$$CO_{(g)} + Cl_{(g)} \rightarrow COCl_{(g)}$$

وتكون المواد في التفاعل غير المتجانس في أكثر من طور :

$$Zn_{(s)} + 2HCl \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

2-6-قانون فعل الكتلة :

تتعلق سرع التفاعلات الكيميائية بعوامل عديدة ، كتركيز المواد المتفاعلة وطبيعتها ودرجة الحرارة والضغط و PH المحلول ووجود الحفاز .

لنأخذ مثالاً هنا هو تفاعل ثنائي الجزيئة :

$$A + B \rightarrow C + D$$

يلاحظ أن تصادم الجزيئة A مع الجزيئة B يعطي جزيئة من C وجزيئة من D . فإذا تضاعف تركيز A في حجم معين فإن عدد التصادمات بين A و B في واحدة الزمن يزداد ، وبالتالي تتضاعف سرعة التفاعل . وإذا ضاعفنا تركيز B فقط فإن سرعة التفاعل تتضاعف أيضاً . وإذا ضاعفنا تركيز كل من A و B ازداد عدد التصادمات ، وازدادت سرعة التفاعل بمقدار أربع مرات .

تعبر سرعة التفاعل الكيميائي عن معدل تغير تركيز المادة المتفاعلة في واحدة الزمن :

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$$V = \frac{dc}{dt} \quad : mol/l$$

فإذا رمزنا لسرعة التفاعل الأمامي بـ V_1 تكون سرعة التفاعل المباشر

$$V_1 = \frac{-dc_1}{dt} = K_1 . C_A . C_B$$

$$v_1 = k_1 [A][B]$$

Scanned by CamScanner

حيث : K_1- ثابت سرعة التفاعل المباشر (الأمامي)

C_A , C_B – التركيز المولي لكل من A و B .

وإذا كان التفاعل عكوساً فإن C تتفاعل مع D لتعطي كلاً من A و B . ويعبر عن سرعة التفاعل العكسي بالشكل التالي :

$$\vartheta_2 = k_2 [C][D]$$

سرعة التفاعل العكسي $= V_2 = \frac{-dc_1}{dt} = K_2 . C_C . C_D$

حيث : K_2- ثابت سرعة التفاعل العكسي .

C_C , C_D- التركيز المولي لكل من C و D .

حيث إن إشارة الناقص تدل على أن المادة قد استهلكت . ومنه يمكن الاستنتاج أنه لحدوث التفاعل علاقة بالتركيز أي أن سرعة التفاعل تنقص بنقصان التركيز، أو أنها كمية المادة المتشكلة أو المختفية في واحدة الزمن . ويعبر عن التفاعل الكلي بالمعادلة التالية :

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

وفي لحظة التوازن تتساوى سرعتا التفاعل المباشر والعكسي أي أن :

$$V_1 = V_2 \text{ وبالتالي}$$

$$K_1 . C_A . C_B = K_2 . C_C . C_D$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C . C_D}{C_A . C_B} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

يدعى الثابت K بثابت توازن التفاعل وتسمى العلاقة بقانون فعل الكتلة . وتشير هذه الصيغة إلى قانون فعل الكتلة بصيغته التقليدية ، حيث أهملت قوى التأثير المتبادل بين المواد المتفاعلة ، واعتبرت التراكيز مساوية للفعاليات .

ومن الأصح أن يكتب ثابت التوازن بالشكل :

$$K = \frac{a_C . a_D}{a_A . a_B}$$

Scanned by CamScanner

حيث : a- تعبر عن فعالية المواد . وتصف بهذا الشكل قانون فعل الكتلة الذي وضعه الكيميائيان النرويجيان غولدبرغ ، واج ، عام 1864 الذي ينص على أن سرعة التفاعل المباشر تتناسب طرداً مع الكتلة الفعالة للمادتين A و B ،وسرعة التفاعل العكسي تتناسب طرداً مع الكتل الفعالة للمادتين C و D .

