كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الرابعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

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

ب- الأمثال الستيكيومترية غير متماثلة:

إذا أخذنا تفاعلاً من المرتبة الثانية من الشكل التالي:

$$\alpha A + \beta B \rightarrow P \qquad (33\text{-}2)$$

فإنّ علاقة السرعة التفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B] \qquad (34\text{-}2)$$

وإذا كانت التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة في اللحظة $t = 0$ هي: $[A]_o = a$ و$[B]_o = b$، فإنّه بعد مضي زمن t يُستهلك من المادة A المقدار αx ومن المادة B المقدار βx ويصبح تركيزها $(a - \alpha x)$ و$(b - \beta x)$ على التوالي، وتؤول العلاقة (34-2) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - \alpha x)(b - \beta x) \qquad (35\text{-}2)$$

وهنا نُميّز الحالتين التاليتين:

1- إذا مُزجت المواد المتفاعلة بحيث تكون نسبة التراكيز البدائية تحقق العلاقة التالية:

$$\frac{[A]_o}{[B]_o} = \frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta} \qquad (36\text{-}2)$$

نلاحظ أنّ العلاقة (34-2) أو (35-2) تحوي على المتغيّرين [A] و[B]، ويمكن التعبير عنهما بدلالة متغيّر واحد وهو x، حيث:

$$x = \frac{[A]_o - [A]}{\alpha} = \frac{[B]_o - [B]}{\beta} \qquad (37\text{-}2)$$

تؤول العلاقة (35-2) إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2\alpha\beta\left(\frac{a}{\alpha} - x\right)\left(\frac{b}{\beta} - x\right)$$

وبالأخذ بالعلاقة (36-2) تؤول العلاقة السابقة إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2\alpha\beta\left(\frac{a}{\alpha} - x\right)^2 \qquad (38\text{-}2)$$

وبعزل المتغيّرات ينتج لدينا:

$$k_2\alpha\beta dt = \frac{dx}{\left(\frac{a}{\alpha}-x\right)^2} \qquad (39\text{-}2)$$

ويعطي تكاملها ما يلي:

$$k_2\alpha\beta t = \frac{1}{\frac{a}{\alpha}-x} - \frac{1}{\frac{a}{\alpha}} \Rightarrow k_2\alpha\beta t = \frac{\alpha}{a-\alpha x} - \frac{\alpha}{a}$$

$$k_2\beta t = \frac{1}{(a-\alpha x)} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \qquad (40\text{-}2)$$

يُعطى زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$، بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\beta k_2 a} = \frac{1}{\beta k_2 [A]_o} \qquad (41\text{-}2)$$

2- إذا مُزجت المواد المتفاعلة بحيث تكون تراكيزها الأولية لا تتناسب مع الأمثال الستيكيومترية، فإنّ العلاقة (35-2) تكتب في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a-\alpha x)(b-\beta x)} \qquad (42\text{-}2)$$

وبتجزئة الطرف الأيمن من هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{(a-\alpha x)(b-\beta x)} = \frac{G}{(a-\alpha x)} + \frac{H}{(b-\beta x)} \qquad (43\text{-}2)$$

وبإصلاح الطرف الأيمن ينتج لدينا:

$$\frac{1}{(a-\alpha x)(b-\beta x)} = \frac{1}{(\alpha b-\beta a)}\left[\frac{\alpha}{(a-\alpha x)} - \frac{\beta}{(b-\beta x)}\right] \qquad (44\text{-}2)$$

حيث:

$$H = -\frac{\beta}{(\alpha b-\beta a)} = -\frac{\beta}{(\alpha[B]_o - \beta[A]_0)} \text{ و} G = \frac{\alpha}{(\alpha b-\beta a)} = \frac{\alpha}{(\alpha[B]_o - \beta[A]_0)}$$

وبتعويض العلاقة (44-2) في العلاقة (42-2) والمكاملة ينتج لدينا:

$$k_2 t = \frac{1}{(\alpha b-\beta a)} \ln \frac{a(b-\beta x)}{b(a-\alpha x)} \qquad (45\text{-}2)$$

أو

$$k_2 t = \frac{1}{(\alpha[B]_o - \beta[A]_o)} \ln \frac{[A]_o[B]}{[B]_o[A]} \qquad (46\text{-}2)$$

تستنتج علاقة زمن نصف التفاعل من العلاقة (45-2) أو من العلاقة (46-2) وذلك بعزل t فتصبح بالشكل التالي:

$$t = \frac{1}{(\alpha b-\beta a)k_2} \ln \frac{a(b-\beta x)}{b(a-\alpha x)} \qquad (47\text{-}2)$$

ويكون زمن نصف التفاعل بالنسبة للمادة A بوضع $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$، أي:

$$(a-\alpha x)=\frac{a}{2}\Rightarrow\frac{a}{2}=\alpha x\Rightarrow x=\frac{a}{2\alpha}$$

وبالتعويض في العلاقة (2-47) ينتج لدينا:

$$t_{1/2,A}=\frac{1}{(\alpha b-\beta a)k_2}\ln\frac{a(b-\beta a/2\alpha)}{b(a-\alpha a/2\alpha)} \qquad (48\text{-}2)$$

وبعد الاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2,A}=\frac{1}{(\alpha b-\beta a)k_2}\ln\frac{2b-a\beta/\alpha}{b} \qquad (49\text{-}2)$$

