

الباب الرابع :

الكيمياء الحركية

مقدمة

سرعة التفاعل

رتبة التفاعل

أ- تفاعل الرتبة الأولى

ب- تفاعل الرتبة الثانية

ج- تفاعل الرتبة الثالثة

طرق إيجاد رتبة التفاعل

(1) طريقة المحاولة

(2) الزمن اللازم لتفاعل جزء محدد من المادة

(3) الطريقة التفاضلية

أمثلة محلولة

التفاعلات المعقدة

التفاعلات المتوازية

التفاعلات المتعاقبة

التفاعلات العكسية

أ- الرتبة الأولى

ب- الرتبة الأولى والثانية معاً

ج- تفاعل الرتبة الثانية

التفاعلات المتسلسلة

اعتماد السرعة على درجة الحرارة

تفسير سرعة التفاعل الكيميائي

نظرية التصادم

نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى

أ- الضغوط العالية

ب- الضغوط المنخفضة

نظرية المعقد المنشط

الأسئلة

الباب الرابع :

الكيمياء الحركية

مقدمة :

الحركيات (أو الكاينتك) أي الكيمياء تتناول سرعة التفاعل **Rate of Reaction** والعوامل المؤثرة على السرعة ، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل ، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة ميكانيكية **Mechanism** التفاعل وعلى هذا فأن الحركيات الكيميائية **Chemical Kinetics** جديرة بأنه يطلق عليها " الداينمك الكيميائي " **Chemical Dynamics** .

والحركيات الكيميائية في نظرتها الحركية وطابعها المتغير تتعارض مع النظرة الساكنة للثيرموديناميك **Thermodynamics** . فالثيرموديناميك معروف باهتمامه بالحالة الابتدائية **Initial State** والحالة النهائية **Final State** للمنظومة **System** فقط .

ولا دخل لعامل الزمن بهذا التحول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ، لأن الزمن ليس من المتغيرات الخاصة بالثيرموديناميك . أن أهم موضوع في الثيرموديناميك هو حالة الإتزان ، والثيرموديناميك أداة مهمة لدراسة ظروف الإتزان .

أما الحركيات **Kinetics** فأنها تهتم بتفاصيل عملية التحول من حالة إلى أخرى ، وبالزمن اللازم لتحقيق مثل هذا التحول . ويمكن دراسة الإتزان أيضاً بواسطة الحركيات باعتبار الإتزان الحالة التي تتساوى عندها سرعة التفاعل في الإتجاه الطردى مع سرعة التفاعل في الإتجاه العكسي .

أما عكس هذه المنطوق فإنه لا يعتبر صحيحاً لأن الثيرموديناميك لا يساعد على فهم سرعة التفاعل ، ولذا فإن الحركيات الكيميائية تعتبر علماً أكثر أساسية من الثيرموديناميك . وعموماً فإن الثيرموديناميك يوضح مدى ومقدار حدوث التفاعل الكيميائي أما حركيات الكيمياء فأنها تدل ولو بدقة اقل ، على السرعة التي يحدث بها التفاعل .

والمنظومة المستخدمة لدراسة حركيات الكيمياء تكون في الغالب منظومة مغلقة **Closed System** لإمكانية الحفاظ فيها على مواد التفاعل ، ولا تطرأ أية زيادة أو نقصان في المواد المتفاعلة لأسباب لا تتعلق بالتفاعل الكيميائي .

فالمواد المتفاعلة في الحالة السائلة داخل أناء التفاعل تمثل منظومة مغلقة ، كما وأن المواد في الحالة الغازية عندما تكون متفاعلة في وعاء له حجم ثابت تمثل أيضاً منظومة مغلقة ، إذ أن التغير الوحيد في تراكيز المواد المتفاعلة يحدث من جراء التفاعل الذي يحدث بينها .

أما في المنظومة المفتوحة **Open System** أو ما يسمى بمنظومة الانسياب **Flow System** فإن هناك تدفقاً مستمراً للمواد المتفاعلة ، وأن جزءاً من هذه المواد يترك أثناء التفاعل مع نواتج التفاعل .

تمرر المواد المتفاعلة بسرعة معينة في أنبوبة ساخنة أو مفاعل يضم عاملاً مساعداً ، ويحدث عنده التفاعل الكيميائي بين المواد ، ويبقى جزء من المواد بحالة غير متفاعلة ، وهذا الجزء غير المتفاعل ، يترك الأنبوبة أو أثناء التفاعل ، مع نواتج التفاعل .

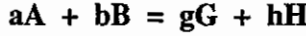
ويستمر الحال هكذا كلما تدفقت مواد جديدة إلى داخل المفاعل ، وأن نواتج التفاعل لا تبقى داخل المفاعل بل تغادره بسرعة معينة ومعها المواد غير المتفاعلة .

والمنظومة المغلقة أكثر شيوعاً في المختبرات العلمية من المنظومة المفتوحة ، كما وأن فائدتها أكثر لأغراض القياسات الدقيقة للسرعة ، وللتفسيرات النظرية التي تبني على النتائج المستخلصة .

سرعة التفاعل : The Reaction Rate :

يتغير تركيز المادة المتفاعلة في درجة حرارة معينة بمرور الزمن أثناء التفاعل الكيميائي ، وأن مقدار التغير الذي يحدث في التركيز في وحدة الزمن هو مقياس لسرعة التفاعل . وقد

تقاس السرعة بدلالة التغير الذي يحدث في تركيز ناتج التفاعل الكيميائي في وحدة الزمن .
وتوضح إشارة سالبة أو موجبة إلى يسار المقدار الرياضي المعبر عن سرعة التفاعل
للتمييز فيما إذا كانت المادة المتفاعلة هي التي تعبر عن السرعة ، أم أن التعبير يتم بدلالة زيادة
تركيز المادة الناتجة ، ويمكن توضيح هذه المفاهيم بالاستعانة بالتفاعل :



إذ يمكن التعبير عن سرعة التفاعل رياضياً بالطرق المختلفة التالية :

مع الزمن	A	بدلالة نقص تركيز المادة المتفاعلة	$-d [A] / dt$
مع الزمن	B	بدلالة نقص تركيز المتفاعلة	أو $-d [B] / dt$
مع الزمن	G	بزيادة تركيز ناتج التفاعل	أو $+d [G] / dt$
مع الزمن	H	بزيادة تركيز ناتج التفاعل	أو $+d [H] / dt$

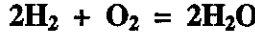
وبالنظر لإعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة فإنه لا بد من تثبيت درجة الحرارة عند
تقدير سرعة التفاعل . ومن الجدير بالذكر أن معادلة سرعة التفاعل تستند على ثبوت درجة
الحرارة .

ويمكن استخدام أي من هذه التعابير الرياضية الأربعة لتمثيل سرعة التفاعل المنوه عنه
سابقاً ، ويعبر t عن الزمن ، والقوس عن التركيز . والعلامة السالبة تدل على التناقص ،
والعلامة الموجبة إلى يسار التعبير الرياضي للسرعة تدل على الزيادة .

والمعلوم أن التناقص يقترن بالمادة المتفاعلة التي تعاني تغيراً في التركيز من جراء التفاعل ،
أما الزيادة فأنها ترافق المادة الناتجة من التفاعل والتي تعاني زيادة في التركيز كلما استمر
التفاعل الكيميائي ..

أما استعمال المشتقة (Derivative) فإنه ينجم من التغيرات المستمرة التي تحدث في
التركيز مع الزمن . كما وأن استعمال التركيز ، بدلاً من كمية المادة ، للتعبير عن التركيز يجعل
السرعة من الخواص التي لا تعتمد على حجم المنظومة المستعمل .

وعندما يراد تحديد القيمة العددية لسرعة التفاعل ، يدخل عدد المولات التي تشملها معادلة التفاعل في حساب السرعة ، مثال ذلك التفاعل :-



حيث يتفاعل مولان من الهيدروجين لكل مول من الأوكسجين المتفاعل ، ولذا فإن القيمة العددية للسرعة هي :

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

أي أن السرعة بالنسبة للتفاعل العام السابق هي :

$$\frac{1}{2} \left(- \frac{d[\text{A}]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(- \frac{d[\text{B}]}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d[\text{G}]}{dt} \right) = \frac{1}{n} \left(\frac{d[\text{H}]}{dt} \right)$$

وإذا كان x معبراً عن التركيز المتفاعل ، أو الناتج من التفاعل ، خلال الزمن t ، فإن dx/dt يصبح تعبيراً مناسباً للسرعة . ويمكن استخدام متغيرات أخرى كالضغط أو الحجم أو زاوية الدوران بدلاً من التركيز في حسابات السرعة باعتبار أن هذه المتغيرات ترتبط مباشرة وبصورة طردية للتركيز .

ويمكن استخدام الرمز G للدلالة على التركيز بدلاً من القوسين [] ، فيكون التعبير الرياضي عن سرعة التفاعل :-



بالطرق التالية :

$$\frac{-dC_A}{dt} \text{ أو } \frac{-d[\text{A}]}{dt} \text{ حيث } C_A \text{ هو تركيز المادة A في الزمن } t$$

$$\frac{-dC_B}{dt} \text{ أو } \frac{-d[\text{B}]}{dt} \text{ حيث } C_B \text{ تركيز المادة B عند الزمن } t$$

$$\frac{+dC_{AB}}{dt} \text{ أو } \frac{d[\text{AB}]}{dt} \text{ باعتبار } C_{AB} \text{ تركيز الناتج AB عند الزمن } t$$

وعند استخدام a مول في اللتر من المادة المتفاعلة A و b مول في اللتر من المادة المتفاعلة B ، يتكون x مول في اللتر من ناتج التفاعل AB خلال فترة زمنية t ، ويصبح تركيز المادتين المتفاعلتين عند الزمن t مساوياً لـ $(a - x)$ و $(b - x)$ مول في اللتر على التوالي . ويمكن التعبير عندئذ عن سرعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة كما يلي :

$$\begin{aligned} & \frac{-d(a-x)}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{-dC_A}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{-d[A]}{dt} \\ & \frac{-d(b-x)}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{-dC_B}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{-d[B]}{dt} \quad \text{أو} \\ & \frac{dx}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{+dC_{AB}}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{+d[AB]}{dt} \quad \text{أو} \end{aligned}$$

رتبة التفاعل : Order of The Reaction :

يعبر عن سرعة تفاعل كيميائي بدرجة حرارة معينة بالعلاقة :-

$$\frac{-dc_1}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

حيث C_1 ، C_2 و C_3 التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة و $-dc_1 / dt$ - سرعة التفاعل بدلالة تناقص تركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الزمن . وتعرّف رتبة التفاعل (n) كالآتي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

أي حاصل جمع الأسس الخاصة بالتراكيز المولارية المشار إليها سابقاً . ويسمى كل من هذه الأسس (n_1 أو n_2 أو n_3) بالرتبة بالنسبة للمادة المتفاعلة ذات العلاقة به .

وعندما يتفاعل الهيدروجين مع اليود تكون رتبة التفاعل ثنائية ، لأن الرتبة بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين واحدة ، أي أن $n_1 = 1$ وكذلك $n_2 = 1$.

وغالبا ما يبقى تركيز إحدى المواد المتفاعلة ثابتاً أثناء التفاعل أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن إعتبره في حكم الثابت . يتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في الثابت k ، ويقال للتفاعل عندئذ بأنه انتحل رتبة n (Pseudo- nth Order) أي تفاعل ذو رتبة كاذبة .

وهو من وجهة نظر حركيات الكيمياء تفاعل من الرتبة n باعتبار n مجموع الأسس للتراكيز التي تعاني التغير أثناء التفاعل . وتكون هذه الحالة عادة في التفاعلات المشتملة على عوامل مساعدة باعتبار أن تركيز العامل المساعد يكاد يبقى ثابتاً أثناء التفاعل .

وكذلك الحال عندما يكون هناك فعل منظم (Buffering Action) للإبقاء على تركيز معين كالإبقاء على تركيز أيونات الهيدروجين ثابتاً ، وكذلك الحال عندما تكون إحدى المواد المتفاعلة موجودة بتركيز كبير جداً قياساً بالتراكيز الأخرى ، وبحيث يكون مقدار التغير في تركيز هذه المادة الموجودة طفيفاً .

كما أن تحول سكر القصب مثلاً الذي يتم بفعل عوامل مساعدة كالأحماض القوية ، حيث يعبر عن سرعة التفاعل بالمعادلة :

$$-d [S] / dt = k [S] [H_2O] [H^+]$$

حيث $[S]$ يعبر عن تركيز سكر القصب و $[H^+]$ تركيز الحامض الذي يعمل كعامل مساعد ، أما $[H_2O]$ فإنه يعبر عن تركيز الوسط الذي يجري فيه التفاعل . والتفاعل كما هو مبين في معادلة السرعة من الرتبة الثالثة لأن حاصل جمع أسس التراكيز الداخلة في العلاقة هو ثلاثة .

ولما كان H^+ يمثل العامل المساعد الذي يبقى تركيزه ثابتاً أثناء التفاعل ، وكذلك لما كان $[H_2O]$ ثابت فعلاً بالنظر لكميته الكبيرة قياساً بتراكيز المواد الأخرى ، ولقلة ما يعاينه من تغير في الكمية بنتيجة التفاعل .

ولذا فإن التفاعل منتحل الرتبة الأولى (Pseudo-First Order) . والأسس التي يعبر بها عن الرتبة تكون عادة أعداداً صحيحة موجبة وقد تكون أحياناً أعداداً كسرية أو تكون أعداداً سالبة ، ويعتمد هذا على مدى تعقد التفاعل . وهناك تعبير شائع يسمى بالجزيئية (Molecularity) ويدل على عدد الجزيئات التي تشتمل عليها عملية الاصطدامات الممهدة للتفاعل .

والتفاعل الثنائي الجزيئية (Bimolecular) يكون عادة من الرتبة الثانية والتفاعل الثلاثي الجزيئية (Termolecular) من الرتبة الثالثة ، ولكن معكوس هذه المفاهيم لا تكون في الغالب صحيحة .

ويسمى k في العلاقات التي وردت آنفا بثابت السرعة **Rate Contant** أو ثابت السرعة النوعي **Specific Rate constant** وتعتمد وحداته على الوحدات التالية :

$$[\text{Conc}]^{(1-n)} [\text{time}]^{-1}$$

حيث [Conc] يعبر عن التركيز و [time] عن الزمن .

والوحدات التي يعبر بها عن التركيز تكون عادة المول في اللتر أو المول في المتر المكعب أو السنتيمتر المكعب أو عدد الجزيئات في المتر المكعب ، أو بدلالة الضغط كبديل للتركيز ، ووحدات الضغط المقبولة هي النيوتن على المتر المربع أو الجوا أو الملمتر زئبق أو التور . أما وحدات الزمن فهي الثانية والدقيقة والساعة .

وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى فأن وحدة ثابت السرعة تعتمد عندئذ على :

$$[\text{Conc} .]^{(1-1)} [\text{time}]^{-1} = [\text{time}]^{-1}$$

يتضح من هذا أن وحدة k هي مقلوب وحدة الزمن ، ولا تدخل وحدة التركيز في وحدة

ثابت السرعة . أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية فأن وحدة ثابت السرعة k تعتمد على :-

$$[\text{Conc} .]^{(1-2)} [\text{time}]^{-1} = [\text{Conc} .]^{-1} [\text{time}]^{-1}$$

وبذلك فأنها تعتمد على مقلوب وحدتي التركيز والزمن . وعندما يكون التركيز بالمول

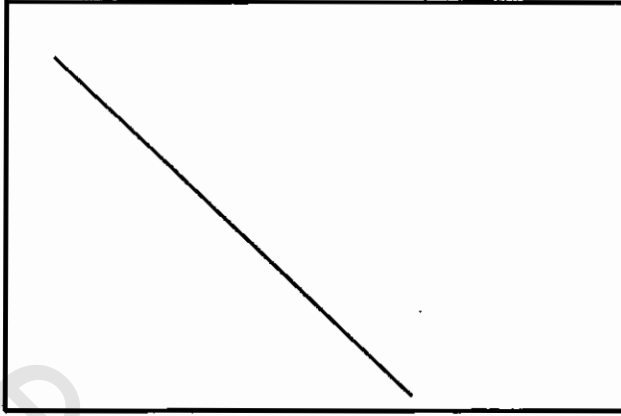
في اللتر (mol / ℓ) والزمن بالثواني (Sec) تكون وحدة k :-

$$[\text{mol} / \ell]^{-1} [\text{Sec}]^{-1} = \text{mol}^{-1} \ell . \text{sec}^{-1}$$

وتتغير سرعة التفاعل عادة مع الزمن ، ولغرض تقدير السرعة في زمن معين فأنه يفضل

الاستعانة بالعلاقة البيانية التي تربط بين تركيز المادة المتفاعلة بالزمن كما في الشكل التالي :

Log C

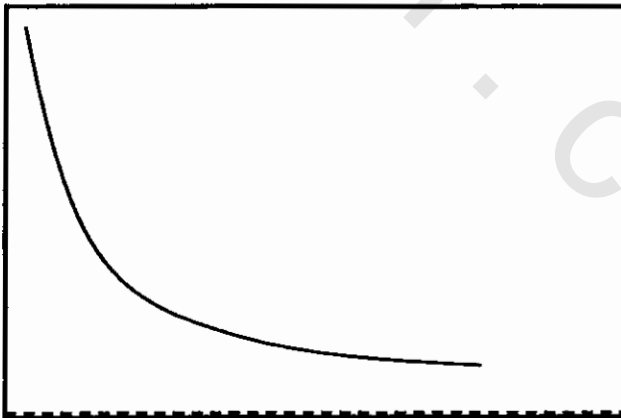


t

العلاقة الخطية بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية

ويلاحظ في الشكل أن التركيز الابتدائي عند الزمن صفر هو C_0 ويقل التركيز تدريجياً مع الزمن مقترباً من قيمة مآزنة قريبة من الصفر نرسم لها بـ C_∞ . ويستحصل على السرعة عند أي زمن من إيجاد ميل المنحنى في الشكل التالي :

C

 C_∞

t

الزمن

تغير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن

عند ذلك الزمن مع أخذ الإشارة بنظر الاعتبار . ولغرض استخدام علاقات رياضية للتعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي فإنه يستعان بالصيغة البسيطة التالية :

$$-d/dt = k C^n \quad \text{..... (1)}$$

حيث C هو تركيز المادة المتفاعلة ، و n رتبة التفاعل ولغرض إيجاد قيمة ثابت السرعة يؤخذ تكامل المعادلة (1) باعتبار C_0 هو التركيز عند الزمن صفر و C التركيز بعد مرور t من الزمن على حدوث التفاعل :-

$$-dC/C^n = k dt \quad \text{..... (2)}$$

$$- \int_{C_0}^C dC/C^n = k \int_0^t dt \quad \text{..... (3)}$$

وعندما يكون $n = 1$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى ، تصبح المعادلة (3) بالشكل الآتي :-

$$\ln (C_0/C) = kt \quad \text{..... (4)}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \text{..... (5)}$$

$$C = C_0 - e^{-kt} \quad \text{..... (6) أو أن}$$

ولاختبار صحة هذه المعادلات بالنسبة لتفاعلات الرتبة الأولى ترسم العلاقة بين قيم $\ln C$ (أو الأفضل $\log C$) مقابل الزمن ويبلغ ميل المستقيم الناتج $(-k / 2.303)$ ومنه يمكن حساب قيمة ثابت السرعة النوعي k . والمعادلة (4) يمكن كتابتها بالشكل التالي :-

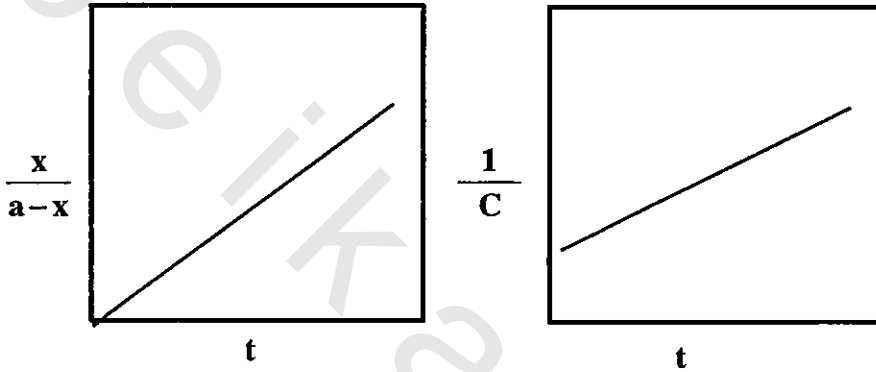
$$k = (1/t) \ln C_0/C \quad \text{..... (7)}$$

وعند التعويض في هذه المعادلة عن قيم C وقيم t المقابلة نحصل عدة قيم لثابت السرعة النوعي k . وتفاعل الرتبة الأولى يفرض كون قيم ثابت السرعة المستحصلة بهذا الأسلوب ثابتة أو متقاربة إلى حد كبير .

وعندما يكون $n = 2$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية فإن تكامل المعادلة (3) يؤدي إلى :

$$1/C - 1/C_0 = kt \quad \dots\dots (8)$$

والعلاقة البيانية المستحصلة من رسم قيم $1/C$ مقابل الزمن لا بد أن تكون خطية إذا كان التفاعل في الرتبة الثانية كما في الشكل التالي ويكون ميل المستقيم المستحصل في الشكل التالي مساوياً k .



العلاقة الخطية بالنسبة لتفاعل
الرتبة الثانية

العلاقة الخطية لتفاعل الرتبة الثانية بدلالة
المقدار $x/(a-x)$ مقابل t .

ويمكن حساب قيم متعددة لثابت السرعة k عند التعويض في المعادلة (8) بقيم G وقيم t المقابلة لها ، ويستلزم تفاعل الرتبة الثانية أن تكون قيم k المحسوبة بهذا الأسلوب متشابهة أو متقاربة إلى حد كبير .

وعندما يكون $n = 3$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الثالثة فإن تكامل المعادلة (3) يؤدي إلى :-

$$\frac{1}{2} \left(1/C^2 = 1/C_0^2 \right) = kt \quad \dots\dots (9)$$

وعند الإبقاء على الأس n في المعادلة (2) باعتبارها صيغة عامة ، فإن تكامل المعادلة

يؤدي إلى :-

$$[1/(n-1)] [1/C^{n-1} - 1/C_0^{n-1}] = kt \quad \dots\dots (10)$$

ولا تنطبق هذه المعادلة على الحالة التي تكون فيها $n=1$ ولكن المعادلة (10) يمكن تطبيقها أيضاً على التفاعلات التي تمتاز برتبة كسرية (Fractional Order) وعلى الحالات التي تكون فيها n أكبر من الواحد الصحيح .

ويكون من الأنسب في بعض الأحيان ، ولغرض تسهيل العمليات الرياضية اللازمة ، استخدام متغير مثل x للدلالة على مقدار التغير في التركيز خلال الزمن t فيكون :-

$$C = (a - x)$$

باعتبار a التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة والذي عبر عنه سابقاً بـ C_0 . وتصبح المعادلة (1) بالشكل الآتي :

$$dx/dt = k (a - x)^n \quad \dots\dots (11)$$

ويمكن استخدام مثل هذه العلاقة للوصول إلى المعادلات الخاصة بتفاعلات الرتبة الأولى والرتبة الثانية والثالثة .

(أ) تفاعل الرتبة الأولى : First Order Reaction :

يستعان بالتفاعل $B \longrightarrow A$ وتتناسب سرعة التفاعل dx/dt مع تركيز المادة المتفاعلة A والذي يبلغ $(a - x)$ في الزمن t ، باعتبار a التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة وقبل بدء التفاعل . وباستخدام المعادلة (11) بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى يستحصل على :-

$$dx/dt = k (a - x) \quad \dots\dots (12)$$

وينتج من تكامل هذه المعادلة :-

$$k = (1/t) \ln (a/a - x) \quad \dots\dots (13)$$

أو أن -

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x} \quad \dots\dots (14)$$

وعند استخدام C_0 بدلاً من a و C بدلاً من $(a-x)$ تكون المعادلة كما في :-

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad \text{..... (14)}$$

ويستخدم التركيز $a-x_1$ في الزمن t_1 و $a-x_2$ في الزمن t_2 تتحول المعادلة (14)

إلى الصيغة التالية :-

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} \quad \text{..... (15)}$$

والمقدار $a-x_1 = C_1$ في الزمن t_1 ، كما وأن المقدار $a-x_2 = C_2$ في الزمن t_2 ،

والمعادلة الناتجة من استعمال هذه التعابير هي :-

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{C_1}{C_2} \quad \text{..... (16)}$$

وتتخذ المعادلة أشكالا أخرى عند التعويض بـ a و $(a-x)$ برموز أخرى ، كأن

تستعمل A_0 للتركيز الابتدائي و A للتركيز في الزمن t ، فتكون المعادلة (14) كما في :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{A_0}{A} \quad \text{..... (17)}$$

وبافتراض أن $t \frac{1}{2}$ يعبر عن الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أي عندما يختزل

التركيز إلى النصف ، فإن المقدار $(a-x)$ في الزمن $t \frac{1}{2}$ يساوي $a/2$ ، وتتحول المعادلة

(14) عندئذ إلى :-

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log a/(a/2) \quad \text{..... (18)}$$

أو أن :-

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log 2 \quad \text{..... (19)}$$

وأن

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} = \text{ثابت} \quad \dots\dots (20)$$

يسمى المقدار $t \frac{1}{2}$ بعمر النصف (Half - Life)، وهو الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة، أو الزمن اللازم لاختزال تركيز المادة المتفاعلة إلى النصف، ويلاحظ في المعادلة (20) أن المقدار $0.693/k$ ثابت عند ثبوت درجة الحرارة.

ويعني هذا أن عمر النصف بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة، وأنه مهما كان التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة فأن الزمن اللازم لتفاعل نصف التركيز مقدار ثابت.

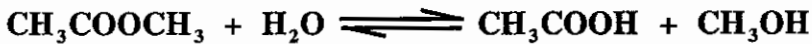
ويستدل على كون تفاعل ما من الرتبة الأولى بالوسائل التالية :-

أ- ثبوت قيم k عند تعويض قيم مختلفة للتركيز $(a - x)$ وما يقابلها من الزمن t في المعادلة (14).

ب- تكون علاقة قيم t بالقيم المختلفة لـ $\log \frac{a}{a-x}$ أو خطية $\log (a - x)$ ، وتساعد هذه العلاقة الخطية على الحصول على قيمة ثابت السرعة النوعي k وذلك من ميل المستقيم الناتج.

ج- يكون عمر النصف للتفاعل $(t \frac{1}{2})$ مقداراً ثابتاً بغض النظر عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

وعندما تتحلل خلات المثل في المحلول المائي بوجود حامض محفز وفق المعادلة :-



نجد أنه إذا افترضنا أن T_0 يمثل مقدار الحامض المحفز في بداية التفاعل و T_t يعبر عن مقدار حامض الخليك المتكون إضافة إلى تركيز الحامض المحفز وذلك بعد مرور t من الزمن على بدء التفاعل.

فالمقدار $(T_i - T_0)$ يعبر عن مقدار حامض الخليك المتكون خلال t من الزمن ، ويتناسب هذا المقدار x مع المقدار في المعادلة (14) ، أي مع الجزء المتحلل من خلات المثيل .

وبافتراض أن T_{∞} يعبر عن مقدار حامض الخليك المتكون إضافة إلى تركيز الحامض المحفز في نهاية التفاعل ، ولذا يكون $T_{\infty} - T_0$ مقياساً لتركيز خلات المثيل الأصلي ، أي يتناسب مع المقدار a .

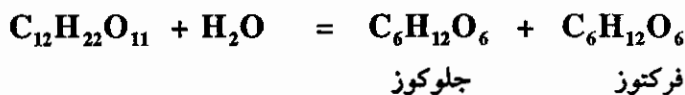
والافتراض هذا مبني على احتمال استهلاك خلات المثيل نتيجة التفاعل . والمقدار $(a - x)$ يتناسب مع $(T_{\infty} - T_0)$ ، وتحول المعادلة (14) عندئذ إلى الشكل التالي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T_i} \quad \dots\dots (21)$$

وتكون علاقة $\log (T_{\infty} - T_i)$ مقابل t خطية لكون التفاعل من الرتبة الأولى .

ولقد لوحظ في هذا المثال كيف أن حجوم المادة المتفاعلة يمكن أن تحل محل المقادير a و $(a - x)$ في المعادلة (14) . والتعويض على هذا الغرار لا يؤثر في وحدة ثابت السرعة النوعي للتفاعل لأن وحدة المقدار في بسط الكمية $a/(a - x)$ تختصر مع وحدة المقام ، وتكون الكمية بدون وحدة ، ولا تأثير لنوع وحدتها عندئذ على وحدة k .

ويتحلل سكر القصب $C_{12}H_{22}O_{11}$ في المحلول المائي الذي يحتوي على حامض مثل حامض الهيدروكلوريك إلى سكري الجلوكوز والفركتوز وفق المعادلة :-



وبافتراض أن زاوية الدوران (Rotation Angle) لمحلول سكر القصب قبل بدء التحلل هي α_0 ، وأن زاوية الدوران لمزيج التفاعل عند t من الزمن هي α_t ، وعند احتمال التحلل هي α_{∞} . فالمقدار $(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$ يتناسب مع a ، كما وأن $(\alpha_0 - \alpha_t)$ يتناسب مع x ولذا يكون المقدار $(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - (\alpha_0 - \alpha_t) = \alpha_t - \alpha_{\infty}$ متناسباً مع المقدار $(a - x)$ ، لذا تتحول المعادلة (14) كما في العلاقة :-

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad \dots\dots (21)$$

وهنا دخلت زاوية الدوران في بسط ومقام الكمية $a/(a-x)$ ولا تتأثر وحدة k بوحدة زاوية الدوران . ويستحصل على علاقة خطية عند رسم قيم $\log (\alpha_t - \alpha_\infty)$ مقابل الزمن t .
وعندما يتحلل كلوريد بنزين الدايزونيوم Benzene Diazonium chloride في المحلول المائي وفق المعادلة :-



نجد أنه يمكن متابعة تحلل المركب من قياسات حجوم النتروجين المتحرر ، ويتعويض هذه الحجوم في معادلة السرعة يستحصل على ثابت السرعة النوعي للتفاعل ، ولإيجاد معادلة السرعة يفرض أن V_∞ يعبر عن حجم النتروجين المتحرر بعد اكتمال التحلل المائي للمركب وخروج جميع النتروجين .

