

الدرس الثاني

1 - المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بواسطة قياس الناقلية

مراجعة (السنة الثانية)

ماذا يجب أن نعرف في درس الناقلية ؟

- يجب أن نعرف أن وجود الشوارد في محلول مائي ضروري لضمان الناقلية الكهربائية لهذا المحلول .

نعلم أن للتيار الكهربائي طبيعة إلكترونية في النواقل المعدنية وطبيعة شاردية في المحاليل الشاردية ، أي أن المحلول الجزيئي لا ينقل التيار الكهربائي .

الناقلية (G) لمحلول هي مقلوب مقاومته (R) : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ ، حيث تقاس G بـ $Siemens$ و R بـ Ohm ، أما شدة التيار

الكهربائي (I) والتوتر الكهربائي (U) يقاسان على الترتيب بـ $Ampère$ و $Volt$

ملاحظة : لا نستعمل في قياس الناقلية مولدا للتيار المستمر ، لأنه يحلل المحلول كهربائيا مما يؤثر على ناقلية هذا المحلول ، بل نستعمل مولدا للتيار المتناوب ، حيث (I) هي الشدة المنتجة للتيار المتناوب و (U) التوتر المنتج له . (مع الأسف درس التيار المتناوب مبرمج فقط على شعبة الرياضيات في السنة الثانية) .

- يجب أن نعرف العلاقة بين ناقلية محلول (G) وناقليته النوعية (σ) والعوامل المتعلقة بخليّة القياس .

لدينا : $G = K \sigma$ ، حيث σ هي الناقلية النوعية وتقاس بـ $S.m^{-1}$ و K هو ثابت خلية القياس : $K = \frac{S}{L}$ ، حيث :

S : سطح إحدى صفيحتي الخلية (m^2) و L : البعد بين الصفيحتين (m) .

- يجب حُسن استغلال الرسم البياني الذي يُعطي تغيرات الناقلية بدلالة التركيز $G = f(C)$ من أجل تحديد التركيز المجهول

لمحلول . الرسم البياني يكون عبارة عن خط مستقيم في حالة محلول تركيزه محصور بين $10^{-3} mol/l$ و $10^{-2} mol/l$

مثال :

نريد تحديد التركيز المولي لمحلول (S) لكلور البوتاسيوم (Cl_{aq}^- , K_{aq}^+) . من أجل هذا نحضّر انطلاقا من محلول آخر لكلور

البوتاسيوم (S_0) تركيزه $C_0 = 10^{-2} mol/l$ محاليل أخرى S_1 ، S_2 ، S_3 بواسطة التمديد تراكيها :

$C_3 = 10^{-3} mol/L$ ، $C_2 = 2 \times 10^{-3} mol/L$ ، $C_1 = 5 \times 10^{-3} mol/L$

نقيس ناقلية كل هذه المحاليل بالطريقة التالية :

نثبّت التوتر بين صفيحتي الخلية $U = 1 Volt$ ثم نغمر الخلية بالتتالي في كل المحاليل ، ومن أجل كل محلول نقيس شدة التيار ، ثم نملأ النتائج في الجدول التالي :

المحلول	S_0	S_1	S_2	S_3	S
$C (mmol/l)$	10	5	2	1	
$I (mA)$	1,31	0,70	0,28	0,15	0,91

1 - هل تتغير الناقلية لو استعملنا توترا $U' = 2 \text{ Volt}$ ؟

2 - ارسم البيان $G = f(C)$

3 - احسب ناقلية المحلول (S) .

4 - لو فرضنا أن تركيز المحلول (S) كان 10 مرات أكبر من الذي حسبناه ، هل هذه الطريقة صحيحة في حساب تركيز المحلول (S) ؟

الحل

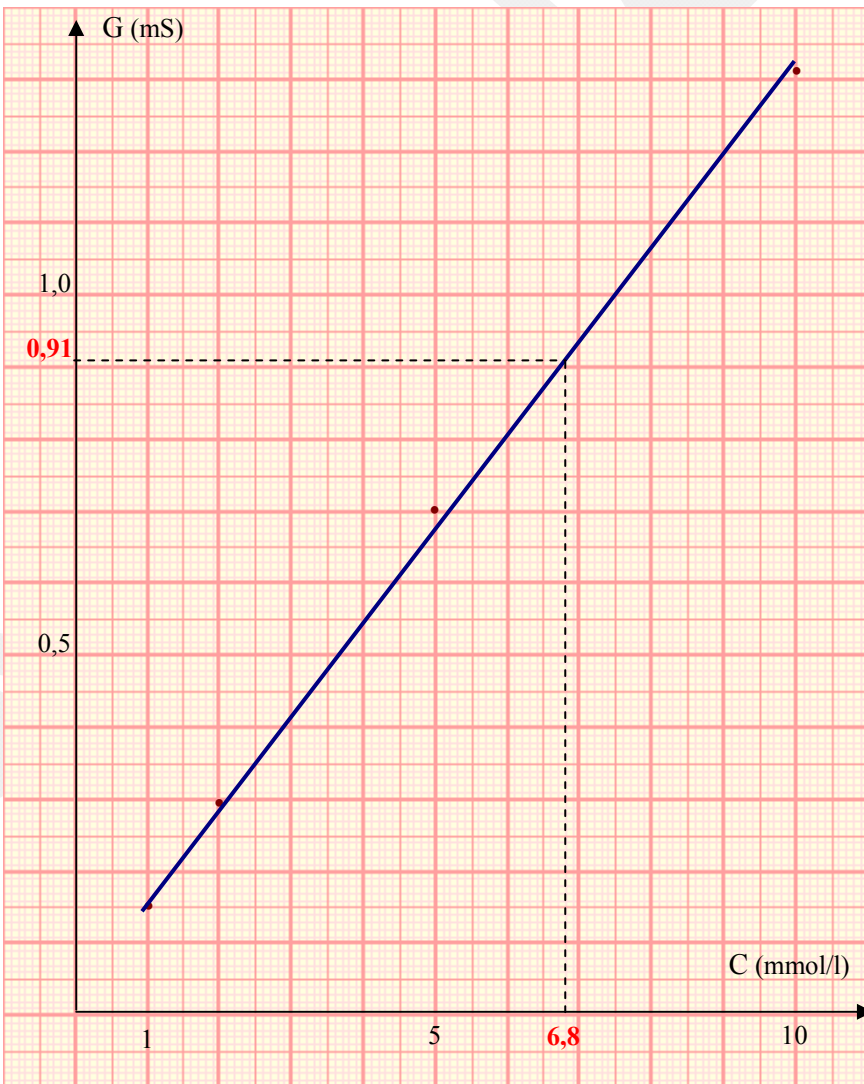
1 - لو ضاعفنا التوتر بين الصفيحتين تتضاعف كذلك شدة التيار ، بحيث تبقى الناقلية ثابتة ، لأن الناقلية هي ميزة خاصة بالجزء من المحلول المحصور بين صفيحتي الخلية .

