كلية العلوم

القسم : **علم الحياة**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : الثامنة/نظري/د.مروى

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٧

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

السنة الثالثة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	المحاضرة الثامنة
د. مروة رباح	الفصل الرابع مفاهيم عامة للحركيّة الكيميائية والطرائق التجريبية لقياس السرعة	قســم علم الحياة الفصل الدراسي الثاني 2023 - 2024

4-4- مرتبة التفاعل:

Order of reaction

يُشار إلى الطريقة التي تتغيّر فيها سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، وخاصــةً المواد المتفاعلة وهذا ما سـنعتمِدُهُ دوماً إلا إذا أشـير إلى غير ذلك، بتعبير مرتبة التفاعل. فمن أجل التفاعل العام الممثل بالعلاقة (1-2) فإذا **وُجِد تجريبياً** أنّ ســرعة التفاعل تتناســب مع القوة x بالنســبة للمادة A ومع القوة y للمادة B...الخ، تُدعى x بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنســـبة للمادة A و y بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة B...الخ، فإنّ قانون السرعة للتفاعل يكون:

$$v = k[A]^x[B]^y\cdots \qquad (4\text{-}1)$$

ويدعى مجموع القوى بالمرتبة الكلية للتفاعل:

$$n = x + y + \cdots \qquad .(5\text{-}1)$$

يمكن معرفة هذه القوى بدراسـة التفاعل باستخدام تراكيز بدائية مختلفة للمواد A و B، فإذا ضــاعفنا التركيز البدائي للمادة A ونتج عن ذلك تضـاعف سـرعة التفاعل فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسـبة إلى A، أما إذا أصـبحت السـرعة أربع أمثال فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A.

عندما تكون $n = 1$ فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الأولى، كما في التفاعل:

$$2N_2O_{5(g)} = 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[N_2O_5]$

وإذا كانت $n = 2$ فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الثانية، كما في التفاعل:

$$H_2(g) + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}$$

حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[H_2][I_2]$

وإذا كانت $n = 3$ فيكون التفاعل من المرتبة الثالثة، كما في التفاعل:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

حيث يأخذ قانـــــون السرعـــــــــة الشكل: $v = k[NO]^2[Cl_2]$، أي أنّ مرتبة التفاعل الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية وبالنسبة لغاز الكلور هي الأولى.

يجب التأكيد على أنّ مرتبة التفاعل مقدار تجريبي بحت ويمكن أن يكون عدداً صـــحيحاً أو كســـرياً موجباً أو ســـالباً كما يمكن أن يكون صـــفراً. يمكن في بعض الأحيان أن يكون موافقاً للأمثال الســـتيكيومترية كما في تفاعل غاز الهيدروجين مع اليود, لكن بشكل عام يكون مختلفاً عن الأمثال الستيكيومترية.

تكون أحياناً العلاقة بين السرعة والتراكيز أشدَّ تعقيداً مما هي ممثّلة في الأمثلة السابقة، فمثلاً في التفاعل الغازي: $H_2 + Br_2 = 2HBr$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل:

$$v = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k`+[HBr]/[Br_2]} \qquad (6\text{-}1)$$

وهذا يدّل على أنّ التفاعل يتم بآلية معقدة.

4-5- ثابت السرعة:

Rate constant

يُدعى الثابت k الذي يظهر في قانون السرعة بثابت السرعة، وإذا كانت علاقة السرعة بسيطة كما في العلاقة (4-1) فإنّه يُدعى بمُعامل السرعة أو السرعة النوعيّة للتفاعل، ويســاوي عددياً قيمة ســرعة التفاعل عندما تكون تراكيز كل المواد المتفاعلة

مساوية $1\ M$، أي يساوي التغيّر في تركيـــز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحـدة الزمن في تفـاعـل مـا وبحيـث تكون جميع المواد المتفـاعلـة موجودة بتراكيز مساويـــة $1\ M$. نُلاحظ من العلاقــة (1-4) أنّ واحدة ثابت السرعة تعتمد على مرتبة التفـاعل، فمن أجـل تفـاعل من المرتبـة n تكون واحدتـه $M^{1-n}.s^{-1}$ إذا كـانـت واحـدة التركيز M، أمـا إذا كـانـت واحـدة التركيز atm أو Torr، وذلـك عنـدمـا تكون المواد المتفاعلة غازات وعُبر عن قانون السـرعة بدلالة الضـغوط، فإنّ واحدة ثابت السـرعة تكون $atm^{1-n}.s^{-1}$ أو $Torr^{1-n}.s^{-1}$. عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تكون واحدة ثابت الســـرعة مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1}، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1}.s^{-1}$ أو $atm^{-1}.s^{-1}$ ...الخ.

