

الامتاحة الزمنية لتحويل كيميائي

جدول التقدم:

الناقلية الكهروكيميائية:

$$G = k \cdot S \quad G = \frac{I}{u}$$

$k = \frac{S}{L} \left(\frac{m^2}{m} \right) = \text{ثابت الناقلية} \left(\frac{S}{m} \right)$
 $S = \sum \lambda_{x_i} [x_i]$
 ناقلية نوعية (S.m⁻¹)
 ناقلية نوعية مولية متبادلية (S.m².mol⁻¹)

مكتسبات قبلية:

كمية المادة: (mol)

$$n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{CV}{V} \left(\frac{mol}{L} \right)$$

$$n = \frac{V_g}{V_m} \left(\frac{L}{mol} \right) \quad n = \frac{PV}{RT} \left(\frac{m^3}{Pa} \right)$$

$$n = \frac{N}{N_a} \quad C_m = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$C_m = \frac{m}{V}$ كثافة المول
 $C_m = C \cdot M$ التركيز المولي
 التركيز الكتلي

المعادلة	$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$				
الحالة	كميات المادة				
التقدم	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0
لحظة	x	$n_0(A) - \alpha x$	$n_0(B) - \beta x$	γx	δx
نها	x_f	$n_{0A} - \alpha x_f$	$n_{0B} - \beta x_f$	γx_f	δx_f

S: مساحة صفيحة خلية قياس الناقلية.
 L: البعد بين الصفيحتين.
 S: سيمنست (وحدة الناقلية).
قوانين التحديد (التخفيف):

التركيز المولي لمطول تحاري:

$C = \frac{10 P \cdot d}{M}$
 P : نقاوة ب. %
 M : الكتلة المولية
 d : كثافة
 $P = \frac{m}{m_{تقاربية}} \times 100$ النقاوة

- التقدم x_f : هو قيمة التقدم عند نهاية التفاعل.
 - التقدم الأعظمي x_{max} : هو قيمة التقدم عند اختتام التفاعل المراد.

لايجاد التفاعل المراد

إذا كان A مراد (أي اختفي) عند نهاية التفاعل:

$$n_0(A) - \alpha x_{max} = 0 \quad x_{max_A} = \frac{n(A)}{\alpha}$$

وإذا كان B مراد:

$$n_0(B) - \beta x_{max} = 0 \quad x_{max_B} = \frac{n(B)}{\beta}$$

تأخذ دائما القيمة الكبرى لـ x_{max}
 أي إذا كان $x_{max_A} < x_{max_B}$
 فإن $x_{max} = x_{max_A}$ و التفاعل المراد هو A

$C_i V_i = C_f V_f$
 C_i : تركيز المحلول المركز
 C_f : تركيز المحلول المخفف
 $F = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$ معدل التحديد
 $V_{eau} = V_f - V_i$ حجم الماء المضاف
 $V_f = V_i + V_{eau}$ حيث

$d = \frac{m}{m_{eau}} = \frac{J}{J_{eau}} = f$ الكثافة (كغ/لتر)
 $(J_{eau} = 1g/cm^3)$
 غاز: $d = \frac{m_g}{m_{air}} = \frac{J_g}{J_{air}} = \frac{M}{29}$
 $(J_{air} = 1.29g/l)$ غازات في تنوع الظروف

لمعرفة هل المزيج ستيو مترى :

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_B}{\beta}$$

مفحة بماذا المزيج ستيو مترى أي أن A و B المتفاعلات يصفيان معا

وإذا كانت غير مفحة أن $\frac{n_A}{\alpha} \neq \frac{n_B}{\beta}$ فإن المزيج غير ستيو مترى

وأيضا المتفاعلات معد و الآخر بزيادة المتفاعل المعد هو الذي يصفى أولا عند نهاية التفاعل

إذا كان $x_{max_1} = x_{max_2}$

فإن $x_{max} = \frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_B}{\beta}$