نفس الشيء بالنسبة لناقل أومي ، عندما نزيد في قيمة التوتر المطبق بين طرفيه تزداد شدة التيار المارة به ، بحيث تبقى مقاومته R ثابتة

$$\text{حسب قانون أوم } R = \frac{U}{I}$$

2 - لدينا : $G = \frac{I}{U}$. نملاً جدولاً يشمل قيمتي G و C

$C \text{ (mmol/l)}$	10	5	2	1
$G \text{ (mS)}$	1,31	0,70	0,28	0,15



الرسم البياني $G = f(C)$ (الشكل - 3)

3 - من أجل استنتاج التركيز المولي للمحلول (S) ، نحدد قيمة ناقلية على محور الترتيب $G = 0,91S$ ثم نقوم بإسقاطها على البيان ونستنتج على محور الفواصل التركيز المولي لهذا المحلول :

$$C = 6,8 \text{ mmol / L}$$

4 - يصبح التركيز المولي في هذه الحالة

$$C' = 6,8 \times 10 = 68 \text{ mmol / L}$$

وهذه القيمة أكبر من 10^{-2} mol/l ، وبالتالي التناسب لا يتحقق بين الناقلية والتركيز ، أي البيان لا يكون عبارة عن مستقيم .

الشكل - 3

- يجب أن نعرف العلاقة بين الناقلية النوعية (σ) لمحلول شاردني ممدّد والناقلية المولية الشاردية للأفراد الكيميائية والتراكيز المولية لهذه الأفراد .

المحلول المائي للمركب $A_x B_y$ هو $(x A^{y+}, y B^{x-})$. تُعطى الناقلية النوعية لهذا المحلول بالعلاقة التالية :

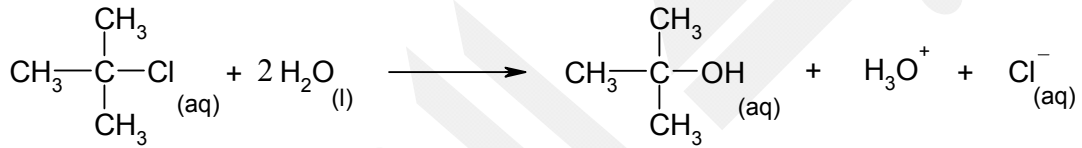
$$\sigma = \lambda_{A^{y+}} [A^{y+}] + \lambda_{B^{x-}} [B^{x-}]$$

حيث $\lambda_{A^{y+}}$ و $\lambda_{B^{x-}}$ الناقلتان الموليتان الشارديتان لكل من A^{y+} و B^{x-} وتقاسان بـ ($S.m^2.mol^{-1}$) .

انتهت المراجعة

علاقة تقدم تفاعل (x) بالناقلية النوعية للمحلول :

نأخذ كمثال انحلال 2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان في الماء ، حيث أن هذا التفاعل تام وبطيء بالنسبة لتقنية المتابعة بقياس الناقلية .



لدينا في هذا التحوّل الكيميائي فردان كيميائيان شارديان ، هما : شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ و شاردة الكلور Cl^- .
إذن يمكن متابعة التحوّل بقياس الناقلية .

نضع كمية من 2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان قدرها $n_0 \text{ mol}$ في كمية زائدة من الماء ، بحيث يكون حجم المزيج V .
لدينا في اللحظة t الناقلية النوعية للمحلول هي :

$$(1) \quad \sigma(t) = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

ننشئ جدول التقدم

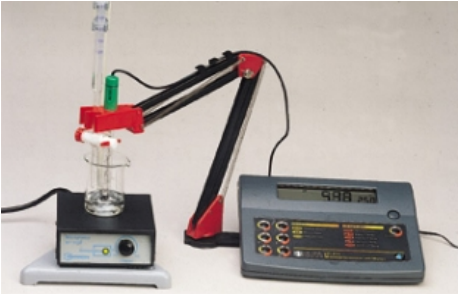
معادلة التفاعل		$R-\text{Cl}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow R-\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة بـ (mol)				
الحالة الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0 - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	$x_{\text{max}} = n_0$	$n_0 - x_{\text{max}} = 0$	زيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

ملاحظة : اختصارا رمزا للجذر الألكيلي $C_4H_9 -$ بـ R .

