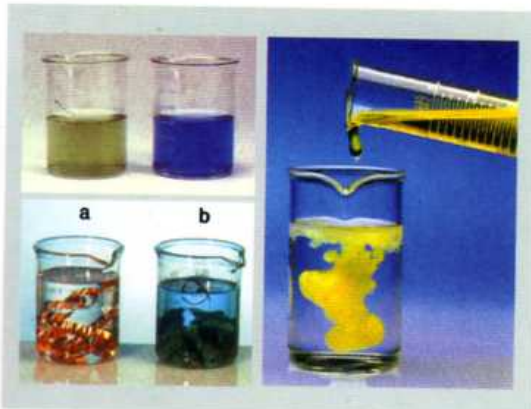




3

العلوم الفيزيائية

تطور جملة كيميائية



■ التحول الكيميائي

- **سريعا أو لحظيا**. إذا كان تطور الجملة يصل إلى حالته النهائية مباشرة عند التلامس بين المتفاعلات.
 $t(ms, \mu s)$
- **بطيئا**. إذا كان تطور الجملة يدوم عدة ثواني إلى عدة دقائق.
- **لا متناهي البقاء**. إذا كان التطور يدوم عدة أيام أو عدة أشهر أو عدة أعوام أو عدة قرون.

■ سرعة التفاعل

● **سرعة تشكل النوع A**. $V_A = \frac{dn}{dt} = \frac{n-n_0}{t}$

● **السرعة المتوسطة لتشكيل النوع A**. $V_{Am} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$

- **السرعة الحجمية للتفاعل في وسط مائي حجمه V**.

$V = \frac{1}{v} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{v} \frac{(x-x_0)}{t}$ $V_A = \frac{d[A]}{dt} = \frac{[A]-[A_0]}{t}$

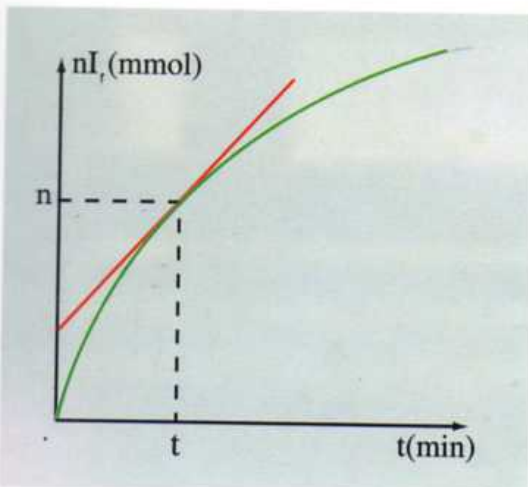
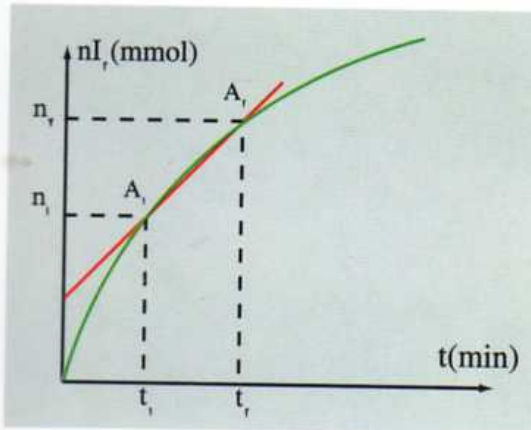
● **سرعة التفاعل** $V = \frac{dx}{dt}$

- تمثل بيانيا ميل المماس للمنحنى عند اللحظة t . حيث x يمثل تقدم التفاعل

● **سرعة اختفاء النوع D** $V_D = -\frac{dn_D}{dt}$

- **السرعة الحجمية لاختفاء D**

$V_A = -\frac{d[D]}{dt} = -\frac{[D]-[D_0]}{t} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$



■ الناقلية الكهربائية

$$G = \frac{I}{U} = \sigma \frac{S}{\ell}$$

Siemens

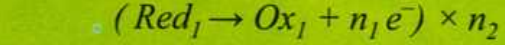
$\sigma = (\lambda_{x^-} + \lambda_{x^+}) C$

