كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : التاسعة/نظري/د. مروى

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٩

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

المحاضرة التاسعة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	السنة الثالثة
قســـم علم الحياة الفصل الدراسي الثاني 2023 – 2024	الفصل الرابع قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة (التامة) RATE LAWS OF SIMPLE (FORWARD) REACTIONS	د. مروة رباح

4-7: قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى:

The first-order rate law

يحدُث التفاعل حركيّاً من المرتبة الأولى إذا كانت ســـرعته تتعلق فقط بتركيز مادة واحدة، A، مرفوع إلى قوة تســـاوي الواحد. يتم ذلك إذا كان هناك فقط مادة متفاعلة واحدة أو كان هناك مواد أخرى ولكن بتركيز عالٍ بالنســـبة للمادة A أو أنّها لا تؤثر في سرعة التفاعل، كما هي الحال في حلمهة الإستيرات والأميدات وهاليدات الألكيل وغيرها حيث يكون تركيز الماء عالياً جداً بالنســـبة للاســـتر أو الأميد أو الهاليد.

يُمثّل التفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$A \rightarrow B \qquad \text{أو} \qquad A + B + \cdots \rightarrow P \qquad (3\text{-}2)$$

كما في التفاعلات التالية:

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

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

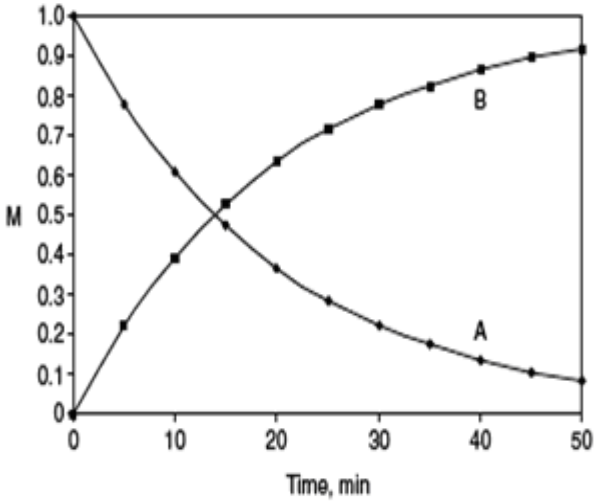
$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$$

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow HBr + (CH_3)_3COH$$

ويُعطى قانون السرعة بشكله التفاضلي بما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] = k_1(a - x) \qquad (4\text{-}2)$$

حيث تُمثّل x مقدار تناقص تركيز A بعد مضـــي زمن قدره t أو تركيز المادة الناتجة B بعد مضـــــي الزمن ذاته، و$[A]_o$ = a التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، وk_1 ثابت سرعة التفاعل، ويبيّن الشكل (2–1) تغيّر تركيز كلٍ من A وB مع الزمن.



الشكل (2–1) يمثل تغيّر تركيز A وB مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $[A]_o = 1.0\ M$ و$k = 0.05\ min^{-1}$.

بعزل المتغيّرات في العلاقة (2-4) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt \quad \text{أو} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt \tag{5-2}$$

وبإجراء المكاملة نحصل على الآتي:

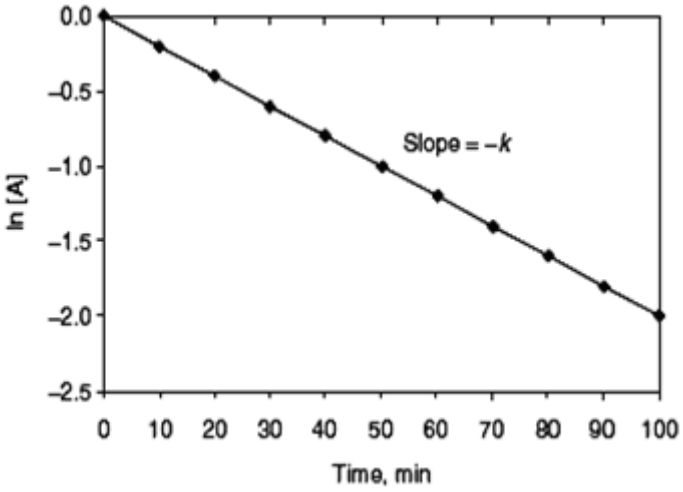
$$-\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_o^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_o}{[A]} = k_1 t \tag{6-2}$$

$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t \tag{7-2}$$

تُبيّن هاتان العلاقتان أنّ رسـم $\ln [A]_o/[A]$ بدلالة الزمن تُعطي خطاً مسـتقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي ثابت السرعة k_1. تُكتب العلاقة (2-6) بالشكل التالي:

$$\ln [A] = \ln [A]_o - k_1 t \tag{8-2}$$

والتي تبيّن أنّ رسم $\ln [A]$ بدلالـــة الزمن t يعطي خطـــاً مستقيماً ميلـه $m = -k_1$ وتقاطعه $i = \ln [A]_o$، كما يوضّح الشكل (2–2)، ومن الميل يحسب k_1.