في اللحظة t يكون التقدم $x(t)$ مساويا لعدد مولات Cl^- وكذلك H_3O^+ : $x(t) = n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

لدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V}$ و $[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V}$. وبالتعويض في العلاقة (1) نكتب :

$$\sigma(t) = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V}$$



الشكل- 4 . جهاز قياس الناقلية

$$\sigma(t) = \frac{x(t)}{V} (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$$

نضع $K = \left(\frac{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}{V} \right)$ وهو ثابت بالنسبة لمحلول واحد ، وبالتالي :

$$(2) \quad \sigma(t) = K \cdot x(t)$$

K هو ثابت التناسب وليس ثابت الخلية .

ومنه :

تناسب الناقلية النوعية للمحلول σ مع تقدم التفاعل x

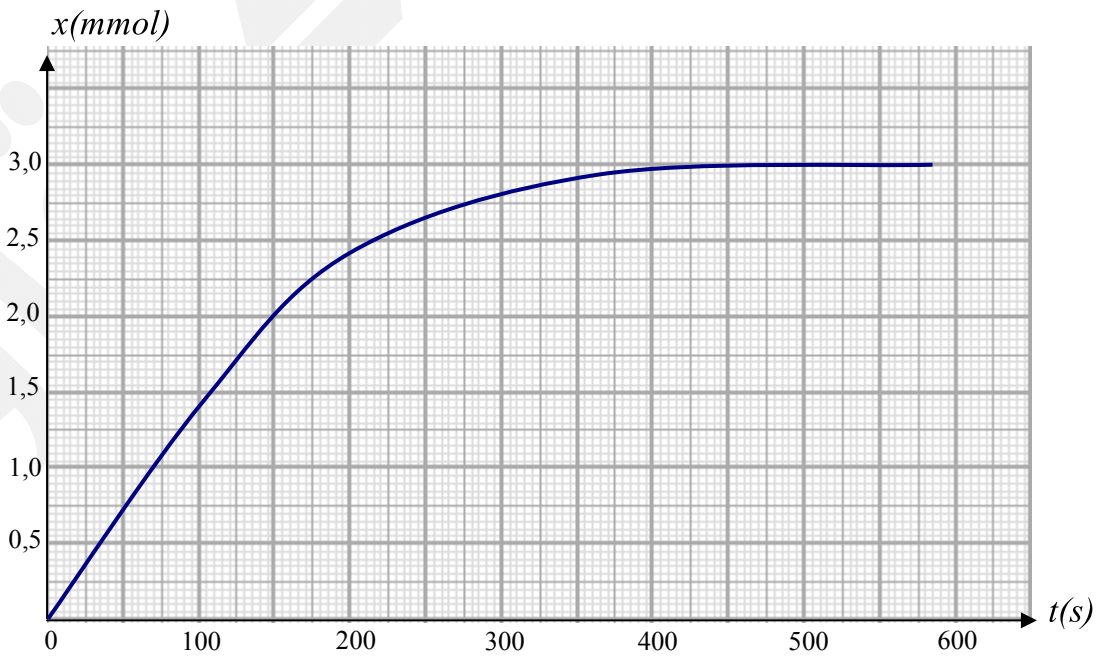
في نهاية التفاعل يكون لدينا $x(t) = n_0$ ، لأن المتفاعل المحدّ هو 2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان . وتكون حينذاك قيمة الناقلية النوعية

المحلول هي القيمة النهائية σ_{final} ، وبالتالي نكتب : $\sigma(t) = K n_0$ ، ومنه $K = \frac{\sigma_{final}}{n_0}$

بالتعويض في العلاقة (2) نجد :

$$x(t) = \frac{n_0}{\sigma_{final}} \sigma(t)$$

بمعرفة n_0 و σ_{final} ، يُمكن تمثيل تقدم التفاعل بدلالة الزمن (الشكل - 5) ، وذلك بقياس ناقلية المحلول في كل لحظة خلال التفاعل .



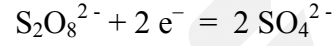
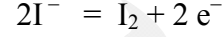
الشكل - 5 . الرسم البياني لتغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن بأخذ $n_0 = 3 \text{ mmol}$

2 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميائي بواسطة المعايرة

الهدف هو الكشف عن كمية مادة فرد كيميائي متفاعل أو ناتج في فترات زمنية متوالية بطريقة المعايرة الحجمية التي تعرفنا عليها في السنة الثانية .

مثال :

معايرة ثنائي اليود I_2 الناتج في تفاعل محلول يود البوتاسيوم ($K^+_{(aq)}, I^-_{(aq)}$) مع محلول بيروكسوديكبريتات الصوديوم ($2 Na^+_{(aq)}, S_2O_8^{2-}$) ذي الصيغة (*Peroxodisulfate de sodium*) يحدث التفاعل بين الثنائيتين Ox/Rd : I_2 / I^- و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ المعادلتان النصفيتان :



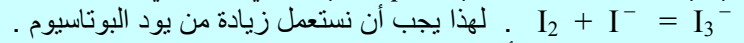
هذا التفاعل بطيء ، بحيث يتحول الناتج تدريجيا للون الأسمر (الشكل - 6)



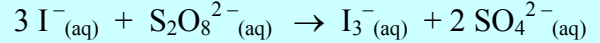
الشكل - 6 . تحول الناتج تدريجيا في اللحظات t_1 ، t_2 ، t_3

للمزيد ←

ثنائي اليود I_2 جسم صلب ، ولما نحلله في الماء نحصل على محلول لليود $I_2(aq)$. اللون الأسمر لناتج التفاعل سببه لون شوارد ثلاثي اليود (I_3^-) ، لأن في الحقيقة ثنائي اليود الناتج يتحلل بوجود شوارد اليود (I^-) ، بحيث يتكون معقد (*Complexe*) جزئي بين ثنائي اليود وشاردة اليود (I^-) حسب المعادلة :



وتكون بذلك معادلة الأكسدة - إرجاع :



نلاحظ وجود $3 moles$ من شوارد I^- في المعادلة ، بحيث أن $2 moles$ من أجل تكوين $1 mole$ من ثنائي اليود (I_2) و $1 mole$ من أجل تكوين المعقد مع ثنائي اليود الناتج .

نلاحظ أن عدد مولات ثنائي اليود الناتج هو نفس عدد مولات المعقد (I_3^-) ، وبالتالي معايرة (I_3^-) تؤول لمعايرة I_2 ، لهذا لا مانع أن نكتب في معادلة الأكسدة - إرجاع I_2 بدل I_3^- .

طريقة المعايرة :

نأخذ في كأس حجما V من المزيج المتفاعل في اللحظة (t) ونغمره في الثلج المهتمم أو نضيف له الماء المقطر البارد ، وذلك من أجل توقيف التفاعل (تقدم هذا التفاعل شبه منعدم في البرودة) .

لا يمكن أن نعاير ثنائي اليود وهو يتشكل في نفس الوقت ، لهذا يجب توقيف التفاعل .

نملأ السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم (*Thiosulfate de sodium*) ، الذي صيغته ($2 Na^+_{(aq)}, S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) ، وهو المحلول الذي نعاير به في هذه العملية ، تركيزه المولي (C) .

نضيف تدريجيا هذا المحلول للكأس ، ولما يكاد يختفي اللون البني نضيف للمزيج صمغ النشأ (*Empois d'amidon*) ، فيصبح لون المزيج أزرق داكن .

نواصل إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي اللون الأزرق ، حينذاك نكون قد صببنا حجما V_E من هذا المحلول ، وهو الحجم

اللازم للتكافؤ ($V_{Equivalence}$)

يمكن إضافة مادة الثيودان (*Thiodène*) بدلا من صمغ النشأ .

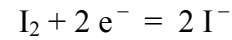
تنبيه: لا نضيف صمغ النشأ قبل المعايرة ، لأننا لو فعلنا ذلك فإن المركب الذي ينتج عن ثنائي اليود مع صمغ النشأ بكمية كبيرة يؤثر ببطء شديد على شوارد الثيوكبريتات ، وهذا يؤدي إلى خطأ في المعايرة .

← للمزيد

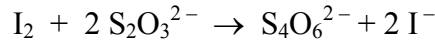
- ♦ النشأ هو بوليمر (Polymère) للغليكوز ، أي هو ناتج ترابط جزيئات الكليكوز مع بعضها ، بحيث تكون فيه اللبنة (Motif) ذات شكل لولبي . اللون الأزرق الداكن ناتج عن تعلق جزيئات ثنائي اليود داخل الأشكال اللولبية للنشأ .
- لا يمكن لثنائي اليود الارتباط داخل النشأ إلا في البرودة وفي وسط معتدل أو حمضي .
- ♦ إذا سخنا المزيج أو أضفنا له محلولاً أساسياً ، فإن اللون الأزرق يختفي تلقائياً .
- ♦ نحضر في المخبر صمغ النشأ كما يلي :
- مثلاً نريد تحضير محلول بـ 5% ، نحل 5 g من النشأ في 100 mL من الماء المقطر ، ثم نضيف هذا المحلول إلى 900 mL من الماء الساخن (في درجة الغليان) . نبرد الناتج ثم نقوم بترشيحه ، فيكون الناتج هو صمغ النشأ .
- بنفس الطريقة نحضر صمغ النشأ بـ 1% باستعمال 0,1g من النشأ ، وإذا استعملنا 10g نكون قد حضرناه بـ 10% .
- ♦ مادة الثيودان هي النشأ ممزوج مع مادة البولة (L'urée) .

معادلة تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع ثنائي اليود :

التنائيتان Ox/Rd هما : I_2 / I^- و $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$. $S_4O_6^{2-}$ هي شاردة (Tétrathionate) $S_4O_6^{2-}$ المعادلتان النصفيتان :



معادلة الأكسدة - إرجاع :



جدول تقدّم تفاعل المعايرة :

معادلة التفاعل	$2 S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n(S_2O_3^{2-})_E$	$n(I_2)$	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$n(S_2O_3^{2-})_E - 2 x_{max} = 0$	$n(I_2) - x_{max} = 0$	$2 x_{max}$	x_{max}

المتفاعل المحد في هذا التفاعل قبل التكافؤ هو شوارد الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$) . عند التكافؤ يكون لدينا :

$$(1) \quad n(S_2O_3^{2-})_E - 2 x_{max} = 0$$

$$(2) \quad n(I_2) - x_{max} = 0$$

من العلاقة (1) نستخرج عبارة x_{max} ونعوّضها في العلاقة (2) ، نجد : $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})$.