$S.m^2.mol^{-1}$ $mol.m^{-3}$



■ الثنائية (مرجع/مؤكسد)

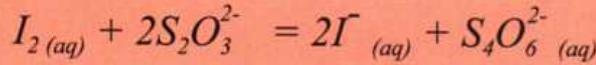
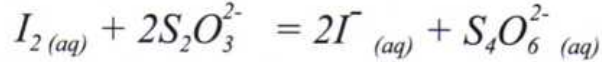
تفاعل الأكسدة والإرجاع هو تفاعل يحدث بين المؤكسد للثنائية والمرجع لثنائية أخرى ويتم فيه انتقال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد.



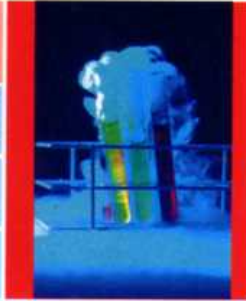
■ متابعة تحول كيميائي عن طريق المعايرة

- معايرة نوع كيميائي في محلول مائي هو تعيين تركيزه المولي في هذا المحلول.
- في عملية المعايرة وعند التكافؤ، المتفاعل المعيار والمتفاعل المعيار يتفاعلان كلياً.

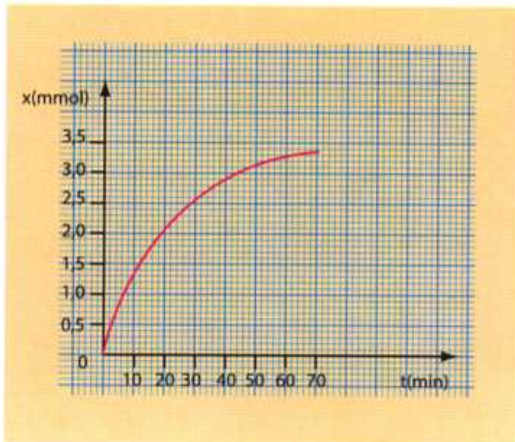
معادلة التفاعل الكيميائي النمذج للمعايرة



الحالة الابتدائية	$n_0(I_2)$	$n_0(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x$	$n_0 - 2x$	$2x$	x
حالة التوازن	$n_0 - x_e$	$n_0 - 2x_e$	$2x_e$	x_e



تعيين التقدم x إنطلاقاً من عدد مولات المتفاعلات أو النواتج



$$\left\{ \begin{array}{l} n_0(S_2O_3^{2-}) - 2x_e = 0 \\ n_0(I_2) - x_e = 0 \end{array} \right. \text{ عند التكافؤ :}$$

$$x_e = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} = n_0(I_2)$$

$$n_0(I_2) = \frac{n_0(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_3 V_e}{2}$$

■ متابعة تطور جملة كيميائية

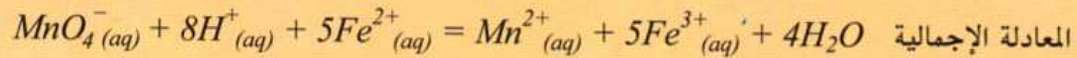
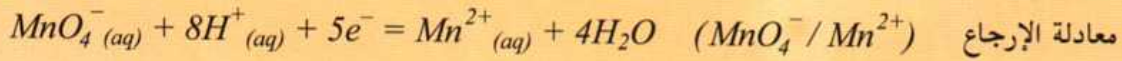
يسمح التقدم x لتفاعل كيميائي (مقدرا بـ mol) بمتابعة تطور التحول الكيميائي. خلال تفاعل تام، التقدم الأعظمي يوافق الاختفاء الكلي للمتفاعل المحد.