إذا اصفى المتفاعل المعد عند نهاية التفاعل فإن $x_f = x_{max}$ والتفاعل تام

إذا لم يصفى المتفاعل المعد عند نهاية التفاعل فإن $x_f < x_{max}$ والتفاعل غير تام

x_f هو أصغر قيمة ل x_{max} حصل إليه عند توقف تطور العملية الكيميائية x_{max} أكبر قيمة يبلغها تقدم التفاعل وتتحقق عند توقف التفاعل الكيميائي بانتفاء أحد المتفاعلات لاستهلاك المتفاعل المعد

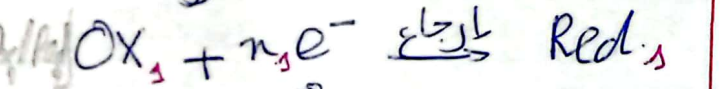
تفاعلات الأكسدة-إرجاع: -2-

المؤكسد (Ox): كل فرد كيميائي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر

المزيج (Red): كل فرد كيميائي قادر على فقد إلكترون أو أكثر خلال تحول كيميائي

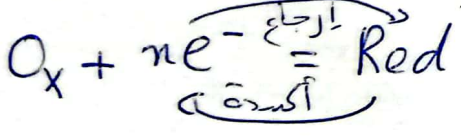
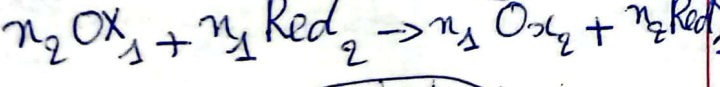
تفاعل الأكسدة: هو التحول الكيميائي الذي يحدث فيه فقد إلكترونات

تفاعل الإرجاع: هو التحول الكيميائي الذي يحدث فيه اكتساب إلكترونات



تفاعل الأكسدة-إرجاع: هو كل تحول كيميائي يحدث فيه تعادل للإلكترونات بين المؤكسد والمزيج (أي ثنائيتين)

- وهو تفاعل يحدث في أن واحد، لا تفاعل إرجاع بدون أكسدة ولا تفاعل أكسدة دون إرجاع



لموازنة هذه المعادلات :

* موازنة الذرات ماعدا H و O

* موازنة الأوكسجين بالماء H₂O

* موازنة الهيدروجين بـ H⁺ بشوارد H⁺

* موازنة الشحنة بإلا إلكترونات e⁻

* إذا أردنا استبدال H⁺ بـ H₃O⁺ نضيف لكل طرف جزيئات الماء H₂O بنسب عدد شوارد الماء

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

1 التحول السريع: ينتهي مباشرة عند التلامس بين المتفاعلات. يستغرق أقل من 15 دقيقة (تطور بطيء)

2 التحول البطيء: يستغرق عدة ثواني، دقائق أو ساعات ويمكن متابعتها بالعين المجردة (تطور بطيء) وهو الذي ندرس

3 التحول البطيء جدا: يستغرق عدة أيام، أشهر وحتى سنوات (تطور بطيء جدا)

أمثلة: 1- (Na⁺, OH⁻) مع BBT

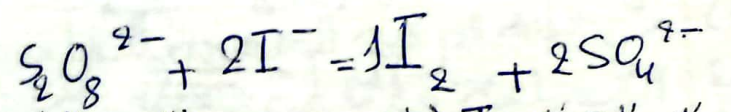
2- (K⁺, MnO₄⁻) مع (Fe²⁺, SO₄²⁻)

3- تفاعلات المعايرة: (K⁺, I⁻) مع (S₂O₈²⁻, K⁺)

4- Cu مع (Ag⁺, NO₃⁻)

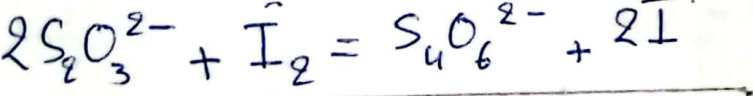
5- التفكك الذاتي للماء الأوكسجيني

ومن هذه العلاقة نستطيع استنتاج تقدم ورسع البيان $x = f(t)$ و استنتاج λ في كل لحظة
طريقة المعايرة:



بملاحظة تشكل I_2 (ثنائي اليود ذو اللون البني الفاتح) الذي نقوم بقياس كمية مادته ومنه التركيز وهذا معايرة حجوم جزئية خاصة في لحظات t معينة من المزيج التفاعلي الذي حجمه V بواسطة

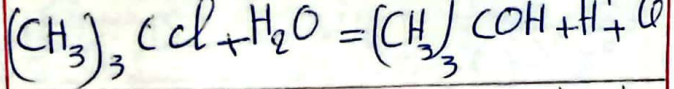
ثيو كبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ تركيزه المولي C مع التبريد وإضافة النشا (شفاف يأخذ اللون الأزرق بوجود I_2) وذلك لحساب التفاعل وهو معايرة مساعد الذي معادلة تفاعله هي



CV	n_0	0	0
CV - 2x	$n_0 - x$	x	2x
CV - 2xE	$n_0 - xE$	xE	2xE

فالمعايرة وعند الكاف يكون المزيج التفاعلي ستيو مترى (يحتفي المتفاعلان معا) ومنه:

طريقة قياس الناقلية (غير رياضية)
 نختار التحول العام باماهة E - كلور-
 E ميثيل بروبان حيث يمكن قياس الناقلية النوعية $S(t)$ لوجود شوارد في الوسط التفاعلي، نقوم بحساب التقدم $x(t)$ من علاقة نضعها:



n_0	+	0	0	0
$n_0 - x$	+	x	x	x
$n_0 - xE$	+	xE	xE	xE

لدينا: حسب قانون كولومبي:
 $S = \sum \lambda_i [X_i]$
 $S(t) = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$
 وحسب جدول التقدم:

$$n_{H_3O^+} = x \quad n_{Cl^-} = x$$

$$[H^+] = \frac{x(t)}{V_T} \quad [Cl^-] = \frac{x(t)}{V_T}$$

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

وكذلك $S_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x_f}{V_T}$
 وبالقسمة نجد:
 $\frac{S(t)}{S_f} = \frac{x(t)}{x_f}$
 $x(t) = \frac{S(t)}{S_f} \cdot x_f \quad x_f = n_0$
 $x(t) = \frac{S \cdot V(t)}{\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}}$

5- سعة (صفه عشوي مع كحول) -
 وضع بلورات من برمنغنات البوتاسيوم في الماء

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي:
 - هي معرفة تطور X أو n أو C ...
 خلال الزمن t لأجل الدراسة والتحكم
 وتوجد عدة طرق للمتابعة منها:
الناقلية، المعايرة، قياس حجم الغاز أو الضغط

هي دراسة التفاعل بتتبع التقدم X حيث قيمته تتزايد أما بغيره يتناقص حتى يتعدم (X قيمة نظرية)

لمتابعة تفاعل كيميائي يجب قياس أحد المقادير الفيزيائية (الناقلية النوعية S - الضغط P ، PH) أو أحد المقادير الكيميائية (المعايرة) وذلك خلال:
 - اختيار مقدار مناسب تربطه علاقة مع تركيز أحد المتفاعلات أو النواتج المتكونة للخليط المتفاعل
 - يتم قياس المقدار في لحظات مختلفة

بإستعمال جدول التقدم يجب ربط المقدار المقاس بتقدم $x(t)$ للتفاعل المطلوب ومن ثم نستطيع استنتاج تركيب المجموعة في كل لحظة أثناء تطورها.

