I- نمزج في اللحظة $t = 0$ وفي درجة حرارة $\theta = 25°C$ حجما $V_1 = 10\ mL$ من محلول مائي ليود الكالسيوم $CaI_{2(aq)}$ تركيزه المولي $C_1 = 0{,}2\ mol.L^{-1}$ مع حجم $V_2 = 20\ mL$ من محلول مائي لماء جافيل $\left(Na^+_{(aq)} + CLO^-_{(aq)}\right)$ تركيز المولي $C_2 = 0.02\ mol.L^{-1}$ مع بضع قطرات من حمض الكبريت المركز وبضع قطرات من كاشف صمغ النشا .

(نعتبر أن حجم الخليط $V = V_1 + V_2$)

1- إذا علمت أن الثنائيتين $(Oxd/)$ المشاركتين في هذا التحول الكيميائي التام هما : I_2/I^- و ClO^-/Cl^- .

أ- أكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة-إرجاع المنمذج للتحول الكيميائي الحادث.

ب- أعط عنوانا لهذا التحول الكيميائي .

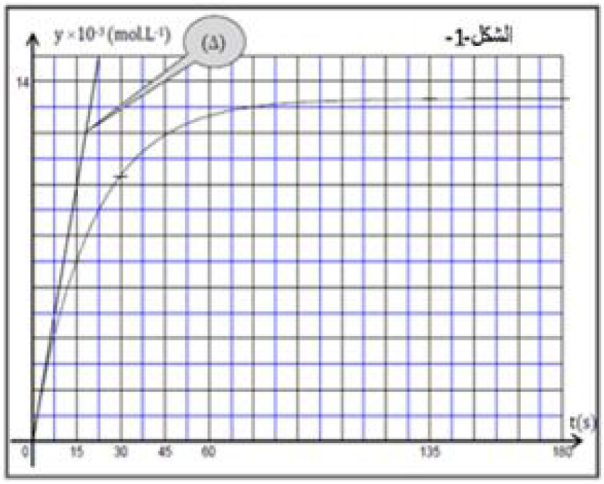
ج- ما هو لون الوسط التفاعلي عند نهاية التفاعل ؟ علل .

2- لتكن $n_i(I^-)$ كمية المادة الابتدائية لشوارد اليود و $n_i(ClO^-)$ كمية المادة الابتدائية لشوارد الهيبوكلورات .

أحسب كل من $n_i(I^-)$ و $n_i(ClO^-)$ ثم حدد المتفاعل المحد .

3- لنعتبر أن $y = \frac{x}{V}$ تقدم التفاعل الحجمي ، أنجز جدول التقدم مستعملا التقدم الحجمي y ثم أحسب Y_{max} تقدم التفاعل الحجمي الأعظمي .

4- توجد عدة تقنيات لمتابعة تطور التقدم التفاعل الحجمي y بدلالة الزمن ، تحصلنا على البيان الممثل في الشكل-1-



أ- أذكر على الأقل واحدة من هذه التقنيات .

ب- بالاعتماد على البيان :

*- بين أن فعلا هذا التحول تام .

*- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ج- عرف السرعة الحجمية للتفاعل ثم أحسب قيمتها في اللحظتين $t_0 = 0$ و $t = t_{1/2}$. كيف تتغير هذه السرعة ؟ علل ذلك .

د- أستنتج سرعة اختفاء شوارد اليود عند اللحظتين السابقتين .

5- إن ماء جافيل المستعمل أخذ من قارورة مكتوب عليها $16°Chl$ وبعد تمديده 35 مرة .هل ماء جافيل محضر حديثا ؟