تكون قيمـة ثابـت الســـرعة من أجل تفاعل معيّن ثابتة ما دامت درجة الحرارة ثابتة، وتزداد قيمته بشـكل كبير بازدياد درجة الحرارة، حيث تزداد قيمة k بشـكل عام من 3–2 مرات عند ارتفاع درجـــة حـــــرارة التفاعل $10\,^{o}C$، وسنعود لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في فقرات لاحقة. تُعدّ قيمة ثابت السرعة قياساً كمياً للفعالية الكيميائية، فمثلاً في التفاعل الغازي عند الدرجة $600\ K$:

$$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$$

تكون قيمة ثابت السـرعة $3.6x10^{-4}\ s^{-1}$ وهذا يعني أنّه من أجل $1\ M$ من آزو الميتان يتفكك مقدار $3.6x10^{-4}$ مول في ثانية واحدة عند الدرجة $600\ K$. إذا عبرّنا عن الزمن بالدقيقة فإنّ ثابت السرعة يزداد بالعامل 60، وإذا عبرّنا عن الزمن بالساعة فإنّ ثابت السرعة يزداد بالعامل 3600.

مثال: وُجد أنّ تفكك غاز N_2O عند الدرجة $986\ K$: $2N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)}$ يتبع قانون سرعـــة من المرتبة الثانية، بحيث $k_C = 6.72x10^{-3}\ M^{-1}.s^{-1}$، وبفرض أنّ التفاعل تام وأنّ الغازات تسلك سلوكاً مثالياً، أوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغوط.

الحل:

بما أنّ التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ سرعته تكون:

$$v = k_C[N_2O]^2 \qquad \text{(i)}$$

وتكون بدلالة الضغوط:

$$v = k_p(P_{N_2O})^2 \qquad \text{(ii)}$$

ومن معادلة الغاز المثالي يكون:

$$P_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{V}RT = [N_2O]RT \Rightarrow [N_2O] = \frac{P_{N_2O}}{RT} \qquad \text{(iii)}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$v = k_C\left(\frac{P_{N_2O}}{RT}\right)^2 = \frac{k_C}{(RT)^2}(P_{N_2O})^2 \qquad \text{(iv)}$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أنّ:

$$k_p = \frac{k_C}{(RT)^2} = \frac{6.72x10^{-3}M^{-1}s^{-1}}{(0.082l.atm/mol.K)^2(986K)^2} = 1.028x10^{-6}mol/l.atm^2.s$$

4-6− جزيئية التفاعل:

Molecularity of reaction

ذكرنا أنّ بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة مُتتابعة، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أنّ السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحدّدة للسرعة، عندئذٍ تُعرّف جزيئية التفاعل بأنّها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي تشارك في المرحلة المحدّدة للسرعة.

تفترض نظرية التصادمات أنّ التفاعل يتم نتيجة تصادم الأنواع الكيميائية مع بعضها، لذلك تُعرف جزيئية التفاعل تبعاً لها بأنّها عدد الأنواع الكيميائية التي تصطدم بعضها بعضاً في المكان نفسه واللحظة ذاتها وتؤدي إلى حدوث التحول الكيميائي، وتبعاً لنظرية المعقد الفعّال فإنّ جميع التفاعلات تتم عن طريق تشكل

المعقد الفعّال من الأنواع الكيميائية المتفاعلة عندئذٍ تُعرّف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية التي يتشكّل منها المعقد الفعّال.

