

الفصل السادس

Chapter Six

ديناميكية التفاعلات

Reaction Kinetics

obeikandi.com

مقدمة

تعرف ديناميكية التفاعل بأنها مجموع الأسس (القوى) لمكونات التركيز المعيرة عن معدل التفاعل كما ان ديناميكية التفاعل تختلف باختلاف التفاعلات.

أنواع ديناميكية التفاعلات Kinds of Order Kinetics

1- Zero Order Kinetics

وهو زيادة تركيز المواد المتفاعلة كثيراً لدرجة لا تغير معدل التفاعل. ولنفرض ان المادة المتفاعلة **A** تتحول إلى ناتج التفاعل **P** كالآتي:



وعادة يقل تركيز المادة المتفاعلة بمرور الزمن ولذلك يكون؛

$$R = \frac{-dA}{dt} = K \quad \dots\dots(2-6)$$

حيث ان **R** هو معدل التفاعل.

وان $\frac{-dA}{dt}$ هو النقصان الحاصل في تركيز المادة المتفاعلة بتغير الزمن وهو يعبر عن معدل التفاعل.

وان **K** هي كمية ثابتة.

وعند إجراء التحويلات للمعادلة (2-6) يحصل الآتي:

$$-dA = dt K \quad \dots\dots(3-6)$$

وعندما يؤخذ تكامل المعادلة (3-6) يحصل الآتي:

$$\dots\dots(4-6) \quad - \int_{A_0}^A dA = K \int dt$$

وبعبارة أخرى

$$-(A - A_0) = K(T - 0) \quad \dots\dots(5-6)$$

أو

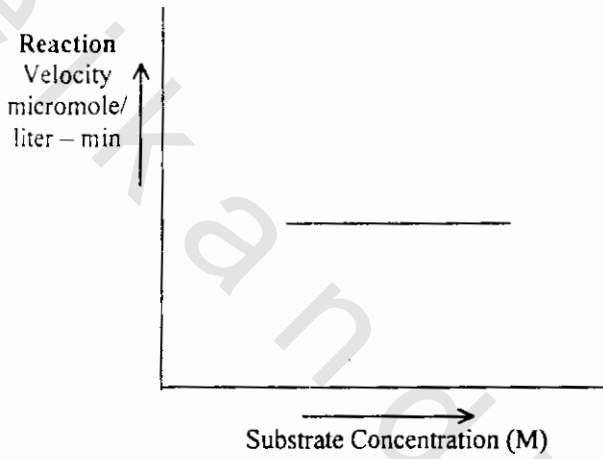
$$A_0 - A = KT$$

.....(٦-٦)

ان الشكل المرفق (٦-٦) يوضح علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من نوع **Zero Order Kinetics**.

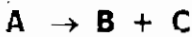
٢- التفاعل من نوع **Frist Order Kinetics**

وهو ان زيادة تركيز المواد المتفاعلة تؤثر كثيراً على معدل التفاعل. ولنفرض ان مادة التفاعل **A** تتحول إلى ناتجي التفاعل **B** و **C** كالآتي:



شكل رقم (٦-١): علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من

نوع **Zero Order Kinetics**



.....(٧-٦)

فيكون معدل التفاعل كالآتي:

$$R = \frac{-dA}{dt} = KA$$

.....(٨-٦)

حيث ان **R** هو معدل التفاعل.

وان $\frac{-dA}{dt}$ هو تغير آخر عن معدل التفاعل.