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
		$aA + bB \rightarrow cC + dD$			
الحالة الابتدائية	0	$n_1(A)$	$n_2(B)$	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_1(A) - ax$	$n_2(A) - bx$	cx	dx
الحالة النهائية		$n_1(A) - ax_{max}$	$n_2(A) - bx_{max}$	cx_{max}	dx_{max}

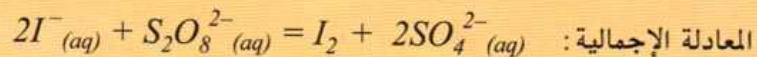
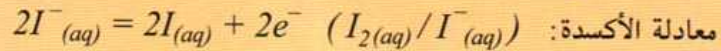
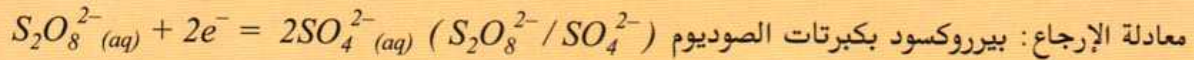
إنشاء جدول التقدم

أهم المعادلات المتفاعلات الكيميائية السريعة والبطيئة والبطيئة جدا

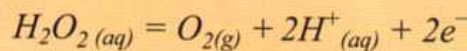
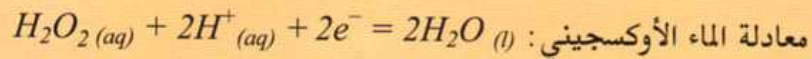
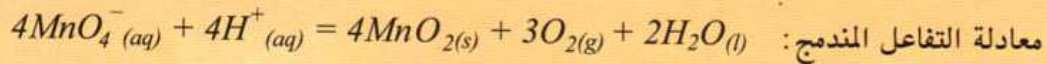
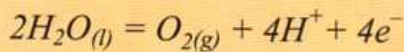
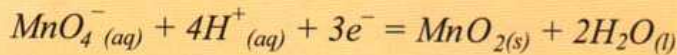
■ **التحولات السريعة** (محلول برمنغنات البوتاسيوم) مع كبريتات الحديدي الثنائي:



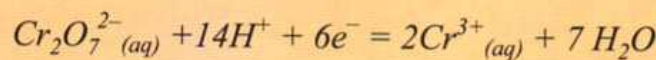
■ **التحولات البطيئة**



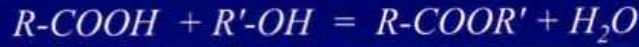
■ **التحول الكيميائي البطيء جدا**



معادلة إرجاع بكرومات البوتاسيوم إلى شاردة كروم:



مراقبة الحالة النهائية



الحالة الابتدائية	n_0	0	0	0
الحالة النهائية	$n_0 - X_f$	$n_0 - X_f$	X_f	X_f

جدول التقدم
لتفاعل الأسترة

● مردود الأسترة

في حالة مزيج ابتدائي متساوي كمية المادة (متساوي المولات) من الحمض الكربوكسيلي والكحول فإن مردود الأسترة يتعلق بصنف الكحول المستعمل.

$$r_{\text{أسترة}} = \frac{X_f}{X_{\text{max}}} = \frac{n}{n_0} = \frac{\text{كمية مادة الكحول أو الحمض المتفاعل}}{\text{الكمية الابتدائية للحمض أو الكحول}} = \text{مردود الأسترة}$$

● مردود إمامة الأسترة

$$r'_{\text{إمامة}} = \frac{X_f}{X_{\text{max}}} = \frac{n}{n_0} = \frac{\text{كمية المادة للأستر أو للماء المتفاعل}}{\text{الكمية الابتدائية للأستر أو الماء}} = \text{مردود إمامة الأسترة}$$

● ثابت التوازن K

في حالة مزيج تفاعل الأسترة :

$$K = \frac{[الأستر]_r [الماء]_r}{[الحمض]_r [الكحول]_r}$$

$$K = \frac{n_{\text{الأستر}} n_{\text{الماء}}}{n_{\text{الحمض}} n_{\text{الكحول}}}$$

مراقبة سرعة تفاعل الأسترة (أو إمامة الأسترة)

تتزايد سرعة التفاعل دون تغيير المردود :

