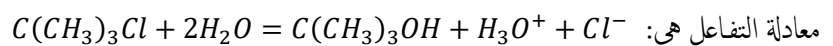


تطرقنا في الدرس الأول إلى متابعة تفاعل كيميائي عن طريق تغير التقدم، أما في هذا الدرس نتطرق إلى كيفية المتابعة الزمنية لتفاعل كيميائي، معنى هذا يجب أن نعرف كيف يتطور التقدم بدلالة الزمن، ولكي نحدد التقدم في كل لحظة يجب أن نربطه بالمقدار الذي نقوم بقياسه أثناء تطور التفاعل، معناه لو تابعنا تطور التفاعل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

### 1 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميائي بواسطة قياس الناقلية:

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



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

نضع كمية  $n_0$  mol من 2 - كلورو 2 - ميثيل بروبان في كمية زائدة من الماء (معناه الماء موجود بوفرة)، بحيث يكون حجم المزيج  $V$ .

$$(1) \quad \sigma(t) = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$$

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:

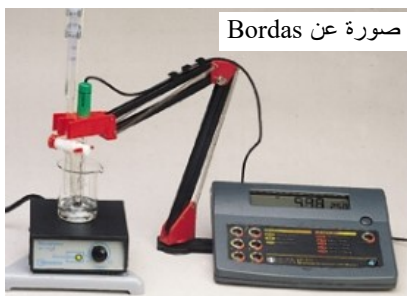
$$: t > 0 \text{ ، ومن أجل } [H_3O^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V}$$

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

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

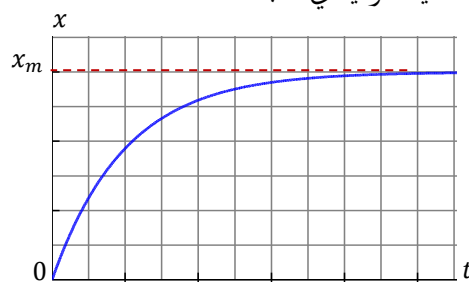
ثابت أثناء التفاعل.  $A = \frac{V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$ . تتناسب الناقلية النوعية للمزيج المتفاعل مع تقدم التفاعل.

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



صورة عن Bordas

الشكل -1: جهاز قياس الناقلية



عند نهاية التفاعل يكون  $x_m = n_0$  ، وبالتالي:

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

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

يمكن التعبير عن الثابت  $A$  بدلالة  $n_0$  و  $\sigma_m$  ، حيث 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:

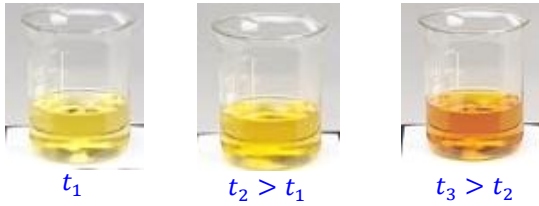
تعتمد المعايرة اللونية على اختفاء لون أو ظهور لون (استقرار لون المحلول الذي نعاير به).

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

مثال:

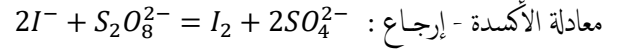
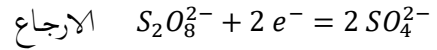
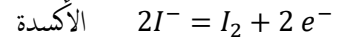
معايرة ثنائي اليود  $I_2$  الناتج في تفاعل محلول يود البوتاسيوم ( $K^+, I^-$ ) مع محلول بيروكسوثنائي كبريتات الصوديوم ( $2Na^+, S_2O_8^{2-}$ ). يحدث التفاعل بين الشائتين  $Ox/Red$ :  $I_2/I^-$  و  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$

نمزج حجمين  $V_1$  من يود البوتاسيوم تركيزه المولي  $C_1$  و  $V_2$  من بيروكسوثنائي كبريتات الصوديوم تركيزه المولي  $C_2$ . (حجم المزيج  $V_T$ )



تحوّل لون المزيج تدريجياً عند اللحظات  $t_1$  ،  $t_2$  ،  $t_3$   
الشكل - 2

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان للأكسدة وللإرجاع:



هذا التفاعل بطيء، بحيث يتحول الناتج تدريجياً للون الأسمر، حيث كلما ازداد تركيز ثنائي اليود  $I_2$  في المزيج يتدرج اللون نحو الأسمر البني. (الشكل - 2).

### للأستاذ

إن ثنائي اليود ( $I_2$ ) جسم صلب قليل الانحلال في الماء ( $330 \text{ mg/L}$  في الدرجة  $25^\circ C$ )، لهذا يجب حله في محلول مائي ليود البوتاسيوم، أي وجود شوارد اليود  $I^-$ . نحصل بذلك على محلول لليود  $I_2(aq)$ . اللون الأسمر 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 دائماً زيادة من يود البوتاسيوم.



ونلاحظ وجود  $3 \text{ mol}$  من شوارد  $I^-$  في المعادلة، بحيث أن  $2 \text{ mol}$  من أجل تكوين  $1 \text{ mol}$  من ثنائي اليود  $I_2$  و  $1 \text{ mol}$  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 حجماً  $V$  من المزيج المتفاعل عند اللحظة  $t$  ونغمره في الثالج المهشم (الستقي الفيزيائي)، أو نضيف له الماء المقطر البارد (الستقي الكيميائي)، وذلك من أجل إيقاف التفاعل (تطوّر هذا التفاعل شبه معدوم في البرودة).

لا يمكن أن نعاير ثنائي اليود وهو يتشكل في نفس الوقت، لهذا يجب إيقاف 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 ( $C_T$ ).

نضيف تدريجياً هذا المحلول للكأس، ولما يكاد يختفي اللون الأسمر نضيف للمزيج صمغ النشا (*Empois d'amidon*)، فيصبح لون المزيج أزرق داكناً. نواصل إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي اللون الأزرق، حينذاك نكون قد صببنا حجماً  $V_E$  من هذا المحلول، وهو الحجم اللازم للتكافؤ. يمكن إضافة مادة الثيودان (*Thiodène*) بدلاً من صمغ النشا، حيث تلعب نفس الدور في المعايرة، وهو تحديد التكافؤ بدقة.

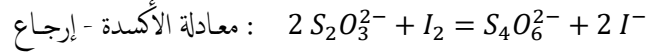
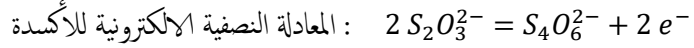
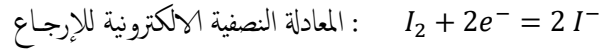
**تنبيه:** لا نضيف صمغ النشا قبل المعايرة، لأننا لو فعلنا ذلك فإن المركب الذي ينتج عن ثنائي اليود مع صمغ النشا بكمية كبيرة يؤثر ببطء شديد على شوارد الثيوكبريتات، وهذا يؤدي إلى خطأ في المعايرة! لكن في نصوص التمارين يمكن أن تجد العبارة: << نضيف للكأس صمغ النشا ونعاير... >> وذلك اختصاراً للنص فقط.

**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، ولما نجد في أنبوبين نفس كمية ثنائي اليود نقول أن التفاعل انتهى.

- ♦ النشا هو بوليمر (Polymère) للجليكوز، أي هو ناتج ترابط جزيئات الكليكوز 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 حامضي.
- ♦ إذا سخنا المزيج أو أضفنا له محلولاً أساسياً، فإن اللون الأزرق يختفي تلقائياً.
- ♦ نحضر في المخبر صمغ النشا كما يلي:
- نحل حوالي 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 البولة (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) المعادلان 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 نعايره به يجب أن يتفاعل مع فرد واحد فقط في المزيج، أي الفرد الذي نعايره. يحتوي المزيج الذي نعايره على  $I_2$  ،  $Na^+$  ،  $I^-$  ،  $S_2O_8^{2-}$  ،  $SO_4^{2-}$  ، ونحن اخترنا في هذه المعايرة ثيوكبريتات الصوديوم أو ثيوكبريتات البوتاسيوم لأنه يتفاعل فقط مع  $I_2$  .
- جدول التقدّم:

نرمز للتركيز المولي لثنائي اليود بـ  $C_0$  . (O : Oxydant) ، والحجم  $V$  هو حجم المزيج في الكأس (البيشر) أو حجم المزيج في أنبوب واحد.

$2S_2O_3^{2-}$	+	$I_2$	=	$S_4O_6^{2-}$	+	$2I^-$
$C_r V_E$		$C_0 V$		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 ( $I_2$ ) : الموجود في الكأس (البيشر).