يمكن ربط التركيز بالفعالية بواسطة مقدار ثابت تدخل فيه جميع قوى التأثير المتبادل بين المواد المتفاعلة $a = \gamma . C$ حيث γ تمثل معامل الفعالية . وتتساوى التراكيز مع الفعاليات في المحاليل الممددة جداً .

2-7-العوامل المؤثرة في إزاحة التوازن :

إن قانون فعل الكتلة على قدر كبير من الأهمية ، فهو يدلنا على إمكانية حدوث تفاعل ما دون غيره . ويتعلق ثابت التوازن بدرجة الحرارة و الضغط وتركيز المواد وطبيعة الوسط . وباستعمال مبدأ لوشاتولييه يمكن التنبؤ بتأثيرات العوامل المذكورة في التوازن . ويستند مبدأ لوشاتولييه على القانون الثاني في الترموديناميك ، وينص أنه : إذا حدث أي تغير في أحد العوامل ، كالضغط ودرجة الحرارة التي تحدد توازن الجملة،فإن هذه الجملة ستميل إلى تعديل نفسها، بحيث تخفف بقدر الإمكان من تأثير هذا التغير .

2-7-1-درجة الحرارة : T

↑T⇒ →

إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة ورفعت درجة الحرارة فإن التغير سيكون في جانب المواد المتفاعلة وهذا يسبب انزياح التوازن باتجاه المواد الناتجة ، مما يؤدي إلى زيادة في قيمة ثابت التوازن . وإذا كان التفاعل ناشراً للحرارة وتم رفع درجة الحرارة فإن اتجاه التوازن سينزاح باتجاه المواد المتفاعلة الأصلية وبالتالي ستنقص قيمة ثابت التوازن .

2-7-2- الضغط : P

إذا كانت المواد المتفاعلة أو الناتجة غازية فإنها تتأثر بشكل كبير بتغير الضغط. أما في المحاليل فلا يحدث تغير ملحوظ في وضع التوازن.أما في التفاعل التالي

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)}$$

3 2

↑P ⇒ →

56

Scanned by CamScanner

فيلاحظ أن انخفاض الضغط يسبب انزياحاً في وضع التوازن بالاتجاه الذي يزيد من حجم الجملة وبالتالي يسبب نقصاناً في ثابت التوازن . أما في حالة تساوي حجوم المواد المتفاعلة والناتجة فلن نلاحظ تأثيراً ذا شأن في التوازن .

2-7-3) التركيز :

إذا أضفنا إلى المزيج الغازي السابق المكون من الهيدروجين والأكسجين والماء كمية من غاز الهيدروجين . فإنه حسب مبدأ لوشاتولييه سينزاح التفاعل باتجاه المواد المتفاعلة .

2-7-4) الحفاز (Catalyst) :

لا يؤثر الحفاز في قيمة ثابت التوازن . إلا أنه يغير السرعة التي يصل فيها التفاعل إلى حالة التوازن . ويصبح التفاعل العادي مفيداً للتحليل .

Scanned by CamScanner

2-9- شرط التوازن :

يرتبط التوازن بالتعريف الأساسي الترموديناميكي ، فعندما تأخذ الطاقة الحرة G (Free energy) للجملة قيمة دنيا يحدث التوازن عند ثبات درجة الحرارة والضغط . ولذا فإن التغير في الطاقة الحرة G بدءاً من المواد المتفاعلة حتى المواد الناتجة يعطى بالفرق بين الطاقة الحرة للمواد الناتجة والمتفاعلة .

