• الفرض الخاص بالفصل الأول

❖ ملاحظة : أيها التلاميذ الشرفاء استغلوا المدة الزمنية للمحاولة الكتابية في الموضوع بشكل منظم ،،

التمرين الأول : (08 ن) .... المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق المعايرة اللونية ،،

* نحضر في المخبر المحاليل التالية :

- محلولا محمضا بزيادة لثنائي كرومات البوتاسيوم ($2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$) تركيزه المولي $C_1 = 1,6.10^{-2}\ mol/L$.
- محلول مائي لحمض ايثان ثنائي ويك (حمض الأكزاليك $H_2C_2O_4$) ، تركيزه $C_2 = 6,0.10^{-2}\ mol/L$.

* ندرس تطور المزيج المتشكل من 50mL من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم و 50mL من محلول حمض الأكزاليك بدلالة الزمن ، حيث المعادلة المنمذجة للتحول الحادث هي :

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 3H_2C_2O_{4(aq)} + 8H_3O^+_{(aq)} = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 6CO_{2(g)} + 15H_2O_{(L)}$$

* نثبت درجة الحرارة عند 10°c و نتابع بواسطة المعايرة التطور الزمني لتركيز شوارد Cr^{3+} المتشكلة أثناء التحول فنحصل على البيان في **الوثيقة (1)** المرفقة.

1 / علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل : $(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})$ ،، $(CO_2 / C_2H_2O_4)$.

أ – بين أن التحول الحادث هو تفاعل أكسدة-إرجاعية ؟ .

ب - أحسب كمية المادة الابتدائية لشوارد البيكرومات (ثنائي كرومات) $Cr_2O_7^{2-}$ و حمض الأكزاليك.

ج – أنجز جدول تقدم التفاعل و استنتج التقدم الأعظمي علما أن التفاعل تام.

2 /

أ / استنتج العلاقة بين $[Cr^{3+}]$ و التقدم x .

ب / بين أن عبارة سرعة التفاعل تكتب من الشكل $v = \frac{V}{3}.\frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$

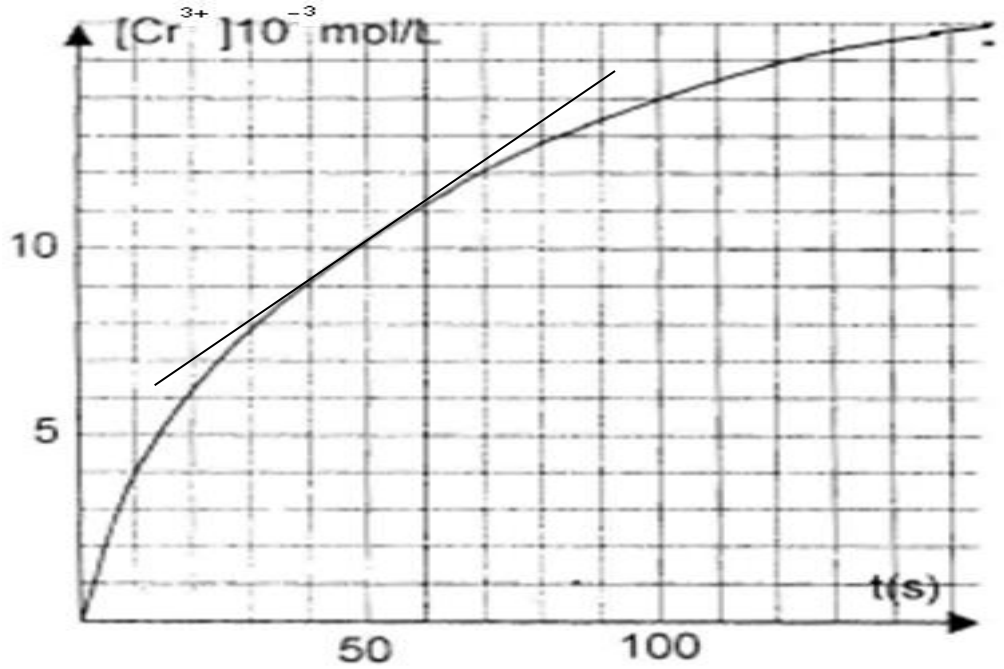
ج / حدد قيمتها بيانيا عند اللحظة t = 50s .

3 / هل ينتهي التفاعل عند اللحظة t = 160s ؟ بيّن ذلك .

4 / أ – عرف زمن نصف التفاعل .

ب – اشرح كيف يمكن الحصول عليه من البيان، ثم حدد قيمته .