الجدول أعلاه أنشأناه عند التكافؤ، أي عند مزج كمية مادة ثنائي اليود ( $C_0 V$ ) و كمية 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 التقدّم إلا إذا طُلب متاً ذلك، بل نتبع ما يلي:

نكتب معادلة تفاعل المعايرة، ونقول: عند التكافؤ يكون:  $n(I_2) = \frac{n(S_2O_8^{2-})}{2}$  ، 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:

في الحجم  $V$  يوجد  $n(I_2) = \frac{C_r V_E}{2}$  ، أما في الحجم  $V_T$  يوجد  $n'(I_2)$  ، وبالتالي:  $n'(I_2) = \frac{V_T}{2V} C_r V_E$  (3) ننشئ جدول تقدم تفاعل  $S_2O_8^{2-}$  مع  $I^-$  (التفاعل الذي نقوم بدراسته)

$S_2O_8^{2-}$	+	$2 I^-$	=	$2SO_4^{2-}$	+	$I_2$
$C_2V_2$		$C_1V_1$		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 التقدّم أن كمية مادة ثنائي اليود هي  $n'(I_2) = x$

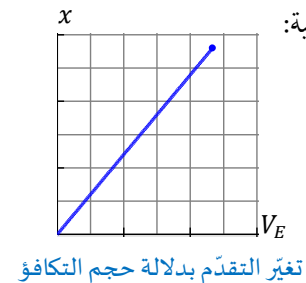
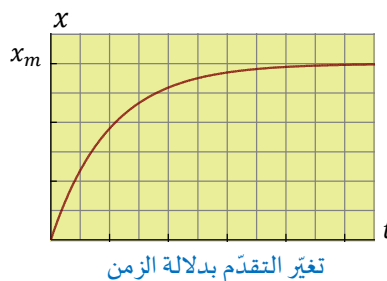
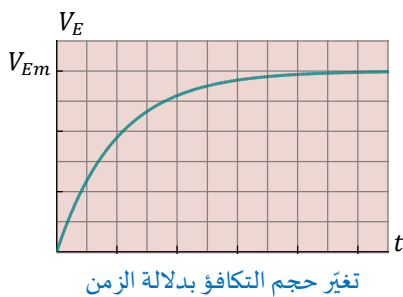
وحسب العلاقة (3):  $x = \frac{V_T}{2V} C_r V_E$

يتناسب التقدّم 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 في عدة أنابيب، ننشئ جدول التقدّم في أنبوب واحد، ويكون التقدّم الموافق  $x = \frac{C_r V_E}{2}$  .

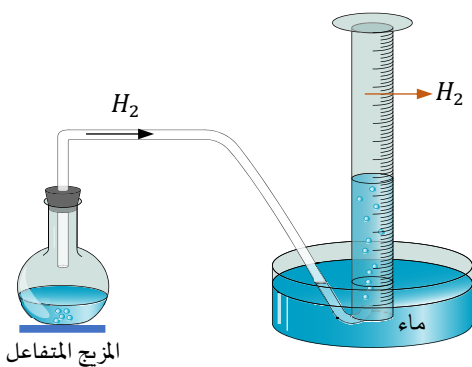
أهم التمثيلات البيانية:



### 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 حوالة في درجة حرارة ثابتة. نصل الحوالة بواسطة أنبوب حجمه ممل إلى مخبر مدرّج مملوء بالماء ومُنكس على حوض مملوء بالماء، وذلك لجمع الغاز، ثم ارجاعه إلى شروط معينة لتحديد حجمه، وبالتالي تحديد كمية مادته (الشكل - 3). نعتبر حجم الغاز في المخبر عند اللحظة  $t$  هو حجم الغاز المنطلق من المزيج المتفاعل عند نفس اللحظة.



الشكل - 3

تسمى هذه الطريقة جمع الغاز بالإزاحة، أي كلما يصعد الغاز في المخبر يُزاح الماء نحو

الأسفل، حيث يمكن قراءة حجم الغاز في المخبر في كل لحظة. (الشكل - 3)

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 التقدّم:

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

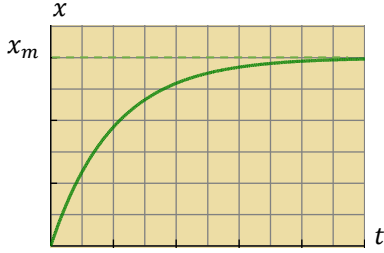
لدينا من جدول التقدّم عند كل لحظة  $x = n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M}$  ، وبالتالي بواسطة حجم الهيدروجين المنطلق نحدّد تقدّم التفاعل عند كل لحظة.

إذا كان المعامل الستوكيومترى للغاز هو  $a$  ، نكتب :  $n_g = ax$  ، وبالتالي  $x = \frac{V_g}{aV_M}$

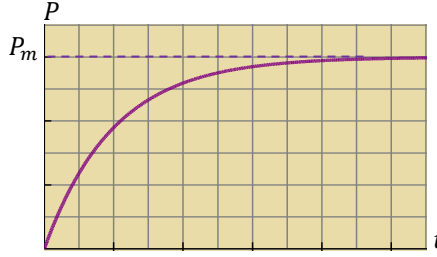
#### 4 - المتابعة الزمنية عن طريق قياس ضغط غاز:

نستعمل نفس التفاعل الفقرة (3)، أي تفاعل كمية من مسحوق التوتياء  $n_0$  مع محلول مائي لحمض كلور الهيدروجين حجمه  $V$  وتركيزه المولي  $C$ . تمرر غاز الهيدروجين في أنبوب إلى إناء حجمه  $V$  لا يوجد به الهواء، موصول إلى جهاز قياس الضغط، أو نجتمع الغاز في الحيز الفارغ من الحوجلة التي يجري فيها التفاعل، ونصل لها ملقط قياس الضغط.