إن الطاقة الحرة للتفاعل التالي :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad \Delta G$$

تساوي :

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$$

وترتبط قيمة الطاقة الحرة بفاعلية المواد المتفاعلة والناتجة بالشكل :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

ويمكن أن نعبر عن تغير الطاقة الحرة القياسية بالمعادلة التالية :

$$\Delta G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ$$

إن قيمة ΔG للتفاعل تدل على إمكانية حدوث التفاعل أو عدم حدوثه . فإذا كانت قيمة ΔG سالبة فهذا يعني أن التفاعل يحدث تلقائياً من اليسار إلى اليمين . إما إذا كانت موجبة فإن التفاعل لن يتم أي سيسير باتجاه المواد المتفاعلة . ولا تشير قيمة ΔG إذا ما كان التفاعل سريعاً أو بطيئاً .

$$K = \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

Scanned by CamScanner

وبما أن :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

تكون الجملة متوازنة عندما $\Delta G = 0$ أي أن :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} = -RT \ln K$$

وهذا يعني أنه يمكن حساب ثوابت التوازن من الطاقة الحرة القياسية .

2-10- الفعالية – معامل الفعالية – القوة الشاردية :

لوحظ لدى دراسة الكثير من المحاليل أن عدد الشوارد الموجودة في المحلول والمحسوبة نظرياً لا تساوي عدد الشوارد الفعلية في المحلول . فمثلاً تحتوي جزئية حمض كلور الماء بروتوناً واحداً ، وبالتالي فمن المتوقع وجود خمسة بروتونات في المحلول لدى إذابة خمس جزئيات من حمض كلور الماء ، ولكن التجربة لم تثبت وجود نفس العدد المحسوب نفسه نظرياً . وكلما زادت كمية المادة المنحلة ، أصبح الفرق بين العدد المحسوب نظرياً والعدد التجريبي كبيراً .

مما سبق نجد أن اعتبار كمية المادة المذابة مساوياً للتركيز الوزني لم يكن صحيحاً . ولايعبر عن التركيز الحقيقي للشوارد الموجودة في المحلول . وقد اتفق على تسمية التركيز الحقيقي معبراً عنه بشاردة غرامية في الليتر بالفعالية ويرمز لها بالحرف a (Activity) .

ففي حالة المحاليل الممددة جداً تكون الفعالية a مساوية التركيز التوازني c . وتبتعد قيمة الفعالية عن التركيز التوازني بازدياد التركيز لعدة أسباب ، منها عمليات تطويق جزئيات المحل لشوارد الجزئيات المنحلة ، حيث يكون التطويق أسهل ما يمكن عندما يكون عدد جزئيات المادة المنحلة أقل ما يمكن . أي حالة

Scanned by CamScanner

المحاليل الممددة . ويصعب الإحاطة بجميع الجزئيات في حالة المحاليل المركزة .

وهكذا وكما أسلفنا يمكن اعتبار الفعالية مساوية للتركيز التوازني في حالة المحاليل لانهائية التمديد :

$$\lim_{\sum C \to 0} \frac{a}{c} = 1$$

أي أن a = c ، وبشكل عام يمكن كتابة العلاقة السابقة بعد إدخال معامل تناسب كما يلي :

γ يدعى بمعامل الفعالية (Activity Coefficient)

$$a = \gamma c$$

ونستنتج من هذه العلاقة أنه :

1. عندما تكون الفعالية a مساويةً للتركيز فإن معامل الفعالية يكون مساوياً للواحد . وعندها تسلك المادة سلوكاً مثالياً ، طالما أن الفعالية تعكس التأثيرات الفيزيائية والكيميائية المتبادلة بين دقائق المادة في المحلول . وتصبح هذه التأثيرات مهملة عندما يقترب تركيز الدقائق المشحونة من الصفر ومعامل الفعالية يساوي الواحد ، ويتحقق ذلك في المحاليل لا نهائية التمديد .
2. عندما تكون الفعالية أقل من التركيز فإننا نكون أمام انحراف سلبي عن سلوك المادة المثالي .
3. عندما تصبح الفعالية أكبر من التركيز فإننا نكون أمام انحراف إيجابي عن سلوك المادة المثالي .

