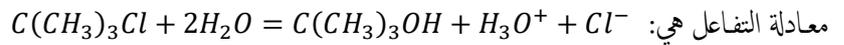


تطرقنا في الدرس الأول إلى متابعة تفاعل كيميائي عن طريق تغيير التقدم، أما في هذا الدرس نتطرق إلى كيفية المتابعة الزمنية لتفاعل كيميائي، معنى هذا يجب أن نعرف كيف يتطور التقدم بدلالة الزمن، ولكي نحدد التقدم في كل لحظة يجب أن نربطه بالمقدار الذي نقوم بقياسه أثناء تطور التفاعل، معناه لو تابعنا تطور التفاعل بقياس الناقلية النوعية للمزيج المتفاعل، يجب أن نجد علاقة رياضية تجمع بين الناقلية النوعية والتقدم.

1 - المتابعة الزمنية لتحويل كيميائي بواسطة قياس الناقلية:

نأخذ كمثال انحلال 2 - كلورو 2 - ميثيل بروبان في الماء، حيث أن هذا التفاعل تام وبطيء.



لدينا في هذا التحول الكيميائي فردان كيميائيان شارديان، هما: شاردة الهيدرونيوم (H_3O^+) وشاردة الكلور (Cl^-)، إذن يمكن متابعة هذا التفاعل الكيميائي عن طريق قياس الناقلية.

نضع كمية $n_0 \text{ mol}$ من 2 - كلورو 2 - ميثيل بروبان في كمية زائدة من الماء، بحيث يكون حجم المزيج V .

لدينا عند اللحظة t الناقلية النوعية للمحلول هي: $\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$ (1)

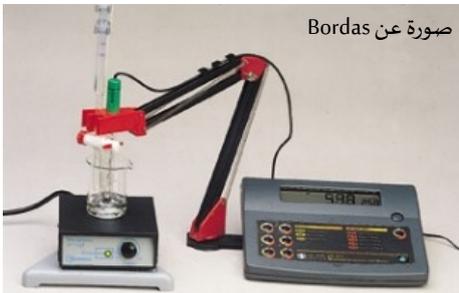
نُشئ جدول التقدم:

$C(CH_3)_3Cl + 2H_2O = C(CH_3)_3OH + H_3O^+ + Cl^-$				
n_0	بوفرة	0	0	0
$n_0 - x$	//	x	x	x
$n_0 - x_m$	//	x_m	x_m	x_m

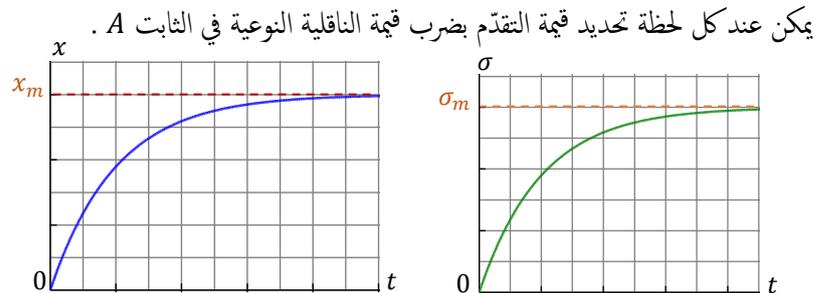
باستعمال جدول التقدم نكتب: $[H_3O^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V}$ ، وبالتالي من أجل $t > 0$: $\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} \times \frac{x}{V} + \lambda_{Cl^-} \times \frac{x}{V}$

حيث A ، $x = A \times \sigma(t)$ ، أي $x = \frac{V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}} \times \sigma(t)$ ، وبالتالي $\sigma(t) = \frac{x}{V} (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) = \frac{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}{V} \times x$

عبارة عن ثابت أثناء التفاعل. $A = \frac{V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$. تتناسب الناقلية النوعية للمزيج المتفاعل مع تقدم التفاعل.



الشكل - 1 : جهاز قياس الناقلية



يمكن عند كل لحظة تحديد قيمة التقدم بضرب قيمة الناقلية النوعية في الثابت A .

يكون عند نهاية التفاعل $x_m = n_0$ ، وبالتالي تكون الناقلية النوعية للمزيج المتفاعل σ_m ، حيث:

$$(1) \quad x_m = A \sigma_m$$

$$(2) \quad x = A \times \sigma(t)$$

وبالتالي يمكن التعبير عن الثابت A بدلالة n_0 و σ_m





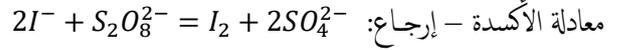
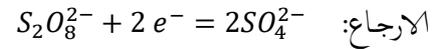
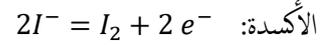
بتقسيم العلاقتين (1) و (2) طرفا لطرف، نجد $x = \frac{n_0}{\sigma_m} \times \sigma(t)$

2 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميائي بواسطة المعايرة الحجمية اللونية:

تعتمد المعايرة اللونية على اختفاء لون أو ظهور لون (استقرار لون المحلول الذي نعاير به).
الهدف هو الكشف عن كمية مادة فرد كيميائي متفاعل أو ناتج بعد فترات زمنية متوالية بطريقة المعايرة الحجمية التي تعرفنا عليها في السنة الثانية.
مثال:

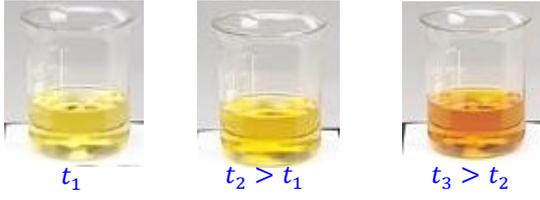
معايرة ثنائي اليود I_2 الناتج عن تفاعل محلول يود البوتاسيوم (K^+, I^-) مع محلول بيروكسوثنائي كبريتات الصوديوم $(2Na^+, S_2O_8^{2-})$.
يحدث التفاعل بين الثنائيتين Ox/Red : I_2/I^- و $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$

نمزج حجمين V_1 من يود البوتاسيوم تركيزه المولي C_1 و V_2 من بيروكسوثنائي كبريتات الصوديوم تركيزه المولي C_2 . (حجم المزيج V_T)
المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان للأكسدة وللإرجاع:



هذا التفاعل بطيء، بحيث يتحول الناتج تدريجيا للون الأسمر، حيث

كلما ازداد تركيز ثنائي اليود I_2 في المزيج يتدرج اللون نحو الأسمر البتي. (الشكل - 2).



