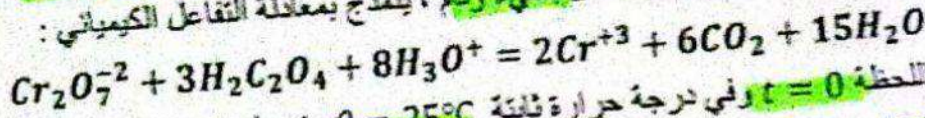


في درجة حرارة $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ ندرس حركية التحول الكيميائي بين حمض الأكراليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ و شوارد ثاني الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ في وسط حمضي وفق تفاعل بطيء وتام ، بنمذج بمعادلة التفاعل الكيميائي :

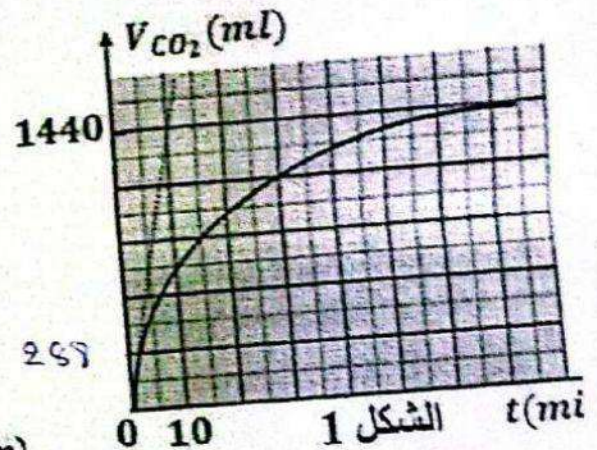
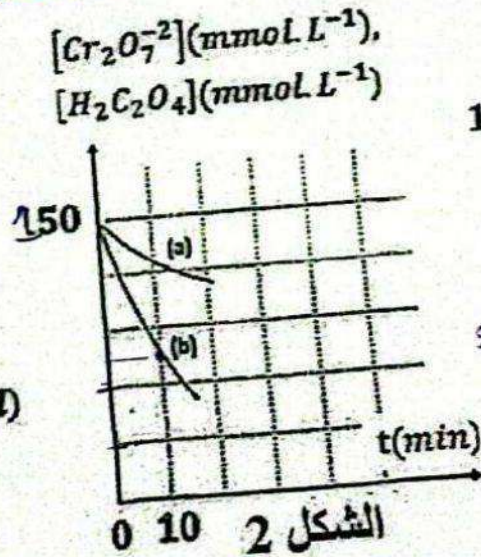
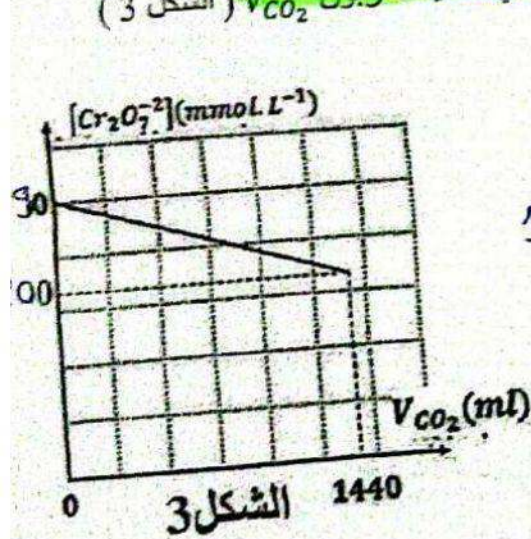


لنتحقق ذلك نشكل في اللحظة $t = 0$ وفي درجة حرارة ثابتة $\theta = 25^\circ\text{C}$ مزيجا يحتوي على :

حجما V_1 من محلول (S_1) من ثاني كرومات البوتاسيوم $(2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_1 = 0,3\text{mol.L}^{-1}$ مع حجما $V_2 = 100\text{mL}$ من محلول (S_2) لحمض الأكراليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ تركيزه C_2 . يعطى الحجم المولي في شروط التجربة $V_M = 24\text{l/mol}$. بواسطة وسائل تجريبية خاصة تمكنا من الحصول على :

- المنحنى البياني $V_{\text{CO}_2} = f(t)$ والذي يمثل تغيرات حجم غاز CO_2 المنطلق بدلالة الزمن t (الشكل 1) .
- المنحنى البياني $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = g(t)$ والذي يمثل تغيرات تركيز شوارد $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بدلالة الزمن t (بالبيان

(a) الشكل 2) . وكذا المنحنى البياني $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = h(t)$ والذي يمثل تغيرات تركيز حمض الأكراليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ بدلالة الزمن t (بالبيان (b) الشكل 2) .
- المنحنى البياني الممثل لتغيرات التركيز المولي $[\text{C}_2\text{O}_7^{2-}]$ بدلالة حجم غاز ثاني أكسيد الكربون V_{CO_2} (الشكل 3)