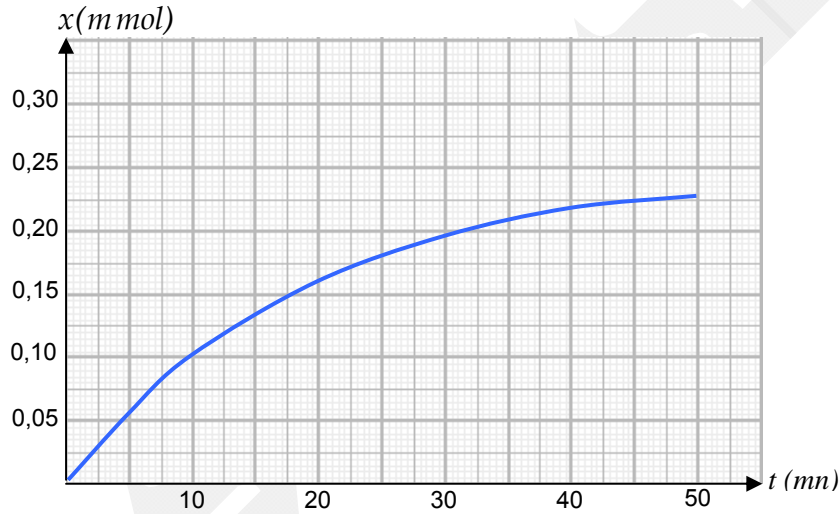
ولدينا $n(S_2O_3^{2-}) = C V_E$ ، ومنه : $n(I_2) = 0,5 C V_E$

جدول تقدم تفاعل شوارد بيروكسو ديكبريتات مع شوارد اليود (التفاعل الأصلي) :

معادلة التفاعل	$2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2 SO_4^{2-}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n_0(I^-)$	$n_0(S_2O_8^{2-})$	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0(I^-) - 2x(t)$	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x(t)$	$x(t)$	$2x(t)$

$x(t)$ هو كمية مادة ثنائي اليود في اللحظة (t) .

نكرر تجربة المعايرة في لحظات مختلفة بإتباع نفس الطريقة السابقة ، فنتمكن بذلك من رسم البيان $x = f(t)$ (الشكل - 7)



الشكل - 7 . تغيرات عدد مولات ثنائي اليود بدلالة الزمن

3 - سرعة التفاعل

تعبّر سرعة تفاعل عن كمية المادة المتشكلة أو المختفية لنوع كيميائي في وحدة الزمن .

3-1 - سرعة تشكل فرد كيميائي

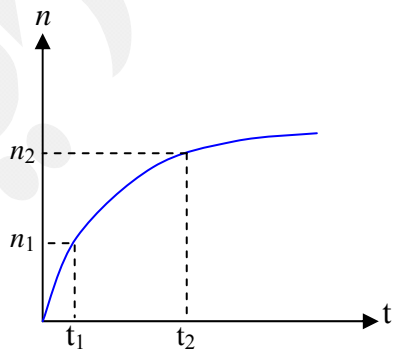
الفرد الكيميائي المتشكل هو أحد النواتج .

ليكن n_1 كمية المادة المتشكلة من النوع الكيميائي في اللحظة t_1 و n_2 كمية المادة المتشكلة في اللحظة t_2 . نسمي النسبة :

السرعة المتوسطة للتفاعل بين اللحظتين t_1 و t_2

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

انظر للشكل - 8 .



عندما يقترب t_2 من t_1 تتحول السرعة المتوسطة إلى قيمة السرعة اللحظية (v) ، وهي

تفاضل عدد المولات n بالنسبة للزمن

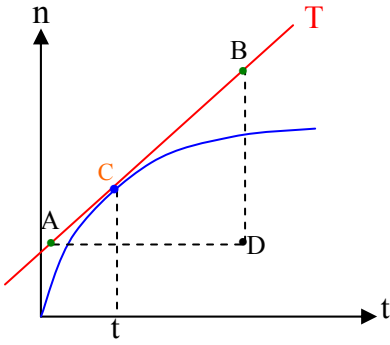
$$v = \frac{dn}{dt}$$

الشكل - 8

تمثل السرعة اللحظية ميل المماس T للمنحني $n = f(t)$ في الشكل - 9 في النقطة (C) من البيان التي فاصلتها (t) .

من أجل تحديد السرعة اللحظية نختار نقطتين كقيمتين من المماس T ونحسب معامل توجيهه الذي يمثل السرعة اللحظية $v = \frac{BD}{AD}$.

انظر للشكل - 9 .



الشكل - 9

إذا كانت وحدة n هي المول ووحدة t الساعة ، تكون وحدة السرعة mol/h .

3 - 2 - سرعة اختفاء فرد كيميائي

الفرد الكيميائي الذي يختفي هو أحد المتفاعلات ، فإذا كانت كمية مادته في اللحظة t_1 هي n_1 وفي اللحظة t_2 هي n_2 ، تكون السرعة المتوسطة لاختفاء هذا الفرد هي :

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

أما السرعة اللحظية لاختفاء الفرد الكيميائي فهي :

$$v = -\frac{dn}{dt}$$

3 - 3 - السرعة الحجمية لتشكّل أو اختفاء نوع كيميائي

ليكن التفاعل الكيميائي النمذج بالمعادلة الكيميائية : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

تُعرّف السرعة الحجمية لتشكّل واختفاء الأنواع الكيميائية كما يلي ، حيث V هو حجم المزيج و n عدد مولات النوع الكيميائي :

$$A \text{ السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي } v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

$$B \text{ السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي } v_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$$

$$C \text{ السرعة الحجمية لتشكّل النوع الكيميائي } v_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt}$$

$$D \text{ السرعة الحجمية لتشكّل النوع الكيميائي } v_D = \frac{1}{V} \frac{dn_D}{dt}$$

بما أن الحجم V ثابت أثناء التفاعل ، إذن يمكن كتابة السرعة على الشكل : $v = \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt}$ ، ولدينا $\frac{n}{V} = C$ ، وبالتالي :