الشكل - 2: تحوّل لون المزيج تدريجيا عند اللحظات t_1 ، t_2 ، t_3

للأستاذ:

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 $(un\ complexe)$ جزيئي بين ثنائي اليود وشاردة اليود I^- حسب المعادلة: $I_2 + I^- = I_3^-$ ، ولهذا يجب أن نستعمل دائما زيادة من يود البوتاسيوم.
وتكون بذلك معادلة الأكسدة - إرجاع: $3I^- + S_2O_8^{2-} = I_3^- + 2SO_4^{2-}$
نلاحظ وجود 3 mol من شوارد I^- في المعادلة، بحيث أن 2 mol من أجل تكوين 1 mol من ثنائي اليود I_2 و 1 mol من أجل تكوين المعقد مع ثنائي اليود الناتج. نلاحظ أن كمية مادة ثنائي اليود الناتج هي نفس كمية مادة المعقد I_3^- ، وبالتالي معايرة I_3^- تؤول إلى معايرة I_2 ، لهذا لا مانع أن نكتب في معادلة الأكسدة - إرجاع I_2 بدل I_3^- .

البروتوكول التجريبي للمعايرة:

يجري التفاعل في درجة حرارة ثابتة. نأخذ في كأس حجما V من المزيج المتفاعل عند اللحظة t ونغمره في الثلج المهشم (الستيقي الفيزيائي)، أو نضيف له الماء المقطر البارد (الستيقي الكيميائي)، وذلك من أجل توقيف التفاعل (تطوّر هذا التفاعل شبه معدوم 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 $(2Na^+, S_2O_3^{2-})$ ، وهو المحلول الذي نعاير به في هذه العملية، تركيزه المولي (C_r) .

نضيف تدريجيا هذا المحلول للكأس، ولما يكاد يختفي اللون الأسمر نضيف للمزيج صمغ النشا (Empois d'amidon)، فيصبح لون المزيج أزرق داكنا. نواصل إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي اللون الأزرق، حينذاك نكون قد صببنا حجما V_E من هذا المحلول، وهو الحجم اللازم للتكافؤ.

يمكن إضافة مادة الثيودان (Thiodène) بدلا من صمغ النشا، حيث تلعب نفس الدور في المعايرة، وهو تحديد التكافؤ بدقة.

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

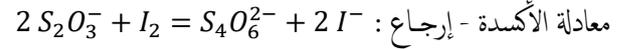
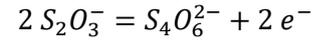
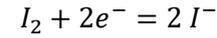
لكن في نصوص التمارين يمكن أن تجد العبارة : << نضيف للكأس صمغ النشا ونعاير ... >> وذلك اختصارا للنص فقط.
ملاحظة: يمكن أن نقسم المزيج المتفاعل من البداية في عدة أنابيب بالتساوي، ونضع هذه الأنابيب في حمام مائي درجة حرارته ثابتة، وبعد مدة زمنية نخرج أحد الأنابيب، ونعاير ثنائي اليود فيه بنفس الطريقة السابقة، ونقوم بنفس العمل بالنسبة للأنابيب الأخرى.

للأستاذ:

- النشا هو بوليمر (Polymère) للغليكو، أي هو ناتج ترابط جزيئات الكلبيكو مع بعضها، بحيث تكون فيه اللبنة (Le motif) ذات شكل لولبي. إن اللون الأزرق الداكن ناتج عن تعلق جزيئات ثنائي اليود داخل الأشكال اللولبية للنشا.
- لا يمكن لثنائي اليود الارتباط داخل النشا إلا في البرودة وفي وسط معتدل أو حمضي.
- إذا سخنا المزيج أو أضفنا له محلولاً أساسياً، فإن اللون الأزرق يختفي تلقائياً.
- نحضر في المختبر صمغ النشا كما يلي:
- مثلاً نريد تحضير محلول بـ 5%، نحل 5 g من النشا 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 النشا.
- مادة الثيودان هي النشا ممزوج مع مادة البولتة (L'urée).

معادلة تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع ثنائي اليود:

الثنائيتان Ox/Red 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:



الشروط التي يجب أن تتوفر في تفاعل المعايرة:

- يجب أن يكون سريعاً.
- يجب أن يكون تاماً، وذلك لكي نستهلك كل كمية الفرد الذي نعايره.
- يجب أن يكون وحيداً، أي أن الفرد الذي نعاير به يجب أن يتفاعل مع فرد واحد فقط في المزيج، أي الفرد الذي نعايره.
- جدول التقدّم: رمز للتركيز المولي لثنائي اليود بـ C_0 . (O : Oxydant) ، والحجم V هو حجم المزيج في الكأس، أو حجم المزيج في أنبوب واحد (أي العينة التي نعايرها).

$2S_2O_3^{2-}$	+	I_2	=	$S_4O_6^{2-}$	+	$2I^-$
$C_r V_E$		$C_0 V$		0		0
$C_r V_E - 2x$		$C_0 V - x$		x		$2x$
$C_r V_E - 2x_E$		$C_0 V - x_E$		x_E		$2x_E$

ملاحظة: في الحقيقة عند كل إضافة من السحاحة

يوجد جدول للتقدّم، حيث:

$C_r V_r'$: كمية المادة الابتدائية للمرجع ($S_2O_3^{2-}$)

و V_r' هو الحجم المضاف من السحاحة.

$C_0 V'$: كمية مادة المؤكسد (I_2) ، و V' هو الحجم المتفاعل من المزيج الموجود في الكأس، أو من الأنبوب بعد تبريده.

الجدول أعلاه أنشأناه عند التكافؤ، أي عند مزج كمية مادة ثنائي اليود ($C_0 V$) وكمية مادة ثيوكبريتات ($C_r V_E$) .

عند التكافؤ يكون لدينا ناتج حصلنا عليه من مزيج ستوكيومترتي من ثنائي اليود وشوارد ثيوكبريتات، وبالتالي:

$$C_r V_E - 2x_E = 0 \Rightarrow x_E = \frac{C_r V_E}{2}$$

$$C_0 V - x_E = 0 \Rightarrow x_E = C_0 V$$

وبالتالي: $C_0 V = \frac{C_r V_E}{2}$ ، ومنه: $C_0 = \frac{C_r V_E}{2V}$ ، وهو التركيز المولي لثنائي اليود في الكأس أو في الأنبوب ، وهو نفس التركيز في المزيج .

