كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الثالثة/نظري/د. مروة

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

10

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

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 (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 ثلاثة أرباع المادة المتفاعلة، $[A] = [A]_o/4$، فإنّ $t = t_{3/4}$، وبالتعويض في العلاقة (55-2) 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 (53-2) 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:

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

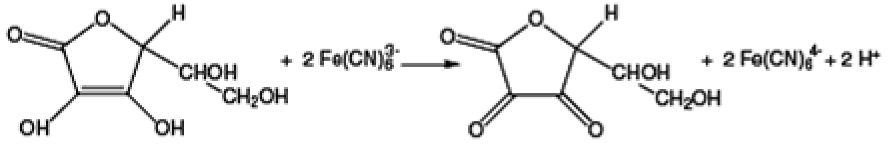
يمكن مكاملة هذه العلاقة بالتجزئة بسهولة والحصول على العلاقة التكاملية المطلوبة، لكن أمثال هذه الحالة نادرة جداً، ونذكر من الحالات المهمة عن هذه الحالة التفاعلات من الشكل التالي:

$$2A + B \rightarrow P$$

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 (65-2)، 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 $20\,^oC$ وفي حجم ثابت وفق التفاعل:

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

دُرس هذا التفاعـــــــــــــل عند الشـــــــــــروط 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:

$$v = k_3 P_{NO}^2 P_{Cl_2}$$

ثم أوجد k_3 و $t_{1/2}$.

الحل: نكتب علاقة السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = -\frac{dP_{Cl_2}}{dt} = k_3 P_{NO}^2 P_{Cl_2} \qquad \text{(i)}$$

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

$$v = -\frac{dP_{Cl_2}}{dt} = k_3 P_{NO}^2 P_{Cl_2} = 4k_3 P_{Cl_2}^3$$

ويكون تكاملها:

$$\frac{1}{P_{Cl_2}^2} = 8k_3 t + \frac{1}{P_{Cl_2,o}^2} \qquad \text{(ii)}$$

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

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

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:

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

وبالتعويض في العلاقة (iv) ينتج لدينا:

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

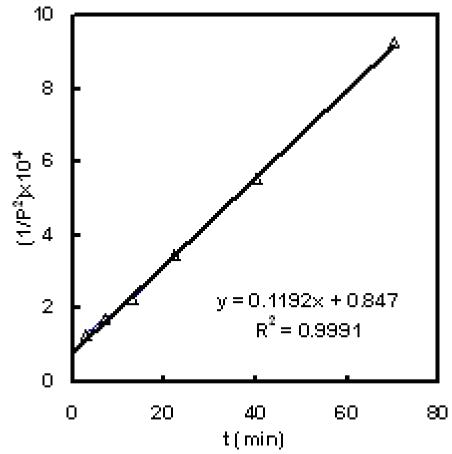
حيث يمثل x مقدار تناقص ضغط الكلور عند الزمن t و P_o الضغط البدائي للمزيج ويساوي:

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

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 الرسم أنّ النقاط تقع على خط مستقيم 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 حسابياً فيُحسب k_3 من العلاقة (iii) عند كل الأزمنة، كما في السطر 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):

$$t_{1/2,Cl_2} = \frac{3}{8k_3P_{Cl_2,o}^2} = \frac{3}{8(1.6x10^{-6})(110)^2} = 19.37 \text{ min}$$

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

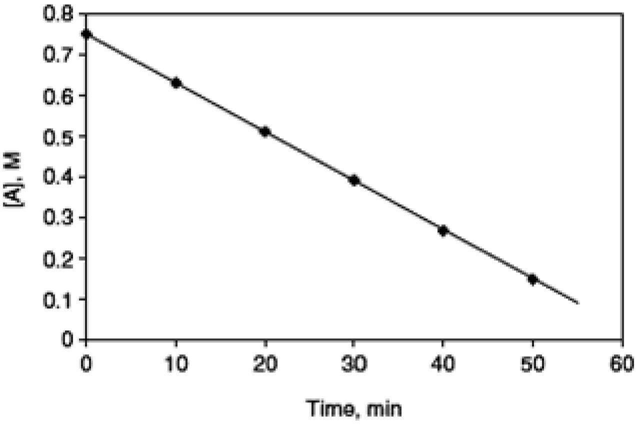
ذكرنا فيما سبق أنّ سرعة التفاعلات الكيميائية تتعلق بتركيز المادة أو المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل، إلا أنّه وجد في بعض التفاعلات لا تتعلق سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، تدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات المرتبة صفر، ويعبّر عن سرعة التفاعل التفاضلية بالعلاقة التالية:

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

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 (2–12) 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 (2–12)، 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 (2–12) 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 تَمتَزُّ 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 $32.4\ ^oC$، إذ يبلغ ضغط بخار خامس أكسيد ثنائي الآزوت عند الدرجة $32.4\ ^oC$ 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 $k = 0.015\ M.s^{-1}$. أوجد 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:

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

2-5: قوانين السرعة للتفاعلات من المرتبة n: The n^th^- order rate laws

درسنا في الحالات السابقة قوانين السرعة للتفاعلات الكيميائية وذكرنا أنّ سرعة التفاعلات تتعلق بتراكيز المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل والأمثال الستيكيومترية. الآن إذا كان لدينا تفاعل ما وكانت الأمثال الستيكيومترية متساوية والتراكيز البدائية للