

الباب الرابع

الطرق العملية لقياس سرعة التفاعلات

obeikandi.com

مقدمة:

تحدد سرعة التفاعل بمعدل النقص في تركيز المتفاعلات أو معدل الزيادة في تركيز النواتج. ولقياس سرعة التفاعل فلا بد من تتبع التغيير في تركيز المتفاعلات أو الناتج مع التغيير في الزمن بطريقة مناسبة. وهناك العديد من الطرق المتاحة، ويعتمد اختبار التقنية المناسبة على الإجابة على بعض التساؤلات الآتية:

- ١- هل فترة نصف العمر للتفاعل طويلة بحيث تسمح باستخدام إحدى طرق القياس.
- ٢- هل يحدث التفاعل في وسط غازي أم في محلول لسائل.
- ٣- هل يمكن للمتفاعلات أو للنواتج أن يقاس التغيير في تركيزها بإحدى طرق القياس المعروفة.
- ٤- هل هناك بعض الخواص الفيزيائية للنظام المدروس على سبيل المثال: (التوصيل الكهربى - الانحراف الضوئى - الامتصاص - اللزوجة) والتي تتغير في أثناء سريان التفاعل.
- ٥- هل هناك بعض النواتج الغازية.

تتأثر سرعة التفاعلات تأثراً كبيراً بالتغيير في درجة الحرارة وعليه يجب أن تجرى التجارب الكيناتيكية في وعاء محفوظ في حمام عند درجة حرارة ثابتة طول فترة التجربة ولا تتغير درجة الحرارة بأكثر من 0.1°C . وتقاس الأزمنة باستخدام ساعة إيقاف، وفي التفاعلات التي تجرى في محاليل فإنه يجرى خلط الأصناف المتفاعلة معا بسرعة قدر المستطاع ويتم الخلط بالسرعة الممكنة مراعاة لفترة نصف العمر للتفاعل. وفي التفاعلات التي تتم عند درجات الحرارة عالية، مثل: الانحلال أو الأزمرة يتم الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة بالسرعة الممكنة. وتستخدم في غالبية التجارب العملية أواني زجاجية حيث أن أسطح الزجاج تكون خاملة لمعظم المواد الكيميائية المستخدمة.

وفي التجارب المشتملة على أوساط غازية تحدث التفاعلات في الغالب على جدران الوعاء المستخدم في التفاعل، ولكن يمكن التقليل بقدر الإمكان من هذه التفاعلات السطحية وذلك بغسل الأواني المستخدمة جيداً أو طلاء جدران هذه الأواني بمادة خاملة. ويكون التفاعل متجانساً إذا لم يتأثر بالتغيير في النسبة بين سطح وحجم الأنية المستخدمة

فى التفاعل. وإذا تغيرت سرعة التفاعل عند استخدام بعض المواد الصلبة فى وسط التفاعل، مثل: الزجاج المكسور يكون التفاعل غير متجانس. والسهدف من التجارب الكيناتيكية هى تحديد شكل معادلة السرعة وكذا تعيين قيمة ثابت السرعة النوعى للتفاعل ويمكن أن يتحقق ذلك بطريقتين:

الطريقة التفاضلية:

هذه الطريقة مباشرة وتتحدد فيها قيمة dc/dt مباشرة وذلك من رسم العلاقة بين التركيز والزمن. وتتحدد السرعة عند زمن معين وذلك بأخذ ميل الخط المماس للمنحنى عند هذا الوقت.

الطريقة التكاملية:

فى هذه الطريقة يتم تطبيق إحدى المعادلات التكاملية لسرعة التفاعل والمذكورة فى الباب (الثانى)، وتتطابق القراءات المعطاة والمرسومة بيانيا مع معادلات الرتبة الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية يتم تحديد رتبة التفاعل. ويعين ثابت السرعة، وهذه الطريقة غير مرضية فى التفاعلات ذات الرتب الكسرية، حيث أن الرسم المسجل لتفاعل رتبته 1.2 لا يختلف كثيرا عن الرسم المدون لتفاعل أحادى الرتبة.

أولا: الطرق التفاضلية:

طريقة السرعة الابتدائية:

نفرض تفاعلا ممثلا بالعلاقة $A \rightarrow B$ يكون سرعة التفاعل هى:

$$v = k_r c_A^n$$

حيث k_r هى ثابت السرعة النوعى للتفاعل، c_A التركيز الابتدائى للمتفاعل A ،

n هى رتبة المتفاعل. وبأخذ لوغاريتمات هذه العلاقة نحصل على:

$$\log_{10} v = \log_{10} k_r + n \log_{10} c_A$$

وبرسم العلاقة بين التركيز والزمن لعدد من التركيزات الابتدائية c_1, c_2, c_3 ،

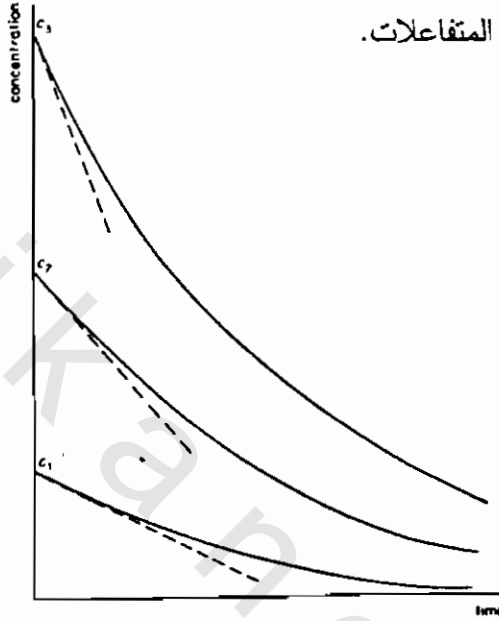
نرسم المماس للمنحنى فى بداية التفاعل كما هو واضح فى الشكل (1)، وهذه تمثل

السرعة الابتدائية عند تركيز معين. وبرسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز الابتدائى

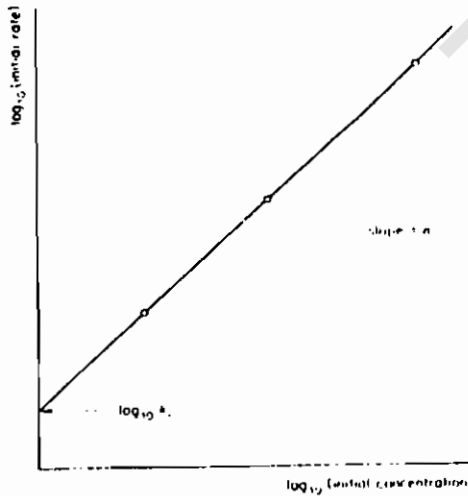
ولوغاريتم الزمن كما هو واضح فى الشكل (2) يمكن حساب ثابت السرعة ورتبة

التفاعل، وذلك من الجزء المقطوع من المحور الصادي ومن ميل المنحنى، على الترتيب.