والنتيجة هي أن نتمكن من تحديد التركيز المولي لثنائي اليود عند لحظات مختلفة أثناء التفاعل، وهذه هي المتابعة الزمنية للتفاعل عن طريق

المعايرة.

ملاحظة:

في تفاعل المعايرة لا ننشئ جدول التقدم إلا إذا طلب منا، بل نتبع ما يلي:

نكتب معادلة تفاعل المعايرة، ونقول: عند التكافؤ يكون: $n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$ ، أي $C_0V = \frac{C_r V_E}{2}$ ، ومنه: $C_0 = \frac{C_r V_E}{2V}$ لدينا $n(I_2) = \frac{C_r V_E}{2}$ ، فيجب أن نعلم أن كمية مادة ثنائي اليود هذه موجودة فقط في الكأس أو في أنبوب واحد، فإذا أردنا أن نجد كمية ثنائي اليود في المزيج المتفاعل نجري العملية الثلاثية:

$$(1) \quad n'(I_2) = \frac{V_T}{2V} C_r V_E \quad \text{، وبالتالي: يوجد } n'(I_2) \text{ ، وفي الحجم } V_T \text{ يوجد } \frac{C_r V_E}{2} \text{ ، في الحجم } V$$

جدول تقدم تفاعل $S_2O_8^{2-}$ مع I^- : (التفاعل الذي نقوم بدراسته):

$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	=	$2SO_4^{2-}$	+	I_2
C_2V_2		C_1V_1		0		0
$C_2V_2 - 2x$		$C_1V_1 - x$		$2x$		x
$C_2V_2 - 2x_m$		$C_1V_1 - x_m$		$2x_m$		x_m

نلاحظ في جدول التقدم أن كمية مادة ثنائي اليود هي

$$n'(I_2) = x$$

وحسب العلاقة (1): $x = \frac{V_T}{2V} C_r V_E$

يتناسب التقدم مع حجم التكافؤ: $x = K V_E$

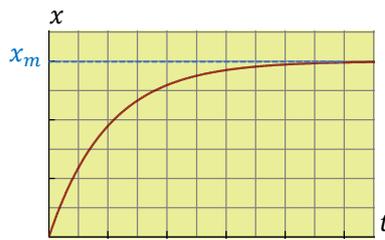
حيث K عبارة عن ثابت أثناء التفاعل: $K = \frac{V_T}{2V} C_r$

ملاحظة: في حالة تقسيم المزيج المتفاعل على عدة أنابيب، ننشئ جدول التقدم في أنبوب واحد، ويكون التقدم الموافق $x = \frac{C_r V_E}{2}$ ، ولكي نجد التقدم في المزيج المتفاعل يجب ضرب قيمة هذا التقدم في عدد الأنابيب.

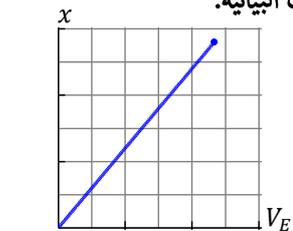
التمثيلات البيانية:



تغير حجم التكافؤ بدلالة الزمن
الشكل - 3 ج



تغير التقدم بدلالة الزمن
الشكل - 3 ب



تغير التقدم بدلالة حجم التكافؤ
الشكل - 3 أ

3 - المتابعة الزمنية عن طريق قياس حجم غاز:

مثال: تفاعل التوتياء (Zn) مع محلول مائي لحمض كلور الهيدروجين (H_3O^+ , Cl^-).

يجري التفاعل الكيميائي في حوجلة في درجة حرارة ثابتة. نصل الحوجلة بواسطة أنبوب حجمه ممل إلى مخبر مدرج مملوء بالماء ومنكس على حوض مملوء بالماء، وذلك لجمع الغاز، ثم ارجاعه إلى شروط معينة لتحديد حجمه، وبالتالي تحديد كمية مادته. (الشكل - 4).

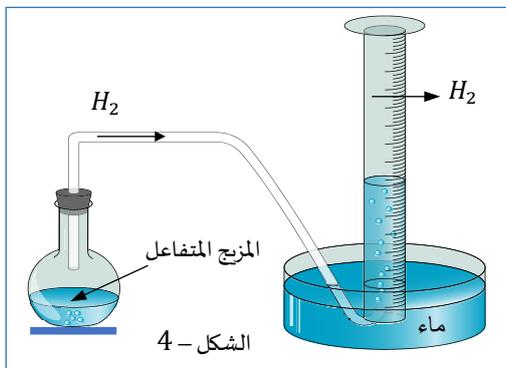
تسمى هذه الطريقة: جمع الغاز بالإزاحة، أي كلما يصعد الغاز في المخبر يُزاح الماء نحو الأسفل، حيث يمكن قراءة حجم الغاز في المخبر عند كل لحظة.

غاز الهيدروجين لا ينحل في الماء.

نضع عند اللحظة $t = 0$ كمية من مسحوق التوتياء كمية مادتها n_0 في محلول

مائي لحمض كلور الهيدروجين حجمه V وتركيزه المولي C .

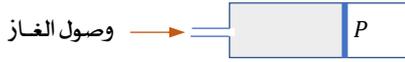
جدول التقدم:



الشكل - 4

Zn	+	$2H_3O^+$	=	Zn^{2+}	+	H_2	+	$2H_2O$
n_0		CV		0		0		بوفرة
$n_0 - x$		$CV - 2x$		x		x		//
$n_0 - x_m$		$CV - 2x_m$		x_m		x_m		//

ملاحظة: في هذه التجربة يجب استعمال حوجلة صغيرة، حيث نملؤها تماما بالمزيج المتفاعل حتى لا تترك حيزا فارغا يتجمع فيه الغاز، كما يجب استعمال أنبوب رقيق جدًا.



الشكل - 5

يمكن استعمال حقتة مكبسها P يتحرك بدون احتكاك، ونصلها بأنبوب رفيع جدًا للحوجلة (الشكل - 5).