يكون زمن نصف التفاعل بالنسبة للمادة B، أي [B] = [B]/2 عندما $t = t_{1/2}$، وينتج بعد معرفة x:

$$(b-\beta x)=\frac{b}{2}\Rightarrow\frac{b}{2}=\beta x\Rightarrow x=\frac{b}{2\beta}$$

وبالتعويض في العلاقة (2-45) والاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2,B}=\frac{1}{(\alpha b-\beta a)k_2}\ln\frac{a}{2a-\alpha b/\beta} \qquad (50\text{-}2)$$

إذا كانت الأمثال الستيكيومترية متساوية، أي α = β، فإنّ العلاقة (2-49) تؤول إلى ما يلي:

$$t_{1/2,A}=\frac{1}{\alpha(b-a)k_2}\ln\frac{2b-a}{b} \qquad (51\text{-}2)$$

والعلاقة (2-50) تؤول إلى:

$$t_{1/2,B}=\frac{1}{\alpha(b-a)k_2}\ln\frac{a}{2a-b} \qquad (52\text{-}2)$$

مثال: يُعتقد أنّ تخريب طبقة الأوزون في الجو يمكن أن يتضمن التفاعل التالي:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

بحيث تكون المرتبة الجزئية لكل مادة متفاعلة هي المرتبة الأولى، ووُجد عند الدرجة 298 K أنّ $k_2 = 1.3\text{x}10^6\ M^{-1}.s^{-1}$، والمطلوب:

أ- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية وتبلغ $[NO]_o = [O_3]_o = 1\text{x}10^{-6}$ M، فأوجد تراكيز [NO] و[O_3] بعد مضي زمنٍ قدره t = 2 s، ثم أوجد زمن نصف التفاعل.

ب- إذا كانت التركيز البدائية $[NO]_o = 1\text{x}10^{-6}$ M و$[O_3]_o = 0.5\text{x}10^{-6}$ M، فأوجد تركيز كلٍ من المواد المتفاعلة المتبقية بعد مضي t = 3.5 s.

الحل:

أ- بما أنّ التراكيز البدائية متساوية فنُطبق في هذه الحالة علاقة السرعة بالشكل التكاملي التالي:

$$k_2 t=\frac{1}{[NO]}-\frac{1}{[NO]_o}$$

وبالتعويض بعد العزل نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_o} + k_2 t = \frac{1}{1x10^{-6}} + 1.3x10^6 x2 = 3.6x10^6\, M^{-1}$$

ومن ثم فإنّ تراكيز المواد المتفاعلة المتبقية هي:

$$[NO] = [O_3] = \frac{1}{3.6x10^6} = 2.8x10^{-7}\, M$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[NO]_o} = \frac{1}{1.3x10^6 x1x10^{-6}} = 0.769s$$

ب- تُكتب العلاقة (2-30) بعد ملاحظة أنّ الأمثال الستكيومترية متساوية، $\alpha = \beta = 1$، وباعتبار أنّ $[A]_o = [O_3]_o = a$ و $[B]_o = [NO]_o = b$، بالشكل التالي:

$$\frac{b-x}{a-x} = \frac{b}{a}\exp\{k_2 t(b-a)\}$$

وبعد الترتيب والعزل نحصل على ما يلي:

$$x = \frac{b\left(e^{k_2 t(b-a)} - 1\right)}{\frac{b}{a}e^{k_2 t(b-a)} - 1}$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$x = \frac{1x10^{-6}\left(e^{1.3x10^6 x3.5(1x10^{-6}-0.5x10^{-6})} - 1\right)}{\frac{1x10^{-6}}{0.5x10^{-6}}e^{1.3x10^6 x3.5(1x10^{-6}-0.5x10^{-6})} - 1} = 4.73x10^{-7}\, M$$

وبالتالي يكون تركيز الأوزون بعد مضي 3.5 s هو:

$$[O_3] = a - x = 5x10^{-7} - 4.73x10^{-7} = 0.27x10^{-7}\ M$$

ويكون تركيز NO بعد مضي 3.5 s مساوياً:

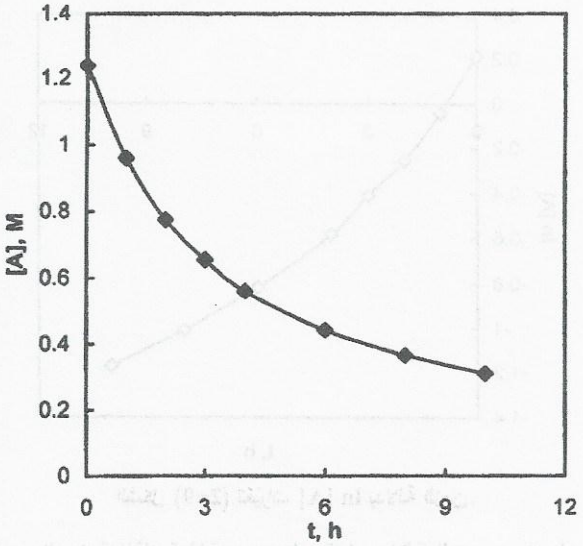
$$[NO] = b - x = 1x10^{-6} - 0.473x10^{-6} = 0.527x10^{-6}\ M$$

مسألة محلولة: حُصل من أجل التفاعل $A \rightarrow P$ والذي يتم عند درجة حرارة ثابتة على البيانات التالية:

t , h	[A], M	t , h	[A], M
0	1.240	4	0.560
1	0.960	6	0.442
2	0.775	8	0.365
3	0.655	10	0.310

والمطلوب: اختبر بيانياً وحسابياً هل التفاعل من المرتبة صفر أم من المرتبة أولى أم من المرتبة ثانية؟ وفي ضوء ذلك، احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$.