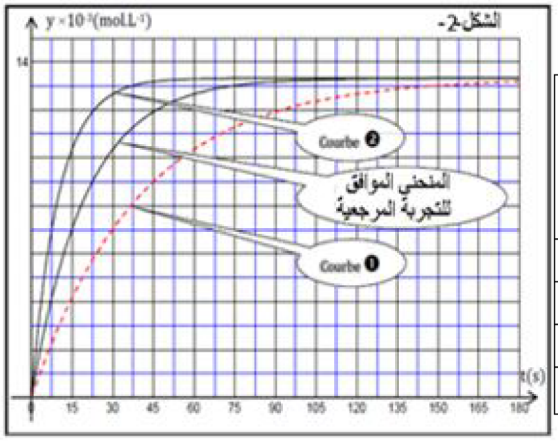
ملاحظة : الدرجة الكلورومترية (n Chl°) : توافق حجم غاز ثنائي الكلور مقدرا باللتر والمقاس في الشروط النظامية من ضغط ودرجة حرارة واللازم استعماله لصنع 1 L من ماء جافيل..

المعادلة المنمذجة لصناعة ماء جافيل : $Cl_{2(g)} + 2\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right) = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

يعتبر هذا التفاعل تام

II- تعتبر التجربة السابقة مرجعية وتعاد مرتين ، أنظر الجدول

رمز التجربة	المرجعية	نضيف عند $t = 0$ $20\ mL$ من الماء المقطر	نعمل في درجة حرارة $50°C$
$[I^-]_i \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$			
$[ClO^-]_i \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$			
$[H_3O^+]$	بالزيادة	بالزيادة	بالزيادة
$\theta°C$	$25°C$	$25°C$	$50°C$



الشكل -2- يبين منحنيات تطور تقدم التفاعل الحجمي بدلالة الزمن للتجارب الثلاثة .

1- هل يمكن اعتبار حمض الكبريت المركز في هذه التجارب كوسيط ؟ علل .

2- أكمل الجدول السابق ، ثم أرفق كل منحنى بياني برمز تجربته ، مع التعليل .

Nafouz

I- 1 - أ- كتابة المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة-إرجاع المنمذج للتحول الكيميائي الحادث:

$$ClO^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2é = Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$
$$2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2é$$
$$ClO^-_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = Cl^-_{(aq)} + I_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ب-اعطاء عنوانا لهذا التحول الكيميائي :

أكسدة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ بواسطة شوارد الهيبوكورات $ClO^-_{(aq)}$

ج- لون الوسط التفاعلي عند نهاية التفاعل :

بني بسبب تشكل ثنائ اليود - يصبح أزرق في وجود كاشف صمغ النشا

2- * حساب كل من $n_i(ClO^-)$ و$n_i(I^-)$:

$$n_i(I^-) = 2C_1V_1 = \mathbf{4.10^{-3}mole}$$
$$n_i(ClO^-) = C_2V_2 = \mathbf{0,4.10^{-3}mole}$$

* تحديد المتفاعل المحد :

$\frac{n_i(I^-)}{2} > \frac{n_i(ClO^-)}{1}$ وعليه المتفاعل المحد هو $\boldsymbol{ClO^-}$

3- *انجاز جدولا التقدم مستعملا التقدم الحجمي y :

المعادلة	$ClO^-_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = Cl^-_{(aq)} + I_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$							
الحالة	التقدم الحجمي	كمية المادة الحجمية بـ $mol.L^{-1}$						
ابتدائية	0	$\frac{n_i(ClO^-)}{V}$	$\frac{n_i(I^-)}{V}$	بوفرة		0	0	بوفرة
انتقالية	y	$\frac{n_i(ClO^-)}{V} - y$	$\frac{n_i(I^-)}{V} - 2Y$	بوفرة		y	y	بوفرة
نهائية	Y_f	$\frac{n_i(ClO^-)}{V} - Y_f$	$\frac{n_i(I^-)}{V} - 2Y_f$	بوفرة		Y_f	Y_f	بوفرة

التحول تام : $Y_m = Y_f$

* حساب Y_{max} تقدم التفاعل الحجمي الأعظمي :

$$Y_{max} = \frac{n_i(ClO^-)}{V} = \mathbf{13,3.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$$

4- أ- ذكر على الأقل واحدة من هذه التقنيات : قياس الناقلية

ب- بالاعتماد على البيان :

* تبيان أن فعلا هذا التحول تام :

