

التابع الزمني لتحول كيميائي

I . تقدم تفاعل كيميائي

تخدم تفاعلاً كيميائياً مقدار رمزه x يمكن من تمييز تطور المجموعة الكيميائية بين حالتها البدئية وحالتها النهائية.

تعريف

بالنسبة لتفاعل كيميائي معادلته:

- الحدول الوصفي:

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

- تعبر 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

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

تعرف السرعة الحجمية لتفاعل كيميائي بالعلاقة التالية: $(\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1})$

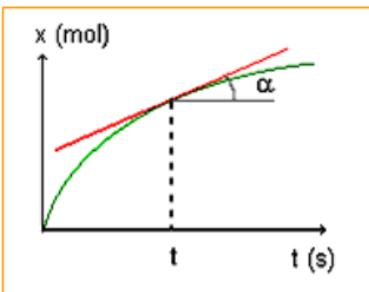
تعريف

النسبة $\frac{dx}{dt}$ تمثل المشتقه بالنسبة للزمن للتقدم x وحجم الخليط التفاعلي.

- التحديد المياني للسرعة الحجمية

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

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

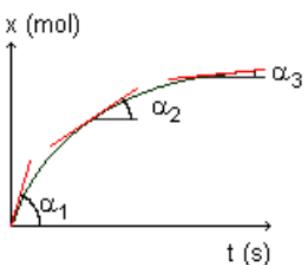


$$\tan \alpha \text{ تساوي عديا } \frac{dx}{dt}$$

• تطور السرعة الحجمية

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.

خاصية



يتناقص ميل المماس مع الزمن وبالتالي تتناقص سرعة التفاعل.

تفسر هذه الخاصية بتأثير التركيز المولى للمتفاعلات على سرعة التفاعل: خلال التفاعل تختفى المتفاعلات فتنخفض تركيزها وبالتالي تنخفض سرعة التفاعل.

لا تتحقق هذه القاعدة دائماً و خاصة في الحالتين التاليتين:

- في حالة تفاعل كيميائي ناشر للحرارة يمكن أن ينغلب العامل الحركي لدرجة الحرارة على العامل الحركي للتركيز المولى،
- في حالة حفز ذاتي أي حينما يلعب أحد النواتج دور الحفاز.



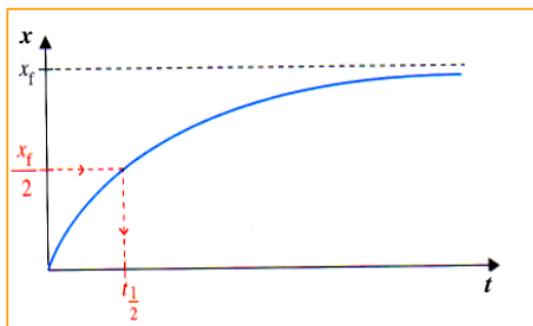
III . زمن نصف التفاعل

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

تعريف

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

النهائية x_f :



إذا كان التحول كلياً (ما يعني اختفاء المتفاعل الحدي) فإن التقدم النهائي يساوى 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 المباني ($f(t)$) ثم سرعة التفاعل.

• الطريقة الكيميائية

تتمثل في معايرة متفاعل أو ناتج خلال التفاعل. وهي طريقة لا تسمح بتسجيل مستمر لتطور كمية المادة أو التركيز المولى 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 متلجم 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

تمثل في قياس مقدار فيزيائي يرتبط بالتركيز المولى لأحد الأنواع الكيميائية في الخليط المتفاعله 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 غازاً.

وهي طرائق تسمح بتسجيل مستمر و مباشر لتطور تحول كيميائي دون التشوش عليه.

تعتبر تقنية قياس ملائمة لتبني تفاعلاً كيميائياً إذا كانت المدة التي يستغرقها هذا القياس أقل من عشر  زمن نصف التفاعل.

