

I . تقدم تفاعل كيميائي

تعريف تقدم تفاعل كيميائي مقدار رمزه x يمكن من تمييز تطور المجموعة الكيميائية بين حالتها البدئية و حالتها النهائية.

بالنسبة لتفاعل كيميائي معادلته: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

• الحدود الوصفية:

aA	+	bB	→	cC	+	dD	معادلة التفاعل
$n_0(A)$		$n_0(B)$		$n_0(C)=0$		$n_0(D)=0$	الحالة البدئية (t=0)
$n(A)=n_0(A)-ax$		$n(B)=n_0(B)-bx$		$n(C)=cx$		$n(D)=dx$	الحالة في لحظة t

• تعبير التقدم:

$$x = \frac{n(A)_0 - n(A)}{a} = \frac{n(B)_0 - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

في حالة خليط تفاعلي في محلول حجمه V ثابت:

$$\frac{x}{V} = \frac{[A]_0 - [A]}{a} = \frac{[B]_0 - [B]}{b} = \frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d}$$

II . السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي

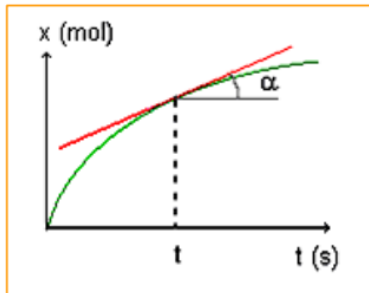
تعريف تعرف السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي بالعلاقة التالية: $(\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$ $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$

النسبة $\frac{dx}{dt}$ تمثل المشتقة بالنسبة للزمن للتقدم x و حجم الخليط التفاعلي.

• التحديد المياني للسرعة الحجمية

تحدد السرعة الحجمية باستعمال التمثيل المياني لتغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن.

يخط المماس للمنحنى $x=f(t)$ في اللحظة t المدروسة. ميله يمثل قيمة $\frac{dx}{dt}$.

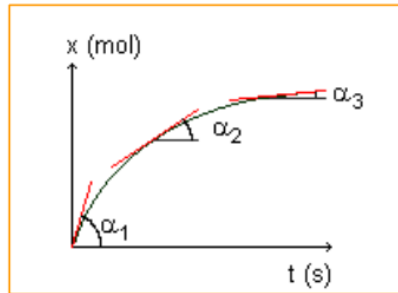


$$\frac{dx}{dt} \text{ تساوي عدديا } \tan \alpha$$

• تطور السرعة الحمية

خاصية

في بداية التفاعل تكون سرعة التفاعل قصوى ثم بعد ذلك تتناقص مع الزمن إلى أن تنعدم عند نهاية التفاعل أي حينما يصل التقدم قيمته القصوى.



يتناقص مبل المماس مع الزمن و بالتالي تتناقص سرعة التفاعل.

تفسر هذه الخاصية بتأثير التركيز المولي للمتفاعلات على سرعة التفاعل: خلال التفاعل تختفي المتفاعلات فتتخفض تراكيزها و بالتالي تنخفض سرعة التفاعل.



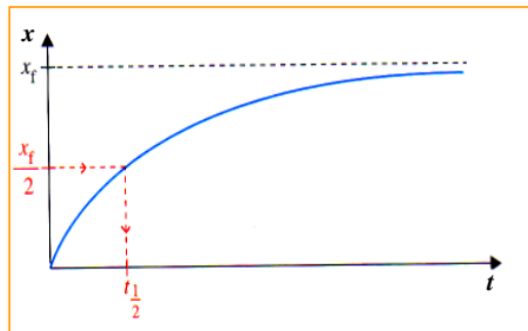
- لا تتحقق هذه القاعدة دائما و خاصة في الحالتين التاليتين:
- في حالة تفاعل كيميائي ناشر للحرارة يمكن أن يتغلب العامل الحركي لدرجة الحرارة على العامل الحركي للتركيز المولي،
- في حالة حفز ذاتي أي حينما يلعب أحد النواتج دور الحفاز.

III . زمن نصف التفاعل

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يساوي المدة اللازمة لكي يأخذ تقدم التفاعل x نصف قيمته

تعريف

$$x = \frac{x_f}{2} \quad \text{عند} \quad t = t_{1/2} \quad : \quad \text{النهائية } x_f$$



إذا كان التحول كليا (ما يعني اختفاء المتفاعل الحدي) فإن التقدم النهائي يساوي التقدم الأقصى: $x_f = x_{\max}$

III . طرائق التتبع الزمني لتحول كيميائي

يتعلق الأمر بالتقنيات التي تمكن من تتبع تطور تفاعل كيميائي مع الزمن للحصول على التمثيل المبياني $x = f(t)$ ثم سرعة التفاعل.

• الطريقة الكيميائية

تتمثل في معايرة متفاعل أو ناتج خلال التفاعل. و هي طريقة لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية المادة أو التركيز المولي لمتفاعل أو ناتج مع الزمن.

• **مثال:** يمكن تتبع تطور تفاعل أيونات اليودور مع الماء الأكسجيني بتحديد تركيز اليود الناتج في لحظات مختلفة. ويتم ذلك بأخذ عينات من الخليط التفاعلي ثم معايرتها بمحلول مختزل بعد توقيف التفاعل بإضافة ماء مثلج إلى العينة. باعتبار جدول التقدم للتفاعل المدروس يمكن استنتاج تقدم التفاعل في كل لحظة بالعلاقة التالية:

$$x(t) = n(I_2) = [I_2] \cdot V$$

حيث V الحجم الكلي للخليط التفاعلي.