وهو يتناسب مع a التركيز الأصلي للمادة المتفاعلة و V_t هو حجم النتروجين المتحرر بعد مرور t من الزمن والذي يتناسب مع الجزء المتفاعل x ويكون $(V_\infty - V_t)$ متناسباً مع $(a-x)$ أي مقدار المركب غير المتحلل ، لذا تتحول المعادلة (14) إلى الشكل التالي :-

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \quad \dots\dots (23)$$

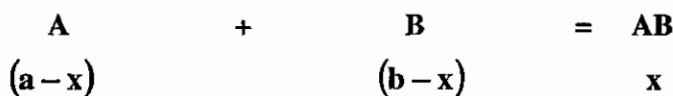
(ب) تفاعل الرتبة الثانية : Second Order Reaction :



بتصور التفاعل :

يكون التفاعل من الرتبة الثانية إذا كان من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين A و B . بافتراض أن تركيز المادة المتفاعلة في بداية التفاعل (بالمول في اللتر) هو a بالنسبة للمادة A و b بالنسبة للمادة B .

فإذا كان x يعبر عن مقدار التفاعل في t من الزمن ، وهو يعبر عن مقدار ناتج التفاعل AB خلال نفس الفترة ، فتكون الحالة كما في :-



ويعبر عن سرعة التفاعل بإحدى الطرق التالية :-

$$\frac{-d(a-x)}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{-d(b-x)}{dt} \quad \text{أو} \quad dx/dt$$

وباستخدام dx/dt لسهولة التعامل معه رياضياً يتم التوصل إلى حالتين :

الحالة (أ) عندما تكون $a = b$ ، يكون $(a-x) = (b-x)$ ويصبح بالإمكان كتابة :-

$$dx/dt = k (a-x)^2 \quad \dots\dots (24)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt \quad \dots\dots (25)$$

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \quad \dots\dots (26)$$

وتكون علاقة قيم المقدار $x/(a-x)$ (على المحور العمودي) بالزمن t خطية وأن ميل المستقيم الناتج يساوي ak ومنه يمكن الحصول على قيمة ثابت السرعة النوعي k . كما ويمكن حساب عمر النصف $t \frac{1}{2}$ عند الاستعاضة عن المقدار $(a-x)$ في المعادلة (26) بـ $a/2$ كما في :-

$$t \frac{1}{2} = 1/ka \quad \dots\dots (27)$$

أو أن -

$$t \frac{1}{2} a = 1/k = \text{ثابت} \quad \dots\dots (28)$$

ويلاحظ هنا أن عمر النصف $t \frac{1}{2}$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية يعتمد على قيمة k بالإضافة إلى التركيز الابتدائي a .

الحالة (ب) عندما تكون $a \neq b$ فتكون سرعة التفاعل :-

$$dx/dt = k (a - x) (b - x) \quad \dots\dots (29)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt \quad \dots\dots (30)$$

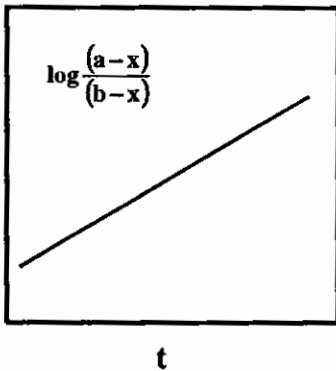
$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad \dots\dots (31)$$

أو أن :

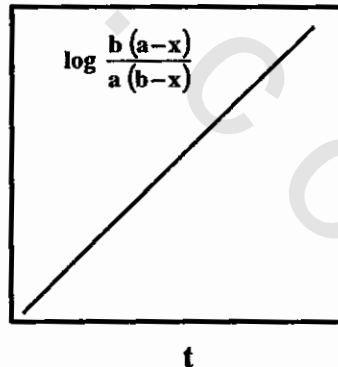
$$t = \frac{2.303}{k(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \dots\dots (32)$$

والشكل التالي يعبر عن تطبيق معادلة الرتبة الثانية وفق الحالة (ب) أعلاه ، وعند رسم

الحد $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ كمتغير على محور الصادات مقابل t كمتغير على محور السينات يصبح ميل المستقيم الناتج $\frac{k(a-b)}{2.303}$.



(ب)

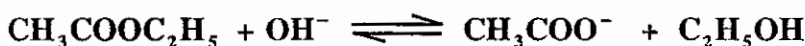


(ا)

العلاقة الخطية لتفاعل الرتبة الثانية ($a \neq b$) مرسومة بطريقتين . ويكون ميل المستقيم الناتج موجباً في حالة كون

قيمة a أكبر من قيمة b . ويكون مقطع المستقيم الناتج في الشكل ((ب)) مساوياً المقدار $\log (b/a)$.

ومن الأمثلة على تفاعلات الرتبة الثانية صوبنة (Sponification) خلات الاثيل :-



وتتوقف سرعة التفاعل على تركيز كل من خلات الاثيل والقاعدة . وتجري متابعة التفاعل عملياً بسحب نموذج من مزيج التفاعل بعد مرور t من الزمن ، وإيقاف تفاعل المزيج في الحال بإضافته إلى حجم معلوم من حامض الهيدروكلوريك بتركيز معروف ، وتقدر زيادة الحامض بعد ذلك بالتسحيح مقابل قاعدة .

وبافتراض أن T_0 ، T_t ، و T_∞ تمثل حجوم حامض الهيدروكلوريك اللازمة لمعادلة نماذج ثابتة الحجم من مزيج التفاعل وذلك في بداية التفاعل ، وبعد t من الزمن وعند اكتمال التفاعل . فالمقدار T_0 يعبر عن التركيز الأصلي للقاعدة (أي المقدار b) و $T_0 - T_\infty$ يتناسب مع التركيز الأصلي لخلات الاثيل (أي a) .

أما $T_0 - T_t$ فإنه يمثل الجزء المتحلل من خلات في t من الزمن (أي x) ، وعليه فإن :-

$$(a - x) = (T_0 - T_\infty) - (T_0 - T_t) = T_t - T_\infty$$

$$(b - x) = T_0 - (T_0 - T_t) = T_t$$

وتتحول المعادلة (32) إلى الشكل التالي :

$$k = \frac{2.303}{k(a-b)} \log \frac{T_0(T_t - T_\infty)}{(T_0 - T_\infty)T_t} \quad \dots\dots (33)$$

ويمكن رسم قيم $\log \frac{(T_t - T_\infty)}{T_t}$ مقابل الزمن t للحصول على ثابت السرعة k . وعندما يكون تركيز خلات الاثيل (a) مساوياً للتركيز الأصلي للقاعدة (b) ، فإنه يصبح بالإمكان متابعة سير التفاعل بين الخلات والقاعدة من قياسات التوصيل الكهربائي .

وعندما تعبر ℓ_0 ، ℓ_t ، و ℓ_∞ عن التوصيل الكهربائي لمزيج التفاعل في بداية التفاعل ،

وبعد t من الزمن ، وعقب انتهاء التفاعل يكون :-

$$(\ell_0 - \ell_\infty)\alpha a = b$$

$$(\ell_0 - \ell_t)\alpha x$$

$$(b - x) = (a - x)\alpha (\ell_0 - \ell_\infty) - (\ell_0 - \ell_t) = (\ell_t - \ell_\infty)$$

وتتحول المعادلة (26) إلى :-

$$t = \frac{1}{ka} \frac{(\ell_0 - \ell_t)}{(\ell_t - \ell_\infty)} \quad \dots\dots (34)$$

(ج) تفاعل الرتبة الثالثة : Third Order Reaction :

ومثال ذلك التفاعل :-



وبافتراض أن التراكيز الابتدائية كانت a ، b و c مول في اللتر للمواد المتفاعلة A ، B ، C على التوالي، وأن x مول في اللتر يعبر عن تركيز ناتج التفاعل في الزمن t . وهنا تنشأ ثلاث حالات :

(1) الحالة (أ) :

عندما تكون $a \neq b \neq c$

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x) (c - x) \quad \dots\dots (35)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a - x) (b - x) (c - x)} \quad \dots\dots (36)$$

$$kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} \\ + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x} \quad \dots\dots (37)$$

(2) الحالة (ب)عندما تكون $a \neq b = c$

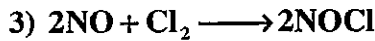
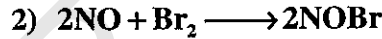
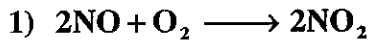
وأن :-

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x)^2 \quad \dots (38)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x) (b-x)^2 \quad \dots (39)$$

$$kt = \frac{1}{(2b-a)} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \quad \dots (40)$$

والتفاعلات التي تخضع لهذه المعادلة منها الأمثلة التالية :-

(3) الحالة (ج) :عندما تكون $a = b = c$

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^3 \quad \dots (41)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x)^3 \quad \dots (42)$$

$$kt = \left[\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right] \quad \dots (43)$$

ويصبح عمر النصف بالنسبة لهذه الحالة :

$$t \frac{1}{2} = \frac{3}{2ka^2} \quad \dots\dots (44)$$

وأن :

$$t \frac{1}{2} a^2 = \frac{3}{2k} = \text{ثابت} \quad \dots\dots (45)$$

ويلاحظ هنا أن عمر النصف يعتمد على ثابت السرعة k وعلى مربع التركيز الابتدائي .

طرق إيجاد رتبة التفاعل :

هناك عدة طرق لإيجاد رتبة تفاعل كيميائي منها :-

(1) طريقة المحاولة Trial Method :

وتكون على نوعين :

أ- التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة k عند التعويض عن قيم a و $(a - x)$ في معادلة السرعة المناسبة . فإذا كانت قيم الثابت k متشابهة أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى . فإنه يستدل بان التفاعل هو من الرتبة الأولى .

أما إذا كانت قيم k المستحصلة متباينة فلا بأس من محاولة التعويض في معادلة الرتبة الثانية ويستدل من ثبوت قيم k عندئذ على أن التفاعل يتبع الرتبة الثانية وإذا فشلت هذه المحاولة فيمكن إدخال المعلومات في معادلة الرتبة الثالثة .

وهكذا . والطريقة هذه مطولة وتستغرق وقتاً طويلاً إلا أنها تكون مفيدة أحياناً للتنبؤ عن بمرته التفاعل .

ب- يمكن الاستفادة من العلاقة البيانية للاستدلال على رتبة التفاعل . تكون علاقة $\log C$ أي $\log (a - x)$ مقابل الزمن t خطية في حالة تفاعل الرتبة الأولى . وإذا فشلت هذه

المحاولة فترسم علاقة $x/(a-x)$ مقابل الزمن t .

وأن خطية العلاقة تدل على كون التفاعل من الرتبة الثانية. وقد يكفي رسم

العلاقة $1/(a-x)$ (أو $1/C$) مقابل الزمن للتثبت من ثنائية رتبة التفاعل.

(2) الزمن اللازم لتفاعل جزء محدد من المادة :

إذا كان C_0 التركيز الأصلي لمادة تعاني تفاعلاً من الرتبة n ، وكان الزمن اللازم لتفاعل

نصف التركيز هو $t_{1/2}$ ، والأخير يعبر عن عمر النصف، تكون العلاقة بين C_0 و $t_{1/2}$ كما في :-

$$t_{1/2} \times C_0^{n-1} = \text{ثابت} \quad \dots\dots (46)$$

وتدل هذه العلاقة على أن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة يتناسب عكسياً مع الزمن

اللازم لتفاعل نصف المادة. وبافتراض أن $(t_{1/2})_1$ يمثل الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة عندما يكون تركيزه الابتدائي C_1 .

وأن الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة أصبح $(t_{1/2})_2$ عندما أصبح التركيز الابتدائي

للمادة مساوياً C_2 . فالعلاقة التي تربط التركيزين الابتدائيين C_1 و C_2 بعمري النصف

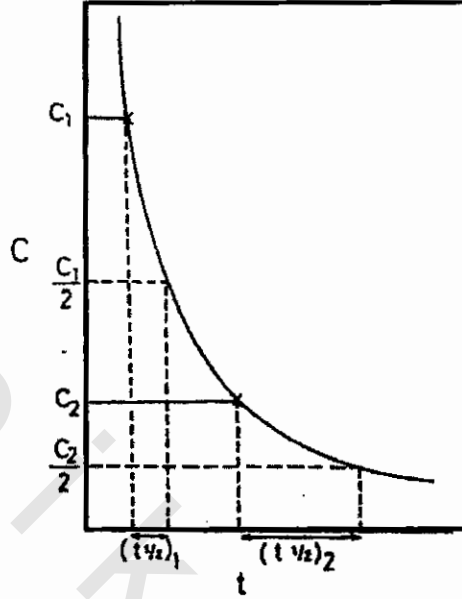
$(t_{1/2})_1$ و $(t_{1/2})_2$ تبني على المعادلة (46) وتكون كما يلي :

$$\frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^{n-1} \quad \dots\dots (47)$$

ولغرض جعل المعادلة (47) سهلة التطبيق فيستعان بالعلاقة البيانية للحصول على

المقادير التي تدخل في المعادلة. وترسم علاقة بيانية بين تركيز المادة المتفاعلة مقابل زمن

التفاعل كما في الشكل التالي :



تغير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن لغرض حساب الرتبة من عمر النصف .

يتم اختيار نقطتين على المنحنى الناتج ، ويستخرج التركيزان C_1 و C_2 المناظران للنقطتين . يحدد الآن التركيز الذي يوازي نصف C_1 ، وتحدد نقطة على المنحنى تناظر هذا التركيز (أي $C_1/2$) . فالزمن الذي يقابل هذا التغير في التركيز هو $(t_{1/2})_1$.

لا بد من القيام بمحاولة مشابهة للحصول على $(t_{1/2})_2$ ، وبإدخال الأرقام المستحصلة

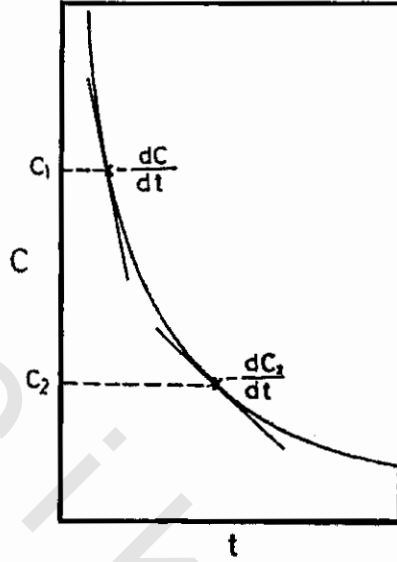
بهذا الأسلوب في المعادلة (47) يستحصل على الرتبة n

(3) الطريقة التفاضلية : The Differential Method :

يتغير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن كما في الشكل التالي باختيار نقطتين متباعدتين قليلاً

على المنحنى ثم يرسم مماس للمنحنى في كل نقطة ، وبذلك يستحصل الميل في النقطة الأولى

المناظرة للتركيز C_1 هو $-\frac{dC_1}{dt}$.



تغير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن لغرض حساب الرتبة من الميل

والميل في النقطة الثانية المناظرة هي n . فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل تكون :-

$$- dC_1/dt = k C_1^n \quad \dots\dots\dots (a)$$

$$- dC_2/dt = k C_2^n \quad \dots\dots\dots (b)$$

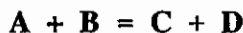
ومن قسمة العلاقة (a) على (b) يستحصل على :-

$$\frac{(-dC_1/dt)}{(-dC_2/dt)} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n \quad \dots\dots (48)$$

ويستحصل على n من حل المعادلة (48) بعد إدخال قيمتي كل من الميل والتركيز فيها .

