

كلية العلوم

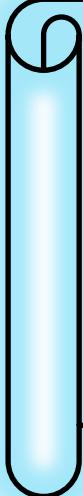
القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



٩

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية



المحاضرة : الثانية/نظري/د. مروة

{{{ A to Z مكتبة }}}
9

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



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

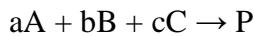




الفصل الثاني

قوانين السرعة للنماضلات البسيطة (التامة) RATE LAWS OF SIMPLE (FORWARD) REACTIONS

تحدُّث التفاعلات الكيميائية نتيجة التفاعل بين المواد المتفاعلة لإعطاء المواد الناتجة (التفاعل المباشر) بسرعة محددة عند درجة حرارة معينة، إلا أنَّ المواد الناتجة يمكن أيضًا أن تتفاعل مع بعضها بعضاً لإعطاء المواد المتفاعلة الأصلية (التفاعل العكسي) وبسرعة محددة ويكون لدينا تفاعل عكسي. إذا كانت سرعة التفاعل العكسي مهملاً بالنسبة لسرعة التفاعل المباشر فنقول إنَّ التفاعل تام، وتحُدُّث في هذه الحالة سرعة التفاعل المباشر فقط. يُمثّل قانون السرعة لتفاعل من الشكل:



اصطلاحاً بعلاقة تفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = kf([A], [B], \dots) \quad (1-2)$$

سنفهم هنا بالميّزات الرياضية للتتابع $(\dots, f([A], [B], \dots))$ وتحويل العلاقة (1-2) إلى الشكل التكاملِي، وسنعدُ الحالات البسيطة التي يُمثّل فيها قانون السرعة بالشكل التالي:

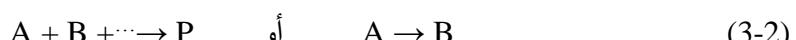
$$v = k[A]^x[B]^y[C]^z \quad (2-2)$$

حيث يُمثّل x و y و z المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد A و B و C على التوالي، ومجموعها يساوي المرتبة الكلية للتفاعل، $n = x + y + z$ ، و k ثابت سرعة التفاعل. وسنبدأ بالحالات الأكثر أهمية وهي تفاعلات المرتبة الأولى وتفاعلات المرتبة الثانية ومن ثم سنطرق إلى الحالات الأخرى.

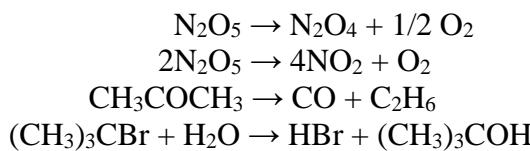
1-2: قانون السرعة لتفاعل من المرتبة الأولى: The first-order rate law

تحدُّث التفاعل حركيًّا من المرتبة الأولى إذا كانت سرعته تتعلق فقط بتركيز مادة واحدة، A ، مرفوع إلى قوة تساوي الواحد. يتم ذلك إذا كان هناك فقط مادة متفاعلة واحدة أو كان هناك مواد أخرى ولكن بتركيز عالٍ بالنسبة للمادة A أو أنها لا تؤثُّر في سرعة التفاعل، كما هي الحال في حلمة الإستيرات والأميدات وهاليدات الألكيل وغيرها حيث يكون تركيز الماء عاليًّا جداً بالنسبة للاستر أو الأميد أو الهاليد.

يُمثّل التفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي:



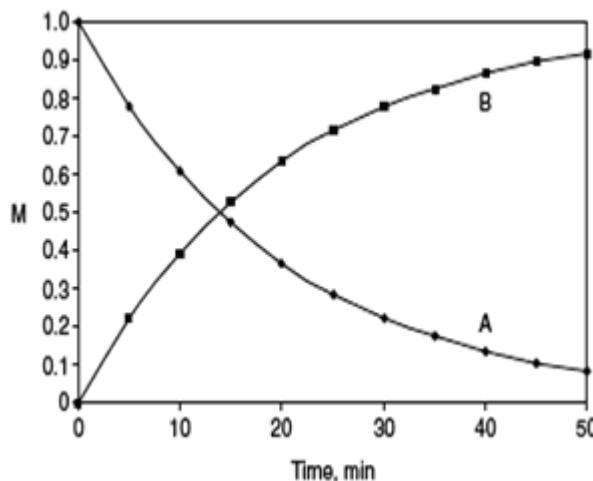
كما في التفاعلات التالية:



ويُعطى قانون السرعة بشكله التقاضلي بما يلي:

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

حيث تمثل x مقدار تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t أو تركيز المادة الناتجة B بعد مضي الزمن ذاته، و $[A]_0$ التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، و k_1 ثابت سرعة التفاعل، ويبين الشكل (1-2) تغير تركيز كل من A و B مع الزمن.