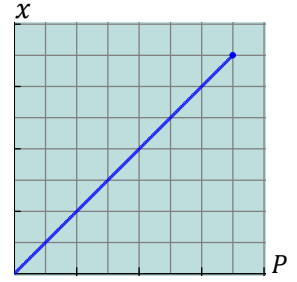
قانون الغازات المثالية  $PV = n(H_2) RT$  ، حيث  $V$  هو حجم الغاز (حجم الغاز يساوي حجم الإناء عند كل لحظة أو حجم الحيز الفارغ من الحوجلة). لدينا من جدول التقدّم  $x = n(H_2)$  ، وبالتالي  $x = \frac{V}{RT} \times P$  ، وهذه العلاقة من الشكل:  $x = K \times P$  ، حيث  $K = \frac{V}{RT}$  ، حيث  $K$  ثابت أثناء التفاعل، وبالتالي يمكن تحديد تقدّم التفاعل عند كل لحظة عند قياس ضغط الهيدروجين عند تلك اللحظة.



تغير التقدّم بدلالة الزمن



تغير الضغط بدلالة الزمن



تغير التقدّم بدلالة الضغط

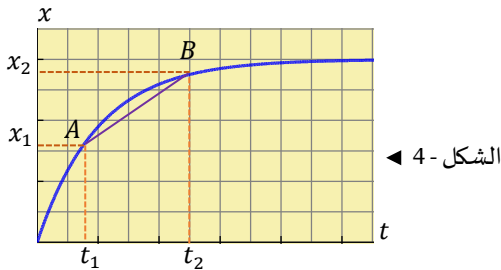
#### 5 - مفهوم السرعة في التحولات الكيميائية:

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

##### 5 - 1 - سرعة التفاعل:

5 - 1 - 1 - السرعة المتوسطة للتفاعل ( $v_m$ ): هي مقدار تغير التقدّم الكيميائي خلال مدة زمنية  $\Delta t$  ، أي

$$v_m = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$



الشكل - 4

تمثل السرعة المتوسطة للتفاعل ميل القطعة المستقيمة  $AB$  . الشكل - 4 .

5 - 1 - 2 - السرعة اللحظية للتفاعل ( $v$ ): هي سرعة التفاعل عند لحظة معينة.

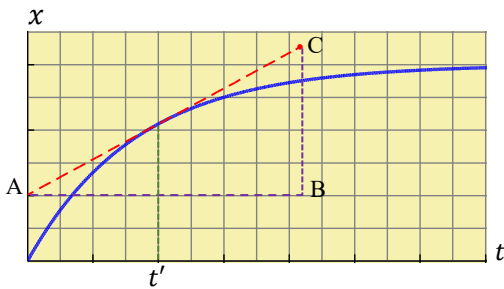
عندما يقترب  $t_2$  من  $t_1$  فإن  $\Delta t \rightarrow 0$  ، أي  $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m$  ، أي  $v = \frac{dx}{dt}$

وبالتالي السرعة اللحظية للتفاعل هي مشتق التقدّم بالنسبة للزمن.

لكي نحسب سرعة التفاعل عند لحظة معينة مثلا  $t'$  ، نرسم المماس للبيان  $x = f(t)$

ونحدد على المماس نقطتين كيفيتين، مثلا  $A$  و  $C$  ، ثم نحسب ميل المماس:

5 - 1 - 3 - إن ميل المماس هو سرعة التفاعل عند اللحظة  $t'$  . الشكل - 5



الشكل - 5

##### 5 - 2 - سرعة تشكّل فرد كيميائي:

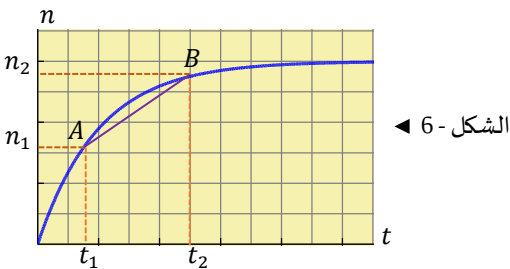
الفرد الكيميائي المتشكل هو أحد النواتج.