وإذا اشتمل تفاعل ما على مادتين أو أكثر ، فإنه يتم تغيير تركيز إحدى المواد مع الإبقاء على تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى ثابتة . ويتم بعد ذلك تغيير تركيز مادة متفاعلة أخرى مع تثبيت تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى وهكذا .

ويستحصل في كل حالة على معلومات تفيد في استعمال المعادلة (48) لإيجاد رتبة التفاعل بالنسبة للمادة المتغيرة التركيز ويستحصل على رتبة التفاعل من حاصل جمع رتبة التفاعل بالنسبة للمواد المتغيرة التركيز في الحالات المختلفة عند تصور مادتين متفاعلتين كالتفاعل :-



يثبت تركيز المادة B في الوقت الذي يتغير فيه تركيز المادة A . فيستحصل على تركيزين للمادة A ، ثم يستخرج الميلان المناظران للتركيزين ويستحصل باستعمال المعادلة (48) على الرتبة بالنسبة للمادة المتفاعلة A . تعاد المحاولة عند تغيير تركيز المادة المتفاعلة B مع الزمن عند الإبقاء على تركيز ثابت للمادة A . يستحصل بنفس الطريقة على رتبة التفاعل بالنسبة للمادة B . تكون الرتبة العامة للتفاعل هي حاصل جمع المرتبتين .

ويتم الإبقاء على تركيز مادة ما بحالة ثابتة باستعمال تركيز عالٍ من المادة بحيث يكون مقدار التغير المقاس عملياً صغيراً قياساً بالتغير الذي يحدث خلال نفس المدة الزمنية في تركيز المادة المتفاعلة الأخرى .

أمثلة محلولة :

مثال (1) :

يبلغ عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى 100 ثانية . أحسب ثابت السرعة النوعي للتفاعل ، وأحسب كسر المادة المتفاعلة بع انقضاء 250 ثانية على التفاعل .

الحل

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{100} = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

أما كسر المادة المتبقية بعد 250 ثانية على بدء التفاعل فيحسب كما يلي - بافتراض a_0 تركيز المادة الأصلية و a تركيزه بعد 250 ثانية :

$$\begin{aligned}\log (a_0 / a) &= kt/2.303 \\ &= (6.93 \times 10^{-3} \times 250) / 2.303 = 0.752\end{aligned}$$

كسر المادة المتفاعلة يساوي :

$$\frac{a_0 - a}{a_0} = 1 - \frac{1}{5.65} = 1 - 0.177 = 0.823$$

مثال (2) :

أثبت من المعلومات المدرجة أدناه أن التفاعل :-



من الرتبة الأولى . أحسب ثابت السرعة للتفاعل . وأحسب أيضاً عمر النصف .

t/10 ⁴ S	0	1	2	3	4	5
P/mmHg	300	362	406	442	475	501

الحل :

يتضح من المعادلة أن تفكك كل مول من SO_2Cl_2 ينتج مولين من نواتج التفكك ،
ولذا فإن الضغط الكلي ($P_{\text{tot.}}$) معطى بالعلاقة :-

$$P_{\text{tot.}} = P + 2(P_0 - P)$$

حيث P_0 و P يشيران إلى ضغط SO_2Cl_2 في الزمن صفر وفي الزمن t على التوالي .
ولذا فإنه :

$$P = 2P_0 - P_{\text{tot.}}$$

ولما كان ضغط الغاز يتناسب مع تركيزه ، لذا فإن P/P_0 يحل محل المقدار a/a_0

فيكون :

$$\log (P/P_0) = \log (2P_0 - P_{\text{tot.}}) P_0 = -kt/2.303$$

ولما كان التفاعل من الرتبة الأولى ، لذا فإن رسم قيم $\log (2P_o - P_{tot.})/P_o$ مقابل الزمن t ينتج عنه خط مستقيم يبلغ ميله $-k/2.303$. وعليه فإن :-

$t/10^4 S$	0	1	2	3	4	5
$(2P_o - P_{tot.})/P_o$	1	0.794	0.646	0.525	0.417	0.331
$\log (2P_o - P_{tot.})/P_o$	0	0.10-	0.19-	0.28-	0.28-	0.48-

ومن رسم العلاقة يستحصل على الميل :-

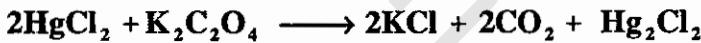
$$-k/2.303 = 0.38/4 \times 10^4 = 2.19 \times 10^{-5} s^{-1}$$

أما عمر النصف $t_{1/2}$ فإنه يساوي :-

$$t_{1/2} = 0.69/2.19 \times 10^{-5} = 3.16 \times 10^4 S$$

مثال (3) :

أوجد معادلة السرعة لتفاعل اوكزالات البوتاسيوم مع كلوريد الزئبق كما يلي :-



وتوفرت المعلومات التالية عن التفاعل في 100 درجة مئوية :-

$HgCl_2$ (moles / liter)	$K_2C_2O_4$ (moles / liter)	time (min.)	Hg_2Cl_2 (moles / liter)
0.0836	0.404	65	0.0068
0.0836	0.202	120	0.0031
0.0418	0.404	60	0.0032

الحل :

يعبر عن سرعة التفاعل dx/dt كما يلي :

$$dx/dt = k [HgCl_2]^m [2K_2C_2O_4]^n$$

باستخدام معلومات التجريبتين (1) و (2) يستحصل على :-

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta T}\right)_{2[K_2C_2O_4]}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta T}\right)_{[K_2C_2O_4]}} = \frac{\left(\frac{0.0068}{65}\right)}{\left(\frac{0.0031}{120}\right)} = 4 = \frac{K[HgCl_2]^m [2K_2C_2O_4]^n}{K[HgCl_2]^m [K_2C_2O_4]^n}$$

$$= 2^n$$

$$2^n = 4, \quad n = 2$$

وباستخدام معلومات التجريبتين (1) و (3) يصبح :-

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta T}\right)_{2[HgCl_2]}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta T}\right)_{[HgCl_2]}} = \frac{\left(\frac{0.0068}{65}\right)}{\left(\frac{0.0032}{60}\right)} = 2 = \frac{K[HgCl_2]^m [2K_2C_2O_4]^n}{K[HgCl_2]^m [K_2C_2O_4]^n}$$

$$= 2^m$$

$$2^m = 2, \quad m = 1$$

وبتعويض قيمتي n و m تصبح معادلة السرعة كالآتي -

$$\frac{dx}{dt} = k [HgCl_2] [K_2C_2O_4]^2$$

مثال (4) :

توفرت المعلومات التالية بالنسبة لتفاعل أحادي أوكسيد التيريك مع الهيدروجين :-

أ- عند الإبقاء على ضغط ثابت لغاز الهيدروجين ، يتغير ضغط غاز أحادي أوكسيد التيريك مع الزمن بحيث كان :-

$\frac{-dP/dT}{1.5\text{mm/sec}}$	$\frac{P_{NO}/\text{mmHg}}{359}$
0.25mm/sec	152

ب- عند الإبقاء على ضغط ثابت لأوكسيد النترك ، يتغير ضغط غاز الهيدروجين مع الزمن بحيث كان :-

$-\frac{dP}{dT}$	P_{H_2}/mmHg
1.6 mm/sec	359
0.79 mm/sec	147

أحسب رتبة التفاعل :-

الحل :

الحالة (أ)

بغرض رتبة التفاعل بالنسبة لغاز NO هو n_1 . تطبق المعادلة (48) فيستحصل على :-

$$\left(\frac{1.5}{0.25}\right) = \left(\frac{359}{152}\right)^{n_1} \quad \therefore n_1 = 2$$

الحالة (ب)

بغرض رتبة التفاعل بالنسبة لغاز الهيدروجين هو n_2 ، تطبق المعادلة (48-2)

فيستحصل على :

الرتبة الكلية للتفاعل هي :

$$2 + n_2 = 2 + 1 = 3$$

ويعبر عن سرعة التفاعل كما يلي :

$$-\frac{dP}{dT} = K P_{NO}^2 P_{H_2}$$

: Complex Reactions : التفاعلات المعقدة :

أن معظم التفاعلات التي تحدث في الطبيعة أو في المختبرات لا تتم بمجرد التقاء وتصادم الجزيئات المتفاعلة ، ولكنها تشمل عدة عمليات وتتم من خلال سلسلة خطوات ، ولذا فإنها توصف بالتفاعلات المعقدة .

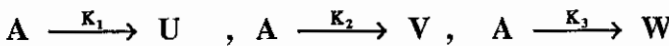
فإذا اشتملت ميكانيكية تفاعل ما على تفاعلين يجريان على انفراد أو بالمشاركة ، فإن التفاعل الناتج يسمى بتفاعلات متوازية **Parallel Reactions** أو تفاعلات جانبية **Side Reactions** .

وإذا اشتمل التفاعل على سلسلة من الخطوات بحيث يكون ناتج خطوة ما ، مادة متفاعلة في الخطوة التالية ، فإنه يدعى بتفاعلات متعاقبة **Consecutive Reactions** . وقد يشتمل التفاعل المعقد على تفاعلات متوازية ومتعاقبة في وقت واحد ، وينتج عند ذلك نمط جديد من التفاعلات يعرف بعضها بأسماء خاصة مثل :

تفاعلات متنافسة **Comptitive Reactions** ، وتفاعلات عكسية **Reverse Reactions** ، وتفاعلات مزدوجة **Coupled Reactions** ، وتفاعلات متسلسلة **Chain Reactions** ، وتفاعلات محفزة **Catalytic Reactions**

: Parallel Reactions : التفاعلات المتوازية :

وسنركز في أمثلتنا ودراستنا على تفاعلات متوازية بسيطة من الرتبة الأولى . بافتراض التفاعلات المتوازية التالية التي تمتاز بثوابت سرعة K_1 ، K_2 و K_3 كما في :



وهكذا . ولتسهيل التعامل الرياضي تستعمل نفس الرموز A ، U ، V و W للدلالة على التركيز ، وتستعمل A_0 للتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A .

$$-dA/dt = k_1A + k_2A + k_3A$$

$$-dA/dt = (k_1 + k_2 + k_3) A$$

$$-dA/dt = kA \quad \dots (49)$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad \text{حيث :}$$

$$\ell n (A_0/A) = kT \quad \dots (50) \quad \text{وأن :}$$

$$A/A_0 e^{-kt} \quad \dots (51) \quad \text{أو أن}$$

والفاعل من الرتبة الأولى ، بالنسبة للمادة المتفاعلة A . ويستحصل كذلك على :-

$$dU/dt = k_1A = k_1A_0 e^{-kt} \quad \dots (52)$$

وأن :

$$U = \frac{-k_1A_0}{k} e^{-kt} + \text{ثابت} \quad \dots (53)$$

$$U = U_0 + (k_1A_0/k) (1 - e^{-kt}) \quad \dots (54)$$

وكذلك

$$V = V_0 + (k_2A_0/k) (1 - e^{-kt}) \quad \dots (55)$$

$$W = W_0 + (k_3A_0/k) (1 - e^{-kt}) \quad \dots (56)$$

فإذا كان :

$$U_0 = V_0 = W_0 = 0$$

فإن المعادلة تعاني اختزالاً إلى صورة أبسط بحيث أن :-

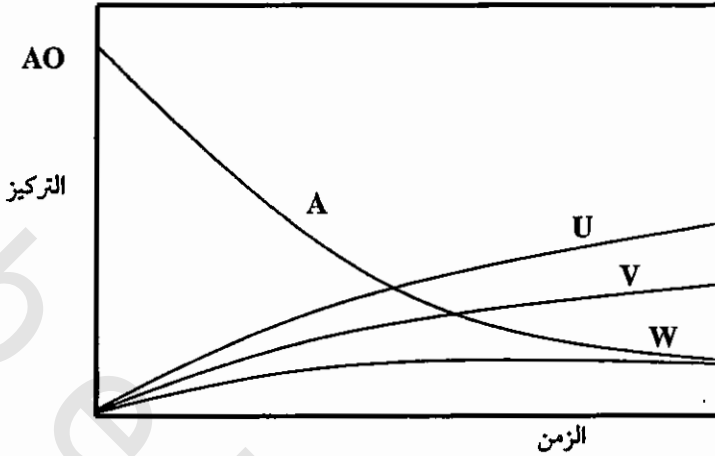
$$V/U = k_2/k_1$$

$$W/U = k_3/k_1$$

أو أن :-

$$U : V : W = k_1 : k_2 : k_3$$

ويبين الشكل التالي تغيرات التراكيز للمواد المختلفة مع الزمن :



منحنيات التركيز مقابل الزمن لتفاعلات متوازية من الرتبة الأولى

وقد يجري تفاعلان متوازيان في آن واحد ، بتصور التفاعلين المتوازيين التاليين ، وهما من الرتبة الأولى :



والتفاعلان المتوازيان ينتهيان بنفس الناتج C بالإضافة إلى مواد أخرى . ويبدأ كل تفاعل بصورة مستقلة عن الآخر وهذا النوع من عدد من التفاعلات المتوازية شائع بين المواد التي تمتاز بفعالية إشعاعية ، عندما يحتوي مزيج على مادتين تعاني كل منها تفاعلات متوازية وتنتهي كل مجموعة بنفس الناتج المشترك (C) . وتفاعلات السرعة في هذه الحالة هي :-

$$A/A_0 e^{-k_1 t} , \quad B/B_0 e^{-k_2 t}$$

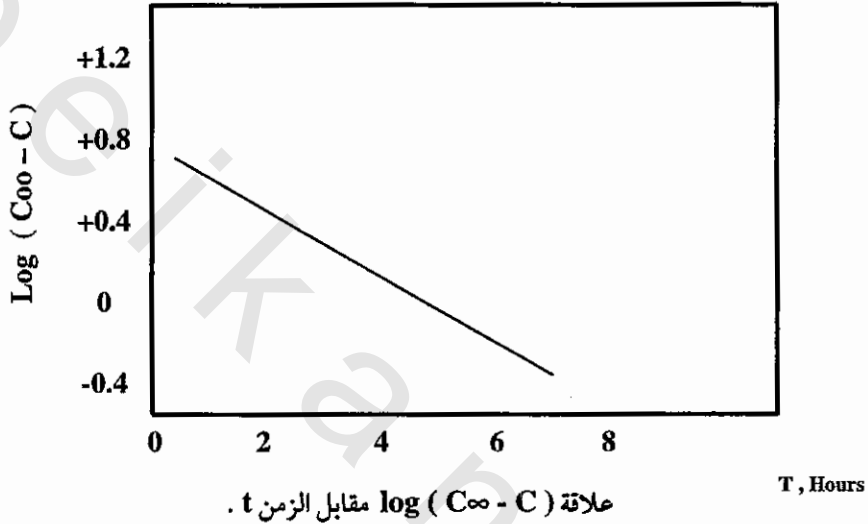
$$C = A_0 - A + B_0 - B \quad \text{وأن :}$$

$$= C_\infty - A_0 e^{-k_1 t} - B_0 e^{-k_2 t}$$

$$C_\infty = A_0 + B_0 \quad \text{حيث :}$$

$$\log (C_\infty - C) = \log (A_0 e^{-k_1 t} - B_0 e^{-k_2 t}) \quad \dots (57) \quad \text{وأن :}$$

فإذا اشتملت التفاعلات المتوازية على مادة متفاعلة واحدة مثل المادة A أو المادة B ، أو كان $k_1 = k_2$ فإن علاقة المقدار $\log (C_{\infty} - C)$ مقابل الزمن t تكون خطرة .
 أما إذا وجدت المادتان معاً فإن علاقة $\log (A + B)$ أو المقدار $\log (C_{\infty} - C)$ مقابل t تكون منحنية ، على افتراض تباین k_1 عن k_2 ، والشكل التالي يبين هذا الانحناء .