الشكل (1-2) يمثل تغير تركيز A و B مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى

$$.k = 0.05 \text{ min}^{-1} \quad [\text{A}]_0 = 1.0 \text{ M}$$

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

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

وإجراء المكاملة نحصل على الآتي:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t \quad (6-2)$$

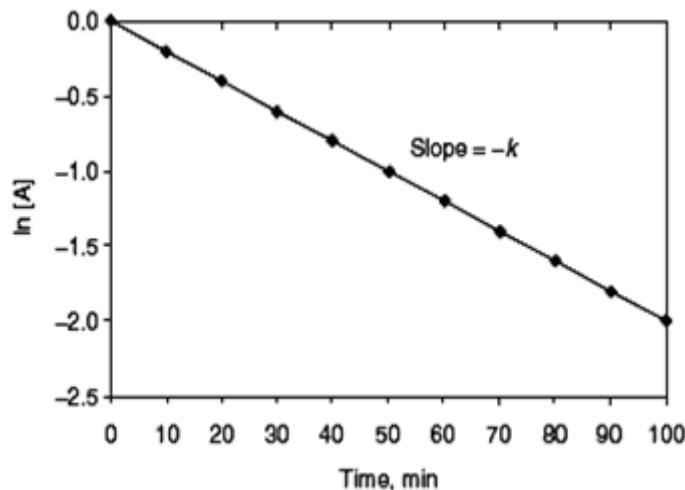
$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a - x)} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{a}{(a - x)} = k_1 t \quad (7-2)$$

تبيّن هاتان العلاقاتان أنّ رسم $\ln [A]_0/[A]$ بدلالة الزمن يعطى خطًّا مستقيماً يمر من المبدأ

وميله يساوي ثابت السرعة k_1 . تُكتب العلاقة (6-2) بالشكل التالي:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k_1 t \quad (8-2)$$

والتي تبيّن أنّ رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن t يعطى خطًّا مستقيماً ميله $-k_1$ وتقاطعه $\ln [A]_0 = i$ ، كما يوضح الشكل (2-2)، ومن الميل يحسب k_1 .



الشكل (2-2) يمثل تغير $\ln[A]$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $[A]_0 = 1.0 \text{ M}$.

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

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (9-2)$$

ومن ثم يكون تركيز المادة الناتجة هو:

$$x = [A]_0 - [A] = [B] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10-2)$$

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

(4-2) والتي تكتب بالشكل التالي:

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

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

يُميّز التفاعل الكيميائي بزمن مُميّز يدعى زمن نصف التفاعل أو حياة النصف (half-life) والذي يُرمز له بالرمز $t_{1/2}$ ويُعرف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة، أي $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$. يلعب زمن حياة النصف في التفاعلات من المرتبة الأولى دوراً مهماً إذ يحدد ثابت السرعة، فمن العلاقة (2-6) نجد بعد التعويض أنّ:

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

عندما يتناقص التركيز إلى الربع، $[A] = [A]_0/4$ ، يدعى الزمن المُوافق بزمن ثلاثة أرباع التفاعل ويرمز له بالرمز $t_{3/4}$ ، ويساوي من العلاقة (6-2) ما يلي:

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

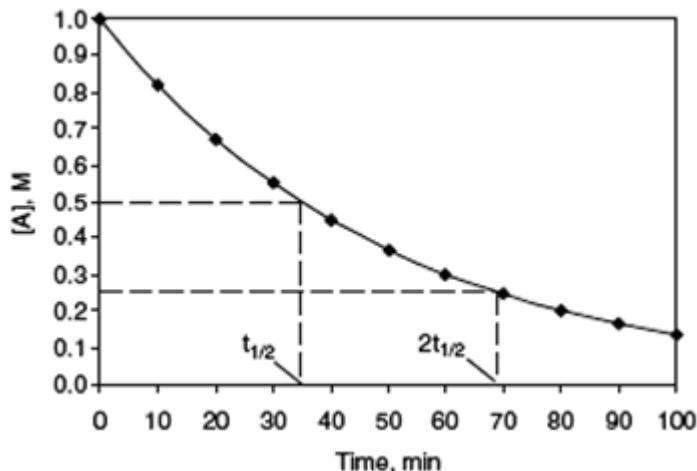
ومن ثم فإنّ $t_{3/4} = t_{1/2} + t_{1/2}$ ، وكذلك عند ذلك يتناقص التركيز إلى الثمن، فإنّ الزمن المُوافق يكون $t_{7/8}$ ويكون:

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

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

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

يمكن من العلاقة (9-2) تعريف زمن الاستراحة (relaxation time) τ بأنه الزمن اللازم لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة بالمقدار $1/e$ من تركيزها الأولى، أي عندما $\tau = 1/k_1$ تؤول العلاقة (9-2) إلى ما يلي: $= 1/e = [A]_0/[A]$ ، ومن ثم فإن في حالة التفاعلات من المرتبة الأولى يكون:



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

$$\text{عندما } k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1} \text{ و } [A]_0 = 1 \text{ M}$$

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

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

مثال: وُجد أن التفاعل الغازي: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ من المرتبة الأولى، ويبلغ ثابت السرعة عند الدرجة $K = 337.6 \text{ atm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، فإذا كان الضغط البدائي لغاز N_2O_5 يساوي 0.5 atm ، والمطلوب: أوجد الضغط الجزيئي لغاز N_2O_5 بعد مضي زمن وقدره $t = 60 \text{ s}$ بفرض أن التفاعل تمام وأن التفكك يتم تحت حجم ثابت، ثم أوجد زمن نصف التفاعل وزمن الاستراحة.

الحل: نكتب من العلاقة (9-2) ما يلي:

$$P = P_0 e^{-k_1 t} = (0.5 \text{ atm}) \exp(-5.12 \times 10^{-3} \times 60) = 0.368 \text{ atm}$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0.69315}{k_1} = \frac{0.69315}{5.12 \times 10^{-3}} = 135.38 \text{ s}$$

ويكون زمن الاستراحة:

$$\tau = 1/k_1 = 195.31 \text{ s}$$

مسألة محلولة:

درس التفاعل: $Y \rightarrow X$ عند درجة حرارة معينة 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 أن التفاعل حركياً من المرتبة الأولى حسابياً وبيانياً، ثم احسب زمن نصف التفاعل، والזמן اللازم حتى يتناقض تركيز X إلى M.

الحل: إذا كان التفاعل يتبع حركية تفاعل من المرتبة الأولى فإن رسم $\ln [X]$ بدلالة t سيعطي خطًا مستقيماً ميله $-k_1$ ، أو رسم $\ln [X]_0/[X]$ سيعطي خطًا مستقيماً أيضاً يمر من المبدأ ميله $m = -k_1$. أما حسابياً فنحسب k_1 من العلاقة (6-2):

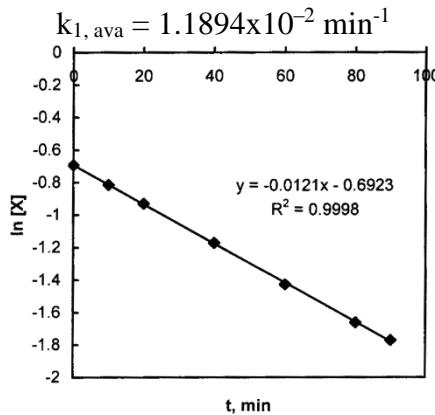
$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[X]_0}{[X]}$$

فإذا كان هناك ثبات في قيمة k_1 فالتفاعل حركياً من المرتبة الأولى. لذلك نحسب $\ln [X]_0/[X]$ من العلاقة السابقة، ويبين 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
$\ln [X]_0/[X]$	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 أن هناك ثبات في قيمة k_1 فالتفاعل من المرتبة الأولى ويكون متوسط

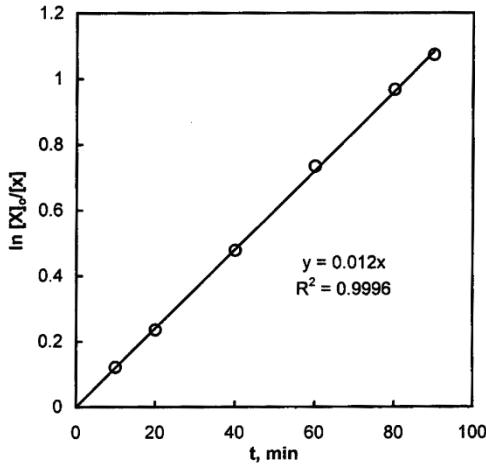
القيمة هو:



الشكل (4-2) يبين رسم $\ln [X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

نرسم $\ln [X]$ بدلالة t ونوجد الميل في كل حالة. ويبين الشكلان (4-2) و(5-2) ذلك.