الحل: إذا كان التفاعل حركيّاً من المرتبة صفر فإنّ رسم [A] بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي $m = -k_o$، أو نُطبق العلاقة: $[A] = [A]_o - k_o t$ ونحسب k_o عند مختلف الأزمنة فإذا كان التفاعل من المرتبة صفر فإنّه يجب أن يكون هناك ثبات في قيّم k_o عند مختلف الأزمنة، ويبيّن الشكل (8-2) والعمود الثالث من الجدول التالي نتائج الحساب.



الشكل (8–2) تغيّرات [A] بدلالة الزمن.

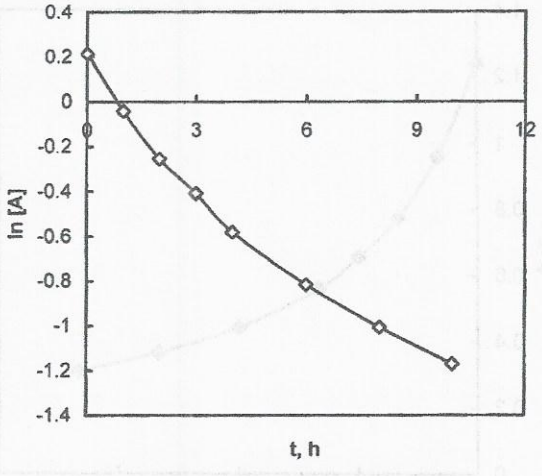
نلاحظ مباشـــرة من هذا الشـــكل أنّ العلاقة ليســـت خطية وكذلك ليس هناك ثبات في قيّم k_o فالتفاعل لا يخضع لحركيّة تفاعل من المرتبة صفر.

t , h	[A], M	k_o, M/h	Ln [A]	k_1, h^{-1}	1/[A]	k_2, $M^{-1}h^{-1}$
0	1.240	- - -	0.2151	- - -	0.8065	- - -
1	0.960	0.280	–0.0408	0.2539	1.0417	0.2352
2	0.775	0.2325	–0.2549	0.2350	1.2903	0.2419
3	0.655	0.1950	–0.4080	0.2127	1.5267	0.2401
4	0.560	0.1700	–0.5798	0.1983	1.7757	0.2448
6	0.442	0.1330	–0.8165	0.1719	2.2624	0.2427
8	0.365	0.1094	–1.0079	0.1529	2.7397	0.2417
10	0.310	0.0930	–1.1712	0.1386	3.2258	0.2419

إذا كان التفاعل حركيّاً من المرتبة الأولى فإنّ رسم ln [A] أو $\ln [A]_o/[A]$ بدلالة الزمن ستعطي خطاً مستقيماً، أو نُطبق العلاقة التكاملية لتفاعل المرتبة الأولى ونحسب k_1 من العلاقة التالية:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \qquad \text{(i)}$$

يبيّن الشـــكل (9–2) أنّ رســـم ln [A] بـدلالـة الزمن لا يعطي خطـاً مســـتقيمـاً وبـالتـالي فـإنّ التفـاعـل لا يخضـــع لحركيّـة تفـاعـل من المرتبـة الأولى، ويتضـــح ذلـك جليـاً من قيّم k_1 والموضحة في العمود الخامس من الجدول السابق حيث نلاحظ عدم ثبات هذه القيّم.



الشكل (9–2) تغيّرات ln [A] بدلالة الزمن.

إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ رسم 1/[A] بدلالة الزمن ستعطي خطاً مستقيماً ميله m = k_2، أو نحسب ثابت السرعة من العلاقة التالية:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right) \qquad \text{(ii)}$$

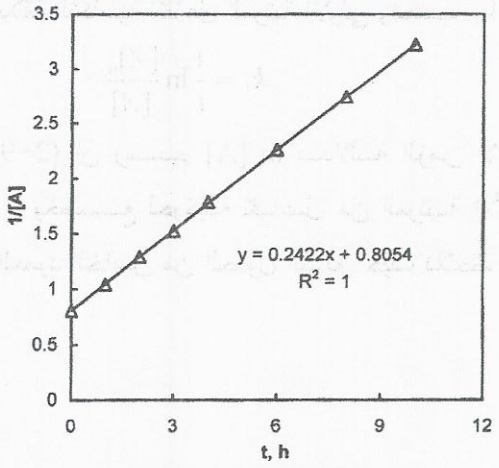
يبيّن الشكل (10–2) أنّ العلاقة بين 1/[A] والزمن تكون خطية، وكذلك هناك ثبات في قيّم k_2 والموضحة في العمود الأخير من الجدول السابق، أي أنّ التفاعل يخضع لحركيّة تفاعل من المرتبة الثانية.

ويكون ثابت السرعة مساوياً لميل الخط المستقيم، أي:

$k_2 = 0.2422\ M^{-1}.h^{-1}$

وهذه القيمة تكون قريبة جداً من المتوسط الحسابي للقيّم المبيّنة في العمود الأخير:

$k_{ava} = 0.2426\ M^{-1}.h^{-1}$



الشكل (10–2) تغيّرات 1/[A] بدلالة الزمن.