والملاحظ أنه عقب مرور مدة من الزمن ، تصبح العلاقة خطية لأن المادة A الأكثر فعالية تكون قد نفذت ، وأن العلاقة الخاصة بـ $\log (C_{\infty} - C)$ قد أصبحت بالشكل الآتي :-

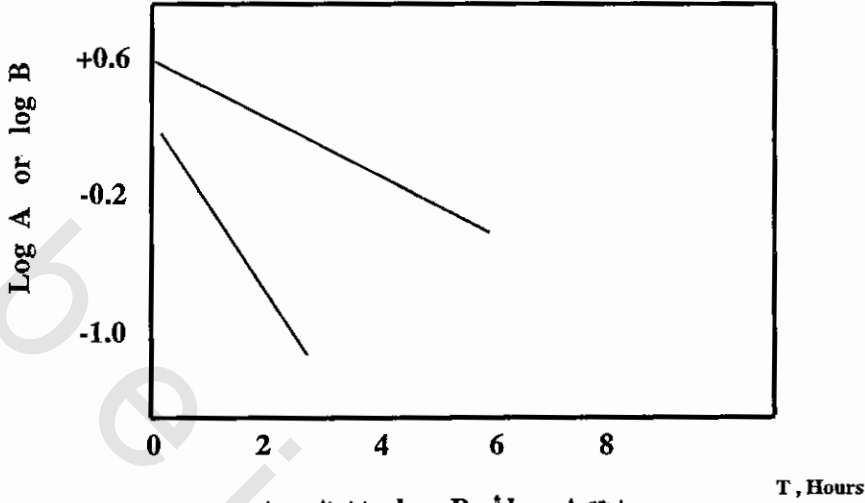
$$\log B = \log (C_{\infty} - C) = \log B_0 - (k_2 t / 2.303) \quad \dots (58)$$

ويمكن من ميل ومقطع الخط الحصول على B_0 و k_2 ، وبذا يستحصل على قيمة B ، كما ويمكن بعد ذلك حساب قيمة A باستخدام لعلاقة :-

$$A = C_{\infty} - C - B$$

كما وأن علاقة $\log A$ مقابل t تساعد في الحصول على A_1 و k_1 . والشكل التالي يبين

علاقة $\log A$ أو $\log B$ مقابل الزمن t :-



علاقة $\log A$ أو $\log B$ مقابل الزمن t .

التفاعلات المتعاقبة : Consecutive Reactions :

وسيقصر على التعامل مع تفاعلات الرتبة الأولى ، كالتفاعل :-



حيث k_1 و k_2 سرعتا التفاعل للخطوتين من A إلى B ومن B إلى C على التوالي ، ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات ما يلي :-

أ- التحلل المائي .

ب- سلاسل النشاط الإشعاعي .

ج- تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع كبريتات الماغنسيوم وحامض الاوكساليك .

أما معادلات السرعة المشتقة من التفاعل أعلاه فهي :

$$-dA/dt = -k_1A \quad \dots (a)$$

$$dB/dt = -k_1A - k_2B \quad \dots (b)$$

$$dC/dt = -k_2B \quad \dots (c)$$

ومن حل المعادلة (a) يستحصل على :-

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad \dots (d)$$

وبتعويض هذه العلاقة في المعادلة (b) يستحصل على :-

$$dB/dt = -k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B$$

ويمكن تكامل هذه المعادلة الخطية من الدرجة الأولى للحصول على المعادلة التالية ،

وعلى اعتبار أن $B_0 = 0$ ،

$$B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \dots (58)$$

وبجمع العلاقات (a) ، (b) و (c) ينتج :

$$(dA/dt) + (dB/dt) + (dC/dt) = 0$$

وباعتبار أن التفاعل يبدأ بـ A_0 فقط ، فإن :-

$$A + B + C = A_0$$

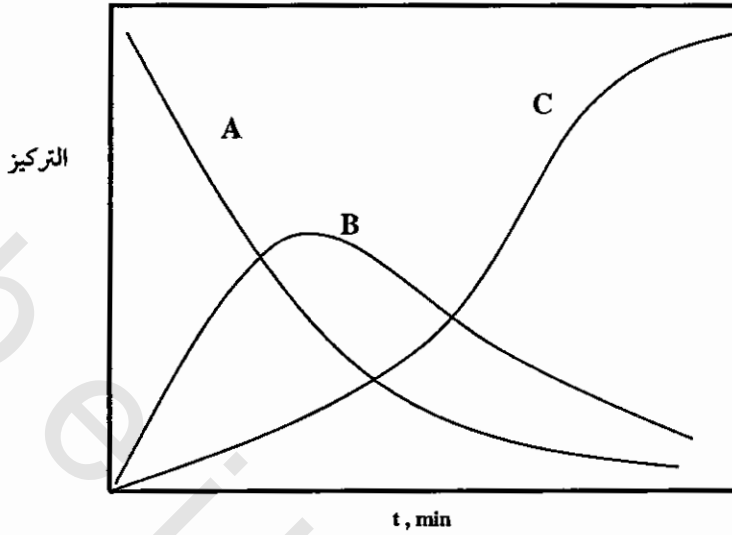
$$C = A_0 - A - B \quad \dots (e) \quad \text{وأن :}$$

بالتعويض عن A من العلاقة (d) وعن B من المعادلة (58) في العلاقة (e) ينتج :

$$C = A_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad \dots (59)$$

والشكل التالي يبين علاقة تراكيز كل من A ، B و C بالزمن في حالة نموذجية حيث

$$k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1} \text{ و } k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$$

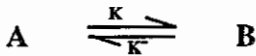


تغير تراكيز المواد A , B , C مع الزمن (t) في تفاعل متعاقب من الرتبة الأولى .

التفاعلات العكسية : Reversible Reactions :

وسيتم التطرق هنا إلى تفاعلات الرتبة الأولى والثانية .

(أ) الرتبة الأولى :



يفرض أن :

$$-dA/dt = kA - k'B$$

ويكون : (a)

فإذا احتوى التفاعل في البداية على فقط A ، فإن :-

$$A_0 - A = B$$

(b)

بالتعويض في العلاقة (a) يستحصل على -

$$-dA/dt = (k + k') A - k'A$$

(c)

وبتكامل العلاقة يكون :

$$\ln \frac{KA_0}{(k+k')A - k'A_0} = (k+k')t \quad \dots (60)$$

والآن عند حدوث حالة الاتزان في التفاعل العكوس ، حيث $dA/dt = 0$ ، يكون :

$$kA_e = k'B_e = k'(A_0 - A) \quad \dots (d)$$

باعتبار أن الرمز (e) إلى يمين التركيز A أو B يدل على التركيز عند حدوث الإتزان في

التفاعل . وبإعادة ترتيب العلاقة (d) يستحصل على

$$A_e = \frac{k'}{k+k'} A_0 \quad \dots (e)$$

فإذا أدخلت هذه العلاقة في المعادلة (60) يكون :-

$$\ell n \left(\frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \right) = (k + k') t \quad \dots (61)$$

والمعادلة هذه شبيهة بمعادلة الرتبة الأولى إذا اعتبرنا المجموع $(k + k')$ مكافئا إلى

ثابت السرعة .

(ب) الرتبة الأولى والثانية معاً :



$$-dA/dt = kA - k'BC \quad \dots (a) \quad \text{فان :}$$

فإذا كان $B_0 = C_0 = 0$ ينتج أن :

$$B = C = A_0 - A$$

وبإدخال التركيز عند الاتزان A_e يكون :

$$kA_e = k'(A_0 - A_e)^2 \quad \dots (b)$$

$$k' = k \frac{A_e}{(A_0 - A_e)^2} \quad \dots (c)$$

بالتعويض في العلاقة (a) ينتج أن :-

$$-dA/dt = k \left[A - \frac{A_e}{(A_0 - A_e)^2} (A_0 - A)^2 \right] \quad \dots (d)$$

ويمكن أيضاً كتابة :-

$$\frac{(A - A_e)}{dt} = k \frac{A_e (A - A_0)}{(A_0 - A_e)^2} \left[\frac{A_0^2 - A_e^2}{A_e} - (A - A_e) \right] \quad \dots (e)$$

ويتكامل هذه المعادلة يكون :-

$$\ell n \frac{A_0^2 - A_e A}{(A - A_e) A_0} = k \left(\frac{A_0 + A_e}{A_0 - A_e} \right) t \quad \dots (62)$$

وباعتبار أن :

$$X = A_0 - A \quad , \quad X_0 = A_0 - A_e \quad , \quad a = A_0$$

تصبح المعادلة (62) بالشكل الآتي :

$$\ell n \frac{X_e (a^2 - XX_e)}{(X_e - X) a^2} = k' \frac{(a^2 - X_e^2)}{X_e} t \quad \dots (63)$$

ولو افترض أن التفاعل يبدأ من الاتجاه المعاكس ، وأن :

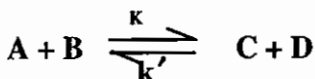
$$A_0 = 0, B_0 = C_0 = a \quad , \quad X = B_0 - B = C_0 - C$$

فإن التكامل يؤدي إلى :

$$\ell n \frac{X_e (a^2 - XX_e)}{(X_e - X) a^2} = k' \frac{(a^2 - X_e^2)}{X_e} t$$

(ج) تفاعل الرتبة الثانية :

بافتراض التفاعل :-



$$-dA/dt = kAB - k'CD \quad \dots (a)$$

وإذا كانت A و B موجودتين فقط في بداية التفاعل وبتراكيز A_0 و B_0 على التوالي ، فإن

المعادلة (a) تؤدي إلى :-

$$-dA/dt = kA (B_0 - A_0 + A) - k'(A_0 + A)^2 \quad \dots (b)$$

وبالتكامل يكون :

$$\ln \frac{(A_0 - A_e)(A - A_e + Q)}{(A - A_e)(A_0 - A_e + Q)} = (k - k') Qt \quad \dots (c)$$

$$Q = [1/(k-1)] \sqrt{k^2(B_0 - A_0)^2 + 4A_0B_0K} \quad \text{حيث :}$$

$$K = k/k' \quad \text{وأن :}$$

و A_e هو A تركيز عند بلوغ حالة الاتزان ، وهو معطى بـ :

$$A_e = \frac{-[k(B_0 - A_0) + 2A_0] + Q(k-1)}{2(k-1)}$$

وباستعمال تراكيز متساوية من A و B للتفاعل ، فإن المعادلة (c) تصبح :-

$$\ln \left[\frac{(k - \sqrt{k})[A(k-1) + A_0(\sqrt{k} + 1)]}{(k + \sqrt{k})[A(k-1) - A_0(\sqrt{k} + 1)]} \right] = (k - k') \left(\frac{2A_0\sqrt{k}}{k-1} \right) \quad \dots (64)$$

وباستعمال متغيرات أخرى في العلاقة (a) يستحصل على :

$$dx/dt = k(a-x)^2 - k'k^2 \quad \dots (d)$$

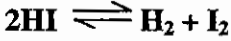
وتتحول المعادلة (64) إلى الشكل التالي :-

$$\ln \left(\frac{X(a - 2X_e) + aX_e}{a(X_e - X)} \right) = k \frac{2a(a - X_e)}{X_e} t \quad \dots (65)$$

ويمكن استخدام مثل هذه العلاقات في تفاعلات عكسية مثل :-



كتفكك يوديد الهيدروجين :



والعلاقة المناظرة للعلاقة (d) في هذه الحالة تكون :-

$$\text{Dx/dt} = k (a - x)^2 - k' (x/2)^2 \quad \dots (e)$$

حيث x هو عدد مولات HI المتفكك في وحدة الحجم في الزمن t ، و a هو التركيز الابتدائي لـ HI. لو أن المقدار الثاني في يمين المعادلة (e) يختلف عن المقدار الثاني في يمين المعادلة (d) بعامل (4). (4)

فإن المعادلة الناتجة من تكامل المعادلتين (d) و (e) مساوية للمعادلة (65-)، لأن المعادلة (65-) معبر عنها بدلالة x_e بدلاً من استعمال k' أو ثابت الإتزان K . فإذا عبر عن ثابت الإتزان K وفق المعادلة :

$$K = \frac{(x_e/2)^2}{(a - x_e)^2} = \frac{k}{k'} \quad \dots (f)$$

$$\frac{x_e^2}{(a - x_e)^2} = 4K = \frac{k}{(k'/4)} \quad \dots (g) \quad \text{فإنه يستحصل :}$$

وثابت الإتزان للتفاعل $A + B \rightleftharpoons C + D$ شبيه بما ورد في العلاقة (g)

التفاعلات المتسلسلة :

يتم التفاعل بين الكلور والهيدروجين وفق الخطوات التالية -



يجرى تفكك غاز الكلور أول الأمر بتأثير ضوء بطول موجي مناسب . وتفاعل ذرات

الكلور الناتجة وفق الخطوة (b) لتكوين كلوريد الهيدروجين وذرات الهيدروجين . وتتفاعل ذرات الهيدروجين المتولدة في (b) مع جزيئات كلور غير متفككة لتوليد كلور ذري وتكوين كلوريد الهيدروجين كما في الخطوة (c) .

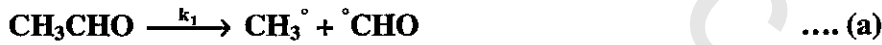
ويستمر التفاعل بفعل الكلور الذري والهيدروجين الذري لتكوين ناتج التفاعل الذي يتمثل بكلوريد الهيدروجين . تدعى ذرات الهيدروجين والكلور بحوامل السلسلة (Chain Carriers) حيث أن هذه الذرات هي سبب استمرار التفاعل .

والخطوتان (d) و (e) تحدثان في الحالة الغازية المتجانسة أو بعد امتزاز الذرات على سطح معين ، وإن سير الخطوتين بسرعة معقولة ملحوظاً في تركيز حوامل السلسلة وقد يؤدي إلى توقف التفاعل كلياً .

فالتفاعل المعبر عنه بالخطوات من (a) إلى (d) هو تفاعل متسلسل (Chain Reaction) ، وتتميز فيه الخطوات التالية :

- (1) الشروع (Initiation) ، وتمثل بالخطوة (a) .
- (2) الانتشار (Propagation) ، وتمثل بالخطوة (b) و (c) .
- (3) الإنهاء (Termination) ، وعبر عنها بالخطوتين (d) و (e) .

والتفاعل التالي مثال آخر على التفاعل المتسلسل :-



فالتفاعل يتم في الخطوة (a) بتفكك الايسيتالديهيد CH_3CHO وينتج منه الجذر CH_3^\bullet الذي يعتبر حامل السلسلة للتفاعل المتسلسل . وتعتبر الخطوة (a) عن شروع التفاعل المتسلسل .

أما خطوة الانتشار للتفاعل المتسلسل فإنها تتمثل بـ (b) و (c) حيث يلاحظ اشتراك حامل السلسلة في الخطوة (b) لتكوين ناتج التفاعل CH_4 ، ويتحرر حامل السلسلة ثانية في

الخطوة (c) . والخطوة (d) تسبب إنهاء التفاعل المتسلسل .