5 - 2 - 1 - السرعة المتوسطة لتشكّل فرد كيميائي: ليكن كمية المادة المتشكلة

من الفرد الكيميائي عند اللحظة  $t_1$  و  $t_2$  كمية المادة المتشكلة عند اللحظة  $t_2$  .

نسمي 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 لتشكّل الفرد الكيميائي ميل القطعة المستقيمة  $AB$  . الشكل - 6



الشكل - 6

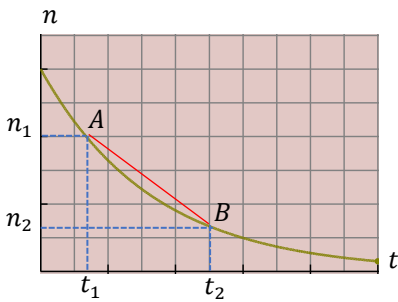
5 - 2 - 2 - السرعة اللحظية لتشكّل فرد كيميائي: هي سرعة تشكّله عند لحظة معينة.

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.

### 5-3 - سرعة اختفاء فرد كيميائي:

الفرد الكيميائي المختفي هو أحد المتفاعلات.



الشكل - 7

5-3-1 - السرعة المتوسطة لاختفاء فرد كيميائي: ليكن كمية مادة الفرد الكيميائي عند اللحظة  $t_1$

و  $n_2$  كمية مادة الفرد الكيميائي عند اللحظة  $t_2$ .

نسمي النسبة:  $v_m = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$  السرعة المتوسطة لاختفاء الفرد الكيميائي.

تمثل السرعة المتوسطة لاختفاء الفرد الكيميائي ميل القطعة المستقيمة AB. الشكل - 7

**ملاحظة:** نضيف الإشارة (-) للتغير في كمية المادة بالنسبة للزمن للحصول على سرعة الاختفاء موجبة.

5-3-2 - السرعة اللحظية لاختفاء فرد كيميائي: هي سرعة الاختفاء عند لحظة معينة.

عندما يقترب  $t_1$  من  $t_2$  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.

ميل المماس هو  $a = -\frac{CA}{AB}$  (الشكل - 8).

5-4 - 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  $v_v = \frac{1}{V_s} \times \frac{dx}{dt}$

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

5-5 - العلاقة بين كل السرعات السابقة:

ليكن التفاعل الكيميائي:  $aA + bB = cC + dD$ ، حيث a، b، c، d هي المعاملات الستوكيومترية، و A، B، C، D

هي الأفراد المتفاعلة والنااتجة.

حسب المعاملات الستوكيومترية a، b، c، d فإن كميات المادة ( $\Delta n$ ) المختفية من المتفاعلات والنااتجة من النواتج تكون خلال المدة  $\Delta t$

$$\text{بالشكل: } \Delta x = \frac{\Delta n_D}{d} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_B}{b} = -\frac{\Delta n_A}{a}$$

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

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

**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.

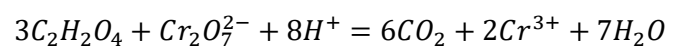
**ملاحظة:** بالنسبة لفرد كيميائي يتشكل مثلا، تركيزه المولي [D] عند اللحظة t، تكون السرعة اللحظية الحجمية  $v_v = \frac{1}{V_s} \times \frac{dn}{dt}$

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

5-6 - تطبيق حول استعمال جدول التقدّم 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  $C_2$ .



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

نريد التعبير عن السرعة اللحظية الحجمية للتفاعل بدلالة  $[C_2H_2O_4]$ .

نكتب أولاً قانون السرعة اللحظية الحجمية للتفاعل:  $v_v = \frac{1}{V_T} \frac{dx}{dt}$  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  $x = \frac{1}{3}(C_1V_1 - [C_2H_2O_4] V_T)$ ، وفي هذه العلاقة الأخيرة عندما يتغير الزمن، فإن المقادير اللذين يتغيران هما  $x$  و  $[C_2H_2O_4]$ .

نشتق طرفي هذه العلاقة بالنسبة للزمن:  $\frac{dx}{dt} = -\frac{V_T}{3} \times \frac{d[C_2H_2O_4]}{dt}$ ، وبالتعويض في عبارة السرعة الحجمية:  $v_v = \frac{1}{V_T} \left( -\frac{V_T}{3} \frac{d[C_2H_2O_4]}{dt} \right)$  ومنه  $v_v = -\frac{1}{3} \frac{d[C_2H_2O_4]}{dt}$

