



## كلية العلوم

## القسم : الكيمياء

## السنة : الثالثة

1

## المادة : كيمياء فizيائیہ ۳

## المحاضرة : الرابعة/نظري / ترتيل دكتور

# A to Z مکتبہ

# Facebook Group : A to Z مكتبة



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



9

# الفصل الثالث

## حركة التفاعلات الكيميائية في الجمل المفتوحة

### The Rules of Simple Chemical Reactions in Open System

#### Introduction

#### 1 - مقدمة

بعد دراستنا للتفاعلات الكيميائية الجارية في الجمل المغلقة، والآلية التي تحدث عبرها، كان لا بد أيضاً من دراسة التفاعلات الكيميائية في الجمل المفتوحة. وهنا لابد من التمييز بين نوعين من التفاعلات الحاصلة في هذه الجملة:

1. التفاعلات الكيميائية البسيطة.

2. التفاعلات الكيميائية الحيوية المعتمدة في الأساس على ظاهر التبعثر أو الانتشار.

تجري تفاعلات البند الأول (1) في مفاعلات خاصة، وتنقسم إلى نوعين:

أ. التفاعلات الكيميائية التي تحدث في المفاعلات ذات المزج المثالي.

ب. التفاعلات الكيميائية التي تحدث في المفاعلات ذات المزج الطردي (الإزاحة) المثالي.

### 3 - 2 التفاعلات الكيميائية في المفاعلات ذات المزج المثالي

لدرس التفاعل الجاري في الحالة السائلة، والذي يحقق العلاقة التالية:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_i A_i = 0$$

مع الافتراض أن حجم الطور السائل،  $V$ ، ثابت. يغذي المفاعل بشكل مستمر بالمادة المتفاعلة ذات التركيز  $c_i^0$ ، وبسرعة حجمية قدرها  $u$ . وبهذه السرعة نفسها يخرج محلول من المفاعل بتركيز قدره  $c_i$ . يحرك محلول بسرعة، وبقوة بحيث يكون تركيز أي مركب في أي نقطة في المفاعل في لحظة زمنية  $t$  مساوياً  $c_i$ . يطلق على هذه المفاعلات المتمتعة بهذه الخاصية اسم المفاعلات ذات المزج المثالي. وهنا لا بد من ضرورة تحديد سرعة التفاعل، وتركيز المواد كتابع للزمن.

لدرس على سبيل المثال معادلة السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى:



التي تكتب بالشكل التالي:

$$u(c_1^0 - c_1) - k_1 V c_1 = V \frac{dc_1}{dt} \quad (1.3)$$

$$u(c_2^0 - c_2) - k_1 V c_2 = V \frac{dc_2}{dt} \quad (2.3)$$

حيث تمثل  $c_1^0$ ، و  $c_2^0$  تركيز المادة الأولية والناتجة عند اللحظة  $t = 0$ ، و  $c_1$ ،  $c_2$  المادة الأولية والناتجة  $A_1$ ، و  $A_2$  عند اللحظة  $t$  على الترتيب. بتكاملة العلقتين (1.3)، و (2.3) بالنسبة إلى تغيرات الزمن من  $0$  إلى  $t = t$ ، نجد:

$$c_1 = \frac{uc_1^0}{u + k_1 V} \left[ 1 + \frac{k_1 V}{u} \exp\left(-\frac{(u + k_1 V)}{V} t\right) \right] \quad (3.3)$$

$$c_2 = \frac{k_1 V c_1^0}{u + k_1 V} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(u + k_1 V)}{V} t\right) \right] \quad (4.3)$$

تصف العلاقاتان (3.3)، و (4.3) المرحلة الأولية غير المستقرة للعملية. ومع مرور الزمن تميل التراكيز  $c_1$ ، و  $c_2$  للثبات، وتؤول العلاقاتان (3.3)، و (4.3) في هذه الحالة إلى الشكلين التاليين:

$$c_1 = \frac{uc_1^0}{u + k_1 V} \quad (5.3)$$

$$c_1 = \frac{k_1 u c_1^0}{u + k_1 V} \quad (6.3)$$

وذلك لأن التابع الأسوي في العلاقاتين (3.3)، و (4.3) يتناقص بسرعة مع زيادة الزمن، إلى أن تتحقق الحالة المستقرة. تنتج العلاقاتان (5.3)، و (6.3) أيضاً من العلاقاتين (1.3)، و (2.3)، وذلك إذا أخذنا بالحسبان أنه عند استقرار العملية تكون التراكيز المشتقة بالنسبة إلى الزمن مساوية الصفر. وبناء على ذلك، يمكن التعبير عن سرعة التفاعل في المفاعل في لحظة عدم الاستقرار للعملية، بالشكل التالي:

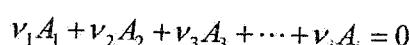
$$v = k_1 c_1 V = k_1 V \frac{uc_1^0}{u + k_1 V} \left[ 1 + \frac{k_1 V}{u} \exp\left(-\frac{u + k_1 V}{V}\right) \right] \quad (7.3)$$

وعند حصول الثابت أو استقرار العملية، تصبح العلاقة (7.3) بالشكل التالي:

$$v = \frac{k_1 V u c_1^0}{u + k_1 V} \quad (5.3)$$

### 3 - 3 حركة التفاعلات الكيميائية في المفاعلات ذات الإزاحة المثالي (الطرود المثالي)

لندرس التفاعل التالي:



والجاري في مفاعل أنبوبي. يتحرك محلول أو المزيج الغازي في أنبوبة المفاعل، ويوجد في فراغ الأنبوب ناقل حراري لتسخين أو تبريد المفاعل. يمكن الافتراض أن  $v$  تمثل السرعة الحجمية لمرور محلول ذي التركيز  $c$  في الأنبوب، إذا رمزنا للتركيز

عند مدخل المفاعل بالرمز  $c_i^0$ ، وعند مخرج المفاعل بالرمز  $c_i^0$ ، كما أن درجة حرارة المزيج المتفاعل لمقطع، وطول الأنابيب ثابتة، وتركيز المواد المتفاعلة لا يتعلق بنصف قطر الأنابيب، ولكنه يتعلق بطوله  $L$ ، تسمى هذه المفاعلات التي تجري فيها هذه التفاعلات بهذه الشروط بالمفاعلات ذات الإزاحة المثالية. وهنا يتطلب لإيجاد العلاقة بين سرعة التفاعل، وتركيز المواد بالنسبة لطول الأنابيب التفاعلي. لتدخل في أنابيب المفاعل في النقط  $L$  حجماً عنصرياً، طوله  $dL$ ، ومقاطعه يساوي مقطع الأنابيب  $S$ . وبالتالي لإيجاد المعادلة التفاضلية لسرعة التفاعل يتطلب وضع معادلة تصف كمية المادة في الحجم العنصري  $SdL$  لأي مركب. يتحد المركب  $i$  على مراحل مختلفة:

1. توضع المركبات في الحجم العنصري، وتتحرك بسرعة  $u_i$  في الوسط السائل أو المزيج الغازي. وبفرض أن  $c_{i,L}$  و  $c_{i,L+dL}$  ~~محتوى~~ المركب  $i$  في النقطتين  $L$  و  $L + dL$  على الترتيب، فإن كمية المادة المدخلة في هذا الحجم العنصري ستتساوى

$$dq_1 = u_i c_{i,L} dt$$

2. وبعد زمن قدره  $dt$  لسير التفاعل الكيميائي، تصبح كمية المادة المنتجة متساوية  $dq_2 = r_i S dL dt$ ، حيث تمثل  $SdL$  الحجم العنصري، و  $r_i$  السرعة الكلية لتشكيل المركب.

3. عدا هاتين المراحلتين لمرور المركب  $i$  في المفاعل، لا بد من الأخذ بالحسبان عبور هذه المركبات نتيجة لعملية الانتشار عبر الطول  $L$ . وتعد كمية المركب  $i$  العابر في هذا المثال نتيجة لعملية الانتشار على طول المحور  $L$  صغيرة جداً بالمقارنة مع القيمتين  $dq_1$  و  $dq_2$ . لذلك سنهمل هذا العامل.

وبشكل مشابه يمكننا التعبير عن استهلاك المركب  $i$  في هذا الحجم العنصري. يخرج من المركب عبر المقطع، وفي النقطة  $L + dL$  مقدار يساوي  $dq_3 = u_{L+dL} c_{L+dL} dt$ . يحسب الاستهلاك في عملية تحول المركب  $i$  عبر التفاعل الكيميائي من خلال تحديد القيمة  $r$  في مكان الدخول، وبالتالي فإن تغير محتوى المركب  $i$  في الحجم العنصري خلال الزمن  $dt$  يساوي:

$$dq_4 = \frac{dc_i}{dt} S dL dt$$

وبالاعتماد على شرط التوازن، نجد:

$$dq_1 + dq_2 - dq_3 = dq_4$$

بتعويض  $dq_i$  بقيمها في العلاقة السابقة، نجد:

$$r = \frac{u_i^{-1}}{S} \frac{d(uc_i)}{dt} + v_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad (9.3)$$