$Y_f = 13,3.10^{-3} \approx Y_m$: فإن $t \geq t_f \approx 120\ min$

* زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

$$t = t_{1/2} \Rightarrow X_{1/2} = \tfrac{1}{2}X_f \Rightarrow Y_{1/2} = \tfrac{1}{2}Y_f \Rightarrow \boldsymbol{t_{1/2} \approx 15\ s}$$

ج- * تعريف السرعة الحجمية للتفاعل :

مقدار تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في واحد لتر من الوسط التفاعلي ، عبارتها

$$\boldsymbol{v_V(t) = \frac{1}{V}\frac{dx(t)}{dt} = \frac{dy(t)}{dt}}.$$

* حساب قيمتها في اللحظتين $\mathbf{t_0 = 0}$ و$\mathbf{t = t_{1/2}}$ مع تفسير تغيرها :

$t_{1/2}$	0	$t(s)$
$2,37.10^{-4}$	$6,67.10^{-4}$	$v_V(t)(mol.s^{-1}.L^{-1})$
تتناقص خلال الزمن حتى تنعدم عند بلوغ التفاعل حالته النهائية		كيفية التغير
تناقص تراكيز المتفاعلات		التبرير

د- استنتاج سرعة اختفاء شوارد اليود عند اللحظتين السابقتين :

يعبر عن سرعة اختفاء شوارد اليود بالعلاقة التالية : $v_{I^-}(t) = -\frac{dn_{I^-}(t)}{dt}$

من جدول التقدم : $\forall t \geq 0\ \frac{n_{I^-}(t)}{V} = \frac{n_i(I^-)}{V} - 2Y$

ومنه : $\frac{dn_{I^-}(t)}{dt} = -2V\frac{dy(t)}{dt}$ وعليه : $v_{I^-}(t) = 2V\frac{dy(t)}{dt}$

$t_{1/2}$	0	$t(s)$
$0,14.10^{-4}$	$0,40.10^{-4}$	$v_{I^-}(t)(mol.s^{-1})$

5- التأكد من الدلالة :

$$Cl_{2(g)} + 2\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right) = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$
$$\forall t \geq t_f: n(Cl_2) - X_m \quad excés \qquad X_m \qquad X_m \quad excés \quad excés$$

غاز Cl_2 هوة المتفاعل المحد ومنه من جدول التقدجم نجد : $n(Cl_2) = X_m$

$n(ClO^-) = X_m$

وعليه : $n(Cl_2) = n(ClO^-)$ أي

$V(Cl_2) = \frac{C_0.V_m}{V_0}$ وعليه $\frac{V(Cl_2)}{V_m} = \frac{C_0.}{V_0}$

ت.ع : C_2 = 35 و $V_0 = 1L$ ومنه :

$$V(Cl_2) = \mathbf{15,7\ L \approx 16\ L}$$

الدلالة صحيحة في حدود أخطاء التجربة

II-1- لا يمكن اعتبار حمض الكبريت المركز في هذه التجارب كوسيط لأنه يشارك في التفاعل .

2- إكمال الجدول السابق :

رمز التجربة	المرجعية	نضيف عند $t = 0$ 20 mL من الماء المقطر	نعمل في درجة حرارة $50°C$
$[I^-]_i \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$	133.3	80,0	133.3
$[ClO^-]_i \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$	13,3	8,0	13,3
$[H_3O^+]$	بالزيادة	بالزيادة	بالزيادة
$\theta°C$	$25°C$	$25°C$	$50°C$

لدينا : $[I^-]_i = \frac{n_i(I^-)}{V}$ و $[ClO^-]_i = \frac{n_i(ClO^-)}{V}$

حيث : $V = V_1 + V_2 + V_{eau}$

*** إرفاق كل منحنى بياني برمز تجربته،مع التعليل :**

رمز التجربة	البيان الموافق	التعليل
المرجعية		
①	b	زيادة درجة الحرارة تزيد من سرعة التفاعل
②	a	تناقص التركيز يبطئ التحول الكيميائي