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

3 - 4 - العلاقة بين هذه السرعات

حسب معاملات معادلة التفاعل α ، β ، γ ، δ ، فإن كميات المادة المختلفة من المتفاعلات والنواتج تُكتب خلال المدة

$$\Delta t \text{ على الشكل : } -\frac{\Delta n_A}{\alpha} = -\frac{\Delta n_B}{\beta} = \frac{\Delta n_C}{\gamma} = \frac{\Delta n_D}{\delta} \text{ ، وبالتقسيم على } \Delta t \text{ نكتب :}$$

$$\text{وعندما تنتهي } \Delta t \text{ إلى الصفر فإن } \frac{\Delta n}{\Delta t} \text{ تنتهي إلى } \frac{dn}{dt} \text{ ، وبالتالي :}$$

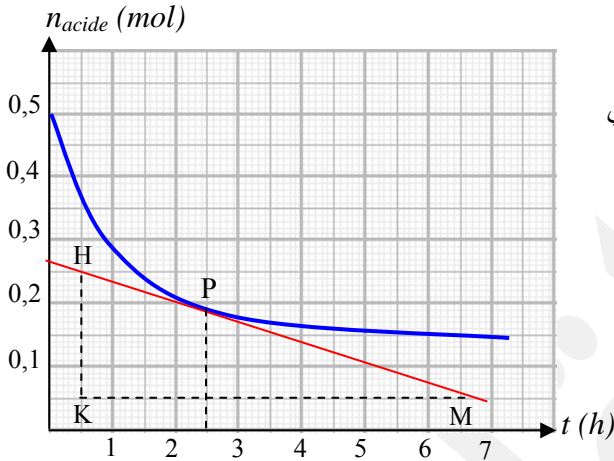
$$\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

ملاحظة

نستفيد خاصة من هذه العلاقة في تحديد سرعة تشكل أو اختفاء كل الأنواع الكيميائية في تحول كيميائي إذا علمنا سرعة نوع كيميائي واحد فقط .

مثال : نمزج في اللحظة $t = 0$ من حمض الإيثانويك و $0,5 \text{ mol}$ من Propan-2-ol . نمثل في البيان تغيرات عدد مولات الحمض المختفية بدلالة الزمن $n_{acide} = f(t)$.

أوجد من البيان سرعة اختفاء (ليس السرعة الحجمية) الحمض في اللحظة $t = 2,5 \text{ h}$ واستنتج سرعة تشكل الأستر في نفس اللحظة .
الحل :



نرسم المماس للبيان في النقطة P التي فاصلتها $t_p = 2,5 \text{ h}$ ، ثم

نحسب معامل توجيه هذا المماس ، وهو الذي يمثل سرعة اختفاء الحمض في

$$\text{اللحظة } t_p \cdot a = -\frac{HK}{KM}$$

$$v_{acide} = -\frac{dn_{acide}}{dt} = -\left(-\frac{0,2}{6}\right) = 0,033 \text{ mol/h}$$

لدينا في معادلة التفاعل المعاملات كلها متساوية ، أي :

$\alpha = \beta = \gamma = \delta$ ، وبالتالي سرعة تشكل الأستر تساوي سرعة

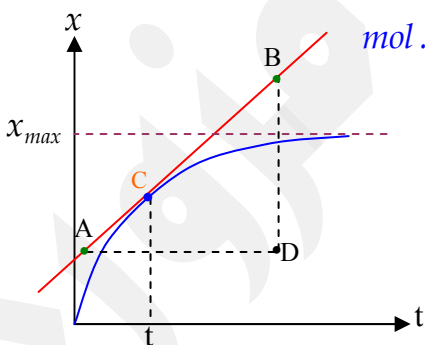
اختفاء الحمض ، $v_{ester} = 0,033 \text{ mol/h}$

3 - 5 - السرعة الحجمية للتفاعل

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

السرعة الحجمية للتفاعل تتناسب في كل لحظة t مع مشتق تقدم التفاعل x بالنسبة للزمن : $\frac{dx}{dt}$

حيث V هو حجم المزيج المتفاعل والذي يكون ثابتا في كل التحولات الكيميائية التي ندرسها .



الشكل - 10

إذا كانت وحدة $\frac{dx}{dt}$ هي mol/h ووحدة الحجم V هي m^3 ، تكون وحدة السرعة $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$

تحديد السرعة الحجمية للتفاعل بيانيا في اللحظة t :

نحدد أولا قيمة معامل توجيه المماس للمنحني $x = f(t)$ في نقطة التماس (C) التي

فاصلتها t ، ثم نقسم الناتج على حجم المزيج المتفاعل (V) .
(الشكل - 10) ، $\frac{dx}{dt} = \frac{BD}{AD}$ ،

- السرعة الحجمية للتفاعل دائما موجبة لأن تقدم التفاعل عبارة عن قيمة موجبة .

- كلما زاد الزمن نقصت السرعة الحجمية للتفاعل لكي تؤول للصفر .

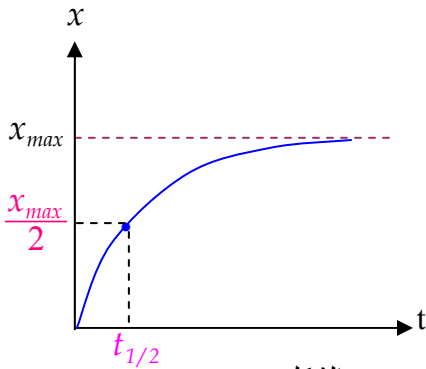
- البيان $x = f(t)$ متشابه في كل التفاعلات ، حيث يؤول إلى خط مقارب أفقي يقطع محور الترتيب في القيمة x_{max} في التفاعلات

التامة وفي القيمة x_{final} في التفاعلات غير التامة .

