



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٣

المحاضرة : السابعة / نظري / كتابة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



القسم: كيمياء

السنة: ثالثة

المادة: كيمياء غير بائية (3)

الدكتور :

المحاضرة:

(7) نظم

التاريخ: / /



A to Z Library for university services

((تكلمة الحبل المفتوحة))

أن جزء من التفاعلات التي تجري في الحبل المفتوحة تعتمد على ظاهرة الانتشار أو التسرب وهي عبارة عن توزيع جزيئات الماء المتفاعلة تحت تأثير حركتها الحرارية دون تدخل غير خارجي، وهذه العملية مجردة أو تتأثر بالشروط الخارجية المطبقة على الحزمة مثل: التركيز، الضغط، درجة الحرارة، وعوامل مختلفة.

جميع العمليات الكيميائية التي يتم بواسطتها عملية الانتشار يصحها ويحددها قانون فيك في الانتشار الذي ينص على: أن سرعة تغير المادة في الحزمة التفاعلية في وحدة المساحة و ذلك وحدة الزمن تناسب طرأً وتغير التركيز بالنسبة لوحدة المسافة:

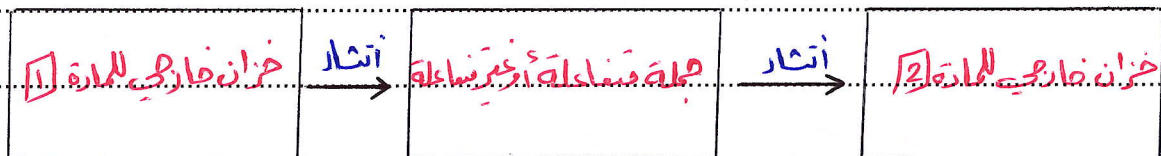
$$\Rightarrow \frac{dc}{dx} \propto \frac{dm}{dt} \leftarrow \text{اصطلاحاً: تتأثر كمية المادة المتفاعلة مع الزمن}$$

$$\left\{ \frac{-dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx} \right\} \text{ قانون فيك في الانتشار}$$

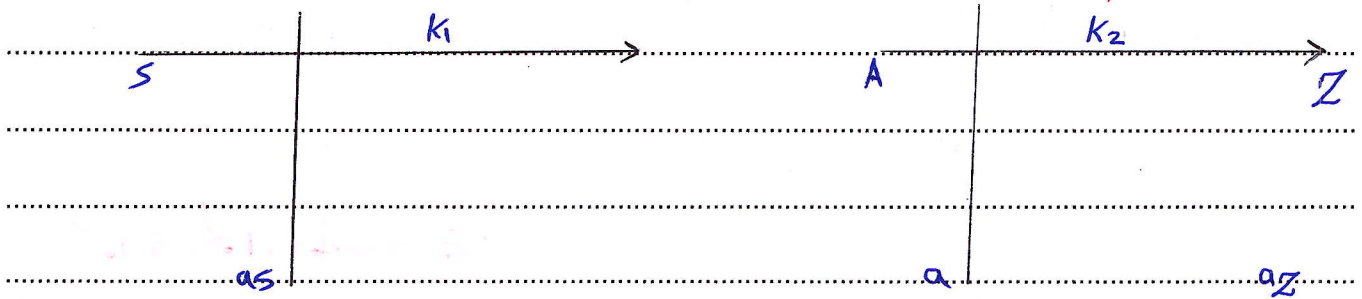
حيث: D ثابت الانتشار، m: كمية المادة المتفاعلة

كيف تتم عملية الانتشار؟

لدينا حزمة متفاعلة أو غير متفاعلة، ولدينا خزان خارجي للمادة [1]، سوف تنتشر المادة من المستوعب الخارجي إلى الحزمة وبالمقابل سوف تنتشر المادة إلى المستوعب الخارجي [2]:



مثال: عدم حدوث تفاعل كيميائي



عملية الانتشار في هذه الحالة لا يرتبطها حدوث تفاعل كيميائي. وانما هي عملية فيزيائية بسيطة تعتمد على الانتشار الى الحالة ومن الحالة ويشتغل لحدوث عملية الانتشار

تحقق المتراجحة: $a_s > a$

والسرعة الكلية لهذا الانتشار هي عبارة عن الفرق بين سرعة الانتشار من الوسط الخارجي الى الحالة. مظهرًا فيه سرعة الانتشار من الحالة الى الوسط الخارجي:

$$v = v_1 - v_2$$

اعتماداً على قانون فيك في الانتشار يمكن كتابة سرعة الكلية على الشكل التالي:

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

نعرض: $D_1 S = k_1$ و $D_2 S = k_2$

$$\rightarrow \frac{da}{dt} = k_1 (a_s - a) - k_2 (a - a_z)$$

علاقة تفاضلية لسرعة الانتشار الكامل

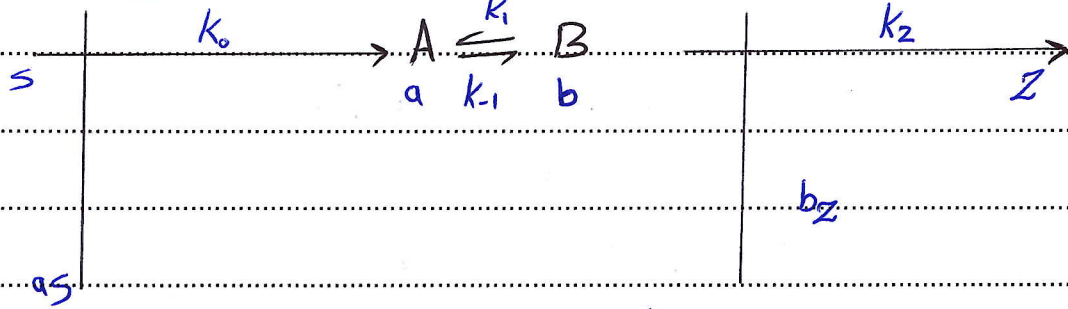
في حالة فتوحة دون حصول تفاعل كيميائي في الحالة

بالمكاملة ضمن شروط التفاعل كيميائي:

$$a = \frac{k_1 a_s + k_2 a_z}{k_1 + k_2} + \left(a_0 - \frac{k_1 a_s + k_2 a_z}{k_1 + k_2} \right) e^{-(k_1 + k_2)t}$$

* وفي الحالة المغلقة يكون التركيز البدائي a_0 ← $k_1 = k_2 = 0$ و $a = a_0$ [$t=0, a=a_0$]

مثال 2: حدوث تفاعل كيميائي



السرعة الكلية لهذا التفاعل في الجملة المعطومة يساوي مجموع سرعتي عملية الانتشار والتفاعل الكيميائي الحامل.

k_2, k_0 ← ثابتي سرعة الانتشار من الوسط (أ) إلى الجملة ومن الجملة إلى الوسط

k_1, k_{-1} ← ثابتي سرعة التفاعل المباشر والعكسي

← اعتماداً على قانون فليك يمكن إيجاد تعبيرات A و B في الجملة ويكون:

$$\frac{da}{dt} = k_0(a_S - a) - k_1a + k_{-1}b$$

(في وضع عدم الاستقرار)

$$\frac{db}{dt} = k_2(b_Z - b) + k_1a - k_{-1}b$$

* نظرية الحالة المستقرة: محافظة مواد الجملة على تراكيز ثابتة طوال فترة الانتشار إلى الجملة ومنها

تراكيز ثابتة ← أي هو عملية لتغيرات في كمية المادة في الجملة (تغيرات طفيفة) خلال أزمنة مختلطة

يعبر عن هذه الحالة لجملة مغلفة من عدد من المكائن بالعلاقة:

$$\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt} = \frac{dc}{dt} = \dots = \frac{dn}{dt} = 0$$