تبعاً لما سبق نجد أنّ جزيئية التفاعل عبارة عن عدد صحيح نظري يعتمد على الآلية المفروضة أو الأنواع المتصادمة التي تؤدي إلى التفاعل أو التي تشارك في تشكل المعقد الفعّال، ويمكن القول إنّ التفاعل أحادي الجزيئة إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحدّدة للسرعة أو يتشكّل منها المعقد الفعّال، وإنّه ثنائي الجزيئة عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشاركان في الخطوة المحدّدة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكّل منها المعقد الفعّال، وإنّه ثلاثي الجزيئة عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو تشكّل المعقد الفعّال، وهذه الحالة نادرة لأنّ احتمال الصدم الثلاثي أقل بكثير من احتمال الصدم الثنائي.

يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل وجزيئيته متساوية كما في تفاعل تفكك N_2O_5 أحادي الجزيئة ومن المرتبة الأولى، وتفكك HI ثنائي الجزيئة ومن المرتبة الثانية، ويمكن أن تكون مختلفة كما في تفاعلات NO مع الهيدروجين أو الأكسجين أو الكلور أو البروم:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$

حيث تكون التفاعلات من المرتبة الثالثة حركياً ولكنها ثنائية الجزيئة إذ يشارك في الخطوة المحدّدة للسرعة المركب المرحلي وجزيئة متفاعلة.

4-7- الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

ذكرنا أنّه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتناقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد

تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأنّ سـرعة التفاعل يمكن تحديدها عند أيّة لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيّرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السـرعة يجب أن نُحدّد أولاً منحني تغيّر تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن، وحيث إنّ التفاعلات الكيميائية تترافق بتأثيرات حرارية مما يغيّر من درجة حرارة جملة التفاعل لذلك يجب أن تتم دراسة حركيّة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يتم تحديد تغيّر تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل وبالتالي سـرعة التفاعل بعدة طرائق، ونذكر من هذه الطرائق ما يلي:

1- <u>طرائق أخذ العينات</u>:

Sampling methods

يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

أ- **أخذ العينات من مزيج التفاعل:** توضـع كميات مناسـبة من كل مادة في وعاء مسـتقل في منظم حراري عند درجة معيّنة، وبعد الوصـول إلى التوازن الحراري تُضـاف إلى بعضـها مع المزج الجيد وتُشـغل الميقاتية، حيث تُعتبر لحظة انتهاء الإضـافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بوساطة ماصـة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظّم كميّة محدّدة من مزيج التفاعل، ويُجمّد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضـافة مادة تتفاعل بسـرعة مع إحدى المواد المتفاعلة، ثم يحلّل كيميائياً وغالباً بالطريقة الحجمية. تسـتخدم هذه الطريقة بشـكل واسـع لدراسـة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة. نذكر من الأمثلة المُهمة تفاعل الحلمهة القلوية للاستيرات عند الدرجة $25\ ^oC$:

$$C_2H_5COOCH_3 + NaOH = C_2H_5OH + CH_3COONa$$

حيث يتتبع التفاعل بتتبع تغيّر تركيز NaOH، وذلك بأخذ كميّة محدّدة (5 mL) بوساطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معيّن (10 min) وتوضع في كميّة معيّنة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرةً مع الحمض، ويُعاير الحمض المتبقي مع محلول قلوي قياسي (المعايرة العكسية) ويُحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل بسهولة بتطبيق قانون مور. تُكرر العملية بعد فترات زمنية محدّدة ويُحسب تركيز NaOH غير المتفاعل في كل مرة. ثم يُرسم منحني تغيّر تركيز NaOH بدلالة الزمن.

ب- **طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method):** تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما (60 – 90 °C). يُحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادية ثم يؤخذ منه كميّات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنبوب)، وتُغلق الأنابيب بشكل جيد أو تُلحم، وتوضع في الحمام المُنظّم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب ويبرّد فجائياً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تُشغّل الميقاتية ويُعدُّ ذلك مبدأً للزمن، وتُعاير محتويات الأنبوب، ويُعدّ التركيز المعيّن لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي. بعد أزمنة مناسبة تُخرج الأنابيب بالتناوب ويُجمّد التفاعل وتُعاير بالطريقة عينها كما في الأنبوب الأول، ونُحدّد تغيّر التركيز بدلالة الزمن. نذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميد ن-بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي:

$$n\text{-}C_4H_9Br + NaOC_2H_5 = NaBr + n\text{-}C_4H_9OC_2H_5$$

والذي يتم عند الدرجة 60 ^oC. حيث يُبرد الأنبوب في ماء مثلج ثم يُكســـر في كميّة من حمض الآزوت الممدد، ويُعاير البروميد الموجود في المزيج والناتج عن NaBr بنترات الفضة.