تحدث حالة اطراد (Steady State) في التفاعل المتسلسل ، وعندئذ يمكن القول أن :

$$\frac{d(\text{CH}_3)}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3^\circ] [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^\circ] - k_4 [\text{CH}_3^\circ]^2 \quad \dots (e)$$

تستعمل علامة موجبة قبل الكمية عند التعبير عن سرعة التكوين وعلامة سالبة عند التعبير عن سرعة الاستهلاك . يمكن القول أن :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\circ]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3] [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^\circ] \quad \dots (f)$$

وعند بلوغ حالة الاطراد في التفاعل المتسلسل ، فإن كلا من السرعتين $d[\text{CH}_3] / dt$ و $d[\text{CH}_3\text{CO}^\circ] / dt$ تساوي صفراً ، بحيث أن المقدار الواقع إلى يمين المساواة في العلاقتين (e) و (f) يساوي صفراً ، وعندئذ يستحصل من جمع العلاقتين (e) و (f) ما يلي :-

$$K_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4 [\text{CH}_3^\circ]^2 \quad \dots (g)$$

$$[\text{CH}_3^\circ] = [k_1 / k_4]^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} \quad \dots (h) \quad \text{وأن :}$$

وياعتبار الخطوة (b) المقررة لسرعة التفاعل ، وياعتبارها أبسط الخطوات الخطوات يكون :

$$\text{rate} = k_2 [\text{CH}_3^\circ] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad \dots (i)$$

يعوض عن $[\text{CH}_3^\circ]$ في العلاقة (i) بما يساويه من العلاقة (h) ، فتكون :

$$\text{rate} = k_2 [k_1 / k_4]^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots (j)$$

$$\text{rate} = k' [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots (k)$$

$$k' = k_2 [k_1 / k_4]^{1/2} \quad \text{حيث :}$$

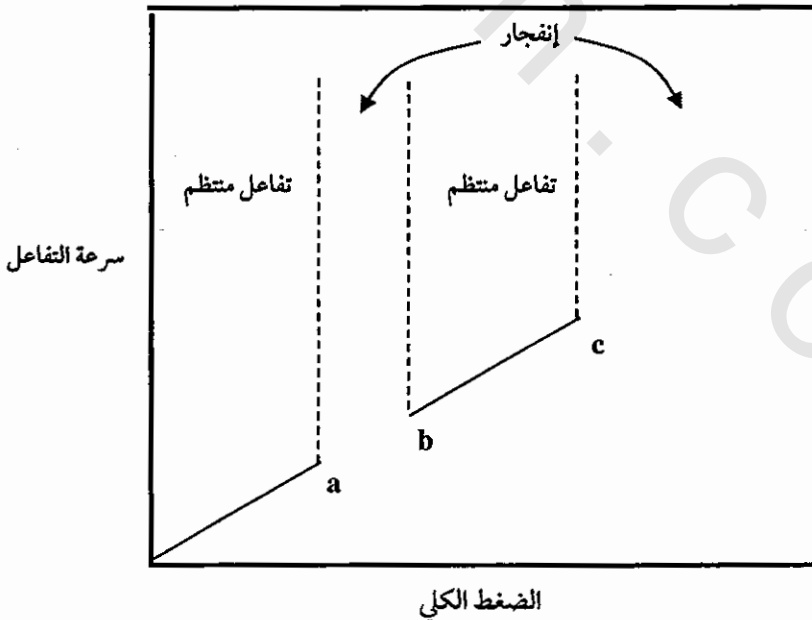
ويعتبر التفاعل وفق العلاقة (k) من الرتبة $3/2$ بالنسبة لتركيز المادة المتفاعلة الاسيتالديهيد .

ويلاحظ في التفاعل المتسلسل المشتمل على تفكك الاسيتالديهيد إن خطوة الانتشار

(الخطوة b و c) تشمل حامل واحد للسلسلة ويتم استهلاكه في مرحلة الإنهاء .

وقد يتولد أكثر من حامل سلسلة في مرحلة الانتشار في الوقت الذي تشتمل مرحلة الإنهاء على استهلاك حامل واحد فقط ، وتسمى مثل هذه التفاعلات المتسلسلة ، بالمتسلسلة المتشعبة (Branching Chain) .

وتزيد سرعة التفاعل المتسلسل كلما زاد عدد الحوامل فيها ، وقد تؤدي الزيادة الكبيرة لحوامل السلسلة إلى حدوث انفجار (Explosion) . يتفاعل الهيدروجين والأكسجين في 600° مئوية . ويسير التفاعل بانتظام عند الضغوط الواطئة للغازين المتفاعلين . وعند بلوغ الضغط الكلي للغازين المتفاعلين مقداراً معيناً يحدث انفجار في التفاعل . ويفسر الانفجار هذا بأنه نتيجة زيادة حوامل السلسلة في التفاعل ، إذ إنه في الضغوط الواطئة يتم استهلاك حوامل السلسلة على سطح إناء التفاعل . ولكن عند زيادة الضغط تقل الفرصة لإزالة العدد الكبير من حوامل السلسلة . يسمى الضغط الكلي الذي يحدث عنده الانفجار بحد الانفجار الأول (1st Explosion Limit) كما هو واضح في النقطة a في الشكل التالي :



علاقة سرعة التفاعل بالضغط الكلي للمواد المتفاعلة في تفاعل متسلسل متشعب

ويعود التفاعل منتظماً في الضغوط التي تناظر النقطتين b و c في الشكل بسبب زوال حوامل السلسلة بتأثير الإصطدامات التي تحدث بين الجزيئات أو الذرات في الحالة الغازية . وإذا تجاوز الضغط الكلي القيمة المناظرة لنقطة c في الشكل السابق يصبح التفاعل مصححاً بانفجار ثانية .

ويمكن تمييز الخطوات الآتية في التفاعل المتسلسل المتشعب وباعتبار R حامل السلسلة و ∞ أكثر من الواحد الصحيح ، و P ناتج التفاعل .



الخطوة (1) تعبر عن شروع التفاعل المتسلسل ، (2) تشعب التفاعل المتسلسل لتكوين عدد كبير من حوامل السلسلة ، وخطوة (3) تتميز بالانتشار لتكوين ناتج التفاعل . ويتم إنهاء التفاعل المتسلسل إما على سطح مناسب كما في الخطوة (4) أو باصطدام حوامل السلسلة معاً كما في الخطوة (5) . فإذا عبر عن سرعة التفاعل بالرمز (v) .

$$v_1 = d [R] / dt \quad \text{فإن :-}$$

$$v_2 = d [R] / dt = f_b (\infty - 1) [R]$$

$$v_3 = d [R] / dt = f_v [R]$$

$$v_4 = -d [R] / dt = f_s [R]$$

$$v_5 = -d [R] / dt = f_g [R]$$

حيث f_b ، f_v ، f_s ، f_g ثوابت السرعة للخطوات المختلفة للتفاعل .

وعند بلوغ حالة الاطراد يكتب :

$$v_1 + v_2 = v_4 + v_5$$

$$v_1 + f_b (\infty - 1) [R] = (f_s + f_g) [R]$$

$$[R] = \frac{v_1}{f_s + f_g - f_b (\alpha - 1)} \quad \dots (6)$$

ولما كانت السرعة العامة للتفاعل هي :

$$\text{Rate} = v_3 = \frac{d[P]}{dt} = f_v [R] \quad \dots (7)$$

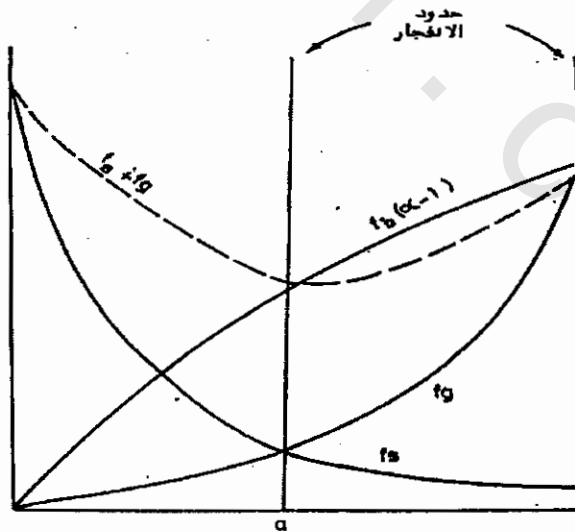
ويادخال قيمة [R] من العلاقة (6) يستحصل :

$$\text{Rate} = \frac{f_v v_1}{f_s + f_g - f_b (\alpha - 1)} \quad \dots (8)$$

وعندما يصبح مجموع $f_g + f_s$ ، وهو زوال حوامل السلسلة في الحالة الغازية وعلى

السطح ، مساوياً $f_b (\infty - 1)$ فإن سرعة التفاعل في الخطوة (8) تبلغ أقصى قيمة لها ، كما في

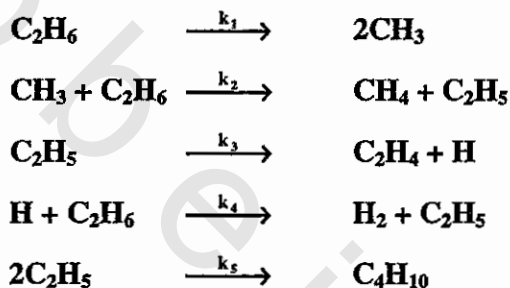
نقطتي a و b في الشكل التالي :



تفاعل متسلسل مصحوب بانفجار

مثال :

بالاعتماد على فكرة الاطراد ، عبر عن سرعة التفاعل التالي بدلالة تكوين الاثيلين .
افتراض أن الخطوة الأولى من التفاعل هي من الرتبة الثانية بالنسبة لجزيئات الإيثان .



الحل :

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 - k_2 [\text{CH}_3] [\text{C}_2\text{H}_6]$$

وعند حالة الاطراد يكون :

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 - k_2 [\text{CH}_3] [\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$[\text{CH}_3] = (k_1 / k_2) [\text{C}_2\text{H}_6] \quad \dots (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} &= k_2 [\text{CH}_3] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5] \\ &+ k_4 [\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5]^2 \end{aligned} \quad \text{ولما كان :}$$

$$k_2 [\text{CH}_3] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5] \quad \text{وعند حالة الاطراد :}$$

$$+ k_4 [\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5]^2 \quad \dots (2)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} \quad k_3 [\text{C}_2\text{H}_5] - k_4 [\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_6] \quad \text{وكذلك :}$$

وعند حالة الاطراد :

$$k_3 [\text{C}_2\text{H}_5] - k_4 [\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_6] = 0 \quad \dots (3)$$

ويجمع المعادلتين (2) و (3) يكون :-

$$k_2 [\text{CH}_3] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5] = 0 \quad \dots (4)$$

تعوض قيمة $[\text{CH}_3]$ من المعادلة (1) في المعادلة (4) فيستحصل على :-

$$k_2 \frac{k_1}{k_2} [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{C}_2\text{H}_6] = k_5 [\text{C}_2\text{H}_5]^2$$

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 = k_5 [\text{C}_2\text{H}_5]^2$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad \dots (5)$$

ولما كانت سرعة التفاعل معطاة بـ :

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5]$$

بالتعويض عن $[\text{C}_2\text{H}_5]$ من العلاقة (5) ينتج أن :

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{C}_2\text{H}_6] = k [\text{C}_2\text{H}_6] \quad \dots (6)$$

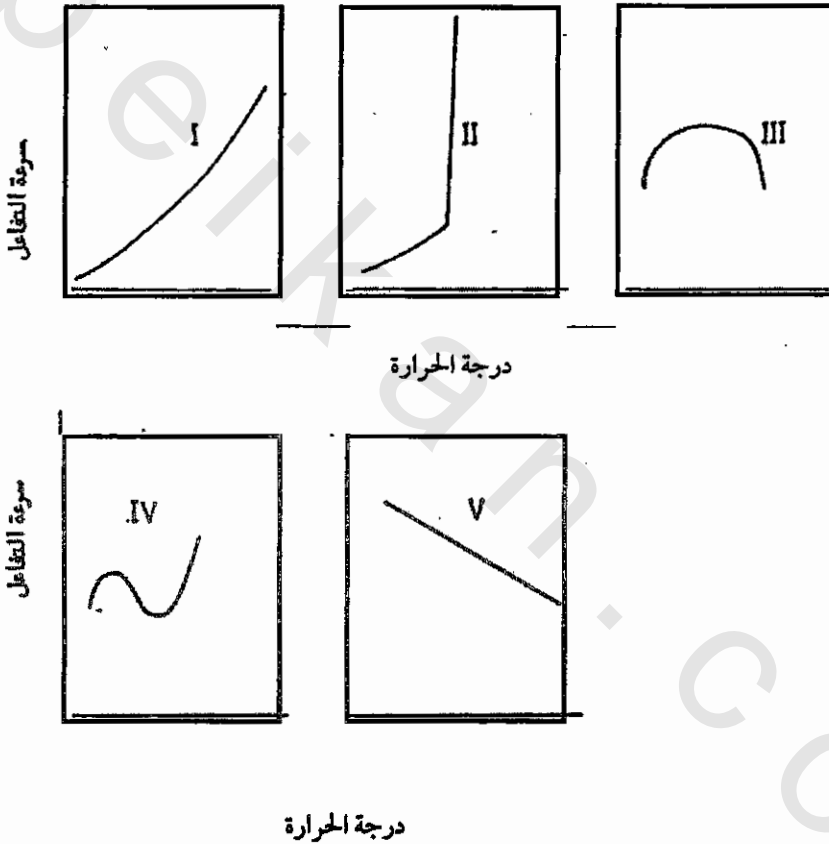
$$k = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{حيث :}$$

وأن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لل مادة المتفاعلة الأصلية وهي الإيثان .

اعتماد السرعة على درجة الحرارة :

Dependence of Rate on Temperature :

تأخذ علاقة سرعة التفاعل ، أو ثابت السرعة للتفاعل بدرجة الحرارة أشكالاً متباينة كما في الشكل التالي ، ولغرض تفسير هذه الأشكال يستعان بالأرقام المدونة عليها ، ويتبين أدناه فكرة بسيطة عن كل شكل .



التأثيرات المختلفة لدرجة الحرارة على سرعة التفاعل

(I) هذا النموذج هو الشائع ، ويعبر عن علاقة السرعة لمعظم التفاعلات الكيميائية الاعتيادية بدرجة الحرارة ، وتسمى هذه العلاقة باعتمادية أرهينوس على درجة الحرارة Arrhenius Temperature Dependence . والعلاقة هذه تتماشى أيضاً

مع الرأي الشائع بأن زيادة درجة حرارة تفاعل كيميائي بمقدار 10 درجات مئوية تؤدي إلى زيادة في سرعة التفاعل إلى الضعف أو إلى ثلاثة أمثال ما كانت عليها .

(II) الشكل هذا يعبر عن سلوك التفاعلات المشتملة على الانفجار . فالزيادة العمودية في

سرعة التفاعل تأتي نتيجة لحدوث الانفجار في درجة الحرق (Ignition) (Temperature) . وتسمى هذه الحالة أحياناً بمضاد أرهينوس Anti-Arrhenius .

(III) السلوك الملاحظ في هذا الشكل شائع في تفاعلات الهدرجة التي تحدث على سطوح العوامل المساعدة ، وكذلك الحال في تفاعلات الأنزيمات .

(IV) تظهر مثل هذه العلاقة في التفاعلات الخاصة بأكسدة الكاربين .