الشكل (2–2) يمثّل تغيّر ln [A] مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $[A]_o$ = 1.0 M.

يمكن حساب [A] عند أيّ زمن من العلاقة (2-7) بعد كتابتها بالشكل الأسي:

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \qquad (9\text{-}2)$$

ومن ثم يكون تركيز المادة الناتجة هو:

$$x = [A]_o - [A] = [B] = [A]_o (1 - e^{-k_1 t}) \qquad (10\text{-}2)$$

تكون واحدة ثابت السرعة لتفاعل من المرتبة الأولى، كما توضح العلاقتان (2-5) و(2-6)، هي مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1}، كما يتضح من العلاقة (2-4) والتي تكتب بالشكل التالي:

$$k_1 = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} \qquad (11\text{-}2)$$

أنّ ثابت السرعة يساوي النسبة التي تتفكك أو تتفاعل من المادة المتفاعلة في واحدة الزمن، أي أنّه مقياس للفعالية الكيميائية.

يُميّز التفاعل الكيميائي بزمن مُميّز يدعى زمن نصف التفاعل أو حياة النصف (half-life) والذي يُرمز له بالرمز $t_{1/2}$ ويُعرّف بأنّه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة، أي $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$. يلعب زمن حياة النصف في التفاعلات من المرتبة الأولى دوراً مهماً إذ يحدّد ثابت السرعة، فمن العلاقة (2-6) نجد بعد التعويض أنّ:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.69315}{k_1} \qquad (12\text{-}2)$$

عندما يتناقص التركيز إلى الربع، $[A] = [A]_o/4$، يدعى الزمن الموافق بزمن ثلاث أرباع التفاعل ويرمز له بالرمز $t_{3/4}$، ويساوي من العلاقة (6-2) ما يلي:

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = \frac{2\ln 2}{k_1} = 2t_{1/2} \qquad (13\text{-}2)$$

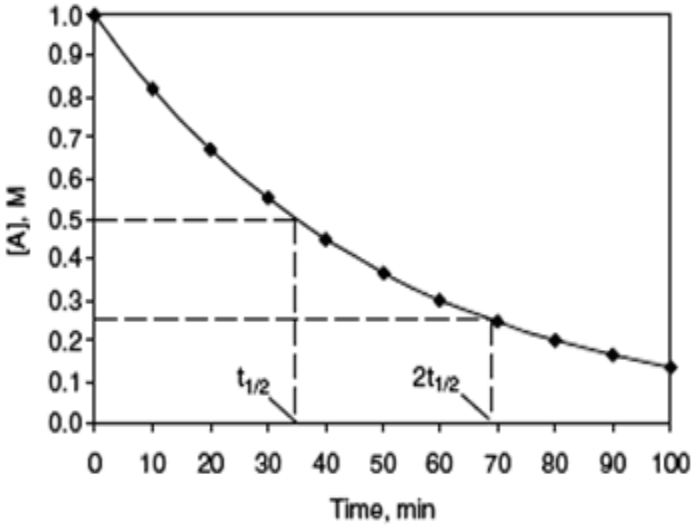
ومن ثم فإنّ: $t_{3/4} - t_{1/2} = t_{1/2}$، وكذلك عندما يتناقص التركيز إلى الثمن، $[A] = [A]_o/8$ فإنّ الزمن الموافق يكون $t_{7/8}$ ويكون:

$$t_{7/8} = \frac{\ln 8}{k_1} = \frac{3\ln 2}{k_1} = 3t_{1/2} \qquad (14\text{-}2)$$

ومن ثم يكون $t_{7/8} - t_{3/4} = t_{1/2}$.