زمن نصف التفاعل ($t_{1/2}$) :

زمن نصف التفاعل هو المدة التي يبلغ فيها تقدم التفاعل نصف قيمة التقدم الأعظمي x_{max} في تفاعل تام . ومنه :

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



الشكل - 11

استنتاج زمن نصف التفاعل من بيان التقدم بدلالة الزمن $x = f(t)$:

نحدّد أولاً التقدم الأعظمي للتفاعل x_{max} من بيان التقدم بدلالة الزمن أو من جدول قيم التقدم ، ثم نعيّن نصف هذه القيمة على محور الترتيب ، وبواسطة الإسقاط على محور الفواصل نستنتج مباشرة زمن نصف التفاعل . (الشكل - 11)

ملاحظة

بالنسبة لتفاعل بطيء ولم ينتهي ، يُمكن حساب زمن نصف التفاعل بشرط أن يتجاوز التفاعل قيمة التقدم $x = \frac{x_{max(th)}}{2}$ ، حيث $x_{max(th)}$ هي قيمة التقدم الأعظمي النظري ، والتي نحددها على أساس أن التفاعل تام . لماذا زمن نصف التفاعل ؟

- زمن نصف التفاعل يعطينا فكرة عن مدة التحول الكيميائي . (حذار .. زمن التحول الكيميائي ليس ضعف زمن نصف التفاعل)
- زمن نصف التفاعل يفيدنا في مقارنة أزمنة التحولات الكيميائية التي لها نفس التقدم الأعظمي .
- زمن نصف التفاعل عبارة عن وحدة قياس مدة التحول الكيميائي .. حيث نقول مثلاً : مدة هذا التحول هي 6 أضعاف $t_{1/2}$.

4 - العوامل الحركية المأثرة في تفاعل كيميائي

نسمي عاملاً حركياً لتفاعل كيميائي كل ما يغير سرعة التفاعل .

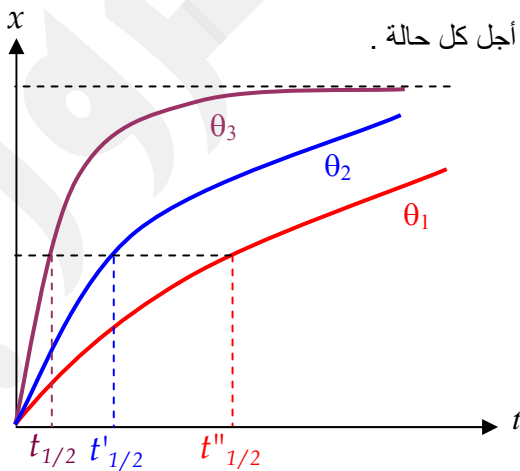
- **درجة الحرارة :**

تقريباً كل التفاعلات الكيميائية تصبح أسرع عندما نرفع درجة حرارتها ، وبالتالي يقلّ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

إذن درجة الحرارة عامل حركي .

درجات الحرارة متفاوتة ، حيث $\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$ ، و تراكيز المتفاعلات نفسها من أجل كل حالة .

نلاحظ التناسب العكسي بين θ و $t_{1/2}$ في الشكل - 12 .



الشكل - 12

إذا كانت لدينا جملة كيميائية في وسط درجة حرارته θ_1 ، ثم خفضنا درجة

حرارتها فجأة إلى القيمة θ_2 ، فإن سرعة التفاعل تنقص مباشرة . فإذا كان الفرق

بين الدرجتين شاسعاً يمكن اعتبار التفاعل في الدرجة θ_2 متوقفاً .

تسمى هذه العملية سقي التفاعل .

يمكن معايرة أحد الأفراد الكيميائية في المزيج ما دام التفاعل متوقفاً .

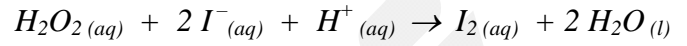
- تراكيز المتفاعلات :

في نفس درجة الحرارة ، كلما كانت تراكيز المتفاعلات أو أحدها أكبر كلما كانت سرعة التفاعل أكبر في اللحظة $t = 0$.

ملاحظة :

يتعلق التقدم الأعظمي للتفاعل فقط بالمتفاعل المحدد .

مثلا في تفاعل شوارد اليود (I^-) مع الماء الأكسجيني (H_2O_2)



في البيان (1) كان تركيز شوارد اليود $[I^-] = 0,2 \text{ mol/l}$

في البيان (2) كان تركيز شوارد اليود $[I^-] = 0,4 \text{ mol/l}$

وذلك في نفس درجة الحرارة .

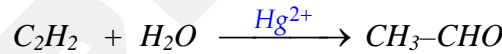
- الوسطة :

الوسيط هو مركب قادر على تسريع تفاعل كيميائي دون أن يتحول خلال هذا التفاعل .

• نقول أن الوسطة متجانسة إذا كان الوسيط من نفس الحالة الفيزيائية للمتفاعلات . (مثلا كلاهما سائل)

مثال :

إمالة الإيثين C_2H_2 والحصول على الإيثانال CH_3-CHO بوجود محلولين لكبريتات الزئبق ($Hg^{2+}(aq)$, $SO_4^{2-}(aq)$) وحمض الكبريت ($2H^+(aq)$, $SO_4^{2-}(aq)$) .

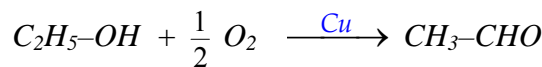


وذلك بتمرير تيار من الإيثين على محلول مائي لكبريتات الزئبق وحمض الكبريت ، حيث أن كل هذه المركبات عبارة عن سوائل ، بما فيها الإيثين المنحل في الماء .

• نقول أن الوسطة غير متجانسة إذا كانت الحالة الفيزيائية للوسيط تختلف عن الحالة الفيزيائية للمتفاعلات .