يكون زمن نصف التفاعل الموافق:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{1}{0.2422x1.24} = 3.33h$$

ويكون $t_{3/4}$ من علاقة تفاعل المرتبة الثانية، العلاقة (ii):

$$t_{3/4} = \frac{3}{k_2[A]_o} = \frac{3}{0.2422x1.24} = 9.99h$$

ويكون الفرق بينهما هو: $t_{3/4} - t_{1/2} = 6.66\ h$ وهو ضعف زمن نصف التفاعل.

يبيّن الجدول (1-2) البيانات الحركيّة لبعض تفاعلات المرتبة الثانية.

الجدول (1-2) البيانات الحركيّة لبعض تفاعلات المرتبة الثانية.

التفاعل	الطور	T, °C	k_2, $M^{-1}.s^{-1}$
$2NOBr \rightarrow 2NO + Br_2$	غازي	10	0.80
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	غازي	300	0.54
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	غازي	400	$2.42x10^{-2}$
$D_2 + HCl \rightarrow DH + DCl$	غازي	600	0.141
$I + I \rightarrow I_2$	غازي	23	$7.0x10^{9}$
$I + I \rightarrow I_2$	هكسان	50	$18x10^{9}$
$CH_3Cl + CH_3O^- \rightarrow CH_3COCH_3 + Cl^-$	ميتانول	20	$2.29x10^{-6}$
$CH_3Br + CH_3O^- \rightarrow CH_3COCH_3 + Br^-$	ميتانول	20	$9.23x10^{-5}$
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	ماء	25	$1.5x10^{11}$

2-3: قوانين السرعة لتفاعل المرتبة الثالثة: The third-order rate laws

يكون التفاعل حركيّاً من المرتبة الثالثة عندما تكون المرتبة الكلّية للتفاعل $n = 3$، وهذه الحالة نادرة نسبياً بالمقارنة مع تفاعلات المرتبة الأولى والثانية. يأخذ قانون السرعة أحد الأشكال التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B]$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A][B][C]$$

وتكون واحدة ثابتة السرعة في جميع الحالات $M^{-2}.s^{-1}$ أو $atm^{-2}.s^{-1}$، ويمكن أن تكون الأمثال الستيكيومترية متساوية أو غير متساوية.

2-3-1: الأمثال الستيكيومترية متساوية:

إذا كان التفاعل من الشكل العام التالي:

$$A + B + C \rightarrow P$$

فإنّ قانون السرعة بشكله التفاضلي يعطى بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A][B][C] \qquad (53\text{-}2)$$

وهنا نصادف الحالات التالية:

أ- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، $[A]_o = [B]_o = [C]_o$، فإنّ العلاقة (2-53) تؤول إلى الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3 \qquad (54\text{-}2)$$

ويكون تكاملها عندما يتغيّر التركيز من $[A]_o$ في اللحظة $t = 0$ إلى $[A]$ في اللحظة t كما يلي:

$$-\frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 \int_o^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_o^2} = 2k_3 t \Rightarrow \frac{1}{[A]^2} = 2k_3 t + \frac{1}{[A]_o^2} \qquad (55\text{-}2)$$

توضح هذه العلاقة أنّه إذا كان التفاعل حركيّاً من المرتبة الثالثة عند الشروط المذكورة فإنّ رسم $1/[A]^2$ بدلالة t يعطي خطاً مستقيماً ميله $m = 2k_3$ وتقاطعه $i = 1/[A]_o^2$.

عند استهلاك نصف المادة المتفاعلة، $[A] = [A]_o/2$ فإنّ $t = t_{1/2}$، وبالتعويض في العلاقة (2-55) ينتج لدينا:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_3}\left(\frac{4}{[A]_o^2} - \frac{1}{[A]_o^2}\right) = \frac{3}{2k_3[A]_o^2} \qquad (56\text{-}2)$$

تدل هذه العلاقة على أنّ حياة النصف لتفاعل المرتبة الثالثة عند الشروط المعتبرة تتناسب عكساً مع $[A]_o^2$.

وعندما يُستهلك ثلاثة أرباع المادة المتفاعلة، $[A] = [A]_o/4$، فإنّ $t = t_{3/4}$، وبالتعويض في العلاقة (2-55) نحصل على ما يلي:

$$t_{3/4} = \frac{1}{2k_3}\left(\frac{16}{[A]_o^2} - \frac{1}{[A]_o^2}\right) = \frac{15}{2k_3[A]_o^2} = 5t_{1/2} \qquad (57\text{-}2)$$

عندما يصبح $[A] = [A]_o/8$ يكون $t = t_{7/8}$ ويعطى بالعلاقة التالية:

$$t_{7/8} = \frac{1}{2k_3}\left(\frac{64}{[A]_o^2} - \frac{1}{[A]_o^2}\right) = \frac{63}{2k_3[A]_o^2} = 21t_{1/2} \qquad (58\text{-}2)$$

تكون الفروقات بينها:

$$t_{3/4} - t_{1/2} = 5t_{1/2} - t_{1/2} = 4t_{1/2}$$
$$t_{7/8} - t_{3/4} = 21t_{1/2} - 5t_{1/2} = 16t_{1/2}$$

أي أنّها **تتضاعف بالعامل 4**. نُذكّر أنّه في تفاعلات المرتبة الأولى تكون الفروقات ثابتة وتساوي $t_{1/2}$ وفي المرتبة الثانية تتضاعف بالعامل 2.