- 1- اكتب المعادتين النصفيتين أكسدة وارجاع واستخرج الثنائيتين المشاركتين في التفاعل .
- 2- هل حمض الكبريت هو وسيط في هذا التفاعل ؟ علل .
- 3- أنجز جدولاً لتقدم التفاعل .
أ- باستخدام البيانات السابقة : أوجد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .
ب- علل لماذا $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ليس بمتفاعل محد ، ثم احسب قيمة C_2 .
ج- بين أن : $V_1 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \cdot V_2}{C_1 - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0}$ ثم احسب قيمة V_1 .
- 4- أ- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

- ب- بين أنه عند $t = t_{1/2}$ فإن : $[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2C_2O_4]_0}{2}$. عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
- 5- بين أن السرعة اللحظية للتفاعل تعطى بالعلاقة : $v = K \frac{dv_{CO_2}}{dt}$ ، مع تعيين عبارة K واحسب السرعة اللحظية الأعظمية للتفاعل بوحدة mol/s .
- 6- بفرض أن قيمة السرعة لا تتغير بين اللحظتين $t_0 = 0$ و $t_1 = 1min$ تبقى ثابتة مساوية إلى السرعة عند $t_0 = 0$. احسب كمية مادة غاز ثاني أكسيد الكربون n_1 المنطلق في اللحظة t_1 .
- 7- نكرر التجربة السابقة في درجة حرارة θ_2 حيث $\theta_2 > \theta_1$. أظهر على ورقة الإجابة وبشكل كيفي تأثير درجة الحرارة على البيان في الشكل 1 : تغيرات V_{CO_2} بدلالة الزمن t .

$x_{max} = 0,01 \text{ mol}$ (01)
 3-4. إثبات أن $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ليس متفاعل مع $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ في شكل (3) :
 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \neq 0$
 وعلية $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ليس متفاعل مع $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ مع
 و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ متفاعل مع $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ مع
 ايجاد قيمة c_2
 بما أن $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ متفاعل مع $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ مع

$$n_p(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0$$

$$n_2 - 3x_{max} = 0$$

$$c_2 V_2 - 3x_{max} = 0$$

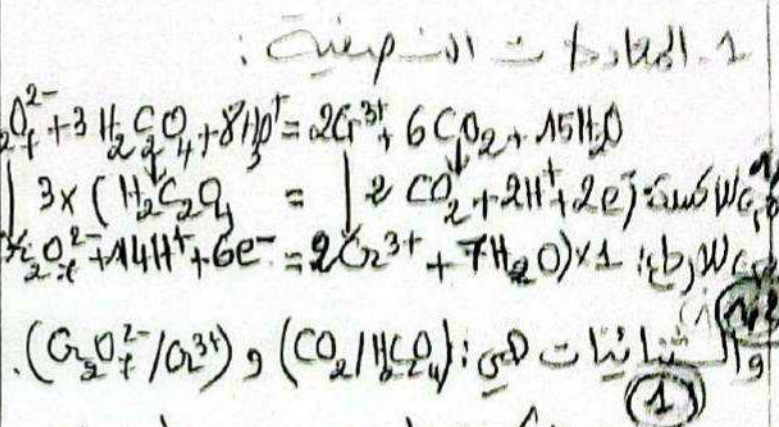
$$\Rightarrow c_2 = \frac{3x_{max}}{V_2} = \frac{3 \times 0,01}{0,1} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \neq c_2 = 0,3 \text{ mol/L}$
 3-4. إثبات أن: $V_1 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \cdot V_2}{c_1 - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0}$

نعلم أن $n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c_1 \cdot V_1$
 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 \cdot V_T = c_1 V_1 \Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$
 ومن بيان شكل (2) :
 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0$
 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$ (1)

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \cdot V_1 + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \cdot V_2 = c_1 V_1$
 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 V_2 = c_1 V_1 - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 V_1$
 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 V_2 = (c_1 - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0) V_1$
 وهو $V_1 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \cdot V_2}{c_1 - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0} = \frac{150 \cdot 10^{-3} \times 0,1}{0,3 - 150 \cdot 10^{-3}}$
 $V_1 = 0,1 \text{ L}$ (02)

1-2. إثبات أن: $V_H = 24 \text{ L/mol}$ و $\theta = 25^\circ$
 محلول (5)
 $(2\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{aq}$
 $n_1 \left\{ \begin{array}{l} V_1 = ? \\ c_1 = 0,3 \text{ mol/L} \end{array} \right. \quad \text{مزيج} \quad n_2 \left\{ \begin{array}{l} V_2 = 100 \text{ mL} \\ c_2 = ? \end{array} \right.$
 $V_T = V_1 + V_2$



2- حمض الكبريت ليس وسيم بل
 هو وسط حمضي يزود المزيج بشوارد H_3O^+ أو H^+ (03)

3- جدول التقدم $n_1 = c_1 V_1$, $n_2 = c_2 V_2$ (2)

