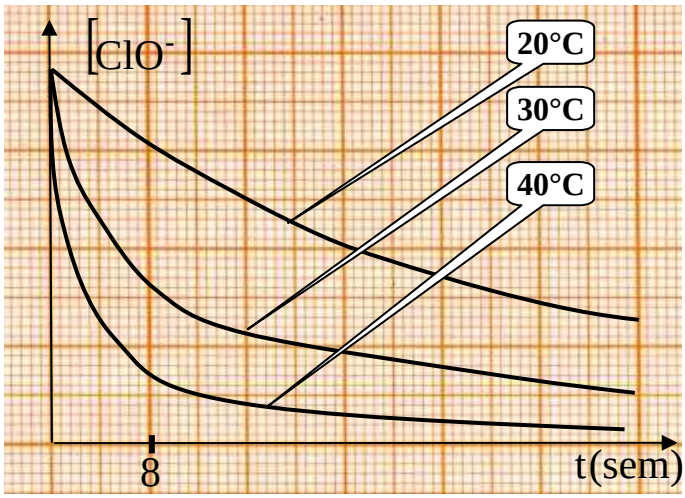
- في الوسط الأساسي وفق المعادلة :

$$2ClO^-_{(aq)} = 2Cl^-_{(aq)} + O_{2\,(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

- في الوسط الحمضي وفق المعادلة (3) التالية :

$$ClO^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = Cl_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \ldots\ldots (3)$$

تقرأ بعض التوصيات على غلاف التعبئة لماء جافيل و هي :
(يحفظ في مكان بارد ، عندما يلامس حمضا ينطلق غاز سام)



- الشكل المقابل يحدد تطور التفاعل (2) في درجات حرارة مختلفة .

▪ اعتمادا على البيان :

أ- بين أثر درجة الحرارة على تفكك ClO^- .

ب- هل التوصية يحفظ في مكان بارد محققة ؟

جـ- ما هو الغاز السام المقصود في التوصيات ؟

د- مدة صلاحية ماء جافيل القارورات ذات درجة كلورمترية 12°Chl أطول من مدة صلاحية ماء جافيل الأكياس ذات درجة كلورومترية 48°Chl ، علل .

الأجوبة :

1- جدول تقدم التفاعل (1) :

الحالة	التقدم	Cl_2	+ $2HO^-$	= ClO^-	+ Cl^-	+ $2H_2O$
ابتدائية	x = 0	$n_0(Cl_2)$	$n_0(HO^-)$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(Cl_2) - x$	$n_0(HO^-) - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_0(Cl_2) - x_{max}$	$n_0(HO^-) - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

2- حساب $[ClO^-]$:

- حسب تعريف الدرجة الكلورومترية ، فإن ماء جافيل ذو درجة كلورومترية 48°Chl تعني أن ماء جافيل هذا نحصل على اللتر منه بحل 48L من غاز كلور Cl_2 في 1L في محلول هيدروكسيد الصوديوم في الشرطين النظاميين ، نحسب التقدم الأعظمي x_{max} عندما ينحل كليا 48L من غاز الكلور من أجل الحصول على 1L من ماء جافيل

- من جدول التقدم يكون :

$$n_0(Cl_2) - x_{max} = 0 \quad \rightarrow x_{max} = n_0(Cl_2) = \frac{V(Cl_2)}{V_M} = \frac{48}{22,4} = 2,14\ mol$$

نحسب الأن $[ClO^-]_f$ بالاعتماد على جدول التقدم :

$$[ClO^-]_f = \frac{x_{max}}{V} = \frac{2,14}{1} = 2,14\ mol/L$$

3-أ- نلاحظ أن تفكك ClO^- يكون أكبر عند درجة حرارة أكبر .

ب- نعم التوصية (يحفظ في مكان بارد) محققة لأن انخفاظ درجة الحرارة تقلل من سرعة تفكك ClO^- و بالتالي مدة صلاحية ماء جافيل تكون أطول .

جـ- الغاز السام المقصود في التوصيات هو غاز الكلور Cl_2 المنطلق عند التماس ClO^- مع شوارد H_3O^+ الآتية من الأحماض .

د- ماء جافيل القارورة 12°Chl يكون أقل تركيزا من ماء جافيل الأكياس 48°Chl ، و عليه تركيز ClO^- في ماء جافيل القارورة يكون أقل من تركيزها في ماء جافيل الكيس ، و نعلم أنه كلما كانت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات أكبر كانت سرعة التفاعل أكبر لذلك سرعة تفكك ClO^- تكون أكبر في ماء جافيل الأكياس و هذا ما يجعل مدة صلاحيته أقل مقارنة مع مدة صلاحية ماء جافيل القارورة .

** الأستاذ : فرقاني فارس **
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم
الخروب - قسنطينة
Fares_Fergani@yahoo.Fr

نرجو إبلاغنا عن طريق البريد الإلكتروني بأي خلل في الدروس أو التمارين و حلولها .
وشكرا مسبقا

لتحميل نسخة من هذا الملف و للمزيد . أدخل موقع الأستاذ :

www.sites.google.com/site/faresfergani