بالمقدار المعطى في المعنى بتعبير $\frac{dx}{dt}$ على x التي نعوضه $\rightarrow \frac{dx_{max}}{t}$ ونقرأ $\frac{dx}{dt}$ نمدد ونسقط

سرعة التفاعل:

- السرعة المتوسطة (بين لحظتين)

$$v_{avg} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

- عند لحظتين

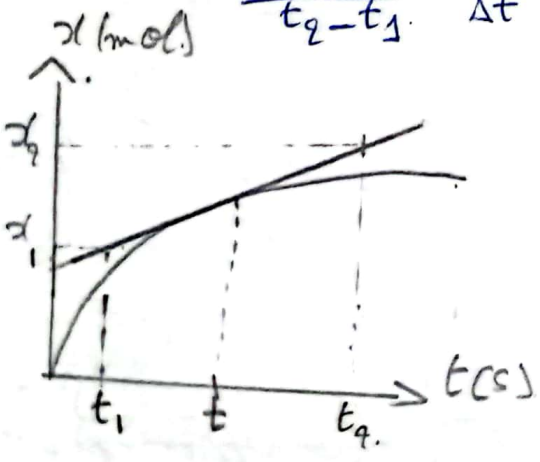
$$v = \frac{dx}{dt}$$

تمثل رياضياً المشتقة ونقول مشتقة x بالنسبة لـ t أما رياضياً فهي الميل في بيان x وحدثها mol/s

في Δx تكون متساوية في المعنى

تعريفها: هي مقدار تغير التقدم خلال الزمن ميل المماس

$$v = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad mol/s$$



لمتابعة تفاعل بطيخ نقوم بمعايرة أحد النواتج أو أحد المتفاعلات في لحظات زمنية مختلفة وعند كل معايرة نقوم بإضافة الماء البارد والتلخ (الجليد) لتذويب (توقيف) التفاعل في لحظة المماس لأن المعايرة تفاعل سريع ويتحقق في نهاية التفاعل الذي هو الحالة الكيميائية التي يكون فيها كمية مادة المعايير (ببشر) والمعاير (سحابة) متناسبة بعدد أيون السكروز مشرب أي يكون قانون التكاثر: $n(A) = n(B)$ معاير

المعاملات السكروز مشرب: معاملات رياضية تدل على الأسرع تسكلا والأسرع إضعافا

زمن نصف التفاعل: هو المادة الرئيسية الموافقة لبلوغ التقدم نصف قيمته الأعظمية التفاضلية أي لما $x = \frac{x_{max}}{2}$ يكون $t = t_{1/2}$ تحديد قيمته

نقرأ أنت أجل $t = t_{1/2}$ على محور x القيمة $x = \frac{x_{max}}{2}$ نمدد ونسقط التقاطع على محور t فنجد $t_{1/2}$ في حالة منحنى x أما في حالة منحنى آخر نجد علاقة

$$-4- \quad CV_E - 2x_E = 0 \quad x_E = \frac{CV_E}{2}$$

$$n_0 - x_E = 0 \quad x_E = n_0$$

وَأخذ المساواة:

$$n_0 = \frac{CV_E}{2} \quad [I_2] \cdot V_0 = \frac{CV_E}{2}$$

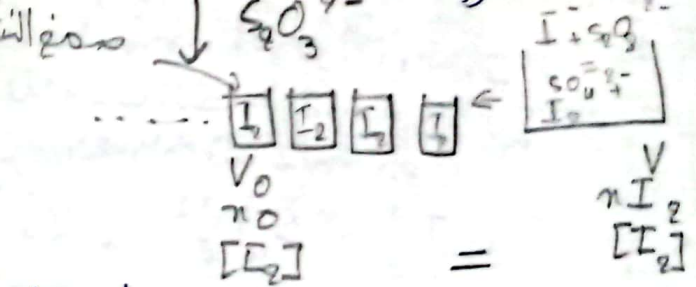
$$[I_2] = \frac{CV_E}{2V_0}$$

وهو تركيز ثنائي اليود المتشكل في الدراسة أما كمية المادة المتشكلة فهي

$$n I_2 = \frac{CV_E}{2V_0} \cdot V$$

$$n I_2 = x$$

وهي تساوي تقدم التفاعل t المدروس

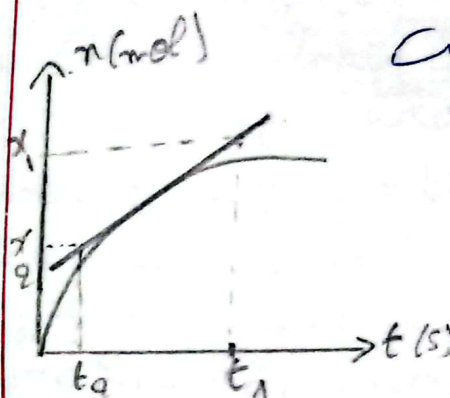


أي : لانجاز التبع الزمني بالمعايرة لتفاعل كيميائي يجب اتباع المراحل التالية :

- تقسيم المجموعة البدائية على مجموعات مماثلة ، تتم معايرتها في لحظات مختلفة قبل معايرة كل مجموعة - يتم توقيف التفاعل المدروس بوضعه في الماء البارد والتلخ
- باستعمال جدول تقدم التفاعل يجب ربط تركيز النوع الكيميائي المعايير بتقدم t للتفاعل المدروس
- وهم تم نستطيع إستنتاج تركيز المجموعة

التشكل : مقدار تغير كمية مادة النوع الكيميائي المتشكل خلال الزمن

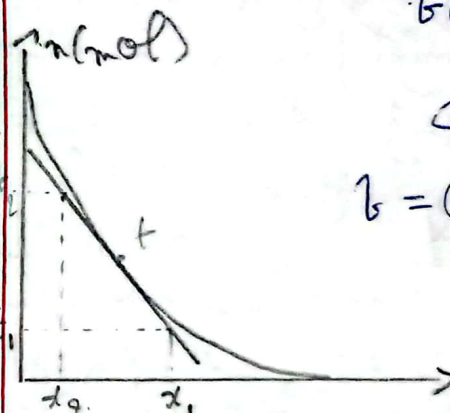
$$r(D) = \frac{dn(D)}{dt}$$



الحسابات من ميل المماس
 $r = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$

سرعة الاختفاء :

$$r(A) = -\frac{dn(A)}{dt}$$



الحساب : من ميل المماس
 $r = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1}$

مقدار تغير كمية مادة النوع الكيميائي المختفي خلال الزمن

تعني أن كمية المادة تتناقص والسرعة موجبة

السرعة الحجمية للتفاعل :

هي مقدار فيزيائي متجانس يعبر عن نسبة تغير التقدم x بدلالة الزمن في واحة الحجم

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

السرعة الحجمية للتشكل :
السرعة الحجمية للاختفاء :

$$r = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{dn}{dt}$$

وحدتها : mol/s/l

تلاحظ أن ميل المماس يتناقص مع مرور الزمن وعليه فالسرعة كذا لا تتناقص ويغير تناقصها عيا بتناقص كمية المادة في السرعة اللحظية (المتفاعلات) وتناقص التركيز في السرعة الحجمية أما معجزيا بتناقص عدد المتفاعلات الضعالة بين المتفاعلات

العلاقة بين السرعات :



$$r = \frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B = \frac{1}{c} r_C = \frac{1}{d} r_D$$

$$r_A = a r$$

$$r_B = b r \leftarrow \text{سرعة التفاعل}$$

$$r_C = c r$$

$$r_D = d r$$

العوامل الحركية :

درجة الحرارة : كلما ارتفعت يكون

تطور العملية الكيميائية أسرع ونفس ذلك بأنه كلما كانت درجة الحرارة عالية زادت من الطاقة الحركية الجزيئية للأفراد الكيميائية فتزيد من تواتر الاصطدامات الفعالة التي تزيد من سرعة التفاعل

التركيز الابتدائي للمتفاعلات :

كلما زاد كلما كان التفاعل أسرع ونفس ذلك بأنه كلما كان عدد الأفراد في وحدة الحجم أكبر كان تواتر الاصطدامات الفعالة أكبر و كان التحول أسرع