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

## 6 - زمن نصف التفاعل ( $t_{1/2}$ ):

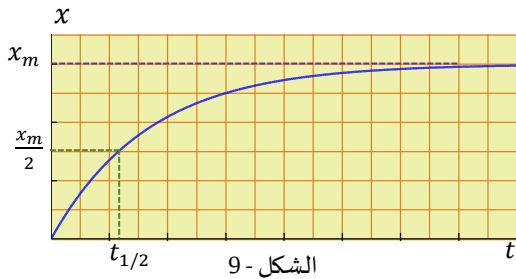
زمن نصف التفاعل هو المدة التي يبلغ فيها تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية، وهو المدة التي تُستهلك فيها نصف كمية مادة المتفاعل المحد في حالة التفاعلات

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

في التفاعلات التامة نرسم للتقدم في نهاية التفاعل بـ  $x_m$  (التقدم الأعظمي)، وفي التفاعلات غير التامة نرسم 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 الأعظمي للتقدم على البيان، ونقسمها على 2، وبالإسقاط نحدد قيمة زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$ . الشكل 9.

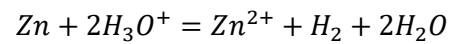


الشكل 9 -

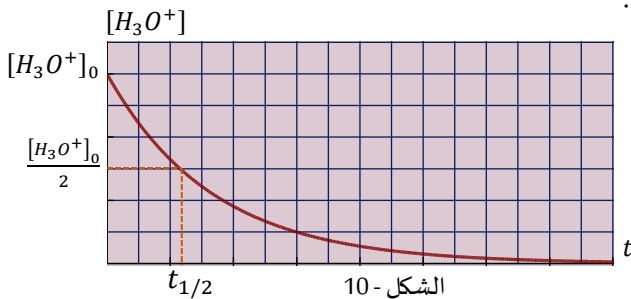
**ملاحظة:** إذا قيل لنا في نص التمرين أن التفاعل تام، ولكن البيان  $x = f(t)$  المعطى لم يتم إحصائه إلى قيمته الأعظمية، يجب أن نحدد قيمة التقدم الأعظمي من جهة أخرى، مثلاً من جدول التقدم، ثم نقسمها على 2، ونضعها على البيان وبالإسقاط نحدد  $t_{1/2}$ .

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

مثلاً في تفاعل التوتياء (الزنك) مع حمض كلور الهيدروجين (تفاعل تام)



ليكن مثلاً  $H_3O^+$  هو المتفاعل المحد، حيث حجم المحلول الحمضي هو  $V$  وتركيزه المولي هو  $C$ ، أي  $[H_3O^+] = C$ .



الشكل 10 -

في الشكل 10 أعطي لنا البيان  $[H_3O^+] = f(t)$  كاملاً، أما في الشكل 11 أعطي لنا البيان غير كامل، هذا لا يعني أن التفاعل غير تام وإنما تم قص البيان فقط، لأن في نص التمرين قيل لنا أن التفاعل تام.

من جدول التقدم لدينا  $n(H_3O^+) = CV - 2x$ ، أي:  $[H_3O^+]V = CV - 2x$  (4)

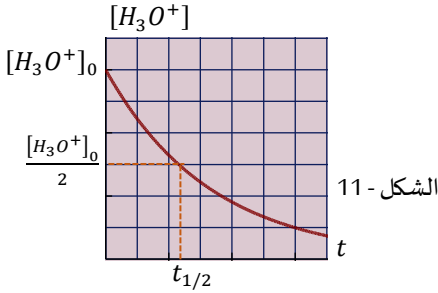
عندما يبلغ التقدّم قيمته العظمى  $x_m$  ، يكون حينذاك  $[H_3O^+] = 0$  (المتفاعل المحدّ).

ومن العلاقة (4):  $CV - 2x_m = 0$  ، ومنه  $x_m = \frac{CV}{2}$  .

في العلاقة (4) إذا عوضنا التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بقيمته  $[H_3O^+]_{1/2}$  عند زمن نصف

التفاعل ، يجب تعويض التقدّم بـ  $\frac{x_m}{2}$  ، وبالتالي:  $[H_3O^+]_{1/2} V = CV - 2 \times \frac{CV}{4}$  .

والتالي:  $[H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C}{2} = \frac{C}{2}$  ، إذن عند  $t_{1/2}$  يكون  $[H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]_0}{2}$  .



نعم هذه النتيجة مهما 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 المتفاعل الآخر عبارة عن جسم صلب ، أما إذا كان المتفاعل الآخر كذلك مخلولا مائيا حجمه  $V'$  وتركيزه المولي  $C'$  ، فإن

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

**3 - 6 - تحديد زمن نصف التفاعل من بيان المتفاعل غير المحدّ:**

في التفاعل الوارد في الفقرة 6 - 2 ، ليكن  $Zn$  هو المتفاعل المحدّ . نمثل بيانيا التركيز المولي  $[H_3O^+] = f(t)$  في الشكل - 12 .