ومن مميزات هذه الطريقة والتي تمتاز بها عن الطرق التكاملية، هي أنها لا تعتمد على معرفة رتبة التفاعل. ومن أهم عيوبها هو عدم الحصول على رسم المماس للمنحنى بالدقة المطلوبة. ويتم التغليف على هذه الصعوبة وذلك بقياس الزمن اللازم لتفاعل كسر صغير من المتفاعلات.



شكل (1): العلاقة بين التركيز والزمن لعدد من التركيزات الابتدائية.



شكل (2): العلاقة بين لوغاريتم التركيز ولوغاريتم الزمن.

ففى التفاعل التالى فى محلول



تحدد السرعة الابتدائية وذلك بإضافة تركيز صغير ومعروف من ثيوكبريتات الصوديوم مع النشا إلى خليط التفاعل حيث يتم التفاعل التالى:



حيث تتفاعل أيونات الثيوكبريتات واليود المنطلق من التفاعل رقم (1)، عندما تستهلك كل أيونات الثيوكبريتات فى التفاعل رقم (2) فإنه يتم التعرف على اليود المنطلق بدليل النشا، وذلك بظهور اللون الأزرق. ويكون Δt هو الزمن اللازم (الذى يمر إلى أن يظهر اللون الأزرق)، وتكتب سرعة التفاعل بالصورة التالية:

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_r [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

وللتغيرات الصغيرة فى $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$

نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k_r [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 [\text{I}^-]_0$$

حيث أن $-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ هى تركيز البيرو سلفات المستخدمة فى أثناء التفاعل فى زمن قدره Δt ، أما $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ ، $[\text{I}^-]_0$ هى التركيزات الابتدائية لكل من البيرو سلفات واليوديد.

ويمكن حساب القيمة لثابت السرعة من هذه القياسات على اعتبار أن $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ تكون أقل من 1% من التركيز الابتدائي $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ ، بمعنى أن السرعة المقاسة تكون لوحد فى المائة من التفاعل. ويمكن التأكد من رتبة التفاعل وذلك برسم العلاقة بين $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ و $1/\Delta t$ ، على اعتبار أن $[\text{I}^-]_0$ يكون ثابتاً. أيضاً يمكن رسم العلاقة بين تركيز أيون اليوديد $[\text{I}^-]_0$ و $1/\Delta t$ ، مع الأخذ فى الاعتبار أن تركيز $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ يكون ثابتاً.

ثانياً: الطريقة التكاملية:

تتقسم هذه الطريقة إلى نوعين:

(1) طرق تتضمن أخذ عينة من مخلوط التفاعل للتحليل.

(2) طرق تتضمن إجراء التحليل بقياس خاصية فيزيائية وذلك في أثناء التفاعل وفي المخلوط الذي يحدث فيه التفاعل بدون الحاجة إلى أخذ عينة من وسط التفاعل.

(1) طرق أخذ عينة من مخلوط التفاعل: Sampling method

تتضمن هذه الطرق أخذ عينة من مخلوط التفاعل ويلي ذلك تبريد العينة أو إضافة المزيد من المذيب لكي توقف التفاعل في العينة المأخوذة من المخلوط ويتم إجراء التحليل لأحد المتفاعلات أو واحد من النواتج بالطريقة المناسبة. ويتم تكرار هذه العملية على فترات زمنية متباعدة، وإذا احتوى خليط التفاعل على غازات أو مذيب متطاير يتم التفاعل في أنبوبة مغلقة ويمكن أن يتم إجراء التفاعل عند درجات حرارة عالية، وتوضع المتفاعلات في الأنبوبة، ثم تغلق الأنبوبة عند درجة حرارة الغرفة وتسخن الأنبوبة وبسرعة إلى أن نصل إلى درجة حرارة التفاعل المطلوبة.

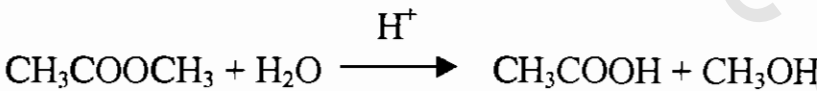
وبعد زمن معين تؤخذ الأنبوبة وتبرد وذلك لإيقاف سريان التفاعل. تكسر

الأنبوبة وتؤخذ العينة ويجرى تحليلها بالطريقة المناسبة.

وتستخدم الطرق التالية لتحليل العينة المتفاعلة.

i- طريقة المعايرة:

يدرس بهذه الطريقة تميؤ خلاص الميثيل المحفز وذلك طبقاً للتفاعل التالي:



عندما يتم هذا التفاعل في وجود زيادة من حمض مخفف فإنه يكون أحادي الرتبة، وتعتمد سرعة التفاعل في هذه الحالة على تركيز الإستر فقط دون الماء. ويسمى التفاعل في هذه الحالة "أحادي الرتبة الكاذب". ويعطى معدل التفاعل بالعلاقة التالية:

$$\text{Rate} = k_r[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

ويكون k_r هو ثابت السرعة النوعى لتفاعل أحادى الرتبة الكاذب.

يخلط خللات الميثيل مع زيادة من حمض الهيدروكلوريك المخفف فى دورق مزود بأنبوبة تحتوى على الجير الصودى وذلك للتخلص من غاز ثانى أكسيد الكربون من الجو. تؤخذ عينات صغيرة من مخلوط التفاعل عند الأزمنة المختلفة وتخفف بسرعة وذلك لإيقاف التفاعل. تعابر هذه العينات مع محلول قياسى من هيدروكسيد الصوديوم معلوم العيارية باستخدام الفينول فتالين كدليل معايرة وذلك لقياس تركيز حمض الخليك المنفرد.

والتركيز الابتدائى "a" للاستر يعبر عنه بالقيمة $(T_\infty - T_0)$ حيث T_∞ هى حجم القلوى المأخوذ عند تمام التفاعل، T_0 هى حجم القلوى المقابل لحمض HCl المخفف فقط. ويكون التغير فى تركيز الإستر عند زمن قدره (t) والمقابل للقيمة $a-x$ فى المعادلة التكاملية للسرعة وبكافئ القيمة $(T_\infty - T_t)$ حيث (T_t) هى حجم القلوى عند زمن قدره (t) . ويحسب ثابت سرعة التفاعل أحادى الرتبة من العلاقة التالية:

$$k_r = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_t} \right)$$

أو

$$\log_{10} (T_\infty - T_t) = \log_{10} (T_\infty - T_0) - \frac{k_r}{2.303} t$$

ويمكن حساب قيمة k_r من العلاقة البيانية المرسومة بين كل من $\log_{10}(T_\infty - T_t)$ والزمن t ويكون ميل المنحنى هو $k_r/2.303$.

مثال:

فى تجربة لتميؤ خللات الميثيل فى زيادة من حمض HCl تركيزه 0.05 mol dm^{-3} ، عند 25°C . أخذت عينات من مخلوط التفاعل وتم معايرتها ضد محلول هيدروكسيد الصوديوم معلوم التركيز. وكان حجم القلوى اللازم للتعاادل عند مختلف الأزمنة كالتالى:

t/min	0	21	75	119	∞
V/cm ³	24.4	25.8	29.3	31.7	47.2

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم أحسب قيمة k_r .

الحل:

يتم عمل الجدول التالي باستخدام البيانات المعطاة:

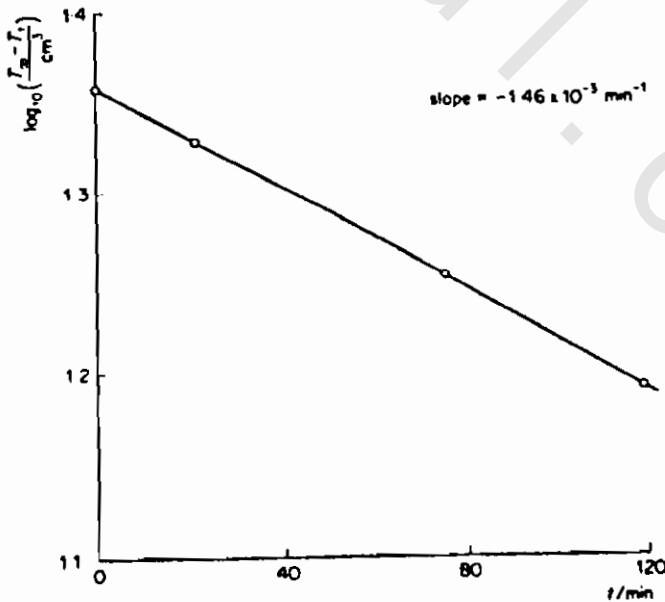
$(T_\infty - T_t)/\text{cm}^3$	22.8	21.4	17.9	15.5
$\log_{10} [(T_\infty - T_t)/\text{cm}^3]$	1.358	1.330	1.253	1.190

ويرسم العلاقة بين $\log_{10} [(T_\infty - T_t)]$ والزمن (t) كما في الشكل (3) نحصل على خط مستقيم. وبذلك يحقق التفاعل معادلة تفاعل الرتبة الأولى ويكون ميل الخط المستقيم هو:

$$\text{slope} = \frac{-k_r}{2.303} = -1.46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ومنه يتم حساب قيمة k_r :

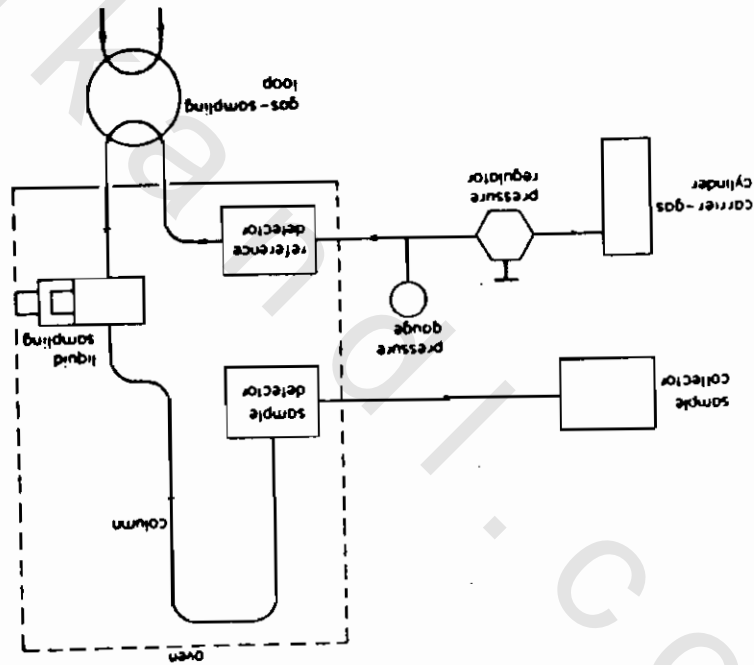
$$k_r = 3.36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



شكل (3): الشكل البياني من الرتبة الأولى لتميز خلايا الميثيل.

ii- طريقة الكروماتوجرافى الغازى:

ويمكن استخدام هذه التقنية لدراسة الكيناتيكية فى العديد من التفاعلات فى الأوساط الغازية المتجانسة. ويكون هذا التحليل ذو حساسية خاصة ويستخدم لتحليل عدد كبير من المركبات الكيميائية بطريقة تلقائية. ويمكن باستخدام الكروماتوجرافيا الغازى - الصلب أو الغازى - السائل أن تجرى تحليلا للنواتج فى التفاعلات المعقدة. والحساب الكمي للناتج من التفاعل يمكننا من حساب السرعات للخطوات المنفردة. ويوجد بالرسم تخطيطا للجهاز المستخدم فى تحليل عينات من النواتج وذلك بالرسم المقابل شكل (4).



شكل (4): جهاز الكروماتوجرافى الغازى - السائل.

iii- طريقة السيكتروسكوبى، الكتلة السيكترومترية:

تستخدم هذه الطريقة فى الأنظمة الانسيابية حيث يتم قياس تركيز المتفاعلات أو النواتج فى نفس وعاء التفاعل وفى أثناء سير التفاعل. وفى التجارب الكيناتيكية

المعروفة يتم تحليل الخليط وذلك باستخدام الأشعة تحت الحمراء أو الأشعة فوق البنفسجية في جهاز السبكتروسكوبي أو السبكتروسكوبي الكتلي، وبخاصة إذا توصل الجهاز بجهاز الكروماتوجرافيا الغازي.

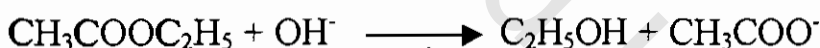
(2) الطريقة المستمرة: Continuous methods

في كثير من الطرق الكيناتيكية المتاحة تقاس الخاصية الفيزيائية للتفاعل عند مختلف الأزمنة في أثناء سريان التفاعل. وفي هذه الطريقة لا يتم إحداث اضطراب لمخلوط التفاعل، وذلك بأخذ عينات وقياسها خارج وسط التفاعل. ويعطى التفاعل الفرصة الكافية لإتمامه. وتستخدم التقنيات التالية في الطريقة المستمرة.

i- طريقة التوصيل الكهربى:

تستخدم طريقة التوصيل الكهربى لدراسة التفاعلات التى تشتمل على أيونات، مثل: أيونات الهيدروجين (H^+)، والهيدروكسيد (OH^-) والتى تتميز بارتفاع قيم التوصيل الأيونى لها.

وفي المحلول المخفف يمكن إحلال الأيون بأخر ذو توصيل أيونى مختلف، ويتناسب ذلك مع معدل التغير فى تركيز الأيونات المتفاعلة. فعلى سبيل المثال يكون التميؤ القلوى للإستر، كالتالى:



وتقل توصيلية المحلول حيث تحل أيونات الخلات (المنخفضة التوصيل) محل أيونات الهيدروكسيل (ذات التوصيل عالى القيمة) ويكون التفاعل ثنائى الرتبة، وذلك لتركيزات ابتدائية متساوية لكلا المتفاعلين (a)، وتكتب معادلة السرعة فى الصورة التالية:

$$k_t = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right)$$

وبفرض أن K_0 هى التوصيل الابتدائى للمحلول، K_1 التوصيل بعد زمن قدره (t)، K_∞ هى التوصيل عندما يتم التفاعل لنهايته. وحيث أن النقص فى التركيز (x) فى زمن قدره (t) يتناسب مع القيمة ($\Lambda_0 - \Lambda_t$) ويكون التركيز (a-x) عند زمن قدره (t) متناسبا مع ($\Lambda_t - \Lambda_\infty$) ونحصل بذلك على المعادلة التالية:

$$k_r = \frac{1}{at} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{\Lambda_t - \Lambda_\infty} \right)$$

وبإعادة الترتيب نحصل على

$$\Lambda_t = \frac{1}{k_r a} \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t} \right) + \Lambda_a$$

برسم العلاقة بين Λ_t ، $(\Lambda_0 - \Lambda_t)/t$ ، نحصل على خط مستقيم يكون ميل المنحنى هو $1/k_r a$ وهذه هي قيمة $t_{1/2}$ فترة نصف العمر للتفاعل.

ii- طريقة الانحراف الضوئي:

تستخدم هذه الطريقة للمواد ذات النشاط الضوئي عند تحول الجلوكوز من النوع α إلى النوع β وذلك باستخدام عوامل مساعدة حامضية أو قاعدية حيث يكون التفاعل أحادي الرتبة وذلك تبعا للمعادلة:



وتقاس زاوية الانحراف α باستخدام جهاز البولاريميتر عند مختلف الأزمنة وذلك لمدة نصف الساعة. ويمكن حساب ثابت السرعة من العلاقة:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$$

حيث $k_r = k_1 + k_{-1}$

و x ، x_e هي تركيزات β -glucose عند زمن قدره t ، وعند الاتزان، على الترتيب.

وإذا كانت α_0 هي زاوية الانحراف الابتدائية، α_∞ هي زاوية الانحراف النهائية، α_t هي الزاوية عند زمن قدره t ، فإن:

$$(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad \text{تناسب مع} \quad (x_e)$$

$$(\alpha_t - \alpha_\infty) \quad \text{تناسب مع} \quad (x_e - x) \quad \text{أما}$$

وتأخذ المعادلة السابقة الصورة التالية:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_1 - \alpha_\infty} \right)$$

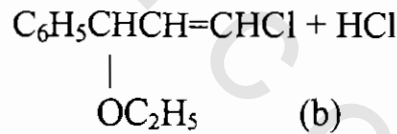
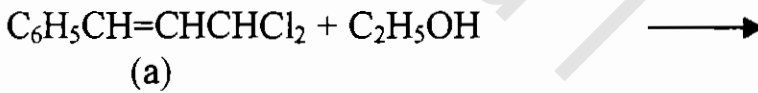
أو

$$\log_{10}(\alpha_1 - \alpha_\infty) = \log_{10}(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \frac{k_r t}{2.303}$$

ويرسم العلاقة بين $\log_{10}(\alpha_1 - \alpha_\infty)$ والزمن (t) ، يكون ميل المنحنى الخط المستقيم هو $-k_r/2.303$. ومنه يمكن حساب ثابت السرعة k_r .

iii- طريقة قياس طيف الامتصاص (الطريقة السيكتروفوتومترية):

إذا كان المحلول محل الدراسة ينطبق عليه قانون "بير" (Beer) فإن امتصاص المتفاعل أو الناتج للضوء يعتبر مقياس للتركيز. فإذا اخترنا منطقة من طيف الامتصاص يعبر عن الامتصاص فيها عن مركب واحد من مخلوط التفاعل فيمكن تتبع التفاعل بقياس الامتصاص عند طول موجي معين ويكون دالة للزمن. والمثال على ذلك هو تفاعل كلوريد السينامال مع الايثانول لينتج ١-كلورو-٣-إيثوكس-٣-فينيل-١-بروبين

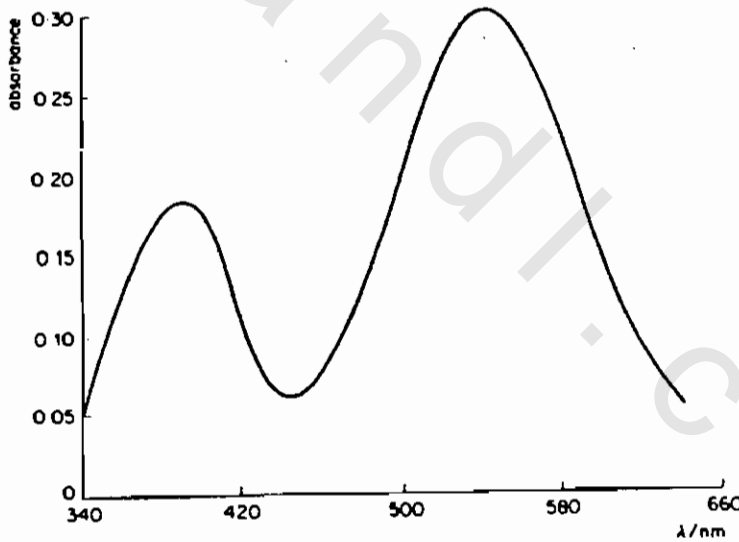


المتفاعل (a) يمتص عند طول موجي 260 نانوميتر أما الناتج (b) فلا يمتص عند هذا الطول الموجي. ومن ذلك تقاس سرعة التفاعل من قياس التغير في الامتصاص (A) مع الزمن (t). فإذا فرضنا أن الامتصاص يكون (A₀) في بداية التفاعل ويكون (A_t) عند زمن قدره (t)، فتكون (A₀) مقابلة للتركيز الابتدائي للمتفاعل (a)، و (A_t) تقابل تركيز المتفاعل (a-x) عند زمن قدره (t). وحيث أن زيادة من الايثانول هي التي

تستعمل في هذا التفاعل، يكون التفاعل أحادي الرتبة وتطبق عليه المعادلة التكاملية للتفاعلات أحادية الرتبة وهي

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{a}{a-x} \right) = 2.303 \log_{10} \left(\frac{A_0}{A_t} \right)$$

وبرسم العلاقة بين $\log A_t$ والزمن (t) يكون ميل الخط المستقيم الذي نحصل عليه هو $-k_r/2.303$ ومنها يمكن حساب (k_r) (ثابت السرعة النوعي للتفاعل). وعندما يحتوى مخلوط التفاعل على صنفين شكل (5) يمتصان الضوء فإنه من الصعوبة بمكان اختيار طول موجي مناسب للقياس.



شكل (5): العلاقة بين الامتصاص والطول الموجي لمتراكب الكروم (III) مع EDTA.

ففي عملية الأزمنة والتي يتحول فيها مركب بس إيثيلين داى أمين ثنائى كلورو الكوبلت (III) من السيس إلى الترانس في وجود الميثانول تعتبر تفاعلا أحادي الرتبة

وكلا المركبان يمتصان فى منطقة الضوء المنظور. ويقاس امتصاص المخلوط المتفاعل (A_t) كدالة للزمن، وتعطى القيمة (A_∞) عند تمام التحول إلى الأيزومر ترانس. والفرق ($A_t - A_\infty$) يقابل تركيز الأيزومر سيس عند أى وقت (t). وتعطى معادلة الرتبة الأولى فى الصورة التالية:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$$

حيث (A_0) هى الامتصاص عند زمن قدره zero، لذا تكون المعادلة فى الصورة التالية عند استخدام الرسم البيانى لحساب قيمة (k_r).

$$\log_{10} (A_t - A_\infty) = \log_{10} (A_0 - A_\infty) - \frac{k_r t}{2.303}$$

برسم علاقة بين $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوى $-k_r/2.303$ ، ومنها يمكن حساب قيمة الثابت k_r .

مثال:

فى التجربة التى تشتمل على تحول

cis-bioethylenediaminedichloro cobalt (III) chloride

من السيس إلى الترانس كان معدل اختفاء قمة الامتصاص عند 540 نانوومتر كدالة

للزمن كما يلى:

Absorbance	0.119	0.108	0.096	0.081	0.060	0.005
Time/min	0	20	47	107	140	∞

اثبت أن التفاعل أحادى الرتبة، ثم أحسب فترة نصف العمر للتفاعل.

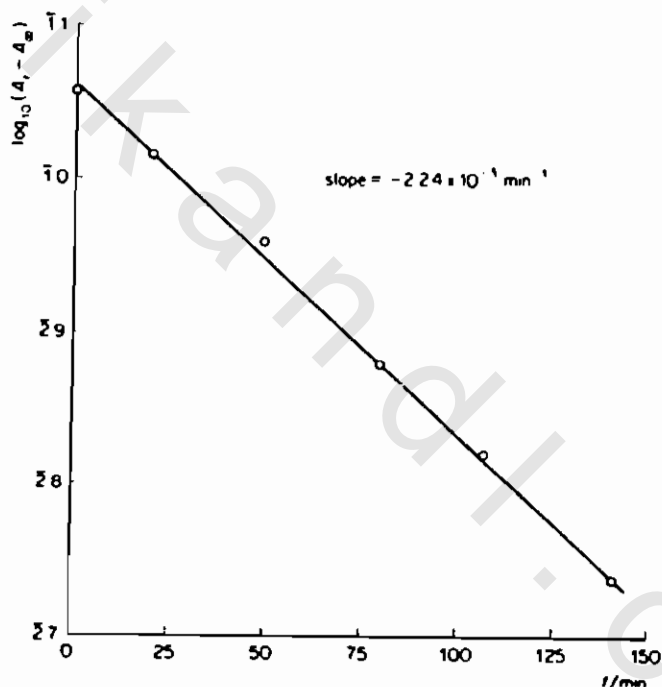
الحل:

إذا كان التفاعل أحادي الرتبة تنطبق عليه المعادلة التكاملية للتفاعلات أحادية

الرتبة. ويتم إعداد الجدول التالي:

$A_t - A_\infty$	0.114	0.103	0.091	0.076	0.066	0.055
$\log_{10}(A_t - A_\infty)$	1.057	1.013	2.959	2.881	2.820	2.740
Time/min	0	20	47	80	107	140

ويرسم العلاقة بين $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ والزمن (t) نحصل على خط مستقيم كما هو موضح في الشكل (6).



شكل (6): العلاقة بين لوغاريتم الامتصاص والزمن لتفاعل بطريقة الطيف الضوئي.

وهذا يدل على أن التفاعل أحادي الرتبة. ويكون ميل الخط المستقيم هو:

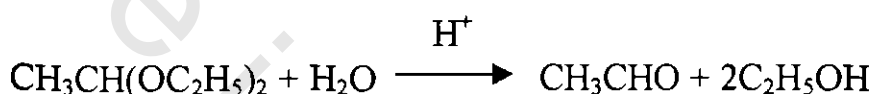
$$\text{Slope} = - \frac{k_r}{2.303} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

أى أن

$$k_r = 5.16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$
$$t^{1/2} = \frac{0.693}{5.16 \times 10^{-3}} = 134 \text{ min.}$$

iv- طريقة استخدام الديلاتوميتر (طريقة التغير فى الحجم):

إذا كان التفاعل الكيمائى مصحوبا بتغير فى الحجم، فإن التغير فى الحجم يتناسب مباشرة مع سرعة التفاعل. ففى تميؤ الأسيئال المحفز بالحمض وفى وجود زيادة من الماء.



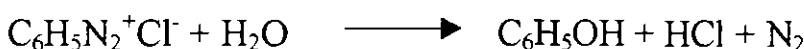
والزيادة الملحوظة فى الحجم نتيجة لحدوث التفاعل تقاس بجهاز "الديلاتوميتر"، وهو عبارة عن وعاء توضع فيه الأصناف المتفاعلة ويتصل بالوعاء أنبوبة شعرية دقيقة مزودة بمقياس مدرج. والتغير فى مستوى السائل فى الأنبوبة الشعرية المصاحب للتفاعل يتم قراءته باستخدام "كاتيتوميتر". ومنها يمكن قياس التغير فى الحجم. إذا كان الحجم (V_0) ، (V_∞) ، (V_t) هى الحجم الابتدائى، والحجم النهائى، والحجم عند زمن قدره (t) ، فإن معادلة السرعة للتفاعل أحدى الرتبة تكون:

$$\log_{10}(V_\infty - V_t) = \log_{10}(V_\infty - V_0) - \frac{k_r t}{2.303}$$

برسم العلاقة بين $\log_{10}(V_\infty - V_t)$ ضد الزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله $k_r/2.303 =$

v- طريقة الغاز المتصاعد:

تستخدم هذه الطريقة إذا كان التفاعل يحدث فى المحلول السائل وكان أحد النواتج من الصنف الغازى. فمثلا ينحل كلوريد ديازوبنزين فى محلول مائى عند درجة الغرفة وينطلق غاز النيتروجين تبعا للمعادلة التالية:



وفى وجود زيادة من الماء يعتبر التفاعل أحادى الرتبة. وتطبق عليه معادلة التفاعل أحادى الرتبة. أى أن:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

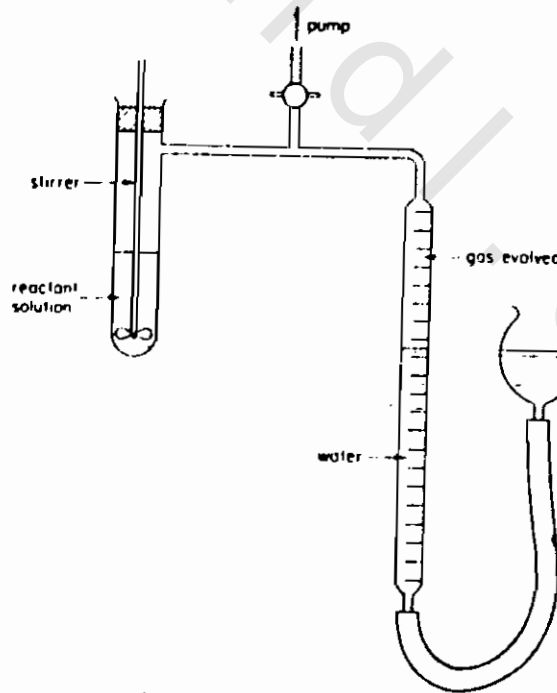
إذا كان حجم غاز النيتروجين المتصاعد عند نهاية التفاعل هو (V_∞) ، والحجم المنطلق عند زمن قدره (t) هو (V_t) ، وحيث أن a تقابل (V_∞) ، x تقابل (V_t) تصير العلاقة كالتالى:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \right)$$

أو

$$\log_{10}(V_\infty - V_t) = \log V_\infty - \frac{k_r t}{2.303}$$

برسم $\log_{10}(V_\infty - V_t)$ مقابل الزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوى $-k_r/2.303$. والجهاز المستخدم فى القياس موضح فى الشكل رقم (7)، حيث يوضع المتفاعل فى وعاء التفاعل ويوضع الوعاء فى ثرموستات عند درجة حرارة التجربة،



شكل (7): جهاز تعيين معدل التفاعل بواسطة طريقة الغاز المتصاعد.

ويحل الغاز المتصاعد محل الماء في سحاحة الغاز. وحجم الغاز المتصاعد يقاس عند أزمنة مختلفة. والحجم (V_{∞}) نحصل عليه بغمر وعاء التفاعل في الماء الساخن إلى أن يتوقف تصاعد الغاز. ويبرد الوعاء حتى الوصول إلى درجة حرارة التجربة، ويقاس حجم الغاز عندئذ.

مثال:

القراءات التالية أخذت عند انحلال كلوريد ديازوبنزين في المحلول عند

50°C .

N_2 evolved/ cm^3	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	45.0	48.4	58.3
Time/min	6	9	12	14	18	22	26	∞

أحسب رتبة التفاعل وثابت السرعة.

الحل:

إذا كان التفاعل أحادي الرتبة تنطبق عليه معادلة السرعة للرتبة الأحادية. ويتم

إعداد الجدول التالي:

$V_{\infty} - V_t/\text{cm}^3$	39.0	32.3	25.7	22.3	17.0	13.3	9.9
$\log_{10}[(V_{\infty} - V_t)/\text{cm}^3]$	1.592	1.509	1.410	1.348	1.230	1.124	0.996
t/min	6	9	12	14	18	22	26

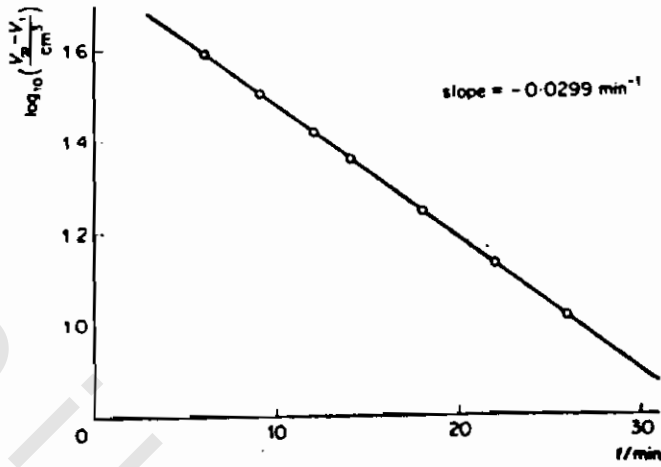
برسم $\log_{10}(V_{\infty} - V_t)$ ضد الزمن (t) كما هو في الشكل (8). نحصل على خط

مستقيم ويكون التفاعل أحادي الرتبة. ويكون ميل الخط المستقيم هو:

$$\text{Slope} = \text{الميل} = -\frac{k_r}{2.303} = -0.0299 \text{ min}^{-1}$$

أى أن

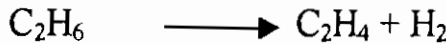
$$k_r = 0.0651 \text{ min}^{-1}$$



شكل (8): العلاقة البيانية لتفاعل تحلل كلوريد ديازوبنزين (تفاعل من الرتبة الأولى).

التفاعلات في الأوساط الغازية:

في التفاعلات التي يكون فيها كل من المتفاعلات والنواتج من صنف واحد وهو الصنف الغازي، يقاس التغير في الضغط الكلي للنظام عند حجم ثابت. وهذه الطريقة تنطبق فقط على التفاعلات المصحوبة بزيادة أو نقص في عدد الجزيئات في أثناء التفاعل. ويقاس التغير في الضغط بالمانومتر بمقياس لولبي. ويوجد مقياس للضغط ينتج إشارات كهربائية ويتصل بمسجل يعطى الرسم المباشر بين الضغط - الزمن. والانحلال الحراري لغاز الايثان والذي يتم عند درجة 856°K يعتبر من التفاعلات أحادية الرتبة طبقاً للمعادلة التالية:

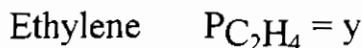
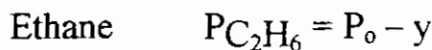


ويمكن قياس سرعة التفاعل وذلك بأخذ عينات صغيرة من مخلوط التفاعل وذلك لقياس تركيز الايثان والهيدروجين باستخدام جهاز الكروماتوجرافيا (الغاز - الصلب) كما أوضحنا في الجزء السابق.

ويمكن تتبع خط سير التفاعل بتتبع الزيادة في الضغط الكلي للنظام مع الزمن، حيث ينحل جزئ واحد معطياً جزيئان من النواتج. وفي كل التفاعلات الحادثة في

الأصناف الغازية المقاسة بهذه التقنية لأبد من إيجاد العلاقة بين الضغط الجزئي للمتفاعل (والذي يقل مع الزمن) والضغط الكلي (الذي يزيد مع الزمن في هذا المثال).

نفرض أن P_0 هو الضغط الابتدائي وهذا يقابل ضغط الايثان عند زمن قدره $(t = 0)$ ، "y" يمثل النقص في ضغط الايثان عند زمن قدره (t) . وعليه، وعند زمن قدره (t) تكون الضغوط الجزئية للمتفاعل والنواتج، هي:



ويكون الضغط الكلي (P) عند زمن (t) ، هو:

$$\begin{aligned} P &= PC_2H_6 + PC_2H_4 + P_{H_2} \\ &= P_0 - y + y + y \\ &= P_0 + y \end{aligned}$$

لذا، فإن:

$$y = P - P_0$$

ويكون الضغط الجزئي للايثان PC_2H_6 عند زمن (t) ، هو:

$$\begin{aligned} PC_2H_6 &= P_0 - (P - P_0) \\ &= 2P_0 - P \end{aligned}$$

وللتفاعل أحادي الرتبة حيث معادلة السرعة تكون:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

وحيث أن التركيز الابتدائي "a" يقابل الضغط الابتدائي P_0 ، و $(a-x)$ تقابل $(2P_0 - P)$ ، فإنه يمكن تعيين k_r من المعادلة التالية:

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right)$$

أو

$$\log_{10}(2P_0 - P) = \log_{10} P_0 - \frac{k_r t}{2.303}$$

برسم القيم $\log_{10}(2P_0 - P)$ ضد الزمن (t) نحصل على خط مستقيم ميله يساوى $-k_r/2.303$.

ويعتمد شكل العلاقة بين الضغط الجزئي للمتفاعل والضغط الكلى على استوكيومترية - التفاعل. ويكون ومن المهم اشتقاق هذه العلاقة.

مثال:

التغيرات فى الضغط الكلى P (عند ثبوت الحجم) مع الزمن للتفاعل السابق عند 856°K كانت كالتالى:

P/torr	384	390	394	396	400	405	408
t/s	0	29	50	64	84	114	134

أحسب ثابت السرعة للتفاعل عند درجة الحرارة المذكورة.

الحل:

حيث أن التفاعل السابق أحادى الرتبة فإنه تنطبق عليه معادلة السرعة

للتفاعلات أحادية الرتبة. ويتم إعداد الجدول التالى:

$2P_0 - P/\text{torr}$	384	378	374	372	368	363	360
$\log_{10}[(2P_0 - P)/\text{torr}]$	2.584	2.577	2.573	2.571	2.566	2.560	2.556
t/s	0	29	50	64	84	114	134

برسم العلاقة بين $\log_{10}[(2P_0 - P)]$ ضد الزمن (t) كما فى الشكل (9) نحصل على خط مستقيم ميله يساوى $-k_r/2.303$.

$$\text{slope} = \frac{k_r}{2.303} = -2.10 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 2.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

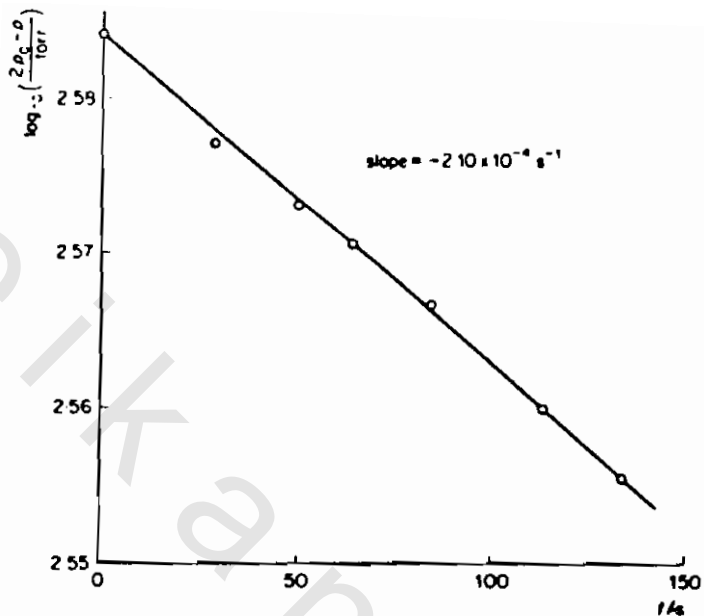


Figure 3.9 First-order plot for the thermal decomposition of ethane at 856 K

شكل (9): العلاقة البيانية للتحلل الحرارى للإيثان عند 856°K .