الوسيط : وهو نوع كيميائي يستخدم

بكمية قليلة لتسريع التفاعل ولا يظهر في معادلة التفاعل أي أنه لا يدخل كطرف فيها وأنواعه :

وسيط متجانس (وساطة متجانسة) :

لا يمكن التمييز بينه وبين باقي المتفاعلات له نفس الحالة الفيزيائية للمتفاعلات

وسيط غير متجانس : الحالة الفيزيائية

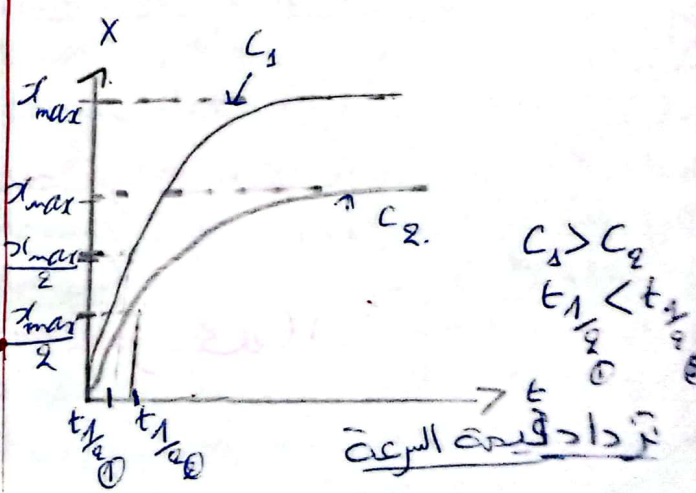
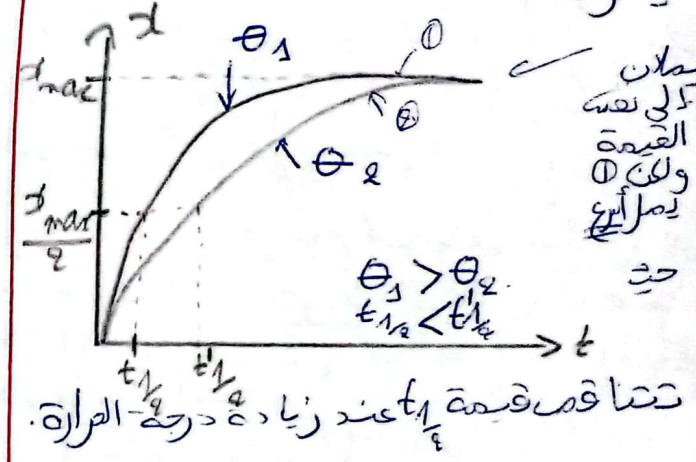
للمنتج تختلف عن الحالة الفيزيائية للمتفاعلات (لأنه نفس طبيعة المتفاعلات)

وسيط انزيمي : إنزيمات وسائط

هامة في البيولوجيا فمثلا في المادة الصلبة تساعد على حدوث التفاعلات البيوكيميائية

خط خط: يوجد وسطاً ذاتاً حيث
 الوسيط هو ناتج تفاعل
 - في حالة نوع كيميائي صلب كلما زادت
 مساحة سطح التلامس زادت
 السرعة

العامل الحركي: هو كل مقدار يمكن من تغير
 السرعة التي تتطور بها جسيمات كيميائية
 ويمكن له أن:
 - يبطل تحول كيميائي، أو يوقفه أو
 يسرعه.



- أمثلة عن الوسيط:
 1- شوارد Fe^{3+}
 2- البلاستيك
 3- اترين الكتالاز

البروتوكولات التجريبية:

- البروتوكول التجريبي لتحضير محلول حجمه V وتركيزه C انطلاقاً من محلول تجاري حجمه V_0 وتركيزه C_0 :
 * نحسب الحجم V_0 الواجب أخذه من المحلول التجاري بالعلاقة

$$C_0 V_0 = CV$$

* نأخذ بواسطة ماصة عيارية سعتمها V_0 منزودة بإحاطة من حجم من المحلول التجاري
 * نضعه في حوضلة عيارية سعتمها V ونكمل بالماء المقطر إلى عاية خط العيار مع الرج.