حيث تمثل  $r$  السرعة الكلية لجميع التفاعلات التي يشارك فيها المركب  $i$ . وإذا شارك  $n$  مركب في العمليات الجارية في المفاعل، فإن كل مركب يمكن وصفه بمعادلة مشتقة من العلاقة (9.3). تعمل هذه المفاعلات في شروط النظام المستقر، والذي يسمى النظام الذي يكون عنده أي تركيز لأي مركب  $I$  في آية نقطة  $L$  لا يتعلق (مستقلًا عن) بالزمن. وبالتالي عند حصول الاستقرار، أي  $dc_i/dt = 0$ ، فإن

العلاقة (9.3) تصبح بالشكل التالي:

$$r = \frac{u_i^{-1}}{S} \frac{d(uc_i)}{dL} \quad (10.3)$$

تحل  $r$  الطبقة العنصرية للمزيج المتفاعلة التي تدخل المفاعل خلال زمن قدره  $d\tau$ ، وقطع مسافة قدرها  $dL$  بالعلاقة التالية:

$$dL = \frac{u}{S} d\tau$$

وعنده تصبح العلاقة (10.3) بالشكل التالي:

$$r = (v_i u)^{-1} \frac{d(uc_i)}{d\tau} \quad (11.3)$$

حيث تمثل  $\tau$  زمن سقوط المادة المتفاعلة في المفاعل، والتي تقطع خلال مسافة معين تقع بين المجال  $L = 0$  وحتى  $L$ .

تعطي المعادلتان (10.3)، و (11.3) سرعة العملية لأي مركب  $i$  في المفاعلات الإزاحة المثالية في شروط النظام المستقر، وتكون السرعة الحجمية ( $u$ ) عند شروط ثابتة من الضغط، ودرجة حرارة ثابتة للتفاعلات الجارية في الحالة السائلة أو الطور الغازي الثابت الحجم. تكتب العلاقة (11.3) لتفاعل ما في هذه الشروط بالشكل التالي:

$$r = v_i^{-1} \frac{dc_i}{d\tau} \quad (12.3)$$

وبناء على ذلك، فإن عبارة السرعة ضمن هذه الشروط في الجمل المفتوحة لا تختلف عن مثيلتها في الجمل المغلقة عند ثبات الحجم  $V = \text{const.}$ . وفي الحالة العامة، نجد أن  $u$  تتعلق بالتركيز  $c_i$ ، أما في الحالة المستقرة، فتأخذ العلاقة (9.3) الشكل التالي:

$$r = v_i^{-1} S^{-1} \frac{d(uc_i)}{dL} \quad (13.3)$$

المفاعل

لرمز إلى حجم المزيج الغازي الموجود في أسطوانة التفاعل في وحدة الزمن بالرمز  $V'_0$ ، وكتلة هذه الكمية بالرمز  $m$ . يتعلّق الحجم  $V'_L$  المار عبر مقطع أسطوانة المفاعل، وفي أيّة نقطة من  $L$  في وحدة الزمن  $\tau$ ، و  $P$ ، وكمية المادة (mol) من الغاز الموجود، ويعطى بالعلاقة التالية:

$$V'_0 = \sum n_{i,0} \frac{RT}{P} , \quad V'_L = \sum n_{i,L} \frac{RT}{P_L} \quad (14.3)$$

حيث تمثل  $n_{i,0}$  و  $n_{i,L}$  كمية المركب  $i$  في الحجم  $V'_0$ ، و  $V'_L$  على الترتيب. وبفرض أن  $P$ ، و  $T$  ثابتان، نحصل:

$$V'_0 = V'_L \frac{\sum n_{i,0}}{\sum n_{i,L}} \quad (15.3)$$

لدرس الحالات التالية:

1. التفاعل المباشر من المرتبة الأولى:



لندع كمية من الغاز مقدارها  $m$  تدخل إلى المفاعل في وحدة الزمن مقدرة بالمول، والتي توصف بالشكل التالي:

كمية المركب	$A_1$	$\longrightarrow$	$A_2$
عندما $L = 0$	$n_0$		0
وحدة الزمن مقدرة بالمول	$L > 0$	$n_0 - x$	$x$

يجري التفاعل بدون تغير بأعداد الجزيئات ( $\Delta n = 0$ )، وبالتالي فإن  $\sum n_i = n_0$ ، عندما  $V'_0 = V'_L$ . لذلك تكتب العلاقة (11.3) على النحو التالي:

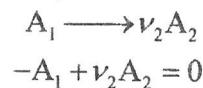
$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kc_1 \quad (16.3)$$

وبناء على ذلك، نجد:

$$c_1 = c_0 e^{-k\tau} = c_0 e^{-kLS/V'_0} \quad (17.3)$$

لأنه عند ثبات السرعة الحجمية، يكون  $\tau = LS/V'_0$ ، وبصورة مشابهة، ويمكن تبيّن أنه من أجل العملية الجارية بدون تغير أعداد الجزيئات، وعند قيم ثابتة للضغط والحرارة في مفاعل الإزاحة المثالية، تكون معادلتها الواسقة هي نفسها في الجمل المغلقة.

## 2. التفاعل المباشر من المرتبة الأولى من النوع:



يجري هذا التفاعل مع زيادة أعداد الجزيئات. وبفرض أن  $m$  تمثل كتلة المادة الغازية الداخلة إلى المفاعل في وحدة الحجم، يمكن وصف هذا التفاعل بالمعطيات التالية:

المركب	$A_1$	$\longrightarrow$	$\nu_2 A_2$
عندما $L = 0$	$n_1^0$		0
وحدة الزمن مقدرة بالمول	$L > 0$	$n_1^0 - x$	$\nu_2 x$

عندما  $L = 0$  الكمية الكلية للمادة المتفاعلة  $\sum n_i = n_0$

عندما  $L > 0$   $\sum n_i = n_0 + (\nu_2 - 1)x$

ويكون حجم كتلة الغاز  $m$  عديباً يساوي سرعة حركة الغاز:

$$L = 0 \quad \text{عندما} \quad V'_0 = n_0 \frac{RT}{P}$$

$$L > 0 \quad \text{عندما} \quad V'_1 = [n_0 + (\nu_2 - 1)x] \frac{RT}{P}$$

وبالتالي توصف سرعة التفاعل الكيميائي بالمعادلة التالية:

$$r_1 = k c_{1,L} = \frac{n_0 - x}{n_0 + (\nu_2 - 1)x} \frac{P}{RT} \quad (18.3)$$

(18.3)

وبتعويض قيمة  $r_1$ ، و  $c_{1,L}$ ، و  $V'_1$  في المعادلة (18.3) نحصل على:

$$k \frac{n_0 - x}{n_0 + (\nu_2 - 1)x} \frac{P}{RT} = \frac{d(n_0 - x)}{S dL} \quad \text{أو}$$

$$\frac{(n_0 + \Delta \nu x)(n_0 - x)}{n_0 - x} dL = kS \frac{P}{RT} dL \quad (19.3)$$

حيث إن  $\Delta \nu = \nu_2 - 1$ . وبكمالة العلاقة (19.3)، نجد:

$$\ln \frac{n_0}{n_0 - x} + \frac{\Delta \nu x}{n_0(\Delta \nu + 1)} = kS \frac{P}{n_0 RT(\Delta \nu + 1)} L \quad (20.3)$$

ويفرض أن  $\frac{n_0}{n_0 - x} = \alpha$ ، نجد:

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} + \frac{\Delta \nu \alpha}{(1 + \Delta \nu)} = \frac{kSP}{n_0 RT(\Delta \nu + 1)} L$$

أو

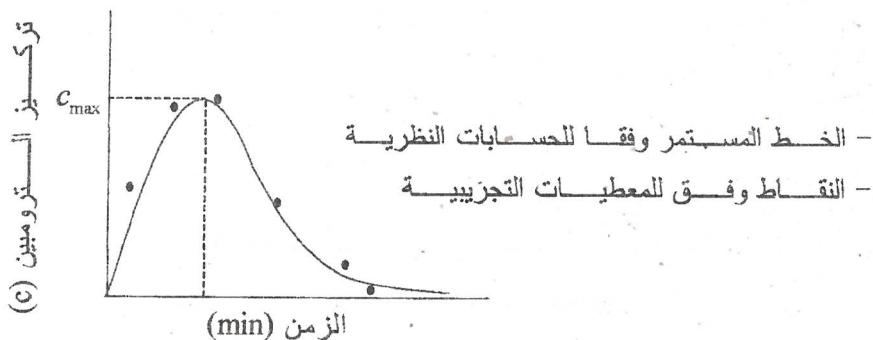
$$-\ln(1 - \alpha) + \frac{\Delta \nu}{(1 + \Delta \nu)} \alpha = k \frac{S}{(\Delta \nu + 1)} \frac{L}{V'_0} \quad (21.3)$$