نلاحظ من الشكل (4-2) أن النقاط تقع على خطٍ مستقيم بمعامل ارتباط $R^2 = 0.9998$ ، وميل الخط يساوي 0.0121 min^{-1} ، أي أن $k_1 = 0.0121 \text{ min}^{-1}$ ، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً.



الشكل (5-2) يبيّن رسم $\ln [X]_0/[X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

يتضح من الشكل (5-2) أن النقاط تقع على خطٍ مستقيم بمعامل ارتباط $R^2 = 0.9996$ ، وميل الخط يساوي 0.0120 min^{-1} ، أي أن $k_1 = 0.0120 \text{ min}^{-1}$ ، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً ومتطابقة مع القيمة المعيّنة من رسم $\ln [X]$ بدلالة t .

يكون زمن نصف التفاعل هو:

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

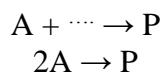
ويكون الزمن اللازم حتى يصبح $[X] = 0.33 M$ هو:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[X]_0}{[X]} = \frac{1}{0.012} \ln \frac{0.50}{0.33} = 34.63 \text{ min}$$

2-2: قوانين السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية: The second-order rate laws تُعد تفاعلات المرتبة الثانية من أكثر الحالات في التفاعلات الكيميائية، وتصادف حالات متعددة حيث يمكن أن يكون هناك مادة متفاعلة واحدة تؤثر في حركية التفاعل أو مادتان متفاعلتان وفي هذه الحالة يمكن أن تكون الأمثل الستيكيومترية متتماثلة أو مختلفة، وسنعالج في هذه الفقرة أهم الحالات.

2-2-1: تفاعل المرتبة الثانية لمادة متفاعلة واحدة:

يمكن أن يكون التفاعل من أحد النماذج التاليين:



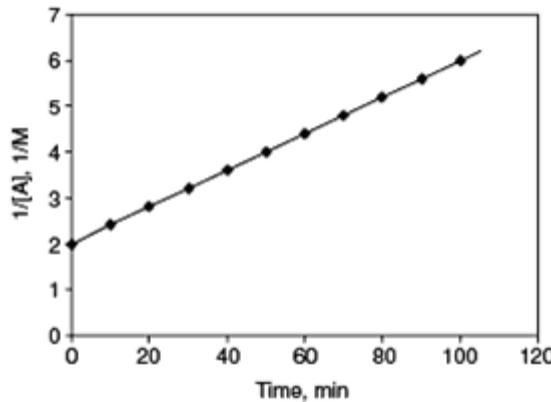
أ- يُعبر عن سرعة التفاعل في النموذج الأول بالشكل التالي:

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

حيث x يمثل مقدار ما يستهلك من المادة المتفاعلة أو تركيز المادة الناتجة في اللحظة t ، و k_2 ثابت سرعة التفاعل. يلاحظ من العلاقة السابقة أن وحدة ثابت السرعة هي $(تركيز)^{-1} \cdot (زمن)^{-1}$ إذا قدر التركيز بواحدة M والزمن بالثانية فإن وحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1} \cdot s^{-1}$ ، أما إذا عبر عن التركيز في حالة الغازات بالجو أو $Torr$ (م زئقي) فإن وحدة ثابت السرعة تكون $atm^{-1} \cdot s^{-1}$ أو $s^{-1} \cdot Torr^{-1}$.

نحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيرات وإجراء المكاملة:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]^2} &= k_2 dt \Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int_0^t dt \Rightarrow \\ k_2 t &= \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0} \end{aligned} \quad (17-2)$$



الشكل (6-2) يمثل تغير $[A]^{-1}$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية
عندما $[A]_0 = 0.5 M$ و $k_2 = 0.04 M^{-1} \cdot min^{-1}$.

توضح هذه العلاقة أن رسم $[A]^{-1}$ بدلالة الزمن تعطي خطأ مساقطاً ميله $m = k_2$ ونقطاعه $o = 1/[A]_0$ ، كما في الشكل (6-2).