مثال :

الأكسدة الجافة للإيثانول (تجربة المصباح بدون لهب) ، استعملنا سلكا نحاسيا في درجة الاحمرار الذي يلعب دور وسيط وهو جسم صلب أما ثنائي الأكسجين وأبخرة الإيثانول فهما غازان .



• نقول عن الوسطة أنها إنزيمية إذا كان الوسيط عبارة عن إنزيم . مثلا في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسائط .

بصفة عامة الإنزيمات عبارة عن بروتينات تحتوي في تركيبها على فجوات بمثابة مراكز فعالة تتعلق بها المتفاعلات لتتحول كيميائيا .

تُستعمل الإنزيمات كوسائط في صناعة مجمل المواد الغذائية (خميرة العجين ، الجبن ...)

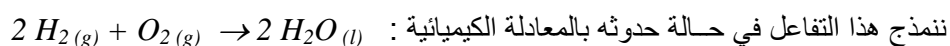
← المزيد

أهمية الوسائط في الصناعة :

تعتمد الصناعة الغذائية وبعض الصناعات الأخرى في تسريع إنتاجها على العوامل الحركية في التحضير الكيميائي ، فعامل الحرارة مكلف صناعيا ، (ارتفاع سعر البترول) ، لهذا تنصب الأبحاث حاليا نحو استعمال أنجع الوسائط الكيميائية لأنها غير مكلفة .

5 - التفسير المجهرى لفعل العوامل الحركية :

تُدخل في مقياس غاز حجما V من غاز ثنائي الأوكسجين وحجمين $2V$ من غاز ثنائي الهيدروجين .



ننمذج هذا التفاعل في حالة حدوثه بالمعادلة الكيميائية : $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(l)$ في المزيج تتحرك جزيئات O_2 و جزيئات H_2 حركة عشوائية (الحركة البرونية) الناتجة عن الإهاجة الحرارية .

إن الطاقة الحركية المجهرية الناتجة عن التصادمات للجزيئات لا تكفي لانطلاق التفاعل .

لو قربنا الآن عود ثقاب مشتعل من المزيج الغازي يحدث انفجار ناتج عن حدوث التفاعل بين O_2 و H_2 ، ونلاحظ بخارا في أسفل مقياس الغاز دلالة على تكوّن بخار الماء .

ما هو دور درجة الحرارة ؟

إكساب الجزيئات (المتفاعلات) طاقة أكبر تؤدي إلى تصادمات عنيفة بين الجزيئات ، مما يؤدي إلى فك الروابط $O=O$ و $H-H$ وتكوين روابط جديدة $H-O$ في الماء .

5 - 1 - التصادمات المنتجة وتواتر التصادمات :

ليس كل تصادم بين H_2 و O_2 ينتج عنه تفاعل ، بل نتكلم هنا عن التصادمات المنتجة ، أي التي تؤدي إلى فك الروابط .
نعبر بتواتر التصادمات عن عدد هذه التصادمات في وحدة الزمن .

كلما كان تواتر التصادمات مرتفعا ، كلما كان التحول الكيميائي أسرع

التركيز الأكبر للمتفاعلات يزيد من احتمال التصادمات المنتجة .

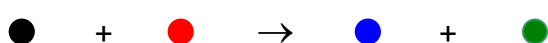
يتناسب تواتر التصادمات مع درجة الحرارة وتراكم المتفاعلات

تطبيقات بسيطة عن التفسير المجهرى :

1 - تصوّر مظاهرة شعبية سياسية في شارع ضيق عدد المشاركين فيها حوالي 1000 شخص ، عدد التصادمات بين المتظاهرين يكون ضئيلا لأن أولا كلهم يتحركون في نفس الجهة وثانيا لأنهم يتحركون ببطء . تصوّر عندما يتدخل بوليس مكافحة الشغب !! ويطلق الرصاص والقنابل المسيلة للدموع ، فتزداد حرارة الشارع فيركض الناس في كل الاتجاهات ، فهنا يزداد تواتر التصادمات وتحدث التفاعلات الكيميائية (المتفاعلات هي الأشخاص سالمون والنواتج هي الضحايا والجرحى) .

تصور الآن لو كان عدد المشاركين حوالي 10 آلاف (إزداد تركيز المتفاعلات) وحدث ما حدث ... أترك لك التعليق !!

2 - نملاً كيسا غير شفاف بكريات سوداء وكريات حمراء ، ونضع على الطاولة قارورتين إحداهما تحتوي على كريات زرقاء والأخرى على كريات خضراء .

نعتبر التحول الكيميائي هو : 

تُدخل يدنا في الكيس ونخرج منه كرتين ، فإذا كانتا من نفس اللون فإن التصادم لم يحدث ، أما إذا كانت إحداهما سوداء والأخرى حمراء فإن التصادم يحدث لكن لا ندري إن كان هذا التصادم منتجا .

نستعمل زهرة الترد ($Un\ dé$) ، حيث نرميه على الطاولة ونتفق أنه مثلا إذا حصلنا على عدد أقل أو يساوي 4 فإن التصادم يكون منتجا أي حدوث التفاعل ، وبالتالي نأخذ كرتين من القارورتين (زرقاء + خضراء) ونضعهما في الكيس .

نعيد التجربة عدة مرات ، فأنت تلاحظ الآن أنه كلما حدث التفاعل تكثر الكريات الخضراء والزرقاء في الكيس ، وبالتالي ينقص احتمال إخراج كرتين إحداهما سوداء والأخرى حمراء (هنا في الواقع تبدأ سرعة التفاعل في التناقص) .
هذا ما يحدث بالضبط أثناء التحول الكيميائي على المستوى المجهرى .

GUEZOURI Abdelkader - Lycée Maraval – Oran

www.guezouri.org