تحول المعادلة (20.3) عندما يكون  $\Delta v = 0$  إلى المعادلة (17.3)، وبمعرفة القيمة التجريبية لـ  $\alpha$  يمكن حساب الثابت  $k$ . ويرسم العلاقة البيانية الموصوفة بالشكل  $-\ln(1-\alpha) + \Delta v \alpha / (1 + \Delta v) = f(L)$  - نحصل على خط مستقيم ميله يساوي القيمة  $Sk / (1 + \Delta v) V_0'$ . أما إيجاد المعادلة التفاضلية للتفاعلات المعقدة الجارية مع تغير عدد الجزيئات هي من الصعوبة بمكان، ولا مجال لدراستها هنا.

### 3 - 4 التفاعلات الكيميائية الحيوية

تحدث هذه التفاعلات بمعظمها اعتماداً على ظاهرة التبعثر أو الانتشار، وكمثال على هذه التفاعلات نذكر التفاعل المتسلسل لتحول البروتومبين إلى ترومبين (وهي مادة تفرزها خلايا الكبد، لتهدي دوراً معيناً في الوظيفة السكرية له)، ثم تشكل معقد مع مضاد الترومبين، حيث يتغير تركيز الترومبين وفقاً للخط البياني الممثل في الشكل (1-3):

يبين الشكل (1-3) تغير تركيز الترومبين (كمادة مرحلية)، وهو يمر بنهاية عظمى موقعة لتركيز  $c_{\max}$ . وتعطى سرعة الانتشار وفقاً لقانون فيك الذي ينص على: إن كمية المادة المنتشرة خلال وحدة السطوح  $-dm/dt$  (في وحدة الزمن) تتناسب مع تغير التركيز في وحدة المسافة  $dc/dx$ ، أي أن:



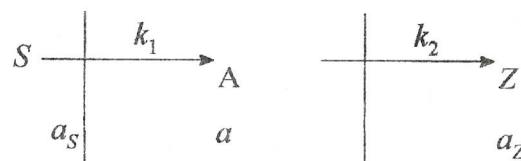
الشكل (1-3): تغير تركيز الترومبين مع تغير الزمن.

$$-\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx} \quad (22.3)$$

حيث تمثل  $dm/dt$  سرعة مرور المادة خلال المقطع ذي السطح  $S$ ، و  $D$  ثابت الانشارة. وتصف الإشارة  $(-)$  تناقص المادة خلال الانتشار من الطور المعنى. وتمثل هذه المعادلة تفاعلاً مباشراً بسيطاً من المرتبة الأولى. وهكذا، تتشكل الجملة المفتوحة التي تتتمي إليها الجملة الحية على أساس ظاهرة الانتشار، حيث تنتشر المادة من خزان أولي موجود في الوسط الخارجي  $(S)$  ( بالنسبة للجملة المفتوحة المدروسة). يمكن لهذا الوسط الخارجي أن يكون الوسط الذي توجد فيه الخلية الحية، ويكون الغشاء الفاصل هنا هو غشاء الخلية ذاتها، وذلك بتقريب كبير.

#### 3 - 4 - 1 حالة عدم حدوث تفاعل كيميائي في الجملة المفتوحة

تمثل هذه الحالة البسيطة كالتالي:



ويجب أن تتحقق التراكيز المترابطة  $a_s > a$ ، وذلك لحدوث الانتشار، ويكون  $-a$  قيمة واحدة في كل الجملة بسبب التحرير، والمزيج المستمر. ويكون لدينا:

$$v = \frac{da}{dt} = v_1 - v_2 \quad (23.3)$$

أي أن تزاييد كمية المادة  $A$  في واحدة الزمن في الجملة المدروسة يساوي الفرق بين سرعة الانتشار إلى الجملة ومنها إلى الوسط الخارجي، وبتعويض  $v_1$  و  $v_2$  من العلاقة  $(22.3)$ ، يكون:

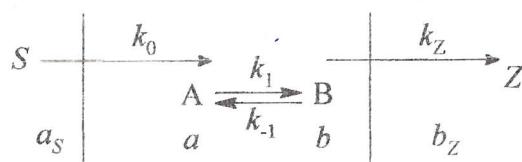
$$\frac{da}{dt} = D_1 S (a_s - a) - D_2 S (a_s - a_z) \quad (24.3)$$

فإذا فرضنا أن  $k_1 = D_1 S$ ،  $k_2 = D_2 S$ ، وبالتعويض في العلاقة (24.3)، فإن حل هذه المعادلة يكون من الشكل:

$$a = \frac{k_1 a_S + k_2 a_Z}{k_1 + k_2} + \left( a_0 - \frac{k_1 a_S + k_2 a_Z}{k_1 + k_2} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (25.3)$$

حيث تمثل  $a_0$  تركيز المادة A في الجملة عند اللحظة  $t = 0$ . في الجملة المغلقة (حيث لا يجري تبادل للمادة)، يكون  $k_1 = k_2 = 0$ ، ويكون التركيز  $a = a_0$ ، كما تبين العلاقة (25.3).