نلاحظ أنّه في تفاعلات المرتبة الأولى وعندما يتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى النصف بصورةٍ متتالية فإنّ الفرق بين الأزمنة الموافقة يبقى ثابتاً ويساوي زمن حياة النصف، كما يوضح الشكل (3–2)، وأكثر من ذلك فإنّ زمن نصف التفاعل يكون مستقلاً عن التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

يمكن من العلاقة (9-2) تعريف زمن الاستراحة (relaxation time) τ بأنّه الزمن اللازم لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة بالمقدار 1/e من تركيزها الأولي، أي عندما $\tau = 1/k_1$، تؤول العلاقة (9-2) إلى ما يلي: $[A]/[A]_o = 1/e$، ومن ثم فإنّه في حالة التفاعلات من المرتبة الأولى يكون:



الشكل (3–2) تعيين أزمنة حياة النصف لتفاعل من المرتبة الأولى

عندما $[A]_o = 1M$ و $k_1 = 0.02\ min^{-1}$.

$$\tau = \frac{1}{k_1} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1.4427 t_{1/2} \qquad (15\text{-}2)$$

يُستخدم قياس زمن الاستراحة عند إزاحة توازن تفاعل بصورة فجائية لتحديد ثوابت السرعة، وسنعود إليها عند التحدث عن التفاعلات العكوسية.

مثـــال:

وُجد أنّ التفاعل الغازي: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ من المرتبة الأولى، ويبلغ ثابت السرعة عند الدرجة 337.6 K المقدار $5.12x10^{-3}\ s^{-1}$، فإذا كان الضغط البدائي لغاز N_2O_5 يســـاوي 0.5 atm، والمطلوب: أوجد الضـــغط الجزئي لغاز N_2O_5 بعد مضـــي زمنٍ وقدره t = 60 s بفرض أنّ التفاعل تام وأنّ التفكك يتم تحت حجم ثابت، ثم أوجد زمن نصف التفاعل و زمن الاستراحة.

الحل: نكتب من العلاقة (2-9) ما يلي:

$$P = P_o e^{-k_1 t} = (0.5atm)\exp(-5.12x10^{-3}x60) = 0.368atm$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0.69315}{k_1} = \frac{0.69315}{5.12x10^{-3}} = 135.38s$$

ويكون زمن الاستراحة:

$$\tau = 1/k_1 = 195.31\ s$$

مسألة محلولة:

دُرس التفاعل: $X \rightarrow Y$ عند درجة حرارة معيّنة فحصل على النتائج التالية:

t, min	0	10	20	40	60	80	90
[X], M	0.500	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171

أثبت أنّ التفاعل حركيّاً من المرتبة الأولى حسابياً وبيانياً، ثم احسب زمن نصف التفاعل، والزمن اللازم حتى يتناقص تركيز X إلى 0.330 M.

الحل: إذا كان التفاعل يتبع حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى فإنّ رسم ln [X] بدلالة t سيعطي خطاً مستقيماً ميله $m = -k_1$، أو رسم $\ln [X]_o/[X]$ سيعطي خطاً مستقيماً أيضاً يمر من المبدأ ميله $m = k_1$. أما حسابياً فنحسب k_1 من العلاقة (2-6):

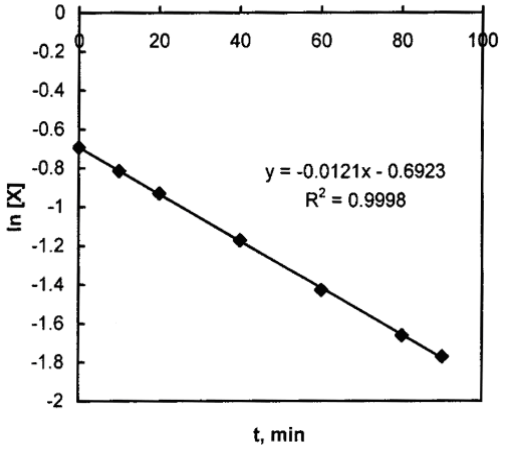
$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[X]_o}{[X]}$$

فإذا كان هناك ثبات في قيّم k_1 فالتفاعل حركياً من المرتبة الأولى. لذلك نحسب ln [X] و $\ln [X]_o/[X]$ و k_1 من العلاقة السابقة، ويبيّن الجدول التالي نتائج الحساب.

t, min	10	20	40	60	80	90
[X], M	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171
ln [X]	–0.8142	–0.9289	–1.1712	–1.4271	–1.6607	–1.7709
$\ln [X]_o/[X]$	0.12104	0.23572	0.4780	0.7340	0.9676	1.0729
k_1, min^{-1}	0.01210	0.01179	0.01195	0.01223	0.01210	0.01192