يكون زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $t_{1/2} = [A]_0 / 2$ ، وبالتعويض في

العلاقة (17-2) نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0} \quad (18-2)$$

يتبيّن من هذه العلاقة أن حياة النصف لتفاعل من المرتبة الثانية تتناسب دوماً عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

عندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الربع، أي $[A] = [A]_0 / 4$ ، يكون الزمن الماً يتناسب مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow \frac{3}{[A]_0} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{3}{k_2 [A]_0} \quad (19-2)$$

ومن ثم يكون الفرق:

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

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

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

$$\text{ومن ثم يكون الفرق: } t_{7/8} - t_{3/4} = \frac{7}{k_2[A]_o} - \frac{3}{k_2[A]_o} = \frac{4}{k_2[A]_o} = 4t_{1/2} \quad (22-2)$$

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

مسألة محلولة: درس التفاعل الغازي عند الدرجة 20°C:



فوجد أنه يتبع حركة تفاعل من المرتبة الثانية، وعندما كان $[NO_3]_o = 0.05 \text{ M}$ لوحظ أنه يصبح $[NO_3] = 0.0358 \text{ M}$ 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 $[NO_2]$ و $[NO_3]$ بعد مضي 145 min.

الحل:

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

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \right) = \frac{1}{60} \left(\frac{1}{0.0358} - \frac{1}{0.05} \right) = 2.2036 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_o} = \frac{1}{2.2036 \times 10^{-3} \times 0.05} = 9076 \text{ s}$$

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

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

$$t_{15/16} = 15 \times 9076 = 136140 \text{ s}$$

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

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

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

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} = 2.2036 \times 10^{-3} \times 145 \times 60 + \frac{1}{0.1} = 29.17132$$

ومن ثم يكون $[A]$ بعد مضي 145 min هو:

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

و بما أن $[\text{NO}_2] = [\text{NO}_3]_o - [\text{NO}_3]$ فإن $[\text{NO}_2]$ بعد مضي 145 min هو:

$$[\text{NO}_2]_{145} = 0.1 - 0.03428 = 0.06572 \text{ M}$$

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



فإنه يعبر عن سرعته بشكلها التفاضلي بالشكل التالي:

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

ونحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيرات وإجراء المكاملة:

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

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

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

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

2-2: تفاعل المرتبة الثانية لمادتين متفاعلاتين:

نميز في هذه الحالة نوعين من التفاعلات، تكون في النوع الأول الأمثل ستيكيمترية متماثلة وفي النوع الثاني لا تكون الأمثل ستيكيمترية متماثلة.

أ- الأمثال ستيكيمترية متماثلة: يمثل التفاعل بالشكل التالي:



تعطى علاقه السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A][B] \quad (26-2)$$

أو بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x) \quad (27-2)$$

حيث تمثل $a = [A]_o$ و $b = [B]_o$ و $x = [P]$ في اللحظة t . وهنا نميز الحالتين التاليتين:

1- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، أي $[A]_o = [B]_o$ فإن العلاقة (26-2) تؤول إلى العلاقة

أي: (16-2)

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

يعطى تكاملها بالعلاقة (17-2)، أي:

$$k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0} \quad (17-2)$$

2- إذا كانت التراكيز البدائية غير متساوية، أي $[A]_0 \neq [B]_0$ ، فإن العلاقة (27-2) تكتب بعد عزل المتغيرات بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad (28-2)$$

وتحل بالتجزئة كما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \left(\frac{\alpha}{(a-x)} + \frac{\beta}{(b-x)} \right) dx = \left(\frac{\alpha(b-x) + \beta(a-x)}{(a-x)(b-x)} \right) dx \\ \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)} \right) dx \end{aligned} \quad (29-2)$$

حيث $\alpha = -\beta = 1/(b-a)$ ، وبالتعويض في العلاقة (28-2) والمتكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$\begin{aligned} k_2 \int_o^t dt &= \frac{1}{b-a} \int \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right] dx = -\frac{1}{(a-b)} \int \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx \\ k_2 t &= \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \end{aligned} \quad (30-2)$$

أو

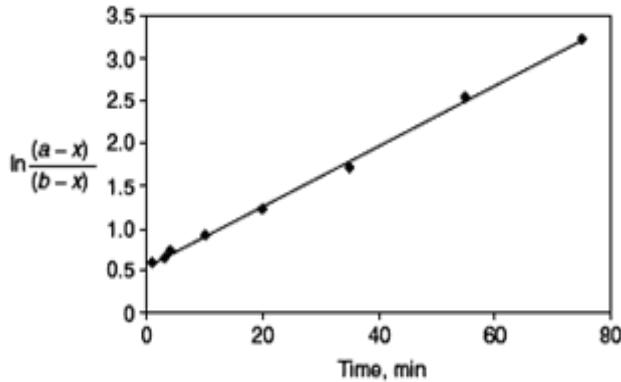
$$k_2 t = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} \quad (31-2)$$

يمكن ترتيب العلاقة (30-2) فنحصل على ما يلي:

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)k_2 t + \ln \frac{a}{b} \quad (32-2)$$

توضح هذه العلاقة أنه إذا كان التفاعل يتبع حركة تفاعل من المرتبة الثانية عند الشروط السابقة فإن رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن يعطي خطًا مستقيماً ميله $m = (a-b)k_2$ ، ومن الميل يحسب k_2 . ذكر من الأمثلة الهامة عن هذه الحالة حلمة خلات الميتييل في وسط قلوي (تفاعل التصبن)، فعندما تمزج المواد المتفاعلة عند الدرجة 30°C وبحيث تكون التراكيز بعد المزج هي: $M = 0.010$ و $b = 0.0058$ M^{-1} للاستر والهيدروكسيد على التوالي، وجد أن رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن يعطي خطًا مستقيماً كما في الشكل (7-2)، ويكون الميل $m = 0.0356$ ومن ثم فإن قيمة ثابت السرعة:

$$k_2 = m/(a-b) = 0.0356/(0.010 - 0.0058) = 8.47 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0.141 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



الشكل (7-2) يبيّن دراسة حركيّة تفاعلاً حلمهّة خلات الميتيل في وسط قلوي.

بـ- الأمثل الستيكيموريّة غير متماثلة:

إذا أخذنا تفاعلاً من المرتبة الثانية من الشكل التالي:



فإنّ علاقّة السرعة التفاضلية تأخذ الشكل التالي:

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

وإذا كانت التراكيز البدائيّة للمواد المتفاعلة في اللحظة $t = 0$ هي: $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ ، فإنه بعد مضي زمن t يُستهلك من المادة A المقدار αx ومن المادة B المقدار βx ويصبح

تراكيزها $(a - \alpha x)$ و $(b - \beta x)$ على التوالي، وتؤول العلاقة (34-2) إلى الشكل التالي:

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

وهنا نُميّز الحالتين التاليتين:

1- إذا مُرجّت المواد المتفاعلة بحيث تكون نسبة التراكيز البدائيّة تتحقّق العلاقة التالية:

$$\frac{[A]_0}{[B]_0} = \frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta} \quad (36-2)$$

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

$$x = \frac{[A]_0 - [A]}{\alpha} = \frac{[B]_0 - [B]}{\beta} \quad (37-2)$$

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:

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

وبعزل المتغيرات ينبع لدينا:

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

يعطي تكاملها ما يلي:

$$\begin{aligned} k_2 \alpha \beta t &= \frac{1}{\frac{a}{\alpha} - x} - \frac{1}{\frac{a}{\alpha}} \Rightarrow k_2 \alpha \beta t = \frac{\alpha}{a - \alpha x} - \frac{\alpha}{a} \\ k_2 \beta t &= \frac{1}{(a - \alpha x)} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \end{aligned} \quad (40-2)$$

يعطي زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$ ، بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\beta k_2 a} = \frac{1}{\beta k_2 [A]_0} \quad (41-2)$$

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

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

وبجزءة الطرف الأيمن من هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

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

وبإصلاح الطرف الأيمن ينتج لدينا:

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

حيث:

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

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

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

أو

$$k_2 t = \frac{1}{(\alpha [B]_0 - \beta [A]_0)} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} \quad (46-2)$$

تترجع علاقة زمن نصف التفاعل من العلاقة (45-2) أو من العلاقة (46-2) وذلك بعزل t

فتصبح بالشكل التالي:

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

ويكون زمن نصف التفاعل بالنسبة للمادة A بوضع $A = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$ ، أي:

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

وبال subsituting في العلاقة (47-2) ينتج لدينا:

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

وبعد الاختصار نحصل على ما يلي:

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

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

:X

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

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

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

إذا كانت الأمثل الستيكيومترية متساوية، أي $\alpha = \beta$ ، فإن العلاقة (49-2) تؤول إلى ما يلي:

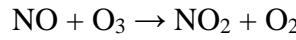
$$t_{1/2,A} = \frac{1}{\alpha(b-a)k_2} \ln \frac{2b - a}{b} \quad (51-2)$$

والعلاقة (50-2) تؤول إلى:

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

مثال:

يُعتقد أن تحرير طبقة الأوزون في الجو يمكن أن يتضمن التفاعل التالي:



حيث تكون المرتبة الجزئية لكل مادة متفاعلة هي المرتبة الأولى، وُجُد عند الدرجة K 298 أن $k_2 = 1.3 \times 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية وتبلغ $M [NO]_0 = [O_3]_0 = 1 \times 10^{-6}$ ، فأُوجُد تراكيز $[NO]$ و $[O_3]$ بعد مضي زمن قدره $t = 2$ s، ثم أُوجُد زمن نصف التفاعل.