لدينا من جدول التقدّم عند كل لحظة $x = n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M}$ ، وبالتالي بواسطة حجم الهيدروجين المنطلق نحدّد تقدّم التفاعل عند كل لحظة إذا كان المعامل الستوكيومتري للغاز هو a ، نكتب : $n_g = ax$ ، وبالتالي $x = \frac{V_g}{aV_M}$

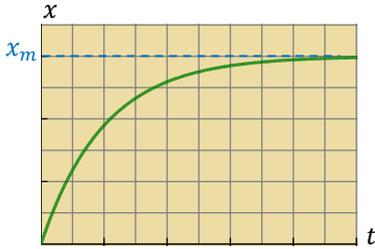
4 - المتابعة الزمنية عن طريق قياس ضغط غاز:

نستعمل نفس التفاعل الوارد في الفقرة (3)، أي تفاعل كمية من مسحوق التوتياء كميّة مادتها n_0 مع محلول مائي لحمض كلور الهيدروجين حجمه V وتركيزه المولي C .

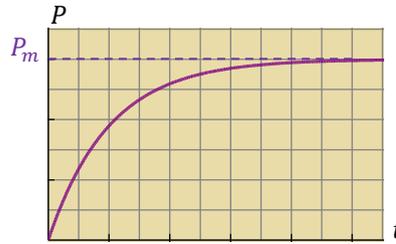
نمرّر غاز الهيدروجين في أنبوب إلى إناء حجمه V ، موصول إلى جهاز قياس الضغط.

قانون الغازات المثالية $PV = n(H_2) RT$ ، حيث V هو حجم الغاز (حجم الغاز يساوي حجم الإناء عند كل لحظة).

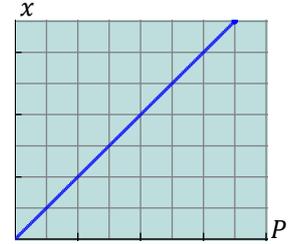
لدينا من جدول التقدّم $x = n(H_2)$ ، وبالتالي $x = \frac{V}{RT} \times P$ ، وهذه العلاقة من الشكل : $x = K \times P$ ، حيث $K = \frac{V}{RT}$ هو ثابت أثناء التفاعل، وبالتالي يمكن تحديد تقدّم التفاعل في كل لحظة عند قياس ضغط الهيدروجين في تلك اللحظة.



تغير التقدّم بدلالة الزمن



تغير الضغط بدلالة الزمن



تغير التقدّم بدلالة الضغط

5 - مفهوم السرعة في التحولات الكيميائية:

المقصود بالسرعة في التفاعلات الكيميائية هو تغير كمية المادة خلال الزمن.

1-5 - سرعة التفاعل:

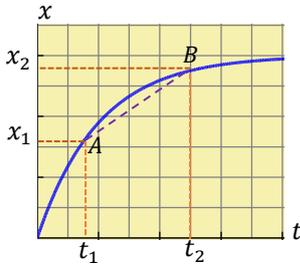
1-1-5 - السرعة المتوسطة للتفاعل (v_m): هي مقدار تغير التقدّم الكيميائي خلال مدة زمنية Δt . $v_m = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$

تمثّل السرعة المتوسطة للتفاعل ميل القطعة المستقيمة AB . (الشكل - 6)

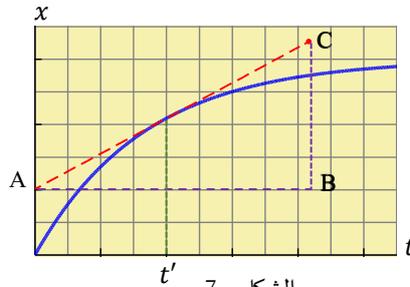
2-1-5 - السرعة اللحظية للتفاعل (v): هي سرعة التفاعل في لحظة معيّنة. عندما يقترب t_2 من t_1 فإن $\Delta t \rightarrow 0$ ، أي

$$v = \frac{dx}{dt} \text{ أي } v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m$$

وبالتالي السرعة اللحظية للتفاعل هي مشتق التقدّم بالنسبة للزمن. لكي نحسب سرعة التفاعل عند لحظة معيّنة مثلا t' ، نرسم



الشكل - 6



الشكل - 7

المماس للبيان $x = f(t)$.

ونحدّد على المماس نقطتين كيفيتين، مثلا

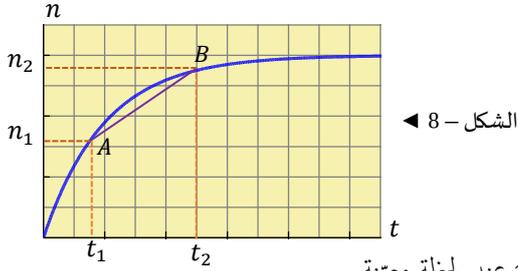
A و C ، ثم نحسب ميل المماس:

إن ميل المماس هو سرعة التفاعل

عند اللحظة t' . (الشكل - 7)

5-2-2- سرعة تشكّل فرد كيميائي: الفرد الكيميائي المتشكل هو أحد النواتج.

5-2-1- السرعة المتوسطة لتشكّل فرد كيميائي: ليكن n_1 كمية المادة المتشكلة من الفرد الكيميائي عند اللحظة t_1 و n_2 كمية المادة المتشكلة عند اللحظة t_2 .

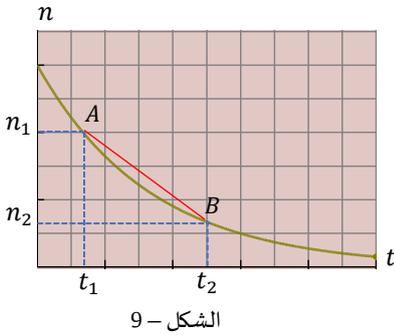


نسبي النسبة: $v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$ السرعة المتوسطة لتشكّل الفرد الكيميائي. تمثل السرعة المتوسطة للتفاعل ميل القطعة المستقيمة AB. (الشكل - 8)

5-2-2- السرعة اللحظية لتشكّل فرد كيميائي: هي سرعة تشكّله عند لحظة معينة. عندما يقترب t_2 من t_1 فإن $\Delta t \rightarrow 0$ ، أي $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m$ ، أي $v = \frac{dn}{dt}$ وهي مشتق كمية مادة الفرد المتشكل بالنسبة للزمن، وتمثل ميل المماس للبيان $n = f(t)$ عند لحظة معينة. (انظر الفقرة 3 - 1 - 2).

5-3-3- سرعة اختفاء فرد كيميائي: الفرد الكيميائي المختفي هو أحد المتفاعلات.