أسئلة ومسائل على الباب الرابع

- (1) اشرح - بإيجاز - طرق أخذ عينة من مخلوط التفاعل لقياس سرعة التفاعل.
- (2) أكتب نبذة عن تقنية الكروماتوجرافى الغازى.
- (3) تكلم - بإيجاز - عن طريقة الانحراف الضوئى لتعيين سرعة التفاعل.
- (4) اشرح طريقة استخدام الديلاتوميتر لتعيين سرعة التفاعل.
- (5) أكتب نبذة عن طريقة قياس طيف الامتصاص لتعيين سرعة التفاعل.
- (6) فى تجربة أكسدة يوديد البوتاسيوم باستخدام بيرسلفات البوتاسيوم فى وجود زيادة من اليوديد أمكن تتبع خط سير التفاعل بأخذ عينات من وسط التفاعل عند مختلف الأزمنة وتم معايرة اليود المنطلق بمحلول قياسى من ثيوكبريتات الصوديوم المعلوم العيارية، وأمکن الحصول على النتائج التالية عند 25°C .

Time/min	0	5	10	15	20	25	30	∞
Titre/cm ³	0.00	5.80	9.80	12.60	14.50	15.80	16.80	18.80

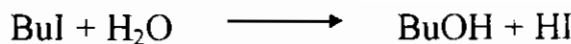
أحسب ثابت السرعة للتفاعل.

- (7) فى تميؤ نيتروبنزوات الإيثيل باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم عند 25°C وذلك بمعايرة الهيدروكسيد عند أزمنة مختلفة لحمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.01 mol dm^{-3} .

Time/min	95	140	222	334	805
(Titre x 10 ³) /cm ³	9.3	9.0	8.5	7.9	6.1

فإذا كان التركيز الابتدائى لكلا المتفاعلين هو 0.01 mol dm^{-3} أثبت أن التفاعل ثنائى الرتبة. ثم أحسب ثابت السرعة النوعى للتفاعل.

- (8) فى تميؤ يوديد البيوتايلى الثالثى كان التفاعل أحادى الرتبة عند 26°C ويتبع المعادلة التالية:

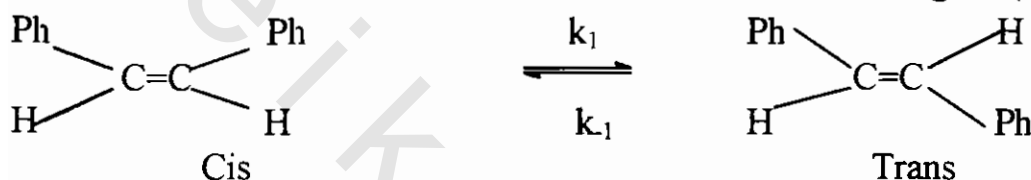


قيست توصيلية المحلول على فترات زمنية مختلفة ووجدت كما يلي:

Time/min ($10^6 \times$)	0	2	4	6	8	10	17	22	28
conductivity ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	5.5	13.0	20.0	26.0	31.0	36.0	46.0	51.5	56.0

أحسب ثابت السرعة للتفاعل

(9) النتائج التالية حصلنا عليها في تفاعل أزمنة الستيلين عند 280°C .



Time/s	0	1830	3816	7260	12006	∞
% is isomer	100	88.1	76.3	62.0	48.5	17

أحسب ثابت السرعة للتفاعل الأمامي والخلفي k_1 و k_{-1} .

(10) زاوية الانحراف الضوئي في عملية تحول (α) جلوكوز إلى (β) جلوكوز عند 20°C هي كالتالي:

$\alpha/\text{degrees}$	20.26	18.92	16.82	15.22	14.06	13.18	10.60
Time/min	10	20	40	60	80	100	Equilibrium

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة، ثم أحسب قيم ثابتي السرعة (k_1, k_{-1}) .

(11) تم تتبع سرعة التفاعل وذلك من قياس الامتصاص للمحلول عند مختلف الأزمنة

Time/min	0	18	57	130	240	337	398
Absorbance	2.19	2.06	1.83	1.506	1.198	1.051	0.980

على اعتبار أن المحلول يخضع لقانون لامبرت وبير. أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة ثم أحسب ثابت السرعة.

(12) فى تفاعل الكحول ثنائى الأسيٲون مع القلوى أعطى التفاعل تغيرا فى الحجم الذى قيس بالكاتيتوميٲر فى أثناء سير التفاعل وذلك عند تفاعل % 5 ثنائى أسيٲون الكحول بالحجم وذلك باستخدام محلول القلوى تركيزه 2mol/dm^{-3} .

أحسب رتبة التفاعل وثابت السرعة للتفاعل من النتائج التالية:

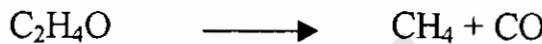
Time/s	0	24.4	35.0	48.0	64.8	75.8	89.4	106.6	133.4	183.6	
Cathetometer Reading	8.0	20.0	24.0	28.0	32.0	34.0	36.0	38.0	40.0	42.0	43.3

(13) فى تجربة التميؤ الحفزى لفقوك أكسيد الهيدروجين (15 cm^3) باستخدام الفضة الغروية، أنطلق حجما من الأكسجين قدره 6.18 cm^3 عند معدل الضغط ودرجة الحرارة، وكان حجم الأكسجين المجموع خلال فترة من الزمن قدره (t) كالتالى:

Time/min	2	4	6	8	14	∞
Volume O_2/cm^3	1.24	2.36	3.36	3.98	5.23	6.18

أحسب رتبة التفاعل وثابت السرعة.

(14) فى تحلل أكسيد الاثيلين كالتفاعل التالى:



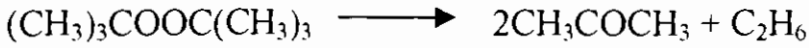
عند 687K أعطيت النتائج التالية:

Total pressure/torr	116.5	122.6	125.7	128.7	133.2	141.4
Time/min	0	5	7	9	12	18

أثبت أن التفاعل أحادى الرتبة، وأحسب ثابت السرعة للتفاعل.

(15) في الانحلال في الوسط الغازي لثنائي بيروكسيد البيوتاييل الثالثي في تفاعل أحادي

الرتبة الموضح بالمعادلة التالية:



دونت النتائج التالية للضغط الكلي المقاس P عند ثبوت الحجم عند 147°C عند

مختلف الأزمنة

t/min	0	6	10	14	22	30	38	46
P//torr	179.5	198.6	210.5	221.2	242.3	262.1	280.1	297.1

أحسب ثابت السرعة للتفاعل.