الوثيقة (1)



التمرين الثاني : (12 ن) .... المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق الناقلية النوعية ،،

نريد الحصول على إيثانوات الصوديوم في المخبر انطلاقاً من تفاعل إيثانوات الإيثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، عند درجة حرارة المحيط ، هذا التحول تام و ينمذج بتفاعل كيميائي معادلته كما يلي:

$$Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} + C_4H_8O_{2(l)} = C_2H_5OH_{(l)} + CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

معطيات :

- الناقلية المولية الشاردية عند 20°C لبعض الشوارد :

الشاردة	Na^+	HO^-	$CH_3CO_2^-$
λ ($S.m^2.mol^{-1}$)	$5{,}0\times10^{-3}$	$2{,}0\times10^{-2}$	$4{,}1\times10^{-3}$

- الكتلة المولية لإيثانوات الإيثيل: $M = 88\ g.mol^{-1}$
- الكتلة الحجمية لإيثانوات الإيثيل: $\rho = 0{,}90\ g.mL^{-1}$

1- نضع في بيشر حجماً $V_0 = 200\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ ونشغل المخلاط المغناطيسي، في اللحظة $t = 0$ نضيف حجماً $V_1 = 1{,}0\ mL$ من إيثانوات الإيثيل ، ثمّ نغمر في المزيج خلية قياس الناقلية لمتابعة قيمة الناقلية النوعية σ للمزيج بمرور الزمن. درجة حرارة الوسط التفاعلي تبقى ثابتة عند 20°C.

1.1 - أحسب كميات المادة الابتدائية في المزيج لكل من هيدروكسيد الصوديوم و إيثانوات الإيثيل
2.1 - أنشئ جدول تقدم التفاعل، وحدّد المتفاعل المحدّ.

2- نهمل الحجم V_1 ، ونعتبر حجم المزيج $V = V_0$:
1.2- أكتب عبارة الناقلية النوعية للمزيج σ بدلالة $[X_i]$ و λ_i، حيث $[X_i]$ يمثل تركيز النوع الشاردي في المحلول،
و λ_i الناقلية المولية الشاردية لهذا النوع .
2.2 - بين أن عبارة الناقلية النوعية للمزيج في اللحظة $t = 0$ هي: $\sigma_0 = \left(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}\right).c_0$
3.2 - بين أن عبارة σ للمزيج في أي لحظة t بدلالة تقدم التفاعل x هي: $\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V}\left(\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-}\right)$

3- متابعة الناقلية النوعية σ للمزيج سمحت بالحصول على جدول القياسات التالي:

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14
σ(mS.m^{-1})	25	15,8	11,9	10,3	9,5	9,2	9,1	9,1
x(mmol)								

1.3 - لماذا تتناقص الناقلية النوعية للمحلول أثناء هذا التحوّل الكيميائي؟
2.3 - أكمل جدول القياسات بحساب قيم تقدم التفاعل x في اللحظات السابقة ، ثمّ ارسم المنحنى x(t).
3.3 - عرّف السرعة الحجمية للتفاعل، كيف تتغير هذه السرعة بمرور الزمن ؟ برّر إجابتك.
4.3- هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى في اللحظة $t = 14min$ ؟ علّل.
5.3- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وحدّد قيمته.
6.3- نعيد نفس التجربة في حمّام مائي عند 40°C هل قيمة $t_{1/2}$ تزداد ، تنقص، أم تبقى كما هي؟ برّر إجابتك.

حاول ،، قاوم ،، تحدى ،، لا تتردد .... **انتهى .**

أيها التلاميذ الشرفاء تذكروا أنَّ : تعب المراجعة أفضل من ألم السقوط ،،

المنصة العلمية للبكالوريا - عقبة بن نافع - 2022

✓ تصحيح التمرين الأول : (08 ن)

1 / أ - من خلال المعادلات النصفية :

تفاعل إرجاع $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H_3O^+{}_{(aq)} + 6e^- = 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 21H_2O_{(L)}$

تفاعل أكسدة $H_2C_2O_{4(aq)} + 2H_2O_{(L)} = 2CO_{2(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^-$

إذن : التفاعل الحادث عبارة عن تفاعل أكسدة-إرجاعية .