5-3-1- السرعة المتوسطة لاختفاء فرد كيميائي: ليكن n_1 كمية مادة الفرد الكيميائي عند اللحظة t_1 و n_2 كمية مادة الفرد الكيميائي عند اللحظة t_2 .



نسبي النس: $v_m = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$ السرعة المتوسطة لاختفاء الفرد الكيميائي. تمثل السرعة المتوسطة للتفاعل ميل القطعة المستقيمة AB. (الشكل - 9)

ملاحظة: نضيف الإشارة (-) لسرعة الاختفاء للحصول على سرعة موجبة.

5-3-2- السرعة اللحظية لاختفاء فرد كيميائي: هي سرعة الاختفاء عند لحظة معينة. عندما يقترب t_2 من t_1 فإن $\Delta t \rightarrow 0$ ، أي $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m$ ، أي $v = -\frac{dn}{dt}$ وهي مشتق كمية مادة الفرد المختفي بالنسبة للزمن، وتمثل ميل المماس للبيان $n = f(t)$ عند لحظة معينة. (انظر الفقرة 3 - 1 - 2).

5-4-5- السرعة الحجمية: هي السرعة في لتر (وحدة الحجم) من المزيج المتفاعل.

كل السرعات السابقة إذا قسمناها على حجم المزيج المتفاعل، نضيف لاسمها كلمة (حجمية).

السرعة اللحظية الحجمية للتفاعل هي $v_{vol} = \frac{1}{V_s} \times \frac{dx}{dt}$

السرعة المتوسطة الحجمية لاختفاء فرد كيميائي هي: $v_{vol}(A) = -\frac{1}{V_s} \times \frac{\Delta n(A)}{\Delta t}$ ، حيث A هو الفرد الكيميائي المختفي.

5-5- العلاقة بين كل السرعات السابقة:

ليكن التفاعل: $aA + bB = cC + dD$ ، حيث a ، b ، c ، d هي المعاملات الستوكيومترية، و A ، B ، C ، D هي الأفراد المتفاعلة والنتيجة. حسب المعاملات الستوكيومترية a ، b ، c ، d فإن كميات المادة (Δn) المختفية من المتفاعلات والنتيجة من

النواتج تُكتب خلال المدة Δt بالشكل: $-\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_D}{d} = \Delta x$

بالتقسيم على Δt : $\frac{1}{a} \times \left(-\frac{\Delta n_A}{\Delta t}\right) = \frac{1}{b} \times \left(-\frac{\Delta n_B}{\Delta t}\right) = \frac{1}{c} \times \left(\frac{\Delta n_C}{\Delta t}\right) = \frac{1}{d} \times \left(\frac{\Delta n_D}{\Delta t}\right) = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ، وبالتالي:

حيث v_m هي السرعة المتوسطة للتفاعل، $\frac{v_m(A)}{a} = \frac{v_m(B)}{b} = \frac{v_m(C)}{c} = \frac{v_m(D)}{d} = v_m$

ملاحظة: هذه العلاقة تنطبق على كل السرعات، سواء كانت متوسطة أو لحظية أو متوسطة حجمية أو لحظية حجمية، لأنه لو $\Delta t \rightarrow 0$ تصبح

هذه السرعات كلها لحظية، ولو قسمنا على حجم المزيج المتفاعل تصبح كلها حجمية.

ملاحظة: بالنسبة لفرد كيميائي يتشكل مثلا، تركيزه المولي $[D]$ عند اللحظة t ، تكون السرعة اللحظية الحجمية $v_{vol} = \frac{1}{V_s} \times \frac{dn}{dt}$

$$v_{vol} = \frac{d\left(\frac{n}{V_s}\right)}{dt} \text{ ، ولدينا } \frac{n}{V_s} = [D] \text{ ، وبالتالي } v_{vol} = \frac{d[D]}{dt}$$

5-6 - تطبيق حول استعمال جدول التقدم لإيجاد السرعات:

ليكن التفاعل بين محلول حمض الأوكساليك $C_2H_2O_4$ تركيزه المولي C_1 وحجمه V_1 ومحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+, Cr_2O_7^{2-})$ حجمه V_2 وتركيزه المولي C_2 ، حيث معادلة التفاعل $3C_2H_2O_4 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 6CO_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$3C_2H_2O_4 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 6CO_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$					
C_1V_1	C_2V_2	غير محدد	0	0	بوفرة
$C_1V_1 - 3x$	$C_2V_2 - x$	//	$6x$	$2x$	//
$C_1V_1 - 3x_m$	$C_2V_2 - x_m$	//	$6x_m$	$2x_m$	//

جدول التقدم:

نريد التعبير عن السرعة

اللحظية الحجمية للتفاعل بدلالة $[C_2H_2O_4]$.

نكتب أولا علاقة السرعة اللحظية الحجمية للتفاعل: $v_{vol} = \frac{1}{V_T} \frac{dx}{dt}$ حيث $V_T = V_1 + V_2$

من جدول التقدم لدينا $n(C_2H_2O_4) = C_1V_1 - 3x$ ، أو $[C_2H_2O_4] V_T = C_1V_1 - 3x$ ، ومنه

$x = \frac{1}{3}(C_1V_1 - [C_2H_2O_4] V_T)$ ، حيث في هذه العلاقة الأخيرة لما يتغير الزمن، فإن المقدارين اللذين يتغيران هما x و $[C_2H_2O_4]$.

نشق طرفي هذه العلاقة بالنسبة للزمن: $\frac{dx}{dt} = -\frac{V_T}{3} \frac{d[C_2H_2O_4]}{dt}$ ، وبالتعويض في عبارة السرعة الحجمية:

$$v_{vol} = -\frac{1}{3} \frac{d[C_2H_2O_4]}{dt} \text{ ومنه } v_{vol} = \frac{1}{V_T} \left(-\frac{V_T}{3} \frac{d[C_2H_2O_4]}{dt} \right)$$

إذا كان لدينا التمثيل البياني $[C_2H_2O_4] = f(t)$ ، فإن $\frac{d[C_2H_2O_4]}{dt}$ هو ميل المماس في اللحظة التي طُلب منها حساب السرعة فيها، وقيمه سالبة، وبالتالي تكون السرعة الحجمية للتفاعل موجبة.

6- زمن نصف التفاعل ($t_{1/2}$):

زمن نصف التفاعل هو المدة التي يبلغ فيها تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية، وهو المدة التي تُستهلك فيها نصف كمية مادة المتفاعل المحد في حالة

التفاعلات التامة. (يكون التفاعل تاما إذا انتهت كمية مادة أحد المتفاعلين أو كلاهما). $x(t_{1/2}) = \frac{x_m}{2}$.