ونبين في الجدول (4) تأثير التجاذب والتنافر بين الشوارد والمحل . كما يبدو جلياً الاختلاف الكبير بين التركيز والفعالية عند التراكيز المرتفعة لحمض كلور الماء .

Scanned by CamScanner

$a = \gamma C$

الجدول (4) – تركيز و فعاليات محاليل حمض كلور الماء

γ M ، الفعالية a	M ، التركيز C	M ، الفعالية a	M ، التركيز C
2.15	2.00	0.00465	0.005
4.47	3.00	0.00906	0.01
15.6	5.00	0.0176	0.02
28.2	6.00	0.0417	0.05
89.6	8.00	0.0799	0.10
254	10.00	0.154	0.20
296	12.00	0.382	0.5
		0.828	1

Scanned by CamScanner

وبالتالي يزداد الفرق بين الفعالية والتركيز التوازني . وعليه فإن القوة الشـــاردية تتناسب عكساً مع الفعالية . وتحسب القوة الشاردية من العلاقة التالية :

$$I = 0.5\sum C_i Z_i^2$$

حيث : C_i – التركيز الجزيئي الحجمي للشاردة ،

Z_i- شحنة الشاردة

وفي حالة كون المذيب هو الماء والدرجة العادية من الحرارة يمكن أن يحســب معامل الفعالية من إحدى العلاقتين :

عندما $I < 0.01$ $\quad -\log \gamma \pm = 0.5 \mid Z_A \cdot Z_B \mid \sqrt{I}$

عندما $I < 0.1$ $\quad -\log \gamma_{\pm} = \dfrac{0.5|Z_A.Z_B|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

وبالعودة إلى الجدول (4) نلاحظ انه بازدياد تركيز حمض كلور الماء يتناقص معامل الفعالية وتبلغ قيمته نحو 0.84 عند تركيز لحمض كلــور المــاء قــدره 0.5 M تقريباً . وعند زيادة تركيز HCl يزداد معامل الفعالية بشكل مواز حتى التركيز M 2 تقريباً . وعندما يصبح التركيز أكبر من 2M فإن معامل الفعالية يزداد ازدياداً واضحاً وكبيراً ، ويظهر الانحراف الإيجابي عن الحالة المثالية .

كما يمكن ملاحظة أن معامل الفعالية لحمض كلور الماء مساو للواحــد تقريباً عند تركيز مساو لـــ 2M . أي أن المحلول يسلك سلوكاً مثالياً .

Scanned by CamScanner

أما في المحاليل المركزة فلا تصلح حتى معادلة ديفيس لحساب معامل الفعالية . فإذا أمعنا النظر في التأثير المتبادل بين الشوارد المذابة وجزئيات الماء أصبح من الواضح أن معامل الفعالية أكبر بكثير من الواحد في المحاليل المركزة بسبب ارتباط قسم كبير من المحل مع الجزيئات المذابة . ومن الصعب معرفة عدد جزيئات الماء المرتبطة بشاردة ما . علماً بأن الارتباط مع الماء ليس بالعامل الوحيد المسبب لكبر معامل الفعالية .

مثال (18) : احسب معامل الفعالية الوسطي لمحلول 0.1M من ماءات الصوديوم ، وقارن النتيجة مع القيمة التجريبية 0.764 .

الحل : نحسب القوة الشاردية أولاً :

$$I = 0.5(C_{Na^+}.Z^2_{Na^+} + C_{OH^-}.Z^2_{OH^-})$$

$$I = 0.5\ (0.10) \times (1)^2 + 0.10 \times (-1)^2) = 0.10$$

نعوض قيمة القوة الشاردية في معادلة دبياي هوكل التالية .

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0.5|Z_{Na^+}.Z_{OH^-}|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0.5\sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}} = 0.120$$

$$\gamma_{\pm} = 0.757$$

Scanned by CamScanner