ب- إذا كان $[A]_o = [C]_o \neq [B]_o$، أو كانت المرتبة الجزئية بالنسبة لإحدى المواد المتفاعلة الأولى وبالنسبة للمادة الأخرى من المرتبة الثانية، فإنّ العلاقة (2-53) تصبح بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B] \qquad (59\text{-}2)$$

أو بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^2 (b-x) \qquad (60\text{-}2)$$

حيث تُمثّل $a = [A]_o$ و $b = [B]_o$ و x مقدار ما يُستهلك من كلٍ منهما في اللحظة t أو مقدار ما يتشكّل من الناتج في اللحظة نفسها. لإجراء المكاملة نجري التجزئة التالية:

$$k_3 dt = \frac{dx}{(a-x)^2 (b-x)} = \frac{1}{(a-b)^2}\left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)}\right]dx - \frac{1}{(a-b)}\frac{dx}{(a-x)^2}$$

ويكون بالتالي:

$$k_3 \int_0^t dt = \frac{1}{(a-b)^2}\int_o^x \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)}\right]dx - \frac{1}{(a-b)}\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} \Rightarrow$$

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)^2}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} - \frac{1}{(a-b)}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right] \qquad (61\text{-}2)$$

أو

$$k_3 t = \frac{1}{([B]_o - [A]_o)^2}\ln\frac{[B]_o[A]}{[A]_o[B]} + \frac{1}{[B]_o - [A]_o}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right) \qquad (62\text{-}2)$$

ج- إذا كان $[A]_o \neq [B]_o \neq [C]_o$ فإنّ مكاملة العلاقة (63-2) بالتجزئة يعطي:

$$k_3 t = \frac{1}{LMN}\ln\left(\frac{[A]}{[A]_o}\right)^M \left(\frac{[B]}{[B]_o}\right)^N \left(\frac{[C]}{[C]_o}\right)^L \qquad (63\text{-}2)$$

حيث $L = [A]_o - [B]_o$ و $M = [B]_o - [C]_o$ و $N = [C]_o - [A]_o$.

2-3-2: الأمثال الستيكيومترية غير متساوية:

يمثل التفاعل بالشكل العام التالي:

$$\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow P$$

بحيث $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ، يُعطى قانون السرعة التفاضلي بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{\gamma}\frac{d[C]}{dt} = k_3[A][B][C] \qquad (64\text{-}2)$$

إذا كانت التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة هي على التوالي: $[A]_o = a$ و $[B]_o = b$ و $[C]_o = c$، فإنّه بعد مضي زمن قدره t يتشكل من الناتج x مول/ليتر، $[P] = x\ M$، وتصبح تراكيز المواد المتفاعلة على التوالي: $[A] = (a - \alpha x)$ و $[B] = (b - \beta x)$ و $[C] = (c - \gamma x)$، وتؤول علاقة السرعة التفاضلية إلى الشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3 (a - \alpha x)(b - \beta x)(c - \gamma x) \qquad (65\text{-}2)$$

يمكن مكاملة هذه العلاقة بالتجزئة بسهولة والحصول على العلاقة التكاملية المطلوبة، لكن أمثال هذه الحالة نادرة جداً، ونذكر من الحالات المهمة عن هذه الحالة التفاعلات من الشكل التالي:

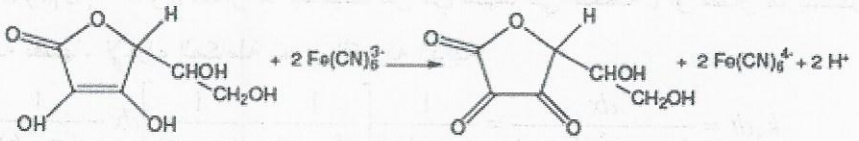
$$2A + B \rightarrow P$$

كما في تفاعلات NO التالية:

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$
$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$

وتفاعل فيتامين C (حمض أسكوربيك) مع هكساسيانو فرات III:



تكون علاقة السرعة التفاضلية، من العلاقة (2-65)، هي من الشكل:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3(a-2x)^2(b-x) \qquad (66\text{-}2)$$

وتكامل بالتجزئة كما يلي:

$$k_3 dt = \frac{dx}{(a-2x)^2(b-x)} = \frac{1}{(2b-a)}\left[\frac{2}{(a-2x)} - \frac{1}{(b-x)}\right]\frac{dx}{(a-2x)}$$

$$k_3\int_0^t dt = \int_0^x \frac{1}{(2b-a)}\left[\frac{2}{(a-2x)^2} - \frac{1}{(b-x)(a-2x)}\right]dx \Rightarrow$$

$$k_3 t = \frac{1}{(2b-a)}\left[\frac{1}{(a-2x)} - \frac{1}{a}\right] + \frac{1}{(2b-a)^2}\ln\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \qquad (67\text{-}2)$$

أو بالشكل التالي:

$$k_3 t = \frac{1}{(2[B]_o - [A]_o)}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right) + \frac{1}{(2[B]_o - [A]_o)^2}\ln\frac{[B]_o[A]}{[A]_o[B]} \qquad (68\text{-}2)$$

تُبسط العلاقات التكاملية بشكل كبير إذا اختيرت الشروط البدائية بدقة، فمثلاً إذا أخذنا $[A]_o = 2[B]_o$ فإنّ العلاقة (2-66) تُختزل إلى الشكل البسيط التالي:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = 4k_3[B]^3 \qquad (69\text{-}2)$$

وهي تماثل العلاقة (2-54) مع ظهور العامل 4 في الطرف الأيمن، ويكون تكاملها:

$$\frac{1}{[B]^2} - \frac{1}{[B]_o^2} = 8k_3 t \Rightarrow \frac{1}{[B]^2} = 8k_3 t + \frac{1}{[B]_o^2} \qquad (70\text{-}2)$$