تكتب حالة الاستقرار بالنسبة للمثال السابق على الشكل:

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

وبالمكاملة والاصلاح للمعادنين السابقين الواضحين لعدم استقرار الجملة فهل على :

$$\bar{a} = \frac{k_1(k_0 a_s + k_z b_z) + k_0 k_z a_s}{k_1 k_0 + k_0 k_1 + k_1 k_z}$$

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

واعتباراً على هذا يمكن وصف التركيز التوازني لهذه الجملة انه مطلق ليس فقط بتركيز المادتين A و B (a, b) وانما مرتبط بتركيزهما وكثافتهما في الوسطين S و Z عبر الفرق $a_s - a_z$ واعتباراً عليه يمكن تسجيل الملاحظات التالية:

1- تتمايز الجملة المفتوحة بحاقتها على حالة الاستقرار من تلقاء نفسها لدى تغير الشروط الخارجية المؤثرة عليها.

2- يمكن تصنيف قانون لوشاتولييه المصنف في الحقل المغزولة والمنفصلة على حالة الاستقرار في الجملة المفتوحة ويعم ذلك على الجملة

3- زيادة السرعة (الانتشار) تزيد من تركيز النواتج (موسيط أو زيادة درجة الحرارة) والذي يؤدي الى شدة الانتشار من الجملة الى الوسط ويصبح التركيز الجدير للمادة قريب من التركيز الأولي لها لكن لا يساويه.

4- تتحقق الفكرة السابقة عن طريق زيادة الثابت k من a الى b من اليسار الى اليمين سوف يؤدي الى تزايد كمية a وزيادة مجموع b والمناسبة مع المقدار $(b - a)$ أي أن a, b يحايطان على القيمة الأولية لهذا التفاعل.

5- فكمبرش العملية المعاكسة أي انعكاس k الى قيمته الأولية فإن ذلك يؤدي أن العمليات الحاصلة تؤثر في الاتجاه المعاكس وتبطل هذه العملية بعملية الانعكاس المعاكس وهي عملية تصبح آتية تقوم بها الجملة عند الانزياح عن الوضع التوازني لها مثال:

الالات الكهربائية.

مواصفات الجملة المفتوحة :

- 1- تتميز الحالة المستقرة في الجملة المفتوحة بثبات تناقص الطاقة الحرة لها وثبات سرعة تزايد انتروبيتها.
- 2- أن تناقص الانتروبية في الجملة المفتوحة يتم على حساب تزايدها في الوسط الخارجي.
- 3- تحتوي الجملة المفتوحة على عدد كبير من حالات التوازن (الآنية أو مطلبة العمر) تبعاً للشروط التي تؤثر بها (التركيز، ثابت الانتشار، الضغط، درجة الحرارة).
- 4- أن اتجاه التفاعل في الجملة المفتوحة تحدد سرعة التفاعل الأعظمي.
- 5- أن إضافة وسط إلى الجملة المفتوحة سوف يؤدي إلى تغير في سرعة التفاعل وسعة التراكيز المستقرة.
- 6- أن تغير شروط الحالة المستقرة للجملة سوف يؤدي إلى حدوث عمليات (هناها) الالتقاء على ضواها هذه الجملة (الارتباط العكسي و التصحيح اللغائي).
- 7- يحدث الانتقال من وضع توازن أول إلى وضع توازن آخر في حدود صفة للسرعة (نهاية عظمى أو نهاية صفرية)، وزيادة السرعة تناقص القدرة على حدوث تلك العمليات السابقة (القدرة على الأداة اللغائية أو الارتباط العكسي).
- * أن عملية التصحيح اللغائي لدرجة التفاعل هي علاقة عكسية.
- لكن هذا التغير يحتاج زمن محدد بعدة تعدد الجملة إلى حالة استقرار توازن أولي.
- * هذا الزمن بالعودة إلى الاستقرار تناسب طردياً مع زيادة السرعة.

((انتهت المحاضرة))