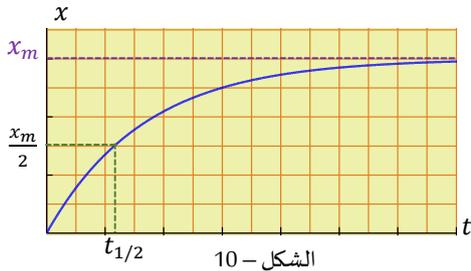
نرمز في التفاعلات التامة للتقدم في نهاية التفاعل بـ x_m (التقدم الأعظمي)، وفي التفاعلات غير التامة نرمز له بـ x_f (التقدم النهائي).

في هذه الوحدة ندرس فقط التفاعلات التامة.

6-1 - تحديد زمن نصف التفاعل من البيان $x = f(t)$:

نحدد القيمة العظمى للتقدم على البيان، ونقسمها على 2، وبالإسقاط نحدد قيمة زمن

نصف التفاعل $t_{1/2}$. (الشكل - 10)



الشكل - 10

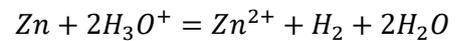
ملاحظة: إذا قيل لنا في نص التمرين أن التفاعل تام، ولكن البيان $x = f(t)$ المعطى لم

يتم إصاله إلى قيمته الأعظمية، يجب أن نحدد قيمة التقدم الأعظمي من جهة أخرى، مثلا

من جدول التقدم، ثم قسمها على 2، ونضعها على البيان وبالإسقاط نحدد $t_{1/2}$.

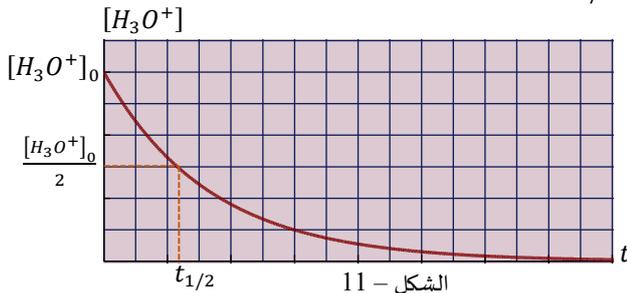
6-2 - تحديد زمن نصف التفاعل من بيان المتفاعل المحد:

مثلا في تفاعل التوتياء (الزنك) مع حمض كلور الهيدروجين (تفاعل تام):



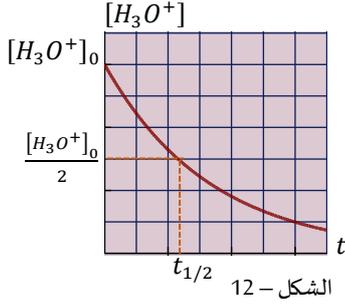
ليكن مثلا H_3O^+ هو المتفاعل المحد، حيث حجم المحلول هو V

وتركيزه المولي هو C ، أي $[H_3O^+] = C$.



الشكل - 11

أعطي لنا في الشكل - 11 البيان $[H_3O^+] = f(t)$ كاملا، أما في الشكل - 12 أعطي لنا البيان غير كامل، هذا لا يعني أن التفاعل غير تام، وإنما تم قص البيان فقط، لأن نص التمرين قيل لنا أن التفاعل تام.



الشكل - 12

من جدول التقدّم لدينا $n(H_3O^+) = CV - 2x$ ، أي: $[H_3O^+]V = CV - 2x$ (3)
عندما يبلغ التقدّم قيمته العظمى x_m ، يكون حينذاك $[H_3O^+] = 0$ (التفاعل المحّد).
ومن العلاقة (3) $CV - 2x_m = 0$ ، ومنه $x_m = \frac{CV}{2}$.

في العلاقة (3) إذا عوضنا التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بقيمته $[H_3O^+]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل، يجب تعويض التقدّم بـ $\frac{x_m}{2}$ وبالتالي: $[H_3O^+]_{1/2} V = CV - 2 \frac{CV}{4}$ ، أي $[H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C}{2} = \frac{C}{2}$.

إذن عند $t_{1/2}$ يكون $[H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]_0}{2}$

نعم هذه النتيجة مما كان المقدار الممثل على الترتيب، سواء كان كمية مادة أو تركيز مولي، أو ناقلية، أو حجم التكافؤ في المتابعة بالمعايرة، أو كتلة أو حجم غاز منطلق أو ضغط غاز.

ملاحظة:

$[H_3O^+]_0 = C$ في حالة التفاعل الآخر عبارة عن جسم صلب، أما إذا كان التفاعل الآخر كذلك محلولاً مائياً حجمه V' وتركيزه المولي C'

$$[H_3O^+]_0 = \frac{n_0(H_3O^+)}{V + V'} = \frac{cV}{V + V'}$$

6-3 - تحديد زمن نصف التفاعل من بيان التفاعل غير المحّد:

في التفاعل الوارد في الفقرة 2 - 6، ليكن Zn هو التفاعل المحّد. نمثل بياننا التركيز المولي $[H_3O^+] = f(t)$ في الشكل - 13.

لدينا من جدول التقدّم $n(H_3O^+) = CV - 2x$ ، أي:

$$[H_3O^+]V = CV - 2x \quad (4)$$

عندما يبلغ التقدّم قيمته العظمى x_m ، يكون حينذاك $[H_3O^+] = [H_3O^+]_f$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_f \quad \text{وفي العلاقة (4): } CV - 2x_m = [H_3O^+]_f \times V \quad \text{ومنه } x_m = \frac{CV - [H_3O^+]_f \times V}{2}$$

في العلاقة (4) إذا عوضنا التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بقيمته $[H_3O^+]_{1/2}$ عند زمن نصف التفاعل، يجب تعويض التقدّم بـ $\frac{x_m}{2}$

$$[H_3O^+]_{1/2} V = CV - 2 \times \frac{CV - [H_3O^+]_f \times V}{4} \quad \text{ومنه } [H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C - [H_3O^+]_f}{2}$$

$$[H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C - [H_3O^+]_f}{2} \quad \text{وبما أن } [H_3O^+]_{1/2} = \frac{C + [H_3O^+]_f}{2} \quad , \quad [H_3O^+]_{1/2} = \frac{C}{2} + \frac{[H_3O^+]_f}{2} \quad , \quad [H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C}{2} + \frac{[H_3O^+]_f}{2}$$