ب – حساب كميات المادة الابتدائية : $[Cr_2O_7^{2-}]_0 = C_1 = \frac{n_1}{V_1} \Rightarrow n_1 = 8.10^{-4} mol$

$$[H_2C_2O_4]_0 = C_2 = \frac{n_2}{V_2} \Rightarrow n_2 = 3.10^{-3} mol$$

ج – جدول التقدم :

المعادلة		$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 3H_2C_2O_{4(aq)} + 8H_3O^+{}_{(aq)} = 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 6CO_{2(aq)} + 15H_2O_{(L)}$					
الحالة	التقدم	كمية المادة (mol)					
ابتدائية	x=0	n_1	n_2	بزيادة	0	0	بزيادة
انتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - 3x$		2x	6x	
نهائية	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 3x_f$		$2x_f$	$6x_f$	

*** ليكن المتفاعل المحد هو :**

$Cr_2O_7^{2-}$: $x = n_1 = 8.10^{-4}$ mol **$n_1 - x = 0$**

$C_2H_2O_4$: $x = \frac{n_2}{3} = 10^{-3} mol$ **$n_2 - 3x = 0$**

** إذن المتفاعل المحد هو $Cr_2O_7^{2-}$ و التقدم الأعظمي : $x_{max} = 8.10^{-4}$ mol .

2 /أ / من جدول التقدم : $n(Cr^{3+}) = 2x$ ، ومنه : $[Cr^{3+}] = \frac{n(Cr^{3+})}{V} = \frac{2x}{V} \Rightarrow x = \frac{V.[Cr^{3+}]}{2}$

ب / عبارة سرعة التفاعل : $v = \frac{dx}{dt} = \frac{V}{3}.\frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$

ج / نحسب ميل المماس المعطى في الوثيقة (1) فنجد :

$$tng\alpha = \frac{\Delta[Cr^{3+}]}{\Delta t} = \frac{[cr^{3+}]_a - [Cr^{3+}]_b}{t_a - t_b}$$

$$tng\alpha = \frac{(7 - 13,3).10^{-3}}{20 - 80} = 0,105.10^{-3} mol.L^{-1}.s^{-1}$$

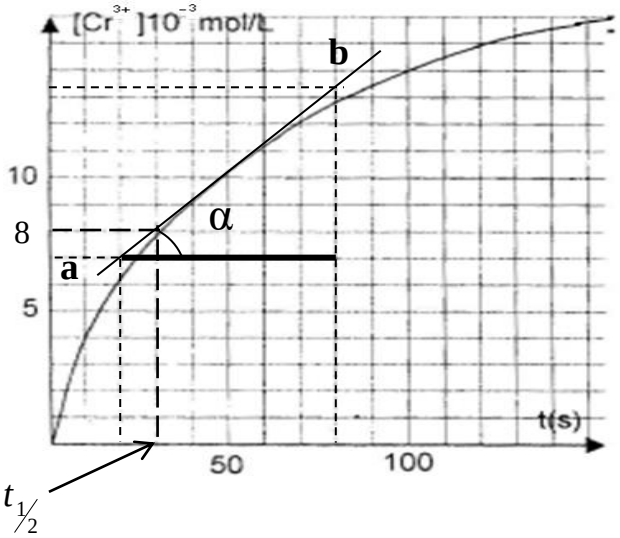
$$v = \frac{10^2.10^{-3}}{3}.0,105.10^{-3} = 3,5.10^{-5} mol/s$$

3 / $[Cr^{3+}]_f = \frac{2x_f}{V} = \frac{2x_{max}}{V_{tot}} = \frac{2.8.10^{-4}}{10^2.10^{-3}} = 16.10^{-3} mol/L$ ، من البيان يظهر أن التفاعل انتهى.

4 / زمن نصف التفاعل : هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم إلى نصف قيمته النهائية أي : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

$$[Cr^{3+}](t_{1/2}) = \frac{1}{2}.\frac{2x_f}{V} = \frac{1}{2}.[Cr^{3+}]_f = 8.10^{-3}\,mol/L$$

نعين هذه القيمة على البيان و نحدد قيمة الزمن الموافقة لها هي $t_{1/2} = 32s$.



✓ تصحيح التمرين الثانى : (12 ن)

1.1 - حساب كميات المادة الابتدائية في المزيج :

* هيدروكسيد الصوديوم :

$$n_0 = C_0.V_0 = 1{,}00\times10^{-3}\times200\times10^{-3} = 200\times10^{-6}\ mol = 2{,}00\times10^{-4}\ mol$$

** إيثانوات الإيثيل :

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{\rho.V_1}{M} = \frac{0{,}90\times1{,}0}{88} = 1{,}0\times10^{-2}\,mol$$

2.1 - جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} + C_4H_8O_2(\ell) = C_2H_6O(\ell) + CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$					
حالة الجملة	التقدم (mol)	$n(Na^+)$	$n(HO^-)$	$n(C_4H_8O_2)$	$n(C_2H6O)$	$n(CH_3CO_2^-)$	$n(Na^+)$
الابتدائية	0	n_0	n_0	n_1	0	0	n_0
الانتقالية	x	n_0	$n_0 - x$	$n_1 - x$	x	X	n_0
النهائية	x_{max}	n_0	$n_0 - x_{max}$	$n_1 - x_{max}$	x_{max}	x_{max}	n_0