المرحلة	المادة (mol)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H^+	Cr^{3+}	CO_2	H_2O
المرحلة 1	$x = 0$	n_1	n_2	+	0	0	+
المرحلة 2	x	$n_1 - x$	$n_2 - 3x$	+	$2x$	$6x$	+
المرحلة 3	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 3x_f$	+	$2x_f$	$6x_f$	+

1-3. ايجاد x_{max}
 من جدول التقدم:
 $n_p(\text{CO}_2) = 6x_f$
 $V_p(\text{CO}_2) = 6x_{max}$ (لأن الحجم 100)
 $\frac{V_p(\text{CO}_2)}{V_H} = 6x_{max}$ (1)
 $\Rightarrow x_{max} = \frac{V(\text{CO}_2)}{6V_H} =$



مثبت: $K = \frac{1}{6V_H} = \frac{1}{6.24} = 6.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

حساب قيمتها في لحظة $t=0$:

$$V(t_0) = K \cdot \frac{dV(CO_2)}{dt} \Big|_{t=0}$$

$$V(t_0) = \frac{1}{6.24} \times \frac{(4440-0) \times 10^{-3}}{(10-0) \times 60}$$

$$V(t_0) = 0.167 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$$

$$V(t_0) = 1.67 \times 10^{-5} \text{ mol/s} \quad (1)$$

6. حساب كمية مادة غاز ثنائي أكسيد الكربون n_1 عند اللحظة t_1 :

من جدول التقدم: $n(CO_2) = 6x(t)$

$$n(CO_2)_{t_1} = 6x(t_1)$$

$$n_1 = 6x_1 \quad \dots (1)$$

نعلم أن: $V_1 = V(t_1) = \frac{dx}{dt} \Big|_{t_1} = \frac{x_1 - x_0}{t_1 - t_0}$

$$V_1 = \frac{x_1}{t_1}$$

$$x_1 = V_1 \cdot t_1 \quad \dots (2) \quad (1)$$

نقارن (1) و (2): $n_1 = 6 \cdot V_1 \cdot t_1$

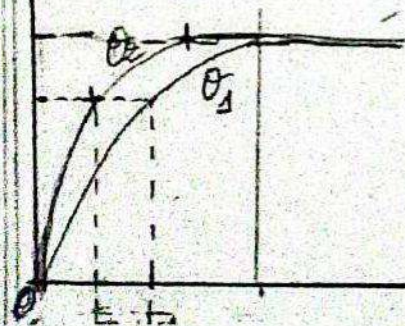
نأخذ: $V_1 = V(t_1) = \frac{1}{6V_H} \left(\frac{V_2 - 0}{t_2 - 0} \right)$

$$V_1 = \frac{V_2}{V_H \cdot 6 \cdot t_2} = \frac{n_2}{6t_2} \quad (1)$$

$$\Rightarrow n_1 = 6 \cdot V_1 \cdot t_1$$

$$n_1 = 6 \cdot 1.67 \times 10^{-5} \cdot 60 = 6.10^{-3} \text{ mol}$$

3. التمثيل البياني لبيانات الشكل (3):



$$\theta_2 > \theta_1$$

$$V_2 > V_1$$

$$t_2 < t_1$$

4. تعريف زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي:

$$X(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$$

$$[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2C_2O_4]_0}{2}$$

نجد من التقدم: $n_t(H_2C_2O_4) = n_0(H_2C_2O_4) - 3x(t)$

$$n_t(H_2C_2O_4) = n_0(H_2C_2O_4) - 3x_{max} \quad (نصف التفاعل)$$

$$n_{t_{1/2}}(H_2C_2O_4) = n_0(H_2C_2O_4) - 3x(t_{1/2})$$

$$= n_0 H_2C_2O_4 - \frac{3x_{max}}{2}$$

$$= \frac{2n_0(H_2C_2O_4) - 3x_{max}}{2}$$

$$= \frac{n_0(H_2C_2O_4) + n_0(H_2C_2O_4) - 3x_{max}}{2}$$

$$n_{t_{1/2}}(H_2C_2O_4) = \frac{n_0(H_2C_2O_4)}{2} \quad (15)$$

$$[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} V_T = \frac{[H_2C_2O_4]_0 V_T}{2}$$

$$[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2C_2O_4]_0}{2}$$

أوجد $t_{1/2}$ بيانياً: (1)

نأخذ $[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ من الجدول ونستعمله في البيان ثم نجد الفواصل $t_{1/2} = 10 \text{ min}$

5. إثبات أن: $V = K \cdot \frac{dV(CO_2)}{dt}$

نعلم أن: $V = \frac{dx}{dt}$ (1)

ومن جدول التقدم: $n_t(CO_2) = 6x(t)$

نشتق الطرفين: $\frac{1}{V_H} \frac{dV(CO_2)}{dt} = 6 \frac{dx}{dt}$

$$\Rightarrow \frac{1}{V_H} \frac{dV(CO_2)}{dt} = 6V$$

$$V = K \cdot \frac{dV(CO_2)}{dt}$$