3 - 4 - 2 حالة جملة مفتوحة بسيطة يجري فيها تحول كيميائي بسيط تمثل هذه الحالة على الشكل التالي:



حيث يمثل  $k_0$ ، و  $k_z$  ثوابت سرعة الانتشار إلى الجملة، ومنها، و  $k_1$ ، و  $k_{-1}$  ثابتي السرعة لتفاعل الكيميائي المباشر والعكسي.

يحتوي الخزان S على المادة A بتركيز  $a_S$ ، والخزان Z على المادة B بتركيز  $b_Z$ ، ومن أجل كل من هذه المواد تكون سرعة تغير التركيز عبارة عن مجموع عمليتي التغير الناتجة عن الانتشار، وعن التفاعل الكيميائي بأن واحد في الجملة المفتوحة، حيث يجري تجدد دائم للمواد المتفاعلة، وتكون سرعة تغير تركيز المادة a مساوياً لـ:

$$\frac{da}{dt} = k_0(a_S - a) - k_1 a + k_{-1} b \quad (26.3)$$

وسرعة تغير تركيز المادة B تساوي:

$$\frac{db}{dt} = k_z(b_Z - b) + k_1 a - k_{-1} b \quad (27.3)$$

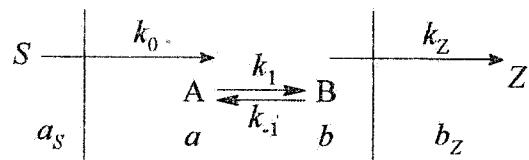
ويمكن في شروط مناسبة تحديد كل من التراكيز  $a$ ، و  $b$  كتابع للزمن قبل حدوث الاستقرار.

### 3 - 5 نظرية الحالة المستقرة في الجملة المفتوحة

إن أهم حالة للتفاعلات المتسلسلة في الجمل المفتوحة هو الحفاظ على وضع ثابت مع الزمن لحالة مستقرة ديناميكية، توصف بأن كل مكون للجملة يحافظ على تركيز ثابت هو محصلة مجموعة من التغيرات المستقرة، والدائمة لدخول المواد إلى الجملة، والتغيرات المستمرة فيها، ثم خروجها إلى الوسط الخارجي في المرحلة الأخيرة من التغيرات المتتالية، والمعقدة، أي أن تراكيز المواد المختلفة فيها كافة توصف بالعلاقة التالية:

$$\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt} = \frac{dc}{dt} = \dots = \frac{dn}{dt} = 0 \quad (28.3)$$

وتوجد الجملة الموصوفة دوما بحالة مستقرة مشابهة (إما كاملة أو بشكل جزئي) أو في عملية انتقال من وضع مستقر أول إلى وضع مستقر جديد آخر. ولتوسيع ذلك ندرس المثال البسيط السابق:



ففي الحالة المستقرة يكون:

$$\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt} = 0$$

وتحافظ قيم تراكيز هذه المواد على قيم ثابتة، عندئذ، فإذا قمنا بإيجاد الحل العام للمعادلتين (26.3)، و (27.3) الموافقة للحالة المستقرة، والذي يعد الشروط الحدية، فإننا نحصل على النتيجة التالية:

$$\bar{a} = \frac{k_{-1}(k_0 a_s + k_z b_z) + k_0 k_z a_s}{k_{-1} k_0 + k_0 k_{-1} + k_z k_1} \quad (29.3)$$

$$\bar{b} = \frac{k_1(k_0 a_s + k_z b_z) + k_0 k_z b_z}{k_0 k_z + k_1 k_{-1} + k_z k_1}$$

أي أن التركيز التوازني يتعلّق بتركيز المادّة A، و B في الوسط الخارجي ( $b$ ،  $a_s$ )، بالإضافة إلى ثوابت سرّعات التفاعلات، والانتقالات الأخرى، وهو يتعلّق بالتركيز الأولى للمادّة A، و B في الجملة نفسها كما توضّح العلاقة (29.3).