(V) يتفق هذا السلوك مع ما هو ملاحظ في تفاعل أكسيد النترك مع الأوكسجين . والحالة هذه تسمى أيضاً بـ " مضاد أرهينوس "

وجد عموماً أن علاقة لوغاريتم ثابت سرعة التفاعل $\log k$ بمقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ خطية ، وإن للمستقيم الناتج ميل سالب . والعلاقة البيانية هذه تكافئ معادلة أرهينوس Arrhenius Equation التالية :

$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad \dots (66)$$

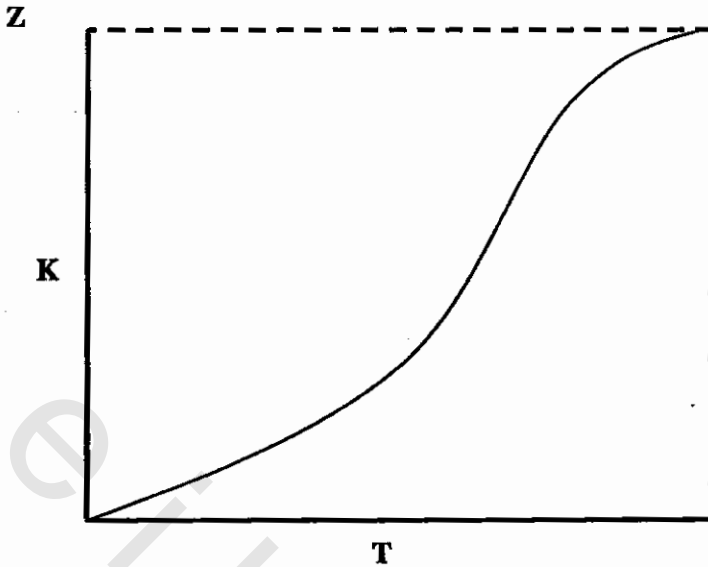
حيث E_a طاقة تنشيط أرهينوس Arrhenius Activation Energy ويفترض أن تكون ثابتة ولا تتأثر بتغيرات درجة الحرارة . ويتكامل المعادلة يستحصل على :-

$$\ln k = -E_a / RT + \text{constant} \quad \dots (67)$$

$$k = z e^{-E_a/RT} \quad \dots (68) \quad \text{أو أن :}$$

فإذا رسمت قيم ثابت السرعة k وفق هذه المعادلة مقابل درجة الحرارة المطلقة T فإن

العلاقة الناتجة تكون كالشكل التالي :



اعتمادية سرعة التفاعل لارهينوس على درجة الحرارة

ويلاحظ في الشكل الجديد أن قيم k تزداد تدريجياً ثم زيادة كبيرة ثم تبدأ الزيادة بالاضمحلال حيث تقترب قيم k من الخط المنقط الأفقي ، إن علاقة ثابت السرعة بدرجة الحرارة بالنسبة لكثير من التفاعلات الكيميائية شبيهة بالجزء المنخفض والصاعد من الشكل السابق .

وهناك تفاعلات تشتمل على ذرات أو جذور تحدث عادة بطاقة تنشيط صغيرة ، وتكون علاقة ثابت سرعة هذه التفاعلات بدرجة الحرارة شبيهة بالجزء العلوي من المنحنى المبين في الشكل السابق .

والواقع أن العامل z في المعادلة (68) يعتمد هو الآخر على درجة الحرارة ، ولذا فإن من الأنسب كتابة المعادلة بالشكل الآتي :

$$k = A T^n e^{-E_a/RT} \quad \dots (69)$$

$$\ln k = -E/RT + n \ln T + \ln A \quad \dots (70) \quad \text{وأن :}$$

حيث A ثابت ، والقوة n تكتسب قيماً مختلفة بحسب نوع التفاعل .

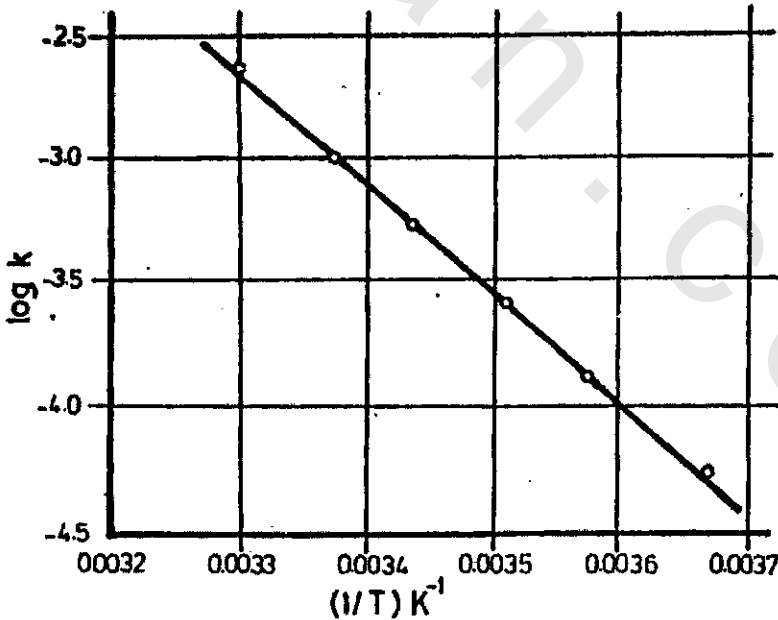
ومن المهم الآن إيجاد علاقة بين E و E_a . ويمكن تحقيق ذلك من تفاضل المعادلة الأخيرة بالنسبة إلى درجة الحرارة T بافتراض E مقداراً ثابتاً ، ومن ثم ربط العلاقة الناتجة بتلك المبينة في المعادلة (66) حيث يستحصل عندئذ على :

$$E/RT^2 + n/T = E_a / RT^2 \quad \dots (71)$$

وبذا يكون :

$$E = E_a - nRT \quad \dots (72)$$

فالفرق بين E و E_a هو المقدار nRT ويقدر عادة ببضعة كيلوات جول للمول .
وعندما تكون المعادلة (70) قابلة للتطبيق على تفاعل ما في ظروف يكون فيها n مساوياً للصفر ، فإن العلاقة بين قيم $10gk$ مقابل $1/T$ تكون عادة خط مستقيم وتفيد هذه العلاقة في الحصول على قيمة كل من طاقة التنشيط E والثابت A والذي يسمى عادة بالعامل السابق للمقدار الأسّي (Pre-exponential factor) ، والشكل التالي يبين نموذجاً للعلاقة بين قيم $10gk$ مقابل $1/T$.



نموذج لعلاقة ارهينوس حيث رسمت قيم $\text{Log } k$ مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة $1/T$ باعتبار k ثابت السرعة النوعي للتفاعل

ويظهر أحياناً بعض الانحناء في العلاقة بين قيم $\text{Log } k$ ومقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ ، وقد يبدو الشكل الناتج أحياناً شبيهاً بمستقيمين .

هذه الطريقة أيضاً أنه يمكن بها دراسة التفاعلات في ظروف ثابتة من تركيب المذيب أو القوة الأيونية أو تركيز العامل المساعد وغير ذلك. أما عيوب الطريقة فإنها بطيئة قياساً بالطريقة السابقة (أ) .

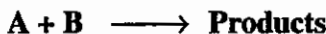
تفسير سرعة التفاعل الكيميائي :

سيتم التطرف في هذا الموضوع إلى نظريتي التصادم والمعقد المنشط لتفسير سرعة التفاعل الكيميائي .

نظرية التصادم : Collision Theory :

التفاعل الكيميائي وفق هذه النظرية يحدث من جراء تصادم الجزيئات المتفاعلة مع بعضها البعض ، وخاصة في الحالة الغازية . وعلى هذا الأساس ، فإن سرعة التفاعل لا بد أن تتناسب مع عدد الاصطدامات في وحدة الزمن التي تحدث بين الجزيئات المتفاعلة .

وتنشأ من هنا فكرة طاقة التنشيط (Activation Energy) على اعتبارات الاصطدامات المسببة للتفاعل هي فقط تلك التي توفر طاقة كافية بحيث يمكن الإفادة منها لغرض إعادة ترتيب الذرات والالكترونات تمهيداً لتكوين ناتج التفاعل . ويتصور التفاعل :



ولغرض تقدير سرعة هذا التفاعل ينبغي أولاً حساب عدد الاصطدامات التي تحدث في وحدة الحجم التي تضم n_A من جزيئات المادة المتفاعلة A و n_B من جزيئات المادة المتفاعلة B . ويمكن إجراء مثل هذه الحسابات إذا افترض A و B في الحالة الغازية .

حيث أن نظرية التصادم تستخدم عادة لتفسير التفاعلات التي تحدث في الطور الغازي . وقد سبق التعرف من قبل على عدد الاصطدامات z_{11} التي تحدث في السستمر المكعب

الواحد باستخدام العلاقة :

$$z_{11} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{U} (\bar{n})^2$$

حيث \bar{n} عدد الجزيئات في السنتمر المكعب ، \bar{U} معدل السرعة ، σ القطر الجزيئي .
ولغرض تبسيط التعامل الرياضي ، بافتراض أن لكل من الجزيئين المتفاعلتين A و B نفس
الوزن الجزيئي والقطر الجزيئي . بقدر عدد الاصطدامات في السنتمر المكعب الواحد
المشتمل على جزيئات A و B بـ :

$$z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 \bar{U} (\bar{n}_A + \bar{n}_B)^2 \quad \dots (84)$$

والمقدار z_{11} يشتمل على ثلاثة أنواع من الاصطدامات :

- (1) اصطدامات تحدث بين جزيئات A وعددها z_{AA} .
 - (2) الاصطدامات التي تحدث فقط بين جزيئات B ، ويقدر عددها بـ z_{BB} .
 - (3) والاصطدامات التي تحدث بين جزيئات A و B ، وعددها z_{AB} .
- ولغرض تقدير سرعة التفاعل سيتركز الاهتمام فقط بتلك الاصطدامات التي تحدث بين
جزيئات A و B وعددها z_{AB} .

ولغرض إيجاد z_{AB} تطرح الاصطدامات التي تحدث بين جزيئات A ، أي z_{AA}
والاصطدامات التي تحدث بين جزيئات B ، أي z_{BB} من المجموع الكلي للاصطدامات z_{11} .

$$z_{AB} = z_{11} - (z_{AA} + z_{BB}) \quad \text{أي أن :}$$

$$z_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 \bar{U} (\bar{n}_A + \bar{n}_B)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 \bar{U} (\bar{n}_A)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 \bar{U} (\bar{n}_B)^2 \quad \dots (85)$$

$$= \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{U} \bar{n}_A \bar{n}_B \quad \dots (86)$$

أو بعد التعويض عن \bar{U} كما في :

$$z_{AB} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{U} \bar{n}_A \bar{n}_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \dots (87)$$

حيث M الوزن الجزيئي ، σ قطر التصادم للجزيئين A و B .

وإذا اختلف الوزن الجزيئي وقطر التصادم للجزيئة A عما للجزيئة B يصبح :

$$z_{AB} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \bar{n}_A \bar{n}_B \sqrt{\frac{8RT}{2\mu_M}} \quad \dots (88)$$

$$= (\sigma_A + \sigma_B)^2 \bar{n}_A \bar{n}_B \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} \quad \dots (89)$$

حيث μ_M الكتلة المختزلة (Reduced Mass) :-

$$M = \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)} \quad \dots (90)$$

حيث M_A الوزن الجزيئي للمادة A و M_B الوزن الجزيئي للمادة B . كما أمكن في الفصل السابق احتساب كسر الاصطدامات ($\Delta n/n$) الذي يزود التفاعل بالطاقة اللازمة لإعادة ترتيب الذرات والالكترونات تمهيداً لتكوين ناتج التفاعل . وقد عبر عن الكسر بالمقدار :

$$\Delta n/n = e^{-E/RT} \quad \dots (91)$$

حيث E طاقة التنشيط .

واستناداً إلى نظرية التصادم فإن سرعة التفاعل معطاة بالعلاقة :-

سرعة التفاعل = (عدد الاصطدامات في الثانية) (كسر الاصطدامات المسبب للتفاعل)

أي أن :

$$\frac{-d\bar{n}_A}{dt} = \frac{-d\bar{n}_B}{dt} = (z_{AB}) (e^{-E/RT}) \quad \dots (92)$$

$$= (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_M}} \bar{n}_A \bar{n}_B e^{-E/RT} \dots (93) \quad \text{وأن :}$$

ويمكن التعبير عن السرعة بدلالة تغيرات التراكيز المولارية C_A و C_B . ولما كان

$$C = \frac{10^3 \bar{n}}{N}$$

حيث N عدد أفوجادرو فان :

$$\bar{n} = \frac{N}{10^3} C \quad \text{and} \quad d\bar{n} = \frac{N}{10^3} dC$$

أو أن :

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2 \times 10^3}} N \sqrt{\frac{RT}{\mu_M}} C_A C_B e^{-E/RT} \dots (94)$$

وتشير هذه النتيجة إلى معادلة السرعة لتفاعل ثنائي الجزيئة بين A و B . وإذا فسر ثابت

السرعة k بدلالة العلاقة :-

$$\frac{-dC_A}{dt} = - \frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B$$

$$k = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2 \times 10^3}} N \sqrt{\frac{RT}{\mu_M}} e^{-E/RT} \dots (95) \quad \text{فإن :}$$

وإذا قورنت هذه النتيجة مع معادلة أرهينوس (المعادلة (98)-) يتضح أن قيمة الثابت z

كما في العلاقة التالية :

$$z = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2 \times 10^3}} N \sqrt{\frac{RT}{\mu_M}} \dots (96)$$

وبذا يصبح بالإمكان إيجاد قيمة z من نظرية التصادم بالاعتماد على قيم μ_M ، σ_B ، σ_A .

ولو افترض أن :

$$M = M_A = M_B \quad \text{and} \quad \sigma_A = \sigma_B = \sigma$$

$$z = \frac{4\sigma^2 N}{10^3} \sqrt{\frac{8RT}{M}} \quad \text{فإن : (97)}$$

وإذا استخدمت قيمة $3 \cdot 5 \text{ A}$ لقطر التصادم σ وكان $M = 50$ فإن قيمة z تبلغ $6.6 \sqrt{T}$ ، وهذه القيمة قابلة للمقارنة مع القيم المحسوبة وفق معادلة أرهينوس .

تنبأ نظرية التصادم بقيم مقبولة لسرعة التفاعل قياساً بالقيم المقاسة عملياً أو المستحصلة وفق نظرية المعقد المنشط سيما إذا كانت الجزيئات المتفاعلة بسيطة ، كما في حالة الجزيئات الأحادية الذرة .

وكلما زاد عدد الذرات في الجزيئات المتصادمة فإن السرعة المحسوبة وفق نظرية التصادم تكون اكبر من السرعة المقاسة عملياً أو السرعة المحسوبة وفق نظرية المعقد المنشط . ويعود سبب هذا التباين إلى :

(1) تفترض نظرية التصادم كون الجزيئة المتصادمة على هيئة كرة بغض النظر عن عدد الذرات التي تشتمل عليها الجزيئة ، وأنها تمتلك طاقة انتقالية نتيجة حركتها في فضاء التصادم .

(2) إن الطاقة التي ينطوي عليها التصادم لا تستهلك كلها عادة في إحداث التفاعل ، إذ تنصرف بعض الطاقة في زيادة المحركات الدورانية والاهتزازية في الجزيئات .

ولغرض إدخال هذه الأمور في حسابات السرعة وفق نظرية التصادم ، فقد جرى تعديل معادلة السرعة وفق هذه النظرية إلى الصيغة :-

$$\text{السرعة} = \rho Z e^{-E/RT} \quad \text{.... (98)}$$

ويدعى ρ بعامل الإعاقة **Steric factor** وتساوي قيمته الواحد الصحيح في حالة الجزيئات البسيطة ، بينما تقل هذه القيمة عن الواحد الصحيح بازدياد تعقد الجزيئات .

نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى :

الاصطدامات التي تقع بين جزيئات غاز تعتبر من مستلزمات التفاعل الكيميائي بين هذه الجزيئات وفق نظرية التصادم . والاصطدام الواحد يتطلب اشتراك جزيئين على الأقل

في إحدائه . إن اشتراك جزيئتين معاً في إحداث الاصطدام الواحد قد يعني بأن التفاعل الكيميائي وفق نظرية التصادم لابد أن يكون من الرتبة الثانية على الأقل .

ومن هنا تظهر الحاجة إلى وضع تفسير لتفاعل الرتبة الأولى في ضوء نظرية التصادم ، وعلى هذا تطرح في هذا الموضوع نظرية لندمان (Lindemann's Theory) لمعالجة هذا الموضوع .

بتصور التفاعل الغازي التالي :-



وتفسر هذه المعادلات في ضوء نظرية التصادم حدوث اصطدامات بين كل جزيئتين على الأقل (A مع A) ، وتنتج من هذه الاصطدامات جزيئات من نوع A* التي تمتلك الطاقة الكافية لتكوين ناتج التفاعل .

فالخطوة الأولى التي لها ثابت سرعة k_1 تعبر عن تصادم A مع A لتكوين الجزيئة A* المشتملة على الطاقة الضرورية للتفاعل ، أما الجزيئة الأخرى A في ناتج هذه الخطوة فإنها لا تمتلك مثل هذه الطاقة .

وبالنظر لوجود احتمال لتصادم جزيئة A بجزيئة من نوع A* ينتج منه فقد الجزيئة A* لطاقتها الإضافية وفق الخطوة (2) حيث ثابت السرعة النوعي k_2 فقد وضع التفاعل المعاكس باتجاه المسار .

وتساهم بعض جزيئات A* وفق الخطوة الثالثة حيث ثابت السرعة النوعي k_3 لتكوين ناتج التفاعل .

يعبر عن سرعة التفاعل بدلالة :-

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_2 [A^*][A] - k_3 [A^*] \quad \dots (99)$$

وعند بلوغ حالة الاطراد يصبح :

$$k_1 [A]^2 - k_2 [A^*] [A] - k_3 [A^*] = 0 \quad \dots (100)$$

$$k_1 [A]^2 = [A^*] (k_2 [A] + k_3) \quad \dots (101) \text{ أو أن :}$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad \dots (102) \text{ أو أن :}$$

وتقاس سرعة التفاعل (v) بدلالة الخطوة الثالثة التي تساهم فيها جزيئات A* وحدها والتي تنتهي بنتائج التفاعل بحيث أن :

$$v = k_3 [A^*] = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad \dots (103)$$

والتفاعل الذي يدرس في هذا الموضوع تفاعل غازي . وهذا يعني إن ضغط الغاز المتفاعل (أو تركيزه) قد لا يبقى على نمط واحد ، ولذا فإنه سيتم التعامل مع الحالتين المدرجتين أدناه من الضغوط :

(أ) الضغوط العالية :

بزيادة تركيز أو ضغط المادة المتفاعلة في درجة حرارة معينة يزداد عدد الاصطدامات بين الجزيئات ويزداد بذلك احتمال فقد الجزيئات A* الغنية بالطاقة لطاقتها نتيجة اصطداماتها بجزيئات A .

وعلى هذا تكون السرعة بالاتجاه الثاني اكبر من سرعة التفاعل وفق الخطوة الثالثة . وعلى هذا يكون المقدار $k_2 [A]$ بمقام العلاقة (103) اكبر من المقدار k_3 ، وأن بالإمكان حذف k_3 من المعادلة ، وبذا تكون :

$$v = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A]} = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2} \right) [A] \quad \dots (104)$$

$$v = k' [A] \quad \dots (105) \text{ أو أن :}$$

حيث $k' = (k_3k_1/k_2)$. وتعني العلاقة (105) أن التفاعل يكون من الرتبة الأولى فقط في الضغوط أو التراكيز العالية .

إن نظرية التصادم تسمح إذن بتفاعل الرتبة الأولى رغم ضرورة اشتراك كل جزيئتين على الأقل في أحداث الاصطدام الواحد .

(ب) الضغوط المنخفضة :

أما في الضغوط أو التراكيز المنخفضة ، فإنه يقل احتمال فقد الجزيئات A^* لطاقتها الفائضة ، ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثة التي تنتهي بناتج التفاعل . ويمكن على هذا الأساس حذف المقدار $k_2 [A]$ من مقام المعادلة (103) قياساً بالمقدار k_3 ، وتصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$v = \frac{k_3k_1[A]^2}{k_3} = k_1 [A]^2 \quad \dots (106)$$

وبذا يكون التفاعل من الرتبة الثانية .

نظرية المعقد المنشط : Activated Complex Theory

يمكن تلخيص مضمون هذه النظرية بصيغتها البسيطة كما يلي :

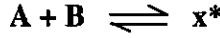
(1) المواد المتفاعلة لا بد أن تمر بحالة تحول أو انتقال (Trenstion state) قبل تكوينها لنواتج التفاعل . ويتكون مركب وسطي عند بلوغ هذه الحالة ويدعى بالمعقد المنشط (Activated Complex) .

(2) المركب الوسطي ، أو المعقد المنشط ، يكون عادة اقل استقراراً من المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل ، أي أن طاقته تكون أعلى قياساً بالمواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل .

(3) يتحقق اتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد المنشط من جهة ، وبين المعقد المنشط ونواتج التفاعل من جهة أخرى .

بافتراض أن المواد المتفاعلة هي جزيئات A وجزيئات B ، وإن المعقد المنشط في التفاعل

هو x^* . يمكن التعبير عن الإتزان الذي يحدث بين المواد المتفاعلة والمعقد المنشط بالمعادلة التالية :



وإذا عبّر عن ثابت الاتزان لهذه العلاقة بالمقدار K^* فإن :

$$K^* = \frac{C_{x^*}}{C_A C_B} \quad \dots (107)$$

حيث C_{x^*} ، C_A ، C_B التراكيز المولارية للمعقد المنشط وجزئيات A و B على التوالي . يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي :

$$C_{x^*} = K^* C_A C_B \quad \dots (108)$$

ولما كان ثابت الاتزان K^* معطى بالعلاقة :

$$K^* = \frac{Q_{x^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (109)$$

حيث Q هي دالة التجزئة Partition Function و Q_{x^*} ، Q_A ، Q_B هي دوال التجزئة للمعقد المنشط وللهادتين المتفاعلتين A و B على التوالي و E_0 طاقة الصفر . ويتعوض قيمة K^* في المعادلة (108) يكون :-

$$C_{x^*} = C_A C_B \frac{Q_{x^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (110)$$

والجزئية A التي تشتمل على N_A من الذرات تمتلك $3N_A$ من درجات الحرية (Degrees of Freedom) وتكون ثلاث درجات منها انتقالية وثلاث درجات أخرى دورانية إذا كانت الجزيئية غير خطية (في حالة الجزيئية الخطية توجد درجتان للحرية الدورانية) .

وبذا تبقى ($3N_A - 6$) من درجات الحرية الاهتزازية في الجزيئات المتفاعلة . وينطبق هذا تماماً على جزئيات B . أما المعقد المنشط الذي يشتمل على ($N_A + N_B$) من الذرات فإنه يمتلك $3(N_A + N_B)$ من درجات الحرية ، وإن $3(N_A + N_B) - 6$ من هذه الدرجات تكون اهتزازية .

تفترض نظرية المعقد المنشط أن درجة واحدة من درجات الحرية الاهتزازية للمعقد المنشط تختلف عن غيرها من حيث كونها اهتزازات غير شديدة وإنما قد تؤدي إلى تحطيم المعقد المنشط لغرض تكوين ناتج التفاعل .

فإذا عبّر عن دالة التجزئة لهذه الدرجة من الحرية الاهتزازية بـ q_{γ} فإن قيمة هذه الدالة عندما يصبح الاهتزاز (لا) صغيراً جداً :

$$q_{\gamma} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\gamma/kT}} = \frac{1}{1 - (1 - \frac{h\gamma}{kT})} = \frac{kT}{h\gamma} \quad \dots (111)$$

ويمكن التعبير عن المقدار Q_{x^*} كما يلي :

$$Q_{x^*} = (Q_0) (q_{\gamma})_{\gamma \rightarrow 0} \quad \dots (112)$$

باعتبار أن دالة التجزئة Q_0 تشمل على $3(N_A + N_B) - 7$ من درجات الحرية الاهتزازية بالإضافة إلى درجات الحرية الانتقالية والدورانية ، وإن المقدار $(q_{\gamma})_{\gamma \rightarrow 0}$ يمثل درجة الحرية الاهتزازية المسببة للتفاعل :

$$Q_{x^*} = (Q_0) \frac{kT}{h\gamma} \quad \dots (113)$$

فإذا عوض Q_{x^*} في المعادلة (110) من المعادلة (113) يستحصل على :

$$C_{x^*} = C_A C_B \frac{kT}{h\gamma} \frac{Q_0}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (114)$$

والآن يعبر عن الشق الثاني من الاتزان الذي يحصل بين المعقد المنشط x^* وناتج التفاعل (Product) كما في : ناتج $x^* \rightarrow$

وتعطي سرعة تفاعل (Rate) هذه الخطوة بدلالة حاصل ضرب تركيز (C_{x^*}) المعقد المنشط وتردد الاهتزاز (γ) السبب كما في :-

$$\text{rate} = \gamma C_{x^*} \quad \dots (115)$$

$$= \gamma C_A C_B \frac{kT}{h\gamma} \frac{Q_*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (116)$$

$$= C_A C_B \frac{kT}{h\gamma} \frac{Q_*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (117)$$

ويعتبار التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين A و B فإن :

$$\text{rate} = k C_A C_B \quad \dots (118)$$

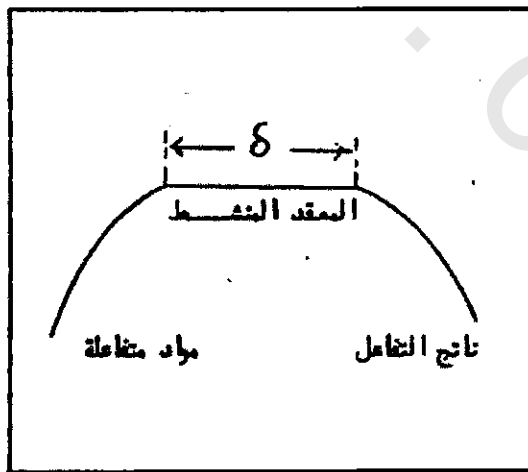
وبمقارنة المعادلتين (117) و (118) يستحصل على :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (119)$$

وهناك تفسير آخر لحدوث التفاعل من جراء تفكك المعقد المنشط باتجاه تكوين نواتج التفاعل . وينطوي هذا التفسير على أن المسئول عن تفكك المعقد المنشط وتكوين ناتج التفاعل هو إحدى درجات الحرية الانتقالية في المعقد المنشط .

ويبين الشكل التالي على أن جميع المعقدات التي تتكون على مدى البعد σ هي معقدات

منشطة .



يعبر عن دالة التجزئة الانتقالية (q_T) لحركة دقيقة كتلتها m^* على بعد δ بالعلاقة :

$$q_T = \frac{(2\pi m_* kT)^{\frac{1}{2}} \sigma}{h} \quad \dots (120)$$

يعوض عن المقدار $(\frac{kT}{hy})$ المسئول عن حدوث التفاعل وفق التفسير السابق (المعادلة 114-) بالمقدار المعطى في المعادلة (120) فتكون :-

$$C_{x^*} = C_A C_B \left(\frac{2\pi m_* kT}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \delta \frac{Q_{x^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (121)$$

والمقدار المذكور في العلاقة (120) يشتمل على جميع المعقدات التي تتحرك في الاتجاهين . إن معدل السرعة (\bar{x}) التي تتحرك بها دقائق المعقد المنشط باتجاه تكوين ناتج التفاعل معطى بـ :-

$$(\bar{x}) = \left(\frac{kT}{2\pi m_*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (122)$$

والتردد (γ) الذي تتفكك به المعقدات الواقعة ضمن المدى δ معطى بـ :

$$\gamma = \left(\frac{kT}{2\pi m_*} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} \quad \dots (123)$$

ولما كانت سرعة التفاعل معطاة بالعلاقة :

$$\text{السرعة} = C_{x^*} \gamma$$

فإنه بالتعويض عن C_{x^*} من المعادلة (121) وعن γ بالمعادلة (123) يستحصل على :-

$$\text{السرعة} = C_A C_B \frac{(2\pi m_* kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m_*} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} \frac{Q_{x^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots (124)$$

أي أن :

$$\text{السرعة} = C_A C_B \frac{kT}{h} \frac{Q_{x^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}$$

الأسئلة

- 1- أكتب مذكرات مختصرة عن :
 - أ- سرعة التفاعل .
 - ب- رتبة التفاعل .
 - ج- جزئية التفاعل .
- 2- إستنتج ثابت سرعة التفاعل من الرتبة صفر؟
- 3- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الأولى؟
- 4- بين كيف يمكن الاستدلال على تفاعل ما من الرتبة الأولى؟
- 5- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الثانية عندما يكون $a = b$.
وكذلك أوجد فترة نصف العمر لهذه التفاعلات؟
- 6- وضح كيف يمكن الحصول على معادلة ثابت سرعة التفاعلات من الرتبة الثالثة عندما
 $a = b = c$ ؟
- 7- أذكر الطرق المختلفة لإيجاد رتبة التفاعل؟
- 8- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتوازية؟
- 9- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتتالية؟
- 10- إستنتج ثابت سرعة التفاعلات التالية :
- أ- التفاعلات العكسية .
- ب- التفاعلات المتسلسلة .
- 11- إشرح بالرسم تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل؟
- 12- بين بالتفصيل نظرية التصادم لتفسير سرعة التفاعل الكيميائي؟

- 13- تكلم عن نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى ؟
- 14- أذكر مع الشرح نظرية المعقد النشط ؟
- 15- إشرح بالتفصيل الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل ؟
- 16- التميؤ القاعدي لخلات الايثيل ثنائي الرتبة وله ثابت سرعة يساوي $k = 6.51 \text{ mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$. فإذا كان التركيز الأولي لكل من القاعدة وخلات الإيثيل هو 0.01 جزيغرام / لتر . إحسب تركيز خلات الإيثيل المتبقية بعد 20 دقيقة .
- 17- في تفاعل ثنائي الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوي 25 كيلو سعر / جزيغرام . إحسب الكسر من الجزيئات المؤثرة في إتمام التفاعل عند 300° مطلقاً ، طبقاً لنظرية الاصطدام .
- 18- وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى عند درجة 40° م يساوي ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة 10° م . إحسب طاقة التنشيط للتفاعل .
- 19- اذا كان تحلل أحد المواد المشعة صناعياً ينبع قانوناً من الرتبة الأولى ، وله فترة نصف عمر تساوي 154 دقيقة ، بعد كم من الزمن يتحلل 80% من المادة الأصلية .
- 20- عند درجة 25° م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد النتروجين هي 5.7 ساعة ولا تعتمد على التركيز الأولي . أحسب :
- (أ) ثابت السرعة .
- (ب) الزمن اللازم لاستهلاك 90% من المادة المتفاعلة .