• الطريقة الفيزيائية

تتمثل في قياس مقدار فيزيائي يرتبط بالتركيز المولي لأحد الأنواع الكيميائية في الخليط المتفاعل مثل:

- قياس المواصلة في حالة خليط تفاعلي يحتوي على أيونات،
 - قياس الـ pH إذا كان التفاعل ينتج أو يستهلك الأيونات H_3O^+ أو HO^- ،
 - قياس الحجم أو الضغط في حالة تفاعل ينتج غازا.
- و هي طرائق تسمح بتسجيل مستمر و مباشر لتطور تحول كيميائي دون التشويش عليه.

تعتبر تقنية قياس ملائمة لتتبع تفاعل كيميائي إذا كانت المدة التي يستغرقها هذا القياس أقل من عُشر زمن نصف التفاعل. 

IV. التفسير المجهري للحركية الكيميائية

• الارتجاج الحراري

الدقائق (جزيئات، أيونات، ذرات) المكونة لجسم مائع لها حركة سريعة وغير مرتبة. و بسبب هذه الحركة تمتلك طاقة حركية مجهرية مرتبطة بدرجة الحرارة. تغير درجة الحرارة يعبر عن تغير في ارتجاج هذه الدقائق. و لهذا سمي هذا الأخير الارتجاج الحراري.

• المظهر الطاقوي لتحول

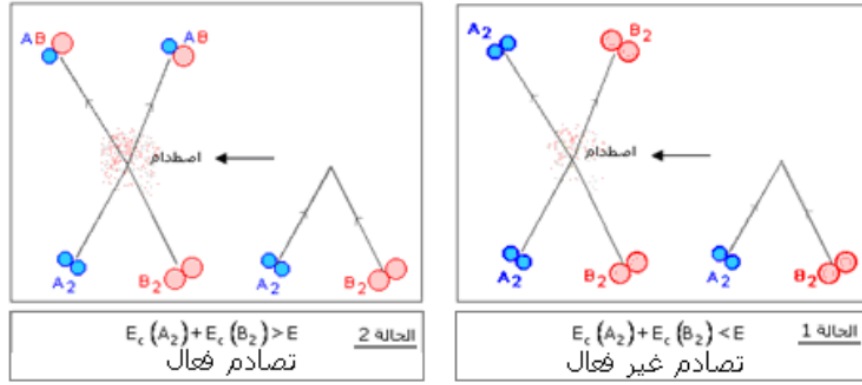


لكي يحصل التحول الكيميائي ينبغي أن تكتسب الدقائق طاقة E كافية لتكسير الروابط. الطاقة المكتسبة من طرف الدقائق مصدرها الطاقة الحركية التي تتوفر عليها. خلال تصادم بين دقيقتين، يمكن أن تحصل إحدى الحالتين التاليتين (أنظر الشكلين التاليين). في الحالة الثانية نقول أن التصادم فعال.

التصادمات التي تحدث بين جزيئات المتفاعلات و التي تؤدي إلى حصول تفاعل تسمى تصادمات فعالة.

تعريف

2 التتبع الزمني لتحول كيميائي

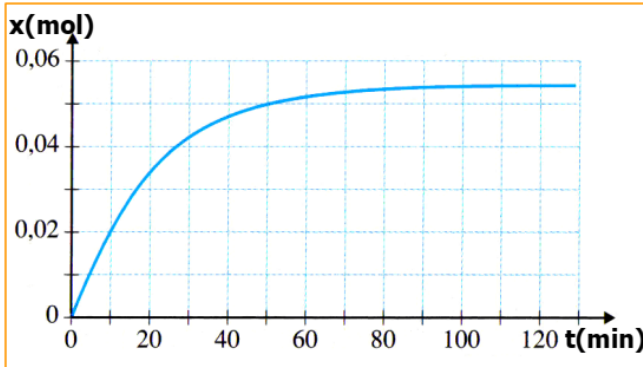


تفسير تأثير العوامل الحركية:

- يتزايد عدد التصادمات الفعالة بتزايد عدد الدقائق لوحدة الحجم أي بتزايد تركيز المتفاعلات.
 - يتزايد عدد التصادمات الفعالة بتزايد الطاقة الحركية للدقائق أي بتزايد درجة الحرارة.
- و علما أن سرعة التحول ترتفع بارتفاع عدد التصادمات الفعالة، فإن سرعة التحول ترتبط بدرجة الحرارة والتركيز.

تمرين تطبيقي

يمثل المبيان التالي التغيرات بدلالة الزمن لتقدم تفاعل أيونات بروكسو ثنائي كبريتات مع أيونات اليودور في محلول مائي حجمه $V=1\text{ l}$. معادلة التفاعل هي:



- 1- حدد سرعة التفاعل في اللحظتين $t = 0$ و $t = 50 \text{ min}$. أعط تفسيراً لتغير هذه السرعة.
- 2- حدد زمن نصف التفاعل.
- 3- ماذا يمكن أن نقول عن التفاعل في اللحظة $t = 100 \text{ min}$ ؟