وان K هي كمية ثابتة.
وان A هو تركيز المادة المتفاعلة.
وعند تحويل المعادلة (٦-٨) يحصل الآتي:

$$\frac{-dA}{A} = Kdt \quad \dots\dots(٦-٩)$$

كما نحور المعادلة (٦-٩) إلى ما يأتي:

$$-d \ln A = Kdt \quad \dots\dots(٦-١٠)$$

وعندما يؤخذ تكامل المعادلة (٦-١٠) يحدث الآتي:

$$-\int_{A_0}^A d \ln A = K \int dt \quad \dots\dots(٦-١١)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$-\ln \frac{A}{A_0} = K(T-0) \quad \dots\dots(٦-١٢)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$-\ln \frac{A}{A_0} = KT \quad \dots\dots(٦-١٣)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$\ln \frac{A_0}{A} = KT \quad \dots\dots(٦-١٤)$$

أو نحور إلى ما يأتي:

$$2.31 \log \frac{A_0}{A} = KT \quad \dots\dots(٦-١٥)$$

ومما يذكر أنه عند استعمال نصف مادة التفاعل في منتصف الوقت فإن المعادلة (٦-١٥) تصبح كالآتي:

$$2.31 \log \frac{2}{1} = KT_{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots(٦-١٦)$$

وتختصر المعادلة (٦-١٦) إلى ما يأتي:

$$\log 2 = \frac{KT_{\frac{1}{2}}}{2.31} \quad \dots\dots(٦-١٧)$$

وعند استعمال $\log 2$ يكون الآتي:

$$0.3 = \frac{KT_{\frac{1}{2}}}{2.31} \quad \dots\dots(18-6)$$

ويمكن ان تختصر المعادلة (18-6) إلى ما يأتي:

$$KT_{\frac{1}{2}} = 0.3 \times 2.31$$

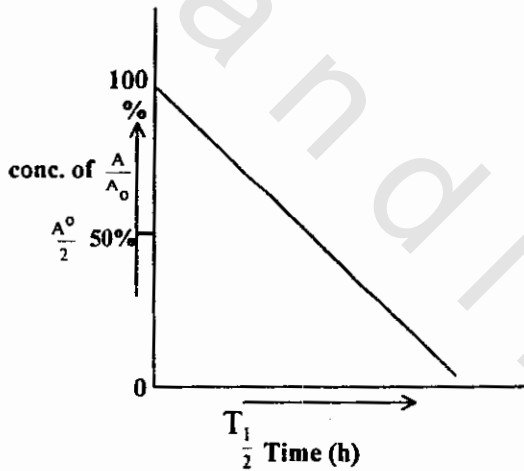
$$KT_{\frac{1}{2}} = 0.693 \quad \dots\dots(19-6)$$

ويمكن اختصار المعادلة (19-6) إلى أكثر من ذلك:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K} \quad \dots\dots(20-6)$$

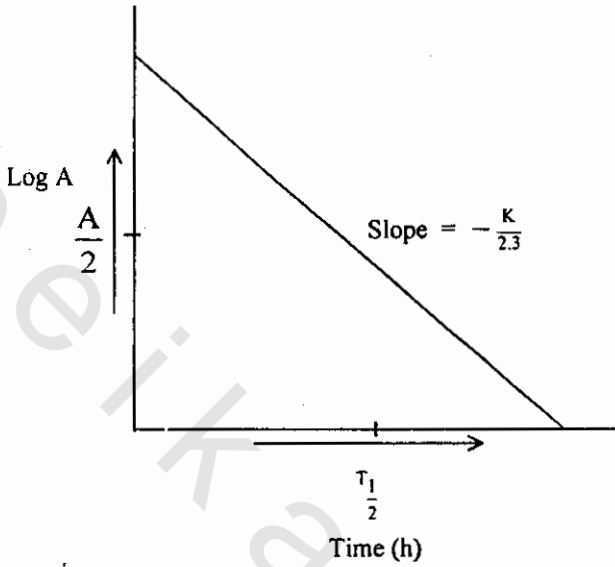
ومما يذكر انه عند رسم المنحني البياني لعلاقة $\frac{A}{A_0}$ مع الزمن يحصل الشكل المرقم

(2-6).



شكل رقم (2-6): علاقة نسبة تركيز $\frac{A}{A_0}$ مع الزمن عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

ولكن عندما يؤخذ منحني علاقة لوغاريتم تركيز مادة التفاعل مع الزمن يحدث الشكل المرقم (3-6):

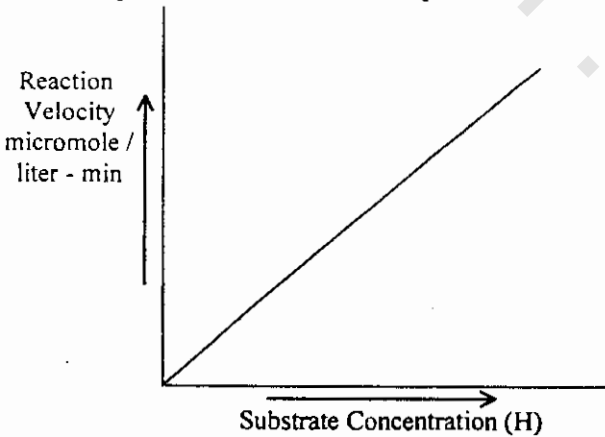


كل رقم (٦-٣): علاقة لوغاريتم مادة المتفاعل مع الزمن عندما يكون المتفاعل من نوع First Order Kinetics

أما إذا أخذ منحنى علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل يحدث الشكل المرقم (٦-٤).

٣- التفاعل من نوع Second Order Kinetics

ويعني ان مجموع قوى التراكيز الداخلة في المعادلة يعادل (2) فمثلاً في التفاعل الآتي:



شكل رقم (٦-٤): منحنى علاقة سرعة التفاعل مع تركيز مادة المتفاعل عندما يكون المتفاعل من نوع First Order Kinetics

Kinetics



.....(٢١-٢٥)

ويكون معدل التفاعل كالاتي:

$$R = \frac{-dA}{dt} = K(A)^2 \quad \text{.....(٢٢-٦)}$$

ويمكن تحويل المعادلة إلى ماياتي:

$$\text{.....(٢٣-٦)} \quad \frac{dA}{A^2} = -Kdt$$

وعند اخذ تكامل هذه المعادلة من حالة التركيز الأصلي أو البدائي (A_0) إلى التركيز المعين A يحصل الآتي:

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = -K \int_{t_0}^T dt \quad \text{.....(٢٤-٦)}$$

ان ذلك يعني ماياتي:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = KT \quad \text{.....(٢٥-٢٦)}$$

أما نصف العمر فيعادل ماياتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{KA_0} \quad \text{.....(٢٦-٦)}$$

أما إذا حدث التفاعل الآتي:



فان معدل التفاعل سيكون كالاتي:

$$\frac{dx}{dt} = K(A_0 - x)(B_0 - x) \quad \text{.....(٢٨-٦)}$$

حيث أن x تمثل عدد مولات A التي تفاعلت مع B .

أن المعادلة (٢٨-٦) تحور إلى ماياتي:

$$\frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = Kdt \quad \dots\dots(29-6)$$

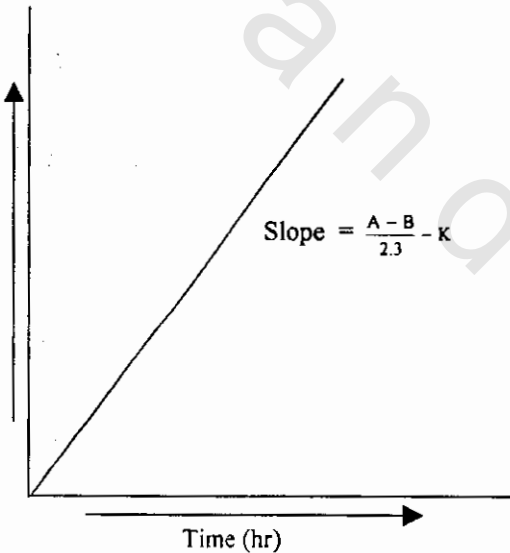
وعند اخذ تكامل المعادلة (29-6) ينتج الآتي:

$$\frac{1}{A_0 - B_0} \ln \frac{B_0 (A_0 - x)}{A_0 (B_0 - x)} = Kt \quad \dots\dots(30-6)$$

أو تحور المعادلة (30-6) إلى مايلي:

$$\frac{2.3}{A_0 - B_0} = \log \frac{B_0 (A_0 - x)}{A_0 (B_0 - x)} = Kt \quad \dots\dots(31-6)$$

وهذا وان الشكل المرقم (31-6) يوضح علاقة $\frac{1}{A - B} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)}$ مع الزمن.



شكل رقم (31-6): منحنى بياني يوضح علاقة $\frac{1}{A - B} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)}$ مع الزمن

٤- التفاعل من النوع Third Order Kinetics

لنفرض حدوث التفاعل الآتي:



حيث ان A هو تركيز مادة التفاعل في الوقت T .

أو أن A_0 هو تركيز مادة التفاعل في الوقت T_0 .

أو لنفرض حدوث التفاعل كالاتي:



فيكون معدل التفاعل كالاتي:

$$\frac{-dA}{dt} = KA^3 \quad \dots\dots(٣٤-٦)$$

وعند اخذ التفاضل والتكامل يكون الآتي:

$$K = \frac{1}{(3-2)t} \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) \quad \dots\dots(٣٥-٦)$$

وتحور المعادلة (٣٥-٦) إلى ماياتي:

$$K = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) \quad \dots\dots(٣٦-٦)$$

أو تحور المعادلة (٣٦-٦) إلى ماياتي:

$$Kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right) \quad \dots\dots(٣٧-٦)$$

أما نصف العمر $T_{\frac{1}{2}}$ فيقاس كالاتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{2^2 - 1}{KA_0^2} (2) \quad \dots\dots(٣٨-٦)$$

وتختصر المعادلة (٣٨-٦) إلى ماياتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2KA_0^2} \quad \dots\dots(٣٩-٦)$$

هذا ويمكن استنباط المعادلة العامة الآتية:

$$\frac{-dA}{dt} = KA^n \quad \dots(٤٠-٦)$$

حيث أن n هي نوع التفاعل ماعدا نوع **First order**.
كما أن K تحسب كالاتي:

$$K = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{A^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} \right) \quad \dots\dots(٤١-٦)$$

وان نصف العمر يقاس كالاتي:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{KA_0^{n-1} (n-1)} \quad \dots\dots(٤٢-٦)$$

التفاعلات المقترنة Coupled Reactions

في التفاعلات السابقة درست حالة التفاعل البسيط عندما يحدث نوع واحد من التفاعلات في اتجاه واحد وان ناتج التفاعل لا يرجع للوراء بتفاعل عكسي ولكن ستدرس بعض التفاعلات الاكثر تعقيدا والتي تشمل ماياتي:

١- التفاعلات المتعكسة Opposed Reactions

لنفرض ان المادة X تتحول إلى Y بتفاعل إلى اليمين (f) وان Y تعكس إلى X بتفاعل عكسي (b) كالاتي:



ولنفرض انه في بداية التجربة $t = 0$ ان تركيز X يساوي X_0 وان تركيز Y يعادل الصفر. لهذا فان تركيز X يقل مع مرور الزمن كالاتي:

$$\frac{dX}{dt} = -K_f (X) \quad \dots\dots(٤٤-٦)$$

وحالما يتجمع التركيز الملائم من Y يحدث التفاعل العكسي كالاتي:

$$\frac{dY}{dt} = -K_b (Y) \quad \dots\dots(٤٥-٦)$$

وتحت ظروف معينة فإن:

$$Y = X_0 - X \quad \dots\dots(٤٦-٦)$$

وعند تعويض المعادلة (٤٦-٦) في المعادلة (٤٥-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{d(X_0 - X)}{dt} = \frac{-dX}{dt} = -K_b (X_0 - X) \quad \dots\dots(٤٧-٦)$$