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

$$[H_3O^+]V = CV - 2x \quad (5)$$

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

وفي العلاقة (5)  $CV - 2x_m = [H_3O^+]_f \times V$  ، ومنه  $x_m = \frac{CV - [H_3O^+]_f \times V}{2}$  .

إذا عوضنا في العلاقة (5) التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم بقيمته  $[H_3O^+]_{1/2}$

عند زمن نصف التفاعل ، يجب تعويض التقدّم بـ  $\frac{x_m}{2}$  ، وبالتالي:

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

والتالي:  $[H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C - [H_3O^+]_f}{2}$  ، ومنه  $[H_3O^+]_{1/2} = \frac{C + [H_3O^+]_f}{2}$  ،  $[H_3O^+]_{1/2} = \frac{C}{2} + \frac{[H_3O^+]_f}{2}$  ،  $[H_3O^+]_{1/2} = C - \frac{C}{2} + \frac{[H_3O^+]_f}{2}$  ، وبما أن  $[H_3O^+]_0 = C$  ،

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

**7 - العوامل الحركية:**

نسبي عاملا حركيا لتفاعل كيميائي كل ما يغير سرعة التفاعل.

**1 - 7 - درجة الحرارة:**

تصبح التفاعلات الكيميائية أسرع عندما نرفع درجة حرارة المزيج المتفاعل ، فتكون مدة

التفاعل أقل ، وبالتالي زمن نصف التفاعل أصغر بصفة عامة . إذن درجة الحرارة عامل حركي .

نجري نفس التجربة ، بحيث نغير فقط درجة الحرارة من تجربة لأخرى . من أجل  $T_3 > T_2 > T_1$  نحصل على البيانات  $x = f(t)$  في الشكل - 13 .

تكون السرعة عند نفس اللحظات من التجارب أكبر من أجل درجة حرارة أكبر .

عملية التسخين هي التبريد اللطفي لمزيج متفاعل ، حيث أن كثيرا من التفاعلات تتوقف تماما في درجة حرارة منخفضة ، لهذا يجب أن نبرد المزيج المتفاعل عندما

نريد معايرة نوع كيميائي فيه . (تفاعل المعايرة الذي نختاره لا يتأثر بدرجة الحرارة)

**2 - 7 - تراكيز المتفاعلات:**

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

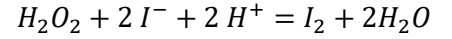
في نفس درجة الحرارة ، كلما تكون تراكيز المتفاعلات أو أحدها أكبر كلما تكون سرعة التفاعل أكبر عند لحظة معينة .



(نقارن سرعات التفاعلات عند لحظة واحدة، ولنكن  $t = 0$  مثلا).

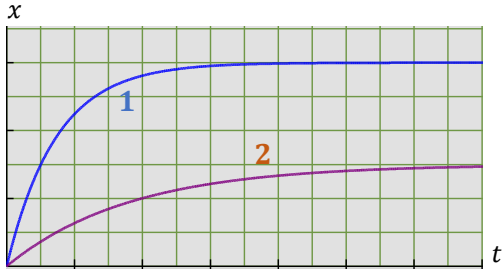
**ملاحظة:** يتعلق التقدم الأعظمي للتفاعل فقط بالمتفاعل المحد، أما السرعة تختلف سواء غيرنا تركيز المتفاعل المحد أو المتفاعل الآخر.

مثلا في تفاعل شوارد اليود مع الماء الأكسجيني  $H_2O_2$ :



إذا كان مثلا المتفاعل المحد هو الماء الأكسجيني:

في الشكل 14:



الشكل - 14

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

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

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

### 7-3 - سطح تلامس المتفاعلات:

كلما كان سطح التلامس بين المتفاعلات أكبر يكون التفاعل أسرع.

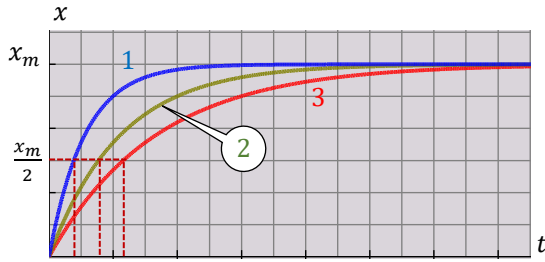
**مثال:** لدينا ثلاث كميات متساوية الكتلة من الألمنيوم، حيث الكمية الأولى عبارة عن صفيحة، والكمية الثانية عبارة عن قطع صغيرة، والكمية الثالثة عبارة عن مسحوق.

نضيف هذه الكميات إلى ثلاثة محاليل متائلة لحمض كلور الهيدروجين. نلاحظ أن التفاعل يكون أسرع في حالة وجود الألمنيوم مسحوقا، لأن

سطح التلامس يكون أكبر، ثم تليه حالة وجود الألمنيوم على شكل قطع، وأقل سرعة

تكون في حالة الألمنيوم على شكل صفيحة.

في الشكل 15:



الشكل - 15

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 رفع سرعة التفاعل.

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

### 8-1 - أنواع الوساطة:

♦ إذا كان الوسيط من نفس طور المتفاعلات (مثلا المتفاعلات عبارة عن محاليل وكذلك الوسيط)، نقول عن الوساطة أنها وساطة 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 (مثلا المتفاعلات عبارة عن محاليل والوسيط صلب)، نقول عن الوساطة أنها وساطة 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:**

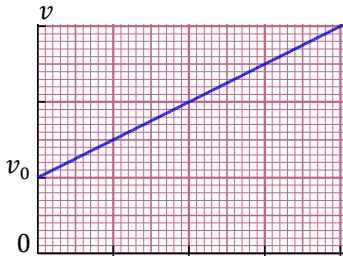
- عند إضافة قطرات من الدم أو قطعة صغيرة من الكبد للماء الأكسجيني نشاهد تصاعد فقاعات غاز الأكسجين بكثافة.

- في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسائط.

## 8 - 2 - كمية الوسيط:

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

**ملاحظة:** في حالة الوساطة المتجانسة عندما نريد مقارنة السرعة بكميتين مختلفتين من الوسيط يجب أن نستعمل كمية من الوسيط بحيث حجمه لا يؤثر على



الشكل - 16

حجم المزيج المتفاعل، لأن التمدد يخفض التراكيز، ونعلم أن التركيز هو عامل حركي.

في الشكل - 16 مثلنا بيان تغيرات السرعة بدلالة كتلة الوسيط (أو كمية مادته).

$v_0$  هي السرعة بدون وسيط (نقصد بالسرعة: سرعة التفاعل أو سرعة التشكل أو الاختفاء).

**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

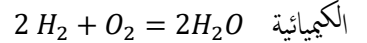
يمكن أن ترفع أو تخفض السرعة، لهذا أحيانا نقول أن الوسيط عبارة عن عامل حركي مجازا.

## 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 المجري لفعل العوامل الحركية:

ندخل في مقياس غاز حجما  $V$  من غاز ثنائي الأوكسجين  $O_2$  وحجمن  $(2V)$  من غاز ثنائي الهيدروجين  $H_2$ . نمذج هذا التفاعل في حالة حدوثه بالمعادلة



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

إن الطاقة الحركية المجهرية الناتجة عن التصادمات بين الجزيئات لا تكفي لانطلاق التفاعل. لو قربنا الآن عود ثقاب مشتعلا من المزيج الغازي يحدث

انفجار ناتج عن حدوث تفاعل بين  $O_2$  و  $H_2$ ، ونلاحظ بخارا في أسفل مقياس الغاز دلالة على تشكل 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 ( $H - O - H$ ) 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.

نعتبر بتواتر التصادمات عن عدد هذه التصادمات في الثانية، كلما كان تواتر التصادمات مرتفعا، كان التحول الكيميائي أسرع.

إن التركيز الأكبر للمتفاعلات يرفع احتمال التصادمات المنتجة، وبالتالي يتعلّق تواتر التصادمات بدرجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات و سطح المتفاعلات.

**مقاربات عن التفسير المجري:**

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

إن عدد التصادمات بين المتظاهرين يكون ضئيلاً لأن أولاهم يتحركون في نفس الجهة، وثانياً لأنهم يتحركون ببطء. تصوّر عندما يتدخل بوليس مكافحة

الشغب !! ويطلق الرصاص المطاطي والقنابل المسيلة للدموع، فتزداد حرارة الشارع، فيركض الناس في كل الاتجاهات، فهنا يزداد تواتر التصادمات

وتحدث التفاعلات الكيميائية (المتفاعلات هي الأشخاص قبل تدخل البوليس والنواتج هي الضحايا والجرحى).

تصوّر الآن لو كان عدد المشاركين حوالي 10 آلاف (ارتفاع تراكيز المتفاعلات) وحدث ما حدث ... أترك لك التعليق.

**2 -** نملأ كيساً غير شفاف بكرات سوداء وكريات حمراء، ونضع على الطاولة قارورتين، إحداها تحتوي على كريات زرقاء والأخرى على كريات خضراء.

نعتبر التفاعل الكيميائي هو: ● + ● = ● + ●

ندخل 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 المجهرى.

Guezouri Abdelkader, ancien élève de l'école normale supérieure  
Site : [www.guezouri.org](http://www.guezouri.org)  
Chaine Youtube : [www.guezouri.org](http://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