كما يمكن اســتخدام هذه الطريقة من أجل التفاعلات التي تتم عند الدرجة العادية، وفي هذه الحالة تُبرد الأنابيب بوضعها في مزيج من الأسيتون والثلج الجاف الذي يُعطي درجة حرارة 78 ^oC – ~، فيقف التفاعل تماماً، كما في التفاعل التالي:

$$p\text{-}NO_2C_6H_4COOC_2H_5 + NaOH = p\text{-}NO_2C_6H_4COONa + C_2H_5OH$$

حيث تُكســر الأنابيب في كميّة محدّدة من حمض كلور الماء معلوم النظامية، ويُعرف تركيز NaOH غير المتفاعل بالمعايرة العكســية، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغيّر تركيز NaOH المتبقي بدلالة الزمن.

2– **<u>طرائق القياسات المستمرة:</u>**

(Continuous methods)

تُحدّد في هذه الطرائق التغيّر في خاصة فيزيائية مناسبة دون أخذ أيّة عيّنة من المزيج المتفاعل، ونذكر منها ما يلي:

أ– **قياس الناقلية الكهربائية (conductometry)**: تُســتخدم هذه الطريقة بشــكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغيّراً في عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى مختلفة كثيراً في الناقلية الكهربائية، حيث يمكن اعتبار الناقلية الكهربائية متناسبة مع درجة سير التفاعل وذلك عندما تكون المحاليل ممددة بشكل كافٍ. فمثلاً في تفاعل التصبن التالي الذي يتم عن الدرجة العادية:

$$C_2H_5COOCH_3 + NaOH = C_2H_5OH + CH_3COONa$$

تكون الناقلية الكهربائية في البداية عائدة إلى هيدروكسيد الصوديوم كامل التشرد، وعند سير التفاعل تتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن إذ تستبدل

الشـاردة OH^- عالية الناقلية الكهربائية بشـاردة الخلات منخفضـة الناقلية، وهكذا يمكن تتبع تغيّر الناقلية الكهربائية (خاصـــــة جمعية) لمزيج التفاعل بدلالة الزمن. بينما في تفاعل حلمهة يوديد ترت− بنتيل:

$$t\text{-}C_5H_{11}I + H_2O = t\text{-}C_5H_{11}OH + H^+ + I^-$$

تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنّه تنتج عن التفاعل الشـوارد H^+ (عالية الناقلية) و I^-.

يجب عند اسـتخدام هذه الطريقة أن نجعل التفاعل يسـير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن انجاز ذلك برفع درجة حرارة التفاعل، وذلك حتى نحصـل على إسـهام الناقلية الكهربائية للمواد الناتجة بالكامل. إذا كانت ناقلية مزيج التفاعل في بداية التفاعل $t = 0$ مساويةً C_o، وفي اللحظة t مساويةً C_t، وفي نهاية التفاعل C_∞، فإنّ كميّة التفاعل في اللحظة t تتناسب مع $C_t–C_o$ وكميّة التفاعل الكلّي تتناسب مع $C_\infty–C_o$، ومن ثم فإنّ الكسـر من التفاعل عند اللحظة t يكون مسـاوياً: $(C_t–C_o)/(C_\infty–C_o)$.

ب− **الطريقة الاستقطابية (Polarimetry)**: تُستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعّالة ضـوئياً. تقوم هذه الطريقة على قياس زاويّة دوران مسـتوي الضـوء المسـتقطب لمزيج التفاعل. تتمتع هذه الطريقة بأهمية تاريخية إذ استخدمها ويلهلمي عام 1850 لدراسة تفاعل حلمهة السكاروز (يمين الدوران) في وسط حمضي إلى غلوكوز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). وحيث إنّ زاويّة الدوران خاصـة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدّد زاويّة الدوران في اللحظة $t = 0$، α_o، وزاويّة الدوران في اللحظة t، α_t، وزاويّة الدوران عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)، α_∞، ويكون الكسـر من التفاعل في اللحظة t مساوياً إلى: $(\alpha_t – \alpha_o)/(\alpha_\infty – \alpha_o)$.