وان التغير الصافي في X يكون كالآتي:

$$\frac{dX}{dt} = -K_f + K_b (X_0 - X) \quad \dots\dots(٤٨-٦)$$

وفي حالة التوازن يتساوى معدلا التفاعلين العكسين وبعبارة أخرى:

$$K_f X_{eq} = K_b Y_{eq} = K_b (X_0 - X_{eq}) \quad \dots\dots(٤٩-٦)$$

هذا ويمكن التعبير عن العلاقة بالنسبة إلى K_b كالآتي:

$$\frac{dX}{dt} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} (X_{eq} - X) \quad \dots\dots(٥٠-٦)$$

ويمكن تحويل المعادلة (٥٠-٦) إلى ما يأتي:

$$\frac{dX}{X_{eq} - X} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} dt \quad \dots\dots(٥١-٦)$$

ويمكن تكامل المعادلة (٥١-٦) من التركيز البدائي X_0 إلى التركيز المعين X كالآتي:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X_{eq} - X} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} \int_0^t dt \quad \dots\dots(٥٢-٦)$$

أو أن

$$\ln \frac{X_0 - X_{eq}}{X - X_{eq}} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} t \quad \dots\dots(٥٣-٦)$$

أو أن

$$2.3 \log \frac{X_0 - X_{eq}}{X - X_{eq}} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} t \quad \dots\dots(٥٤-٦)$$

٢- التفاعلات من نوع المتزامنة Simultaneous Reactions

لنفرض ان X قد تتحول إلى Y أو إلى Z في الوقت نفسه كالآتي:



ان معدل اختفاء X يكون كالآتي:

$$-\frac{dX}{dt} = K_1 (X) + K_2 (X) = (K_1 + K_2) (X) \quad \dots\dots(٥٦-٦)$$

وعند اخذ تكامل المعادلة (٥٦-٦) الشبيهة بتفاعل الـ **First Order Kinetics** يحصل الآتي:

$$\dots\dots(٥٧-٦) - \ln \frac{X}{X_0} = (K_1 + K_2) t$$

وقد تحول المعادلة (٥٧-٦) إلى مايلي:

$$\dots\dots(٥٨-٦) X = X_0 e^{-(k_1 + k_2) t}$$

أما إذا قيس معدل التفاعل بالنسبة لزيادة Y فيمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة الآتية:

$$\frac{dY}{dt} = K_1 (X) \quad \dots\dots(٥٩-٦)$$

وعند تعويض المعادلة (٥٨-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{dY}{dt} = K_1 X_0 e^{-(k_1 + k_2) t} \quad \dots\dots(٦٠-٦)$$

وعند تكامل المعادلة (٦٠-٦) يحصل الآتي:

$$Y = \frac{-K_1 X_0}{K_1 + K_2} e^{-(k_1 + k_2) t} + \frac{K_1 X_0}{K_1 + K_2} \quad \dots\dots(٦١-٦)$$

ويمكن اختصار المعادلة (٦١-٦) إلى مايلي:

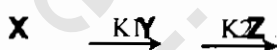
$$Y = \left(\frac{K_1}{K_1 + K_2} X_0 \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right) \right) \quad \dots\dots(62-6)$$

وبنفس الطريقة فان تركيز **Z** يعادل مايتي:

$$Z = \left(\frac{K_2}{K_1 + K_2} X_0 \right) \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right) \quad \dots\dots(63-6)$$

٣- التفاعل من نوع التعاقبية Sequential Reactions

فرض حدوث التفاعل الآتي:



وان معدل تغير تركيز كل واحد من هذه المكونات الثلاثة يكون الآتي:

$$\frac{dX}{dt} = -K_1 X \quad \dots\dots(65-6)$$

$$\frac{dY}{dt} = K_1 X - K_2 Y \quad \dots\dots(66-6)$$

$$\frac{dZ}{dt} = K_2 Y \quad \dots\dots(67-6)$$

لنفرض في الظروف البدائية $t = 0$ يكون تركيز كل من **X** و **Y** و **Z** يعادل X_0 و Y_0 و Z_0 المعادل للصفر و Z_0 المعادل للصفر. ويمكن تكامل الجزء المتعلق بـ **X** كالآتي:

$$X = X_0 e^{-k_1 t} \quad \dots\dots(68-6)$$

وعند تعويض المعادلة (٦٨-٦) في المعادلة (٦٦-٦) يحصل الآتي:

$$\frac{dY}{dt} = K_1 X_0 e^{-k_1 t} - K_2 Y \quad \dots\dots(69-6)$$

وعند تكامل هذه المعادلة تعطي الآتي:

$$Y = \frac{K_1}{K_2 - K_1} X_0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad \dots\dots(70-6)$$

ومن المعلوم ان مجموع التركيز في أي وقت يعادل الآتي:

$$X_0 = X + Y + Z \quad \dots\dots(٧١-٦)$$

وان تركيز Z سيعادل الآتي:

$$Z = X_0 - X - Y \quad \dots\dots(٧٢-٦)$$

وعند تعويض المعادلتين (٦٨-٦) و(٧٠-٦) يحصل الآتي:

$$Z = X_0 \left[1 + \frac{1}{K_1 + K_2} (K_2 e^{-k_1 t} - K_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad \dots\dots(٧٣-٦)$$

مثال (١-٦)

ان تجمع أيونات النترات و NO^{-1} في جذور الشعير النامي في محلول مغذ قيس من نقصان النترات في المحلول الغذائي كالاتي:

الوقت ساعة	صفر	1	2	3	4
تركيز النترات	50	40	30	20	10

- أ- بين مانوعية الـ **Kinetics** للتفاعل (الامتصاص) وما هو السبب ؟
 ب- ما عدد الساعات التي تأخذها الخلايا لامتصاص 95 % من مول واحد من النترات ؟
 ج- احسب ثابت التفاعل **K** بوحدة $\frac{1}{sec}$ وكذلك احسب $\frac{1}{T}$.

الحل

أ- باتباع المعادلة المرقمة (٦-١٥) بعد تحويلها إلى ماياتي

$$\log \frac{S_0}{S_t} = \frac{K_t}{2.3}$$

وعند تعويض الأرقام يكون

$$\log \frac{50}{40} = \frac{K \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$\log 5 - \log 4 = \frac{K \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.7 - 0.6 = \frac{K \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.1 = \frac{K \times 36000}{2.3}$$

$$K \times 36000 = 0.23$$

$$K = \frac{0.23}{36000} \frac{1}{\text{sec}} \text{ or } 7 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

وكذلك يحدث الآتي:

$$\log \frac{50}{30} = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$\log 5 - \log 3 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.7 - 0.47 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.23 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$K = \frac{2.3 \times 0.23}{60 \times 60 \times 2}$$

$$K = \frac{0.23}{36000} \frac{1}{\text{sec}} \text{ or } 7 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

أي ان التفاعل من نوع **First Order Kinetics** لاتباعه معادلة (٦-١٥).

ب- ان التركيز الأصلي من نوع **1000 millimole = 1 mole** ويكون التركيز بعد

امتصاص **95 %** هو **5 %** ويعادل $1000 \times \frac{5}{100} = 50$ مليمول.