ب- إذا كانت التراكيز البدائية $M [NO]_0 = 1 \times 10^{-6}$ و $M [O_3]_0 = 0.5 \times 10^{-6}$ ، فأُوجُد تراكيز كل من المواد المتفاعلة المتبقية بعد مضي $t = 3.5$ s.

الحل:

أ- بما أن التراكيز البدائية متساوية فُطبق في هذه الحالة علاقه السرعة بالشكل التكاملـي التالي:

$$k_2 t = \frac{1}{[NO]} - \frac{1}{[NO]_0}$$

وبالتعويض بعد العزل نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k_2 t = \frac{1}{1 \times 10^{-6}} + 1.3 \times 10^6 \times 2 = 3.6 \times 10^6 M^{-1}$$

ومن ثم فإن تراكيز المواد المتقابلة المتبقية هي:

$$[NO] = [O_3] = \frac{1}{3.6 \times 10^6} = 2.8 \times 10^{-7} M$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [NO]_0} = \frac{1}{1.3 \times 10^6 \times 1 \times 10^{-6}} = 0.769 s$$

ب- تكتب العلاقة (30-2) بعد ملاحظة أن الأمثل الستكيمترية متساوية، $\beta = \alpha$ ، وباعتبار أن

$[B]_0 = [NO]_0 = b$ و $[A]_0 = [O_3]_0 = a$ ، بالشكل التالي:

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

وبعد الترتيب والعزل نحصل على ما يلي:

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

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$x = \frac{1 \times 10^{-6} (e^{1.3 \times 10^6 \times 3.5 (1 \times 10^{-6} - 0.5 \times 10^{-6})} - 1)}{\frac{1 \times 10^{-6}}{0.5 \times 10^{-6}} e^{1.3 \times 10^6 \times 3.5 (1 \times 10^{-6} - 0.5 \times 10^{-6})} - 1} = 4.73 \times 10^{-7} M$$

وبالتالي يكون تركيز الأوزون بعد مضي 3.5 s هو:

$$[O_3] = a - x = 5 \times 10^{-7} - 4.73 \times 10^{-7} = 0.27 \times 10^{-7} M$$

ويكون تركيز NO بعد مضي 3.5 s مساوياً:

$$[NO] = b - x = 1 \times 10^{-6} - 0.473 \times 10^{-6} = 0.527 \times 10^{-6} M$$

مسألة محلولة:

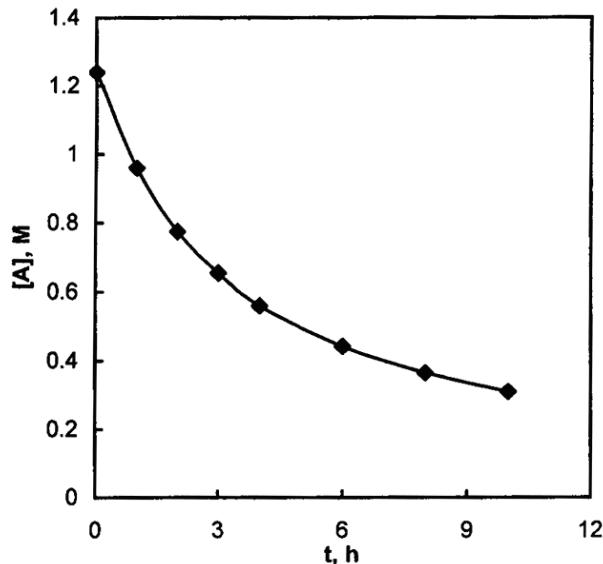
حصل من أجل التفاعل $P \rightarrow A$ والذي يتم عند درجة حرارة ثابتة على البيانات التالية:

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 بيانيًا 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 حركياً من المرتبة صفر فإن رسم $[A]$ بدلالة الزمن سيعطي خطًا مستقيماً ميله يساوي $-k_0$ ، أو تطبق العلاقة: $[A] = [A]_0 - k_0 t$ ونحسب k_0 عند مختلف

الأذمة فإذا كان التفاعل من المرتبة صفر فإنه يجب أن يكون هناك ثبات في قيم k_0 عند مختلف الأذمة، ويبيّن الشكل (8-2) والعمود الثالث من الجدول التالي نتائج الحساب.



الشكل (8-2) تغيرات [A] بدلالة الزمن.