* البروتوكول التجريبي لعملية تصدير محلول (S_0) من مادة n للاصوال على محلول (S) وتركيزه C :
 - نحسب الحجم V_0 الواجب أخذه من المحلول الأصلي (S_0) بالعلاقة

$$F = \frac{V}{V_0} = n \quad V_0 = \frac{V}{n}$$
 نأخذ بواسطة ماصة عيارية سعتمها V_0 منزودة بإحاطة من حجم من المحلول (S_0) نضعه في حوضلة عيارية سعتمها

V ونكمل بالماء المقطر إلى عاية خط العيار مع الرج.

- البروتوكول التجريبي لتفاعل المعايرة Red
 - نملا السحامة بالمحلول المعاير D المحلول الذي نعاير به، ونضبطها عند الصفر
 - نخلط في بيشر المزيج التفاعلي عند نصف اللوحة التي نشغل فيها المقياسية $(t=0)$ ثم نوزعه على مجموعة من الأنابيب (الكوروس) - نأخذ الأنبوب الأول نضعه في حوضت به $(H_2O + جليد)$ موجود فوق مخطط مغناطيسي ونسجل الزمن الموافق لذلك
 - نعاير المزيج حتى الحصول على تعذر في اللون (ظهور أو اختفاء لون) ونقرأ أعلى السحامة حجم التكافؤ
 - نكرر نفس العملية مع بقية الكوروس

- البروتوكول التجريبي لتحضير محلول حجمه V وتركيزه C انطلاقاً من مادة صلبة كتلتها المولية M :
 - نحسب m الواجب أخذه من المركب الصلب

$$\frac{m}{M} = CV \quad m = MCV$$
 - بواسطة ميزان الكتروني نزن الكتلة m
 - نذيب m في بيشره كمية من الماء المقطر هو صوع فوق مخطط مغناطيسي
 - نزع مصقوي البشرفي حوضلة عيارية سعتمها V ونكمل بالماء المقطر إلى عاية خط العيار مع الرج

بقيّة $t_{1/2}$
 يقارن به تفاعل من حيث أيهما
 أسرع
 - يمكن أن نحدد به عملياً وتقريباً مهدة
 التفاعل التي تكون في حدود 7×10^{-11} أو 7×10^{-12}

في المتابعة بالناقلية
 - نكتب قانون كولروست
 - لغرض التراكيز بحميات المادة وعبارتها
 من جدول التقدم
 - نغزل المقادير التي تصوي لاني كسر والتي
 لا تصوي في كسر
 - نتصل على عبارة:

$$S = Ax + B$$

حيث
 S_0 : B (التي تصوي تصويها ندير وعانون
 كولروست عادي)

$$A: -a\lambda_A + b\lambda_B$$

a و b : معاملات سلكيو متران للتفاعل
 A و B

$$\text{وانطلاقاً من } -a\lambda_A + b\lambda_B$$

نعرف هل الناقلية تزيد أم تنقص:
 * حيث تزيد النقل (قيمة موجبة) يتناسب
 طرداً - البيان يطلع في

طال وجود سوار ناتجة فقط
 - يتناقض إذا كانت هناك سوار متفاعلة
 ولا يتعدى إذا كانت هناك سوار ساهدة
 أو إذا كانت المتفاعلات أكبر من
 النواتج

- تؤخذ بعين الاعتبار كل السوار في النقلة
 الساهدة والناجمة و المتفاعلة

* $[MnO_4^-]$ مثلا هذه الكتابة تعبر عن
 عدد غير محدود من القيم

$[MnO_4^-]_0$: أما هذه الكتابة تعبر عن قيمة
 واحدة ثابتة

- السرعة الابتدائية تكون أكبر ما يمكن