وبتطبيق المعادلة (٦-١٥) يكون:

$$\log \frac{1000}{50} = \frac{(7 \times 10^{-5}) (t)}{2.3}$$

$$\log \frac{100}{50} = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$\log 100 - \log 5 = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$2 - 0.7 = \frac{0.23 \times t}{3600 \times 2.3}$$

$$1.3 = \frac{0.23 \times t}{3600 \times 2.3}$$

$$t = \frac{3600 \times 2.3 \times 1.3}{0.23 \times 3600}$$

$$t = \frac{230 \times 1.3}{23} = 10 \times 1.3$$

$$t = 13 \text{ hours}$$

ج- حساب $T_{\frac{1}{2}}$.

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K}$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\frac{0.23}{3600}} = \frac{3600 \times 0.693}{0.23 \times 3600} = 3 \text{ hours}$$

مثال (٦-٢)

في التفاعل من نوع **First order** وجد ان قيمة X_0 هي 10 ضغط جوي وقيمة X_{eq} هي 3.2 ضغط جوي وان قيمة K_b تعادل 0.054 sec^{-1} احسب قيمة X بعد ست ثوان.

الحل

بتطبيق المعادلة المرفقة (٦-٥٤) وهي

$$2.3 \log \frac{X_0 - X_{eq}}{X - X_{eq}} = K_b \frac{X_0}{X_{eq}} t$$

وبعد تعويض الأرقام يحصل

$$2.3 \log \frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = 0.054 \times \frac{10}{3.2} \times 6$$

$$\log \frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = 0.44$$

$$\frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = \text{Antilog } 0.44$$

$$\frac{10 - 3.2}{X - 3.2} = 2.76$$

$$10 - 3.2 = 2.76 (X - 3.2)$$

$$X - 3.2 = \frac{10 - 3.2}{2.76}$$

$$X = \frac{10 - 3.2}{2.76} + 3.2$$

$$X = 5.66 \text{ atm}$$

الأسئلة

(٦-١) ان تحول مادة **A Acetochloroacetanilide** إلى ناتج التفاعل **P-Chloroacetanilide** يحدث بإضافة محلول **KI** ومعادلة اليود المتحرر مع محلول **Thiosulfate**. ان يتفاعل مع **A** فقط والتفاعل يحدث كالآتي:

MI of 0.1 $NS_2O_3^{-2}$	الوقت ساعة:
49.30	صفر
35.60	1
25.75	2
18.50	3
14.00	4
7.30	6
4.60	8

احسب ثابت التفاعل من النوع **First order Kinetics** بوحدة $\frac{1}{\text{sec}}$.

(٦-٢) ان تحلل السكروز حسب المعادلة الآتية:



يحدث بدرجة حرارة 25م° كالآتي:

mole / liter السكروز المتحول إلى الناتج	الوقت دقيقة:
0	0
0.1001	30
0.1946	60
0.2770	90
0.3726	130
0.4676	180

ان التركيز البدائي للسكروز هو **1.0023 mole / liter**.

أ- احسب ثابت التفاعل من النوع **First order Kinetics**.

ب- ما هو الوقت اللازم لتحويل **95 %** من كيلو غرام واحد من السكروز.

(٣-٦) ان التحلل المائي لمادة **EnthylNitrobenzoata** بأيونات الهيدروكسيل يحدث الآتي:

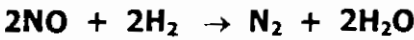


وبدرجة حرارة 15م° وان تركيز كل من المادتين للمتفاعلتين يعادل (0.05 M) وكان التفاعل كالأتي:

نسبة للمادة المتحللة %	الوقت ثانية:
32.95	120
41.75	180
48.80	240
58.05	330
69.00	530
70.35	600

احسب ثابت التفاعل من النوع **Second Order Kinetics** ؟

(٤-٦) لقد درس التفاعل الآتي:



باستعمال كميات متساوية من **NO** و **H₂** بضغوط بدائية كالأتي:

الضغط البدائي (mm):	نصف العمر $T_{1/2}$ (دقيقة)
534	81.0
340.5	102.0
375	95.0
288	140.0
251	180.0
243	176.0
202	224

١- حدد نوعية الـ **Order** لهذا التفاعل.