■ إذا زادت درجة الحرارة

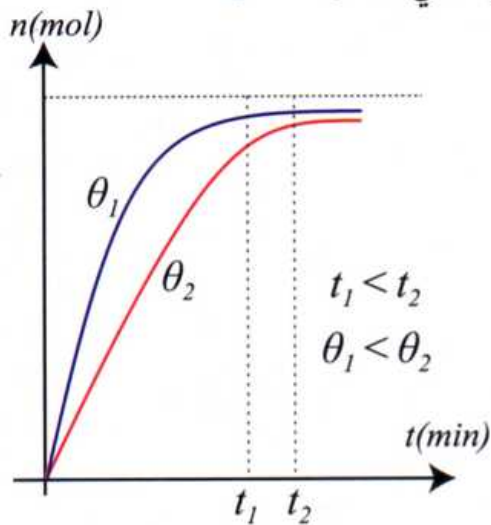
■ إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز

(زيادة شوارد H^+) H_2SO_4

● مراقبة مردود التفاعل

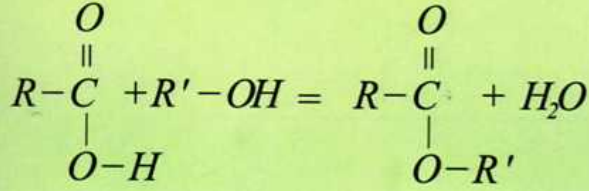
يزداد مردود التفاعل في الحالات التالية

- المزيج الابتدائي غير متساوي كمية المادة.
- إجراء تفاعل الأستر بكلور الإسيل بدل الحمض الكربوكسيلي يجعل التفاعل تاما.



تحولات الأسترة وإماهة الأسترة

الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر هي :

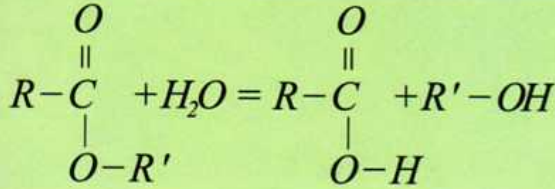


تفاعل الأسترة

تفاعل الأسترة هو تفاعل حمض كربوكسيلي ضعيف مع كحول فينتج أستر وماء حسب معادلة التفاعل التالية:

أستر + ماء = كحول + حمض كربوكسيلي

الصيغة الجزيئية المجملة للأستر هي : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ مع $n \geq 2$

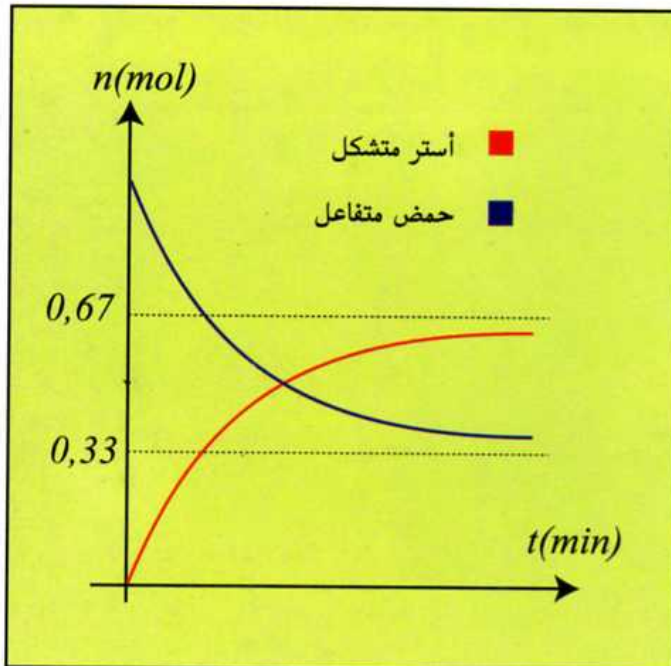


تفاعل إماهة الأسترة هو تفاعل أستر مع ماء فينتج حمضا كربوكسليا وكحولا.