وفي الحقيقة فإن الجملة المفتوحة تمتاز بقدرها على الاحتفاظ بحالة الاستقرار من تلقاء نفسها لدى تغيير الشروط الخارجية، وفي الجمل المغلقة المعزلة يحدث تطبيق مباشر مبدأ لوشاتوليه، الذي ينص على أن التوازن يتزاح دوماً، لدى تغيير أحد الشروط (درجة الحرارة، والضغط، والتركيز، وإلخ) بحيث ينقص أو يلغى هذا التغيير، وذلك لكي تبقى قيمة ثابت التوازن ثابتة.

وإذا ما طبقنا مبدأ لوشاتوليه على الحالة المستقرة، فإن ذلك يكون تعبيّرياً لهذا المبدأ على الجمل المفتوحة.

تؤدي زيادة سرعة التفاعل إلى زيادة تركيز نواتج التفاعل (حالة وسيط، ارتفاع الحرارة)، ولكن ذلك يؤدي بدوره إلى تقوية شدة الانتشار من الجملة، أي أن التركيز الجديد هنا سيكون قريباً من التركيز الأولى (ولكن لا يساويه). وعندما تتغيّر سرعة التفاعل في جملة مفتوحة، وذلك بزيادة الثابت  $k_1$  مثلاً، فإن تركيز المادة A سيتلاصص، وعلى العكس يتزايد تركيز خروج المادة B (متناسبة مع الفرق  $b_z - b$ )، أي أن تركيز  $a$ ، و  $b$  سيحافظ على القيمة الأولى. وإذا ما رجع  $k_1$  إلى قيمته الأولى، فإن العمليات المعدلة ستؤثّر في الاتجاه المعاكس، وتدعى مثل هذه العلاقة الارتباط العكسي، أي أن إعادة توازن الحالة المستقرة، وهي عملية تصحيح آلية هو أمر تقوم به الجملة الحية عند الانزياح عن الوضع التوازني، فترجع الجملة إلى هذا الوضع من جديد. وتتجدر الإشارة هنا إلى أن عملية التصحيح هذه بوساطة الارتباط العكسي شائعة في مختلف الدارات الإلكترونية (الراديو، والتلفاز، وغيرهما)، وكذلك في علم الكهربائيّة، ومجالات

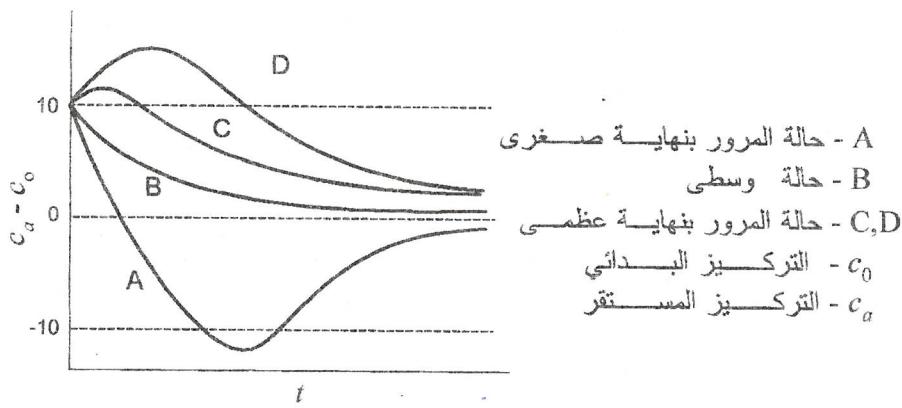
التكنولوجيا المختلفة، ولعل أبسط مثال على ذلك هو المثبتات الحرارية الشائعة الاستعمال (الترموستات).

لدى حدوث تغير في الشروط الخارجية للوسط الذي يحتوي الجملة المفتوحة، كتغير في التركيب أو في درجة الحرارة أو في قيمة ثابت الانتشار أو في ثابت سرعات التفاعلات، فإن الجملة المفتوحة تنتقل من حالة توازنية أولى إلى حالة توازنية جديدة، وبسبب التغير الديناميكي، فإن الفرق بين وضع التوازن سيكون أقل مما هو متوقع فيما لم توجد علاقة الارتباط العكسي المشار إليه.

وهكذا، يمكن القول إن تغير وضع الجملة المفتوحة مع الزمن يوصف بالعلاقات المشابهة للعلاقاتين (26.3)، و (27.3)، ولكن في الحالة العامة، وفي الحالة التوازنية، ومن أجل كل نوع من الجزيئات تتطبق العلاقة (29.3)، وتمر الجملة بكمالها خلال أوضاع مرحلية يصفها المخطط البياني الممثل في الشكل (2-2)، الذي يتميز بأوضاع مرحلية أو بنهائيات صغرى، وذلك قبل الوصول إلى وضع التوازن الجديد.