نلاحظ أنّ هناك ثبات في قيّم k_1 فالتفاعل من المرتبة الأولى ويكون متوسط القيّم هو:

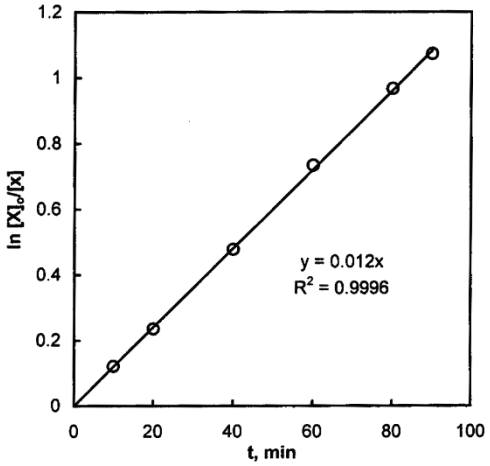
$$k_{1,\,ava} = 1.1894 \times 10^{-2}\ min^{-1}$$



الشكل (4–2) يبيّن رسم ln [X] بدلالة t للتفاعل المعطى.

نرسم ln [X] بدلالة t و$\ln [X]_o/[X]$ بدلالة t ونوجد الميل في كل حالة. ويبيّن الشكلان (4–2) و(5–2) ذلك.

نلاحظ من الشـــكل (4–2) أنّ النقاط تقع على خطٍ مســـتقيم بمُعامل ارتباط $R^2 = 0.9998$، وميل الخط يســـاوي 0.0121– أي أنّ $k_1 = 0.0121\ min^{-1}$، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً.



الشكل (5–2) يبيّن رسم $\ln [X]_o/[X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

يتضـــح من الشـــكل (5–2) أنّ النقاط تقع على خطٍ مســـتقيم بمُعامل ارتباط $R^2 = 0.9996$، وميل الخط يساوي 0.0120، أي أنّ $k_1 = 0.0120\ min^{-1}$، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حســـابياً ومتطابقة مع القيمة المعيّنة من رســـم ln [X] بدلالة t.

يكون زمن نصف التفاعل هو:

$$t_{1/2} = \frac{0.63915}{0.012} = 57.76\,\text{min}$$

ويكون الزمن اللازم حتى يصبح [X] = 0.33 M هو:

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{[X]_o}{[X]} = \frac{1}{0.012}\ln\frac{0.50}{0.33} = 34.63\,\text{min}$$

4-8: قوانين السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية:

The second-order rate laws

تُعد تفاعلات المرتبة الثانية من أكثر الحالات في التفاعلات الكيميائية، وتصادف حالات متنوعة حيث يمكن أن يكون هناك مادة متفاعلة واحدة تؤثر في حركيّة التفاعل أو مادتان متفاعلتان وفي هذه الحالة يمكن أن تكون الأمثال الستيكيومترية متماثلة أو مختلفة، وسنعالج في هذه الفقرة أهم الحالات.

4-8-1: تفاعل المرتبة الثانية لمادة متفاعلة واحدة:

يمكن أن يكون التفاعل من أحد النموذجين التاليين:

$$A + \cdots \rightarrow P$$

$$2A \rightarrow P$$

أ- يُعبّر عن سرعة التفاعل في النموذج الأول بالشكل التالي:

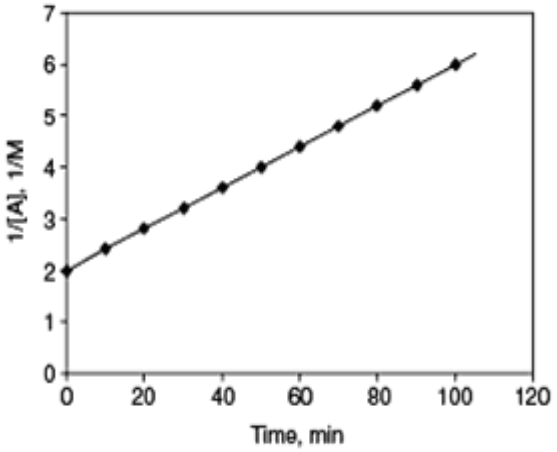
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2 \qquad (16\text{-}2)$$

حيث تُمثّل x مقدار ما يُستهلك من المادة المتفاعلة أو تركيز المادة الناتجة في اللحظة t، وk_2 ثابت سرعة التفاعل. يُلاحظ من العلاقة السابقة أنّه إذا قُدّر التركيز بواحدة M والزمن بالثانية فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1}.s^{-1}$، أما إذا عُبّر عن التركيز في حالة الغازات بالجو أو Torr(مم زئبقي) فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $atm^{-1}.s^{-1}$ أو $Torr^{-1}.s^{-1}$.

نحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيّرات وإجراء المكاملة:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int_o^t dt \Rightarrow$$

$$k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} \qquad (17\text{-}2)$$



الشكل (6–2) يمثّل تغيّر 1/[A] مع الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية عندما $[A]_o = 0.5\ M$ و $k_2 = 0.04\ M^{-1}.min^{-1}$.

توضـــح هذه العلاقة أنّ رســـم 1/[A] بدلالة الزمن تعطي خطاً مســـتقيماً ميله $m = k_2$ وتقاطعه $i = 1/[A]_o$، كما في الشكل (6–2).

يكون زمن نصـــف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$، وبالتعويض في العلاقة (17-2) نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} - \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_o} \qquad (18\text{-}2)$$

يتبيّن من هذه العلاقة أنّ حياة النصـف لتفاعل من المرتبة الثانية تتناسـب دوماً عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

عندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الربع، أي $[A] = [A]_o/4$، يكون الزمن الموافق $t_{3/4}$، وبالتعويض في العلاقة (17-2) يكون:

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{4}} - \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow \frac{3}{[A]_o} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{3}{k_2 [A]_o} \qquad (19\text{-}2)$$

ومن ثم يكون الفرق:

$$t_{3/4} - t_{1/2} = \frac{3}{k_2[A]_o} - \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{2}{k_2[A]_o} = 2t_{1/2} \qquad (20\text{-}2)$$

وعندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الثُمن، أي $[A] = [A]_o/8$، يكون الزمن الموافق $t_{7/8}$، وبالتعويض في العلاقة (2-17) يكون:

$$\frac{\frac{1}{[A]_o}}{8} - \frac{1}{[A]_o} = k_2 t_{7/8} \Rightarrow t_{7/8} = \frac{7}{k_2[A]_o} \qquad (21\text{-}2)$$

ومن ثم يكون الفرق $t_{7/8} - t_{3/4}$:

$$t_{7/8} - t_{3/4} = \frac{7}{k_2[A]_o} - \frac{3}{k_2[A]_o} = \frac{4}{k_2[A]_o} = 4t_{1/2} \qquad (22\text{-}2)$$

نجد أنّه في حالة التفاعل من المرتبة الثانية، وعندما لا يوجد إلا مادة متفاعلة واحدة، فإنّ تناقص التركيز البدائي إلى النصف بصورة متتالية يؤدي إلى تضاعف الفروقات بين الأزمنة الموافق.

مسألة محلولة:

دُرس التفاعل الغازي عند الدرجة $20\,^oC$:

$$NO_3 \rightarrow NO_2 + 1/2\ O_2$$

فوجد أنّه يتبع حركيّة تفاعل من المرتبة الثانية، وعندما كان $[NO_3]_o = 0.05\ M$ لوحظ أنّه يصبح $[NO_3] = 0.0358\ M$ بعد مضي $60\ min$ والمطلوب:

أ- أوجد k_2 وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب-أوجد الزمن اللازم حتى يتناقص تركيز NO_3 إلى 1/16 من تركيزه الأصلي.

ج- إذا تضاعف التركيز البدائي لغاز NO_3 فما هو $t_{1/2}$ في هذه الحالة؟ ثم أوجد $[NO_3]$ و $[NO_2]$ بعد مضي $145\ min$.