كحول + حمض كربوكسيلي = أستر + ماء

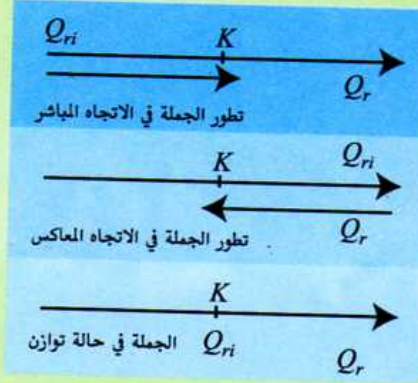
● خصائص تفاعلي الأسترة وإماهة الأسترة

يمكن ان نجمع هذه الخصائص في كلمة «ملاعب»



التطور التلقائي لجملة كيميائية

إذا كان:



$Q_r < k$ تتطور الجملة في الإتجاه المباشر للتفاعل.

$Q_r > k$ تتطور الجملة في الإتجاه المعاكس للتفاعل.

$Q_r = k$ لا تتطور الجملة، حالتها في توازن كيميائي.

التحول التلقائي

تحول يحدث عفويا ويمكن أن يكون بتحويل الكتروني مباشر أو غير مباشر.

يتشكل العمود من نصفين، ومن وصلة

كهروكيميائية ويتميز بقوة محرقة كهربائية

عند اشتغال العمود يتولد تيار كهربائي في

الدائرة الخارجية بسبب تحويل الكتروني غير

مباشر بين المرجع والمؤكسد.

كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال

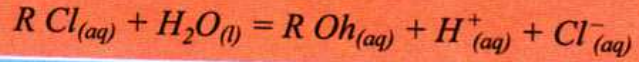
$$Q = I \Delta t = z \cdot x \cdot F$$

عندما تصل الجملة الكيميائية إلى حالة التوازن

عن الإشتغال $I=0$.

متابعة تحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية

الماء والإيثانول +2 كلور 2 مثيل بروبان: حسب المعادلة:



الحالة الابتدائية	n_0	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	0	زيادة	x_f	x_f	x_f

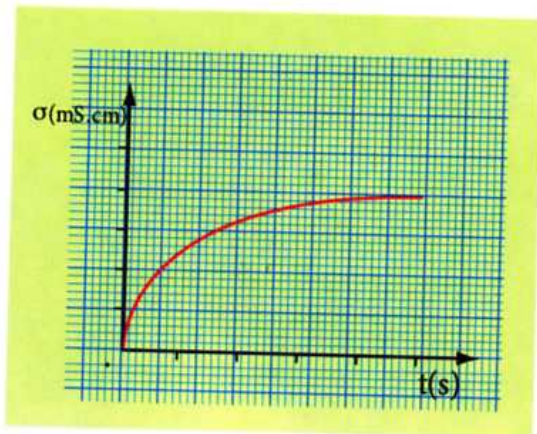
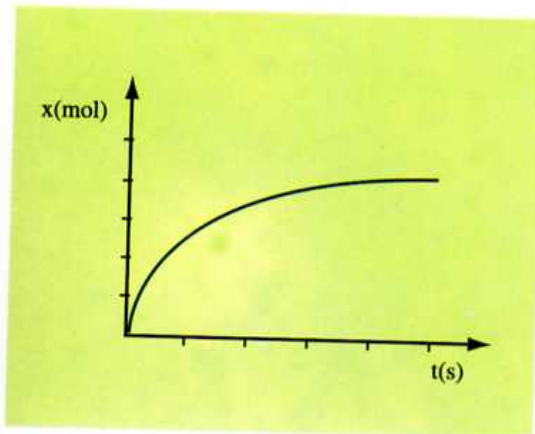
$$x_f = n_0 \Rightarrow [H^+](t) = [Cl^-](t) = \frac{x(t)}{V}$$

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

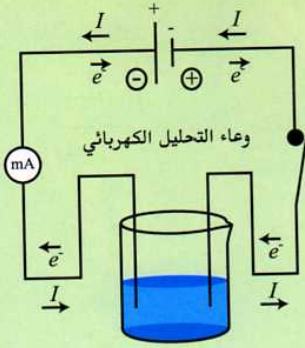
$$\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{n_0}{V}$$