عندما يكون تركيز إحدى المواد المتفاعلة كبيراً بالنسبة للمادة الأخرى، أي يكون مقدار ما يُستهلك منها صغيراً جداً بحيث يمكن إهماله واعتبار أنّ تركيزها يبقى ثابتاً طيلة سير التفاعل، فإنّ مرتبة التفاعل تنخفض بمقدار المرتبة الجزئية لهذه المادة. فمثلاً في الحالة الممثلة بالعلاقة (2-59) التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B] \qquad (59\text{-}2)$$

إذا أخذنا التركيز البدائي للمادة A كبيراً بالنسبة لتركيز المادة B فإنّ العلاقة (2-59) تصبح بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k_3[A]_o^2[B] = k_{app}[B] \qquad (71\text{-}2)$$

وتُمثّل هذه العلاقة تفاعلاً من المرتبة الأولى الظاهرية، حيث $k_{app} = k_3[A]_o^2$ والذي يتعلق بالتركيز البدائي للمادة A، وتكاملها يكون:

$$k_{app}t = \ln\frac{[B]_o}{[B]}$$

أما إذا أخذنا التركيز البدائي للمادة B كبيراً فإنّ العلاقة (2-59) تصبح بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B]_o = k`_{app}[A]^2 \qquad (72\text{-}2)$$

وتُمثّل هذه العلاقة تفاعلاً من المرتبة الثانية الظاهرية، حيث $k`_{app} = k_3[B]_o$ والذي يتعلق بالتركيز البدائي للمادة B، وتكاملها يكون:

$$k`_{app}t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}$$

مثال: يتم اصطناع كلور النتروزيل عند الدرجة 20 °C وفي حجم ثابت وفق التفاعل:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

دُرس هذا التفاعل عند الشروط التالية: $P_{NO,o}$ = 220 Torr و $P_{Cl2,o}$ = 110 Torr و $P_{NOCl,o}$ = 471.7 Torr، وتتبع التفاعل بقياس الضغط الكلي، فحُصل على النتائج التالية:

t, min	0	3	7	13	22	40	70
P_t, Torr	801.7	780	767.2	755.4	745.3	734.1	724.6

والمطلوب: تأكد بيانياً وحسابياً من أنّ التفاعل حركيّاً من المرتبة الثالثة وحيث:

$$v = k_3P_{NO}^2P_{Cl_2}$$

ثم أوجد k_3 و $t_{1/2}$.

الحل: نكتب علاقة السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = -\frac{dP_{Cl_2}}{dt} = k_3P_{NO}^2P_{Cl_2} \qquad (i)$$

وحيث إنّ $P_{NO,o} = 2P_{Cl2,o}$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل:

$$v = -\frac{dP_{Cl_2}}{dt} = k_3P_{NO}^2P_{Cl_2} = 4k_3P_{Cl_2}^3$$

ويكون تكاملها:

$$\frac{1}{P_{Cl_2}^2} = 8k_3t + \frac{1}{P_{Cl_2,o}^2} \qquad (ii)$$

للتحقق بيانياً من أنّ التفاعل المدروس من المرتبة الثالثة ويوافق العلاقة المعطاة فإنّ الرسم البياني للمقدار $1/P_{Cl_2}^2$ بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطاً مستقيماً لا يمر من المبدأ وميله $m = 8k_3$، أما حسابياً فنعزل k_3 من العلاقة السابقة والتي تؤول إلى الشكل التالي:

$$k_3 = \frac{1}{8t}\left(\frac{1}{P_{Cl_2}^2} - \frac{1}{P_{Cl_2,o}^2}\right) \qquad (iii)$$

ونحســـب k_3 من أجل جميع القيّم وعند مختلف الأزمنة فإذا كان هناك ثبات في قيّم k_3 فالتفاعل من المرتبة الثالثة وفق العلاقة المعطاة. لهذا يجب حســـاب ضـــغط الكلور عند كل الأزمنة، ويتم ذلك كما يلي:

يكون الضغط الكلي المعيّن تجريبياً هو مجموع الضغوط الجزئية، أي:

$$P_t = P_{NO} + P_{Cl_2} + P_{NOCl} \qquad \text{(iv)}$$

وحيث إنّه عند كل زمن يكون:

$$P_{NOCl} = P_{NOCl,o} + 2x \quad \text{و} \quad P_{Cl_2} = P_{Cl_2,o} - x \quad \text{و} \quad P_{NO} = P_{NO,o} - 2x$$

وبالتعويض في العلاقة (iv) ينتج لدينا:

$$P_t = P_o - x \Rightarrow x = P_o - P_t \qquad \text{(v)}$$

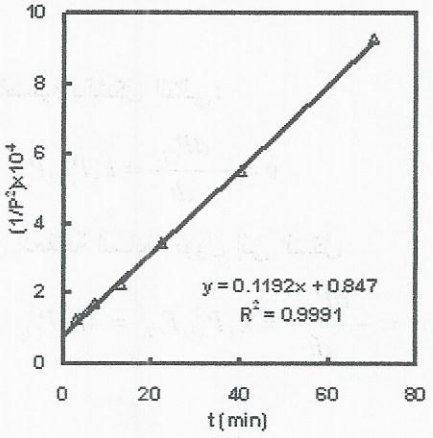
حيث يمثل x مقدار تناقص ضغط الكلور عند الزمن t وP_o الضغط البدائي للمزيج ويساوي:

$$P_o = 220 + 110 + 471.7 = 801.7 \text{ Torr}$$

نحسب x من العلاقة (v) ومن ثم نحسب $P_{Cl_2} = P_{Cl_2,o} - x$ و$1/P_{Cl_2}^2$، كما في الجدول التالي:

t, min	3	7	13	22	40	70
x , Torr	21.7	34.5	46.3	56.4	67.6	77.1
P_{Cl_2} , Torr	88.3	75.5	63.7	53.6	42.4	32.9
$(1/P_{Cl_2}^2)$ x10^4	1.282	1.754	2.460	3.481	5.562	9.239
k_3, Torr^{-2}.min^{-1}x10^6	1.9	1.65	1.57	1.51	1.48	1.50

نرسم $1/P_{Cl_2}^2$ بدلالة الزمن فنحصل على الشكل التالي:



الشكل (11-2) يبيّن حركيّة تفاعل تشكل كلوريد النتروزيل وفقاً لتفاعل المرتبة الثالثة.

نلاحظ من هذا الرسـم أنّ النقاط تقع على خط مسـتقيم ميله $m = 1.192x10^{-5}$، وهذا دليل على أنّ التفاعل من المرتبة الثالثة وفقاً للعلاقة (i)، ومن الميل يحسب k_3:

$$m = 8k_3 \Rightarrow k_3 = \frac{m}{8} = 1.49x10^{-6} Torr^{-2}.\text{min}^{-1}$$

أما حســابياً فيُحســب k_3 من العلاقة (iii) عند كل الأزمنة، كما في الســطر الأخير من الجدول السابق، ونلاحظ أنّ هناك ثبات في قيّم k_3 فالتفاعل من المرتبة الثالثة، ويكون المتوسط الحسابي هو:

$$k_{3,ava} = 1.60x10^{-6} \text{ Torr}^{-2}.\text{min}^{-1}$$

ونلاحظ أنّ هناك تقارب كبير بين القيمة البيانية والقيمة الحسابية.

يحسب زمن نصف التفاعل بالنسبة للكلور من العلاقة (iii):

$$t_{1/2,Cl_2} = \frac{3}{8k_3 P_{Cl_2,o}^2} = \frac{3}{8(1.6x10^{-6})(110)^2} = 19.37\,\text{min}$$

2-4: قانون السرعة لتفاعل من المرتبة صفر: The zero-order rate law

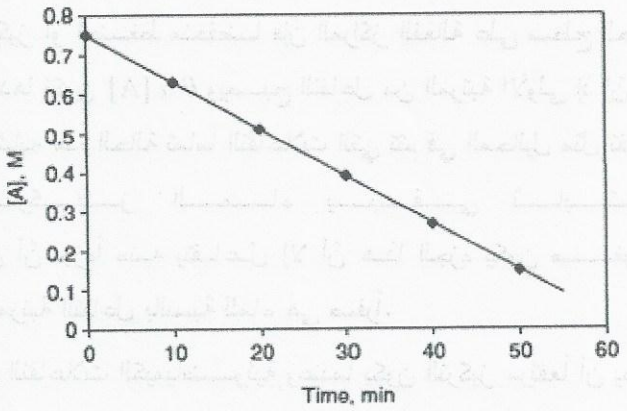
ذكرنا فيما سبق أنّ سرعة التفاعلات الكيميائية تتعلق بتركيز المادة أو المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل، إلا أنّه وجد في بعض التفاعلات لا تتعلق سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، تدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات المرتبة صفر، ويعبّر عن سرعة التفاعل التفاضلية بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_o[A]^o = k_o \qquad (73\text{-}2)$$

ويُعطي تكاملها علاقة السرعة بشكلها التكاملي:

$$-d[A] = k_o dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} d[A] = k_o \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$[A]_o - [A] = k_o t \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_o - k_o t \qquad (74\text{-}2)$$



الشكل (12–2) يبيّن تغيّر [A] بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة صفر، عندما $[A]_o = 0.75\ M$ و $k_o = 0.012\ M.min^{-1}$.

أي أنّ التمثيل البياني لتغيّر [A] بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً كما في الشكل (12–2)، وميل هذا المستقيم يساوي السرعة بالقيمة المطلقة أو ثابت السرعة، $m = -k_o$، وتكون واحدة ثابت السرعة من واحدة السرعة أي $M.s^{-1}$ أو $atm.s^{-1}$. ويكون زمن نصف التفاعل، $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$، هو:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k_o} \qquad (75\text{-}2)$$

يُلاحظ من الشكل (12–2) أنّ السرعة تكون ثابتة طوال سير التفاعل إلا أنّها تنعدم مباشرةً عندما تنتهي المادة المتفاعلة، وهذا صعب التصوّر، أي هناك ظواهر أخرى ليست كيميائية تؤثر في سرعة هذه التفاعلات، لذلك تدعى هذه التفاعلات بصحة أكبر بتفاعلات **المرتبة صفر الكاذبة** أو الظاهرية (pseudo zero-order). يمكن إيضاح ذلك بالأمثلة التالية:

أ- تُبدي بعض التفاعلات الحفزية غير المتجانسة وعندما يكون تركيز أو ضغط المواد المتفاعلة كبيراً، كما في تفاعل تفكك OCl^- على سطح أكسيد الكوبالت، وتفاعلات التفكك الحراري الحفزي للأمونيا على سطح التنغستين أو غاز يوديد الهيدروجين على سطح الذهب:

$$2OCl^- \xrightarrow{Co_2O_3} 2Cl^- + O_2$$

$$2NH_3 \xrightarrow{W} N_2 + 3H_2$$

$$2HI \xrightarrow{Au} H_2 + I_2$$

حيث تحدث التفاعلات على المراكز الفعالة الموجودة على سطح الحفاز الصلب، إذ تَمتَزُ المادة المتفاعلة على هذه المراكز، وعندما يكون تركيزها أو ضغطها مرتفعاً فإنّ جميع المراكز تكون مشغولة بالمادة المتفاعلة وعند حدوث التفكك فإنّها تعوّض مباشرة من عمق الطور، والتفاعل في هذه الحالة يكون مستقلاً عند تركيز المادة المتفاعلة أو ضغطها ويكون التفاعل ظاهرياً من المرتبة صفر، والذي يؤثر هنا المساحة السطحية النوعية للحفاز، حيث تُعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = k\theta S = kS \qquad (76\text{-}2)$$

حيث تُمثّل θ الكسر المغطى من السطح، وعند الإشباع أو التركيز المرتفع تكون $\theta = 1$ والتفاعل من المرتبة الصفر الظاهرية. لكن عندما يقترب التفاعل من التمام أي عندما يصبح التركيز أو الضغط منخفضاً فإنّ المراكز الفعّالة على سطح الحفاز الصلب لا تكون جميعها مشغولة، وعندها تكون $\theta \alpha [A]$ ويصبح التفاعل من المرتبة الأولى إذ إنّ السرعة تتناسب مع التركيز أو الضغط. تُشابه هذه الحالة تماماً التفاعلات التي تتم في المحاليل مثل تفاعلات الحلمهة والتي تُعِدُّ أنّ تركيز الماء يبقى ثابتاً طيلة التفاعل بالرغم من أنّ جزءاً منه يتفاعل إلا أنّ هذا الجزء يكون صغيراً جداً بالنسبة للجزء المتبقي وتكون مرتبة التفاعل بالنسبة للماء هي صفراً.

ب- يحدث في بعض التفاعلات الكيمياضوئية وعندما يكون التركيز مرتفعاً أن يمتص الشعاع الوارد على المادة المتفاعلة بالكامل، لذلك لا تعتمد سرعة التفاعل على التركيز ومن ثم ستكون مرتبة التفاعل ظاهرياً من المرتبة صفر. يجب التنويه إلى أنّ قانون السرعة في التفاعلات الكيمياضوئية يُعطى بالعلاقة التالية:

$$v = I_{abs}\Phi \qquad (77\text{-}2)$$

حيث تُمثّل I_{abs} شدة الضوء الممتص ويعبّر عنها بكوانتا الضوء لكل واحدة حجم خلال ثانية، وΦ المردود الكوانتي للتفاعل وهو يساوي نسبة عدد الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة.

بالرغم من أنّ سرعة التفاعل، كما تُظهر العلاقة (2-77)، لا تتعلق بالتركيز إلا أنّها تعتمد على I_{abs}، وعند التراكيز المنخفضة فإنّ I_{abs} تتناسب مع تركيز المادة المتفاعلة، [A]، ومن ثم فإنّ قانون السرعة عندئذٍ سيتحول إلى المرتبة الأولى.

ج- يحدث في بعض التفاعلات تغيّر في الطور وتفاعل تفكك في آنٍ واحد، كما في تفكك N_2O_5 الصلب عند الدرجة 32.4 °C، إذ يبلغ ضغط بخار خامس أكسيد ثنائي الآزوت عند الدرجة 32.4 °C المقدار 1 atm فيتصعد الأكسيد، وعند هذه الشروط يبدأ البخار بالتفكك وفق التفاعل:

$$N_2O_5 = N_2O_4 + 1/2\ O_2$$

تتعلق سرعة التفاعل بضغط بخار N_2O_5 ولكن بما أنّ سرعة تصعده تكون أكبر من سرعة تفكك البخار فإنّ ضغط بخار N_2O_5 يبقى ثابتاً ومساوياً ضغط بخار الصلب، أي أنّ التفاعل يحافظ على القيمة عينها طوال التفاعل، وبالتالي يكون التفاعل من المرتبة صفر ظاهرياً.

مثال: تخضع مادة عند درجة حرارة معيّنة إلى تفاعل من المرتبة صفر، وعندما كان تركيزها البدائي $[A]_o = 1\ M$ كانت قيمة ثابت السرعة $k = 0.015\ M.s^{-1}$. اوجد تركيز A بعد مضي زمنٍ قدره 5 s، وكم يتطلب التفاعل زمناً حتى يحدث بصورة كاملة، واحسب زمن حياة النصف للتفاعل.

الحل: بما أنّ التفاعل من المرتبة صفر فإنّه وفق العلاقة (2-74) يكون:

$$[A]_o - [A] = k_o t \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_o - k_o t$$

$$[A] = 1.0 - 0.015x5 = 0.925\ M$$

عند حدوث التفاعل بصورة تامة تُستهلك المادة A بصورة كاملة، $[A] = 0$ وبالتالي يكون:

$$[A]_o = kt \quad \Rightarrow \quad t = [A]_o/k = 1/0.015 = 66.667\ s$$

يكون زمن نصف التفاعل من العلاقة (2-75) هو:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k_o} = \frac{1}{2x0.015} = 33.33s$$