* إذا كان HO^- محدّاً فإنّ: $n_0 - x_{max} = 0$ ، ومنه: $x_{max} = n_0 = 2{,}00\times10^{-4}$ mol

* إذا كان $C_4H_8O_2$ محدّاً فإنّ: $n_1 - x_{max} = 0$ ، ومنه: $x_{max} = n_1 = 1{,}00\times10^{-2}$ mol

** إذن: $x_{max} = 2{,}00\times10^{-4}$ mol والمتفاعل المحدّ هو: شوارد HO^- أي هيدروكسيد الصوديوم .

2.1- عبارة σ للمزيج: $\sigma = \lambda_{Na^+}.[Na^+] + \lambda_{CH_3CO_2^-}.[CH_3CO_2^-] + \lambda_{HO^-}.[HO^-]$

2.2 - عبارة σ_0: لدينا $\sigma_0 = \lambda_{Na^+}.[Na^+] + \lambda_{HO^-}.[HO^-]$ حيث: $[Na^+]_0 = [HO^-]_0 = C_0$

ومنه: $\sigma_0 = \left(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}\right).c_0$

3.2 - من جدول التقدم نجد: $[Na^+] = \frac{n_0}{V} = C_0$ ، $[CH_3CO_2^-] = \frac{x}{V}$ ، $[OH^-] = \frac{n_0 - x}{V} = C_0 - \frac{x}{V}$

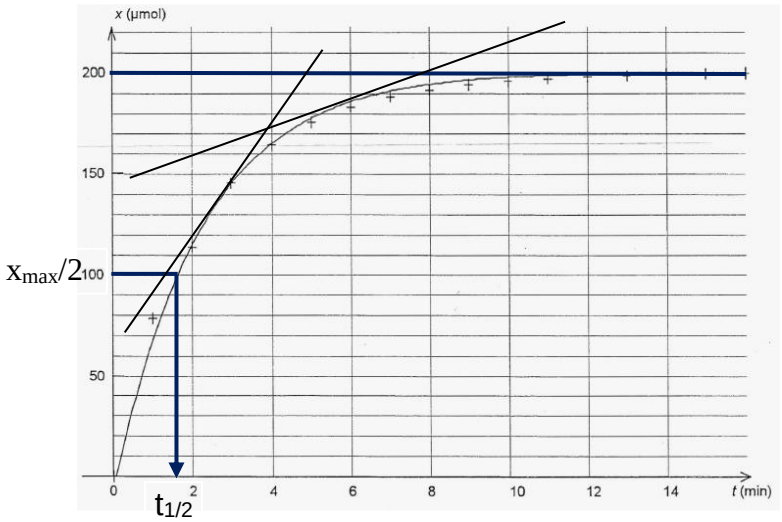
بالتعويض في عبارة σ نجد: $\sigma = \lambda_{Na^+}.c_0 + \lambda_{HO^-}.c_0 + \lambda_{CH_3CO_2^-}.\frac{x}{V} - \lambda_{HO^-}.\frac{x}{V}$

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

3.1 - تتناقص الناقلية النوعية للمحلول أثناء هذا التحوّل الكيميائي لأن ناقلية الشاردة الناتجة $CH_3CO_2^-$ أقلّ من ناقلية الشاردة المتفاعلة OH^-، أمّا الشاردة Na^+ فهي لا تغيّر من ناقلية المحلول لأن كميتها ثابتة (لم تتفاعل).

2.3 - إكمال جدول القياسات ورسم المنحنى x(t) :

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



3.3 - السرعة الحجمية للتفاعل تعرّف بالعلاقة : $v(t) = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$ ، حيث: $\frac{dx}{dt}$ ميل مماس المنحنى x(t)

هذه السرعة تتناقص بمرور الزمن لأنّ الميل يتناقص حتى ينعدم.

4.3 - من البيان :

$x(14min) = x_{max}$ إذن التفاعل انتهى.

5.3- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لبلوغ التقدم نصف قيمته النهائية. ومنه:

$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} = \frac{x_{max}}{2} = 0{,}100$ mmol

بالإسقاط نجد: $t_{1/2} = 1{,}7$ min

6.3- رفع درجة الحرارة يسرّع التفاعل ، فتنقص قيمة $t_{1/2}$ ($t'_{1/2} < t_{1/2}$).

،، انتهى التصحيح النموذجي الخاص بفرض الفصل الأول ،،

،، نتمنى أن تستفيدوا منه بذلك القدر الذي نريدهُ منكم ،، ابتسموا .