إن قياس الناقلية النوعية لوسط تفاعلي يسمح بالمتابعة المستمرة لتقدم التفاعل خلال تطور جملة كيميائية

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{n_0} \Rightarrow x(t) = \frac{n_0}{\sigma_f} \sigma(t)$$



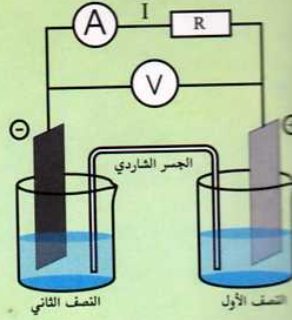
■ التحول القسري



التحول القسري تحول مفروض بواسطة طاقة خارجية.

التحليل الكهربائي لتحلل شاردني (محلول أو مصهور) تحول قسري. عند المصعد (القطب +) تحدث أكسدة وعند المهبط (القطب -) يحدث إرجاع. خلال عملية التحليل الكهربائي يترسب معدن أو ينطلق غاز.

يمكن استغلال عملية التحليل الكهربائي صناعيا من أجل إنتاج معدن، تنقية معدن، تغطية جسم بواسطة معدن أو إنتاج غاز....



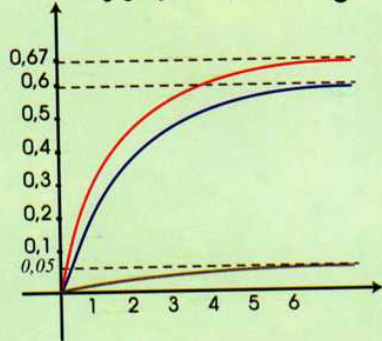
ΔG ومن أجل تقدم $x(mol)$ هي

$Q_{rf} = k$ فإن العمود يتوقف

مراقبة تحول كيميائي

■ مراقبة سرعة تفاعل الأسترة (أو إماهة الإستر).

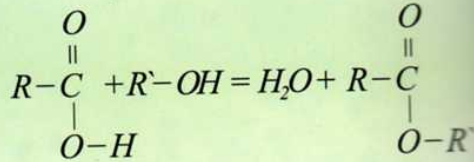
- ارتفاع درجة الحرارة يسرع التفاعل دون تغيير المردود.
- الشوارد تسرع التفاعل دون تغيير المردود.



مراقبة مردود التحول

- استعمال مزيج ابتدائي غير متكافئ في كمية المادة يحسن مردود التفاعل.
- حذف الإستر (أو الماء) المتشكل خلال تحول الأسترة، يجعل التحول تاما.
- استعمال كلور الأسيل $RCOCl$ ، بدل الحمض الكربوكسيلي، يجعل التحول تاما.
- لحذف الأستر المتشكل، نضيف إلى الوسط التفاعلي محلول لأساس قوي، فيحدث تفاعل يسمى تفاعل التصبن (إذا كان الإستر نوعا دهنيا، نحصل على صابون)

تفاعل الأسترة وتفاعل إماهة الإستر يحدثان في نفس الوقت في تحول الأسترة أو في تحول إماهة الأستر، يمكن نمذجة تحول الأسترة بالتفاعل ذي معادلة:



تحول الأسترة (أو تحول إماهة الأستر) بطيء، غير تام، لا حراري بحيث عند الحالة النهائية، تكون حالة الجملة في توازن كيميائي.

من أجل مزيج ابتدائي متكافئ في كمية المادة إن مردود الأسترة لا يتعلق بالحمض المستعمل ولكن يتعلق بصنف الكحول:

- إذا كان الكحول أوليا $r = 67\%$ (أسترة) أي $r = 33\%$ (إماهة)
- إذا كان الكحول ثانويا $r = 60\%$ (أسترة) أي $r = 40\%$ (إماهة)
- إذا كان الكحول ثلاثيا $r = 5\%$ (أسترة) أي $r = 95\%$ (إماهة)