يمكننا الآن تلخيص الموصفات المميزة للجملة المفتوحة مقارنة بالتفاعلات

الجاربة في جمل معزولة كما يلي:



الشكل (2-2): مخطط الانتقال من وضع توازن أول إلى وضع توازن جديد، وتغير التركيز مع الزمن لمادة ما في الجملة المفتوحة.

1. تتميز الحالة المستقرة للجمل المفتوحة بثبات الفقدان الأصغرى للطاقة الحرية مع الزمن، وثبات السرعة الصغرى لزيادة الإنتروبية ضمن الجملة وذلك بالمقارنة مع القيم الصغرى لغيرات هذه التوابع في الجمل المعزولة ترموديناميكياً والمتوارثة.
2. يمكن حدوث عمليات تتناقض فيها الإنتروبية في الجملة المفتوحة على حساب زيادة مناسب في قيمة إنتروبية الوسط الخارجي خلال العمليات المترافقية الحادية في الجملة، وفي هذا الوسط الخارجي.
3. يمكن أن تحتوي الجملة المفتوحة عدداً كبيراً من حالات التوازن وذلك بعلاجها الداخلية (تركيز المكونات، وثبات الانتشار، وثبات السرعة، وغير ذلك)، ولـشروطها الخارجية (T, P)، يؤدي غير أي من شروط الاستقرار إلى إعادة توزع الشروط (الأبعاد) الحركية المتعلقة بسرعة الانتشار في الجملة، وبالتالي حدوث وضع توازن جديد لها.
4. إن اتجاه التحولات الكيميائية في الجملة المفتوحة تتحدد أساساً بسرعة التفاعل الأعظمي.
5. يؤدي وجود الوسيط في الجملة المفتوحة إلى تغير في سرعة التفاعل، وفي قيمة التراكيز المستقرة للمواد المتفاعلة.
6. لدى تغير شروط الحالة المستقرة في الجملة المفتوحة تحدث عمليات مختلفة تهدف إلى الإبقاء على خواص الجملة (التصحيح التلقائي) للوضع المستقر بسبب تتابع الارتباط العكسي.
7. يحدث الانتقال من وضع مستقر أول إلى وضع مستقر ثان في حدود معينة لسرعة التفاعل، وخلال نهايات عظمى أو صغرى مرحلية، ولدى زيادة سرعة التفاعل في الجملة، تناقض القدرة على الإعادة التلقائية لوضع الاستقرار من البداية، غير أن هذا لا يلبي أن ينتهي بعد زمن محدد، وترجع إلى الجملة بعد ذلك القدرة على استعادة وضع الاستقرار من جديد.

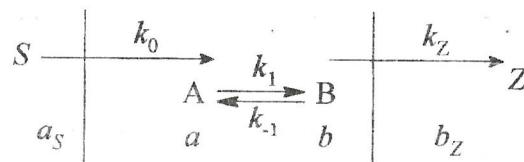
## مسائل وتمارين

1-3 يجري التفاعل التالي  $A \xrightarrow{k} B$  في مفاعل مزج مثالي، فإذا كان  $V$  حجم الطور السائل، و  $a$  التركيز الأولي للمادة المتفاعلة، و  $v$  السرعة الحجمية لجريان هذه المادة، و  $c$  تركيز المادة في أيّة نقطة من المفاعل عند اللحظة  $t$ ، والمطلوب: أوجد سرعة التفاعل الحاصل بين الحالتين:

- عدم الاستقرار.
- الاستقرار.

2-3 لدينا التفاعل  $A_1 \xrightarrow{k} v A_2$ ، الذي يجري في جملة مفتوحة، فإذا كان  $n_0$  التركيز الأولي للمادة المتفاعلة، و  $m$  كتلة هذا الغاز في واحدة الحجم، أوجد معادلة السرعة لهذا التفاعل، وحدد بيانياً قيمة ثابت سرعة هذا التفاعل  $k$ .

3-3 ادرس حالة جملة مفتوحة يجري فيها تحول كيميائي بسيط من الشكل:



اعتماداً على مفهوم ظاهرة الانتشار.

4-3 أشرح نظرية الحالة المستقرة في الجملة المفتوحة.

5-3 ما الخصائص التي تتمتع بها الجملة المفتوحة مقارنة بالجملة المغلقة.



مكتبة  
A to Z