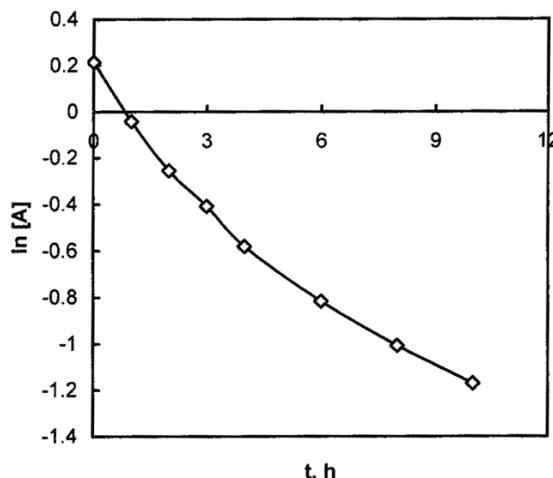
نلاحظ مباشرةً من هذا الشكل أن العلاقة ليست خطية وكذلك ليس هناك ثبات في قيم k_0 فالتفاعل لا يخضع لحركة تفاعل من المرتبة صفر.

t, h	[A], M	$k_0, M/h$	$\ln [A]$	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 حركياً من المرتبة الأولى فإن رسم $\ln [A]_0 / [A]$ أو $\ln [A]$ بدلالة الزمن ستعطي خطأً مستقيماً، أو تطبق العلاقة التكاملية لتفاعل المرتبة الأولى ونحسب k_1 من العلاقة التالية:

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

يبين الشكل (9-2) أن رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن لا يعطي خطأً مستقيماً وبالتالي فإن التفاعل لا يخضع لحركة تفاعل من المرتبة الأولى، ويتصبح ذلك جلياً من قيم k_1 والموضحة في العمود الخامس من الجدول السابق حيث نلاحظ عدم ثبات هذه القيم.



الشكل (9-2) تغيرات $\ln [A]$ بدلالة الزمن.

إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإن رسم $\ln [A]/1$ بدلالة الزمن ستعطي خطًا مستقيماً ميله m ، أو نحسب ثابت السرعة من العلاقة التالية:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (\text{ii})$$

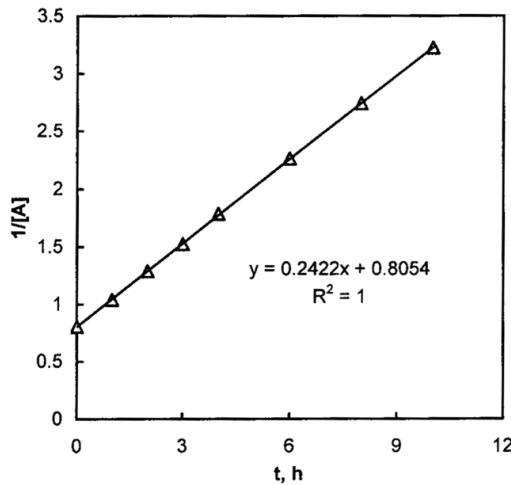
يبين الشكل (10-2) أن العلاقة بين $[A]/1$ والזמן تكون خطية، وكذلك هناك ثبات في قيم k_2 والموضحة في العمود الأخير من الجدول السابق، أي أن التفاعل يخضع لحركية تفاعل من المرتبة الثانية.

ويكون ثابت السرعة مساوياً لميل الخط المستقيم، أي:

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

وهذه القيمة تكون قريبة جداً من المتوسط الحسابي للقيمة المبينة في العمود الأخير:

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



الشكل (10-2) تغيرات $1/[A]$ بدلالة الزمن.

يكون زمن نصف التفاعل الموافق:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0} = \frac{1}{0.2422 \times 1.24} = 3.33 \text{ h}$$

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

$$t_{3/4} = \frac{3}{k_2[A]_o} = \frac{3}{0.2422 \times 1.24} = 9.99 \text{ h}$$

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

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

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

التفاعل	الطور	T, °C	$k_2, \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	غازى	10	0.80
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	غازى	300	0.54
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	غازى	400	2.42×10^{-2}
$\text{D}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{DH} + \text{DCl}$	غازى	600	0.141
$\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	غازى	23	7.0×10^9
$\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	هكسان	50	18×10^9
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{Cl}^-$	ميتانول	20	2.29×10^{-6}
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{Br}^-$	ميتانول	20	9.23×10^{-5}
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	ماء	25	1.5×10^{11}

انتهت المحاضرة الثانية

د: مروة رياح