الحل:

أ- نستطيع أن نكتب من العلاقة (2-17) ما يلي:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right) = \frac{1}{60x60}\left(\frac{1}{0.0358} - \frac{1}{0.05}\right) = 2.2036x10^{-3} M^{-1}.s^{-1}$$

ويكون زمن حياة النصف من العلاقة (2-18):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{1}{2.2036x10^{-3} x0.05} = 9076s$$

ب- نستطيع أن نكتب من العلاقة (2-17) عندما يكون $[A] = [A]_o/16$ والموافق للزمن $t_{15/16}$ ما يلي:

$$t_{15/16} = \frac{1}{k_2}\left(\frac{1}{[A]_o/16} - \frac{1}{[A]_o}\right) = \frac{15}{k_2[A]_o} = 15t_{1/2}$$

$$t_{15/16} = 15x9076 = 136140 \text{ s}$$

ج- يتضح من علاقة زمن نصف التفاعل أنّه عند درجة حرارة ثابتة، لا يتغير k_2، ولكنه يتناسب عكساً مع التركيز البدائي، ومن ثم فإنّه عندما يتضاعف التركيز البدائي يتناقص $t_{1/2}$ إلى النصف، أي أنّ:

$$(t_{1/2})_{0.1} = \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{(t_{1/2})_{0.05}}{2} = 4538s$$

لحساب تركيز NO_3 بعد مضي 145 min نعود إلى العلاقة (2-17) ونكتب منها ما يلي:

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} = 2.2036x10^{-3} x145x60 + \frac{1}{0.1} = 29.17132$$

ومن ثم يكون [A] بعد مضي 145 min هو:

$$[A]_{145} = 1/29.17132 = 0.03428 \text{ M}$$

وبما أنّ $[NO_2] = [NO_3]_o - [NO_3]$ فإنّ $[NO_2]$ بعد مضي 145 min هو:

$$[NO_2]_{145} = 0.1 - 0.03428 = 0.06572 \text{ M}$$

ب- إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية من الشكل التالي:

$$2A \rightarrow P$$

فإنّه يعبّر عن سرعته بشكلها التفاضلي بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-2x)^2 \qquad (23\text{-}2)$$

ونحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيّرات وإجراء المكاملة:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2 dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2 \int_o^t dt \Rightarrow$$

$$2k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = 2k_2 t + \frac{1}{[A]_o} \qquad (24\text{-}2)$$

تبيّن هذه العلاقة أنّ رسم 1/[A] بدلالة الزمن تعطي خطاً مستقيماً ميله $m = 2k_2$، وتعطى أزمنة التفاعل $t_{1/2}$ و$t_{3/4}$ و$t_{7/8}$ بالعلاقات التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_2[A]_o} \quad \text{و} \quad t_{3/4} = \frac{3}{2k_2[A]_o} \quad \text{و} \quad t_{7/8} = \frac{7}{2k_2[A]_o} \qquad (25\text{-}2)$$

9-4: 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.

1-9-4-: 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 حالات عديدة ولكن أهمها:

- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، $[A]_o = [B]_o = [C]_o$، فإنّ العلاقة (53-2) 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 (55-2) 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 ثلاثـــــة 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 **تتضـــاعف بالعامل 4.** نُذكّر أنّه في تفاعلات المرتبة الأولى تكون الفروقات ثابتة وتساوي $t_{1/2}$ وفي المرتبة الثانية تتضاعف بالعامل 2.

10-4: قانون السرعة لتفاعل من المرتبة صفر:

The zero-order rate law

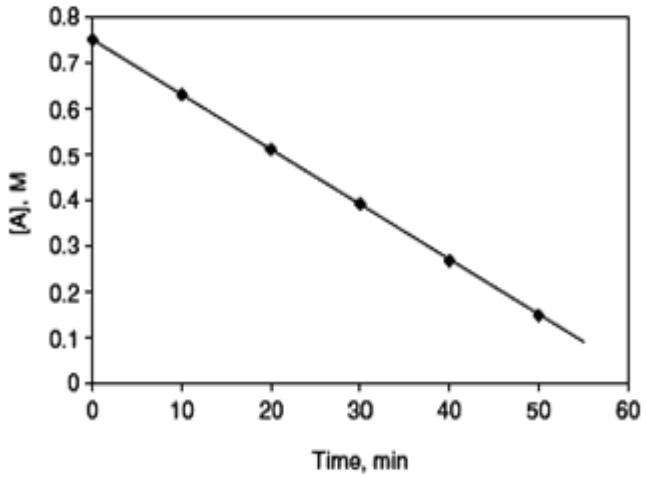
ذكرنا فيما ســبق أنّ ســرعة التفاعلات الكيميائية تتعلق بتركيز المادة أو المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل، إلا أنّه وجد في بعض التفاعلات لا تتعلق ســـرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، تدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات المرتبة صفر، ويعبّر عن سرعة التفاعل التفاضلية بالعلاقة التالية:

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

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:

- 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.

مكتبة A to Z