ج- قياس الضــغط: تســتخدم هذه الطريقة عند وجود غازات ويحدث تغيّر في عدد المولات الغازية، عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة، كما في التفاعلات التالية:

$$CH_3N_2CH_{3(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)} + N_{2(g)}$$

$$2NO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$$

$$2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)}$$

$$2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

وحيث إنّ الضــغط خاصــة جمعية فإنّه يحدّد الضــغط في اللحظة $t = 0$، P_o، وفي اللحظة t، P_t، وعند انتهاء التفاعل، P_∞، ويكون الكسر من التفاعل مساوياً إلى:

$$(P_t - P_o)/(P_\infty - P_o)$$

تكمن أهمية اســتخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصــة جمعية في كونه موجوداً في كل لحظة:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \qquad (7\text{-}1)$$

حيث تُمثّل P الخاصــة الجمعية (ناقلية كهربائية أو زاويّة الدوران أو الضــغط) و$[A]$ تركيز المادة المتفاعلة، وهذه العلاقة عامة تُمكّن من تحديد مرتبة التفاعل للتفاعلات التامة والتفاعلات العكوســية حيث يكون $[A]_\infty = 0$ في التفاعلات التامة وتســاوي التركيز التوازني للمادة A في العكوسية، كما سنرى في فقرات لاحقة.

إذا تم التفاعل تحت ضــغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يمكن تتبع التفاعل بقياس تغيّرات الحجم، كما في التفاعل التالي:

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \xrightarrow{H^+} N_{2(g)} + C_6H_5OH + HCl$$

د- الطرائق الطيفية (Spectrophotometry): تقوم هذه الطرائق على قياس شــدة الضــــوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجية معيّنة.

نحدّد أولاً الأطوال الموجيّة التي تكون عندها الامتصـاصـية أكبر ما يمكن لكل من المواد الداخلة والناتجة، ونختار طول الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة المتفاعلة مع الزمن بينما تزداد الامتصـاصـية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة الناتجة. نذكر من الأمثلة على استخدام الطريق الطيفية تفاعل ميتيل ساليسيلات مع قلوي:

$$H_3COOC–C_6H_4O^- + OH^- \rightarrow {}^-OOC–C_6H_4O^- + CH_3OH$$

إذ إنّ الشكل الأساسي لميتيل ساليسيلات يمتص بقوة في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف، وتكون الامتصـاصـية عظمى عند طول الموجة 332 nm، بينما شاردة الساليسيلات الناتجة تكون امتصاصيتها العظمى عند طول الموجة 305 nm، وتكون امتصـاصـية الميتانول مهملة. يُمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332 nm، وبما أنّ الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنّه يُمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغيّر امتصاصية المادة المتفاعلة مع التركيز.

هـ- **الطريقة الكمونية (Potentiometry)**: تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة التفاعل بغمس مسرى بلاتيني والمسرى الشاهد في مزيج التفاعل، ويتتبع تغيّر القوة المحركة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم:

$$C_6H_5OH + Br_2 \rightarrow Br\ C_6H_4OH + H\ Br$$

وحيث إنّ الناتج يحوي على الشـاردة Br^- والتي يزداد تركيزها مع الزمن فإنّ القوة المحركة الكهربائية للخلية تعتمد فقط على $[Br^-]$.

يتغيّر كمون مسرى الهيدروجين والمسرى الزجاجي للمحاليل الممددة خطياً مع $\log [H^+]$ أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكتروكيميائية لقياس pH.

لـذلـك يمكن تتبع ســـير التفـاعلات التي تترافق بتغيّر في $[H^+]$ أو $[OH^-]$ بقيـاس تغيّرات pH المحلول مع الزمن.

هناك طرائق أخرى نذكر منها قياس التمدد الحجمي، وخاصـةً للمحاليل المركزة، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR)...الخ.

مكتبة A to Z للخدمات الجامعية

مكتبة A to Z