IV. التفسير المجهرى للحركة الكيميائية

• الارتجاج الحراري

الدقائق (جزئات، أيونات، ذرات) المكونة لجسم مائع لها حركة سريعة وغير مرتبة، وبسبب هذه الحركة تمتلك طاقة حركة مجهرية مرتبطة بدرجة الحرارة.

تغير درجة الحرارة يغير عن تغير في ارتجاج هذه الدقائق، ولهذا سمي هذا الأخير الارتجاج الحراري.

• المظاهر الطacci لتحول

ليكن التفاعل التالي:



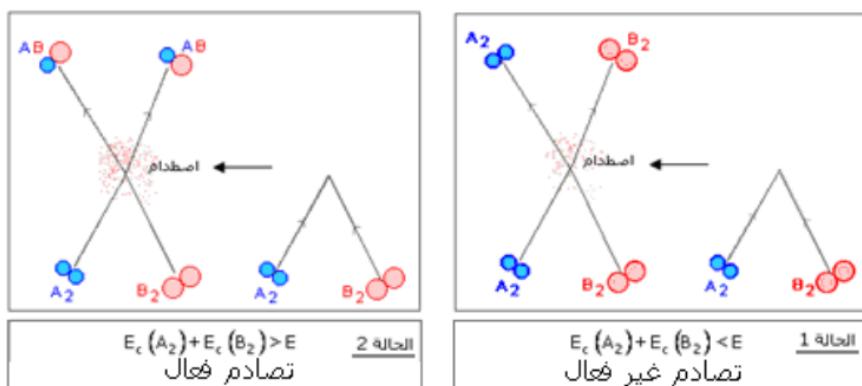
لكي يحصل التحول الكيميائي ينبغي أن تكتسب الدقائق طاقة E كافية لتكسير الروابط. الطاقة المكتسبة من طرف الدقائق مصدرها الطاقة الحركية التي تتوفّر عليها. خلال تصادم بين دقيقتين، يمكن أن تحصل إحدى الحالتين التاليتين (أنظر الشكلين التاليين). في الحالة الثانية نقول أن التصادم فعال.

التصادمات التي تحدث بين جزيئات المتفاعلات و التي تؤدي إلى حصول تفاعل

تعريف

تسمى تصادمات فعالة.

2 التتبع الزمني لتحول كيميائي

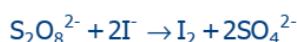


• تفسير تأثير العوامل الحرارية:

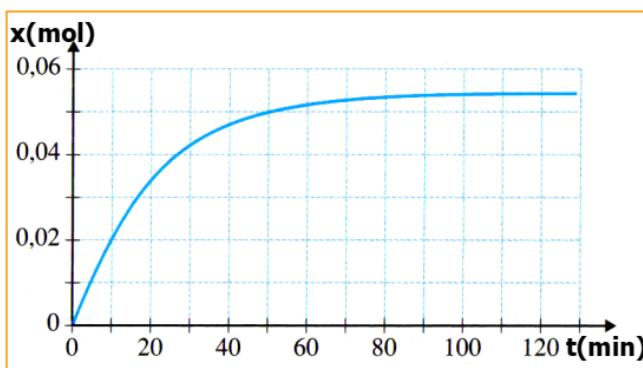
- يتزايد عدد التصادمات الفعالة بتزايد عدد الدقائق لوحدة الحجم أي بتزايد تركيز المتفاعلات.
 - يتزايد عدد التصادمات الفعالة بتزايد الطاقة الحرارية للدقائق أي بتزايد درجة الحرارة.
- وعلماً أن سرعة التحول ترتفع بارتفاع عدد التصادمات الفعالة، فإن سرعة التحول ترتبط بدرجة الحرارة والتركيز.

تمرين تطبيقي

يمثل المبيان التالي التغيرات بدلالة الزمن لتقدير تفاعل أيونات بروكسو ثنائي كبريتات مع أيونات اليودور في



محلول مائي حجمه $V=1\ell$. 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

? $t = 100 \text{ min}$ اللحظة