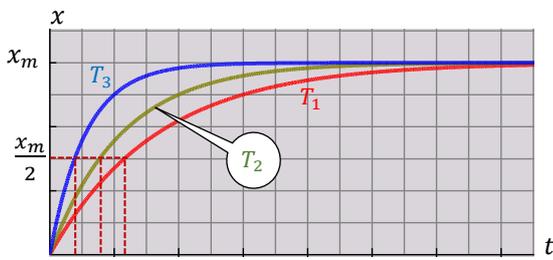
$$[H_3O^+]_{1/2} = \frac{[H_3O^+]_0 + [H_3O^+]_f}{2} \quad \text{إذن } C = [H_3O^+]_0$$

7- العوامل الحركية:

نسمي عاملاً حركياً المقدار الذي يؤثر على مدّة التفاعل كيميائي التفاعل.

7-1 - درجة الحرارة:

تصبح بصفة عامة مددّ التفاعلات الكيميائية أقصر عندما نرفع درجة حرارة



الشكل - 14

المزيج المتفاعل، وبالتالي زمن نصف التفاعل أصغر. إذن درجة الحرارة عامل حركي. (لا ندرس التفاعلات التي تزداد مدتها برفع درجة الحرارة).
نجري نفس التجربة، ونغيّر فقط درجة الحرارة في كل تجربة. من أجل $T_3 > T_2 > T_1$ نحصل على البيانات $x = f(t)$ في الشكل - 14 .

زمن نصف التفاعل يتناسب عكسياً مع درجة الحرارة، والسرعة عند نفس اللحظات من التجارب تكون أكبر من أجل درجة حرارة أكبر. عملية التمثلي هي التبريد اللحظي لمزيج متفاعل، حيث أن كثيراً من التفاعلات تتوقف تماماً في درجة منخفضة، لهذا يجب أن نبزّد المزيج المتفاعل عندما نريد معايرة فرد كيميائي فيه.

7-2- تراكيز المتفاعلات:

نقصد بتراكيز المتفاعلات تراكيز المحاليل المائية، أما بالنسبة للأجسام الصلبة نتكلم عن كمية مادتها.

في نفس درجة الحرارة، كلما كانت تراكيز المتفاعلات أو أحدها أكبر كلما كانت سرعة التفاعل أكبر عند لحظة معينة.

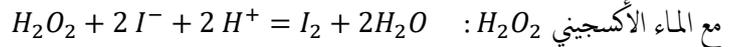


الشكل - 15

(نقارن سرعات التفاعلات عند لحظة واحدة، ولتكن $t = 0$ مثلاً).

ملاحظة: يتعلق التقدم الأعظمي للتفاعل فقط بالمتفاعل المحدّد، أما السرعة تختلف

سواء غيرت تركيز المتفاعل المحدّد أو المتفاعل الآخر. مثلاً في تفاعل شوارد اليود I^-



إذا كان مثلاً المتفاعل المحدّد هو الماء الأوكسجيني: في الشكل - 15:

بالنسبة للبيان (1) استعملنا حجماً V من الماء الأوكسجيني تركيزه المولي $C = 0,4 \text{ mol/L}$

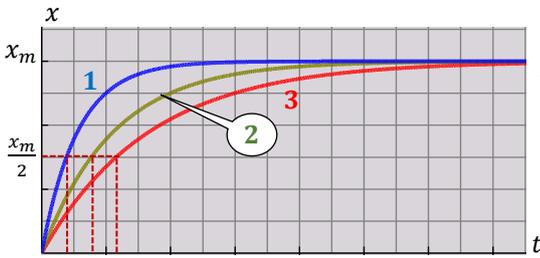
بالنسبة للبيان (2) استعملنا نفس الحجم V من الماء الأوكسجيني تركيزه المولي $C' = 0,2 \text{ mol/L}$

ملاحظة: هناك أمور أخرى أعقد تتعلق بها السرعة عندما نغيّر التراكيز الابتدائية للمتفاعلات، تدرّس بدقة في مستويات أعلى.

7-3- سطح تلامس المتفاعلات:

كلما كان سطح التلامس بين المتفاعلات أكبر تكون مدّة التفاعل أقصر

مثال: لدينا (3) كميات متساوية الكتلة من الألمنيوم، حيث الكمية الأولى عبارة عن صفيحة، والكمية الثانية عبارة عن قطع صغيرة، والكمية الثالثة عبارة عن مسحوق.



الشكل - 16

نضيف هذه الكميات إلى (3) محاليل متماثلة لمحلول لحمض كلور الهيدروجين.

نلاحظ أن التفاعل يكون أسرع في حالة وجود الألمنيوم مسحوقاً لأن سطح التلامس

يكون أكبر، ثم تليه حالة كون الألمنيوم على شكل قطع، وأقل سرعة تكون في

حالة الألمنيوم على شكل صفيحة.

في الشكل 16 لدينا:

البيان 1: الألمنيوم مسحوق

البيان 2: الألمنيوم على شكل قطع

البيان 3: الألمنيوم على شكل صفيحة أو قطعة واحدة.

8- الوسيط الكيميائي: هو نوع كيميائي، (مادة كيميائية) تضاف للمزيج المتفاعل من أجل خفض مدّة التفاعل.

يصنع الوسيط مراحل للتفاعل من أجل تسريعه، ولا يؤثر على تركيب المزيج عند نهاية التفاعل. (يتشكل من جديد عند نهاية التفاعل).

8-1- أنواع الوساطة:

♦ إذا كان الوسيط من نفس طور المتفاعلات (مثلاً المتفاعلات عبارة عن محاليل وكذلك الوسيط)، نقول عن الوساطة أنها **متجانسة**.

مثال:

تسريع تفاعل محلول يود البوتاسيوم (K^+, I^-) مع محلول بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم ($2K^+, S_2O_8^{2-}$) بواسطة قطرات من محلول

كلور الحديد الثنائي ($Fe^{2+}, 2Cl^-$) أو كلور الحديد الثلاثي ($Fe^{3+}, 3Cl^-$)، حيث Fe^{2+} أو Fe^{3+} هما الوسيطان.

♦ إذا لم يكن الوسيط من نفس طور المتفاعلات (مثلاً المتفاعلات عبارة عن محاليل والوسيط صلب)، نقول عن الوساطة أنها **غير متجانسة**.

مثال:

الماء الأكسجيني هو محلول مائي لفوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، يتفكك هذا المحلول ذاتيا لغاز الأكسجين والماء ببطء شديد. لو غمرنا فيه سلكا من البلاتين (Pt) نشاهد تصاعد فقاعات غاز الأكسجين بجوار السلك، أي أن الوسيط قام بتسريع تفكك الماء الأكسجيني. ♦ إذا كان الوسيط عبارة عن أنزيم، نقول عن الوساطة أنها **إنزيمية**.

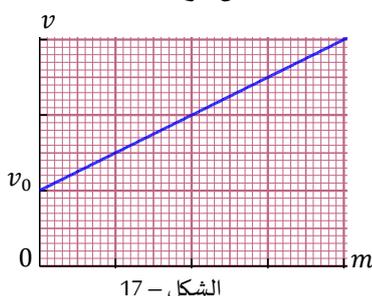
مثال:

- عند إضافة قطرات من الدم أو قطعة صغيرة من الكبد للماء الأكسجيني نشاهد تصاعد فقاعات غاز الأكسجين بكثافة.
- في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسائط.

8 - 2 - كمية الوسيط:

تتناسب السرعة كذلك مع كمية الوسيط، حيث كلما كانت كمية الوسيط أكبر تكون مدة التفاعل أقصر.

ملاحظة: في حالة الوساطة المتجانسة عندما نزيد مقارنة السرعة بكميتين مختلفتين من الوسيط يجب أن نستعمل كمية من الوسيط بحيث حجمه لا يؤثر على حجم المزيج المتفاعل، لأن التمديد يخفض التركيز، ونعلم أن التركيز هو عامل حركي. في الشكل - 17 مثلنا بيان تغيرات السرعة بدلالة كتلة الوسيط أو نمثل كمية مادته. v_0 هي السرعة بدون وسيط (نقصد بالسرعة: سرعة التفاعل أو سرعة التشكل أو الاختفاء).



الشكل - 17

ملاحظة: لا يمكن للوسيط أن يجبر تفاعلا مستحيلا على الحدوث.

ملاحظة: يلعب الوسيط دور العامل الحركي، لكن في جهة واحدة، أي أنه يرفع السرعة، أما

العوامل الحركية يمكن أن ترفع أو تخفض السرعة، لهذا أحيانا نقول أن الوسيط عبارة عن عامل حركي مجازا.

9 - أهمية الوسائط في الصناعة:

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

10 - التفسير الجهري لتأثير العوامل الحركية:

ندخل في مقياس غاز حجما V من غاز ثنائي الأكسجين O_2 وحجمين $2V$ من غاز ثنائي الهيدروجين H_2 . نمذج هذا التحول في حالة حدوثه بالمعادلة الكيميائية $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

تتحرك في المزيج الجزيئات O_2 والجزيئات H_2 حركة عشوائية (الحركة البرونية) الناتجة عن الإهارة الحرارية.

إن الطاقة الحركية الجهرية الناتجة عن التصادمات للجزيئات لا تكفي لانطلاق التفاعل. لو قربنا الآن عود ثقاب مشتعلا من المزيج الغازي يحدث انفجار ناتج عن حدوث التفاعل بين O_2 و H_2 ، ونلاحظ بخارا في أسفل مقياس الغاز دلالة على تكون الماء.

ما هو دور درجة الحرارة؟

إن أكساب 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.

ليس كل تصادم بين O_2 و H_2 ينتج عنه تفاعل، بل نتكلم هنا عن التصادمات المنتجة (الفعالة)، أي التي تؤدي إلى فك الروابط.

نعبّر **بتواتر التصادمات** عن عدد هذه التصادمات في الثانية، فكلما كان تواتر التصادمات مرتفعا، تكون مدة التحول الكيميائي أقصر.

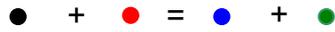
إن التركيز الأكبر للمتفاعلات يرفع احتمال التصادمات المنتجة، وبالتالي **يتناسب تواتر التصادمات مع درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات و سطح تلامس المتفاعلات.**

مقاربات عن التفسير المجهري:

1 - تصوّر مظاهرة شعبية سياسية في شارع ضيق عدد المشاركين فيها حوالي 1000 شخص ، طبعا بدون ذكر عدد المندسين (هؤلاء يلعبون دور الوسيط) .

إن 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 المطاطي والقنابل المستيئة للدموع، فتزداد حرارة الشارع، فيركض الناس في كل الاتجاهات، فهنا يزداد تواتر التصادمات وتحدث التفاعلات الكيميائية (التفاعلات هي الأشخاص سالمون والنواتج هي الضحايا والجرحى).
تصوّر الآن لو كان عدد المشاركين حوالي 10 آلاف (ارتفاع تراكيز التفاعلات) وحدث ما حدث ... أترك لك التعليق إذن.

2 - نملأ كيسا غير شفاف بكريات سوداء وكريات حمراء، ونضع على الطاولة قارورتين، إحداها تحتوي على كريات زرقاء والأخرى على كريات خضراء. نعتبر التفاعل الكيميائي هو:



نُدخل يدنا في الكيس ونخرج منه كرتين، فإذا كانتا من نفس اللون فإن التصادم لم يحدث، أما إذا كانت إحداها سوداء والأخرى حمراء فإن التصادم حدث، 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 إحداها سوداء والأخرى حمراء (هنا في الواقع تبدأ سرعة التفاعل في التناقص).
هذا ما يحدث بالضبط أثناء التحول الكيميائي على المستوى المجهري.

Guezouri Abdelkader, ancien élève de l'école normale supérieure.

Site: www.guezouri.org

Chaine Youtube : www.guezouri.org → Physianet Guezouri

Tél: 07 73 34 31 76

FB : Abdelkader Guezouri ... <https://www.facebook.com/Aek.guezouri>

Page FB: Guezouri_Physique

Blog FB: Akhbar El-lil

كتاب الوريد للأستاذ قزوري في جزأين... أطلبه من ديوان المطبوعات المدرسية لولايتك، حيث تجد هنا نقط البيع www.onps.dz
... خذ الوريد، فلا تحتاج إلى مزيد للمزيد، إنه الوحيد الفريد، فإذا كنت تأثما فاليوم بصرك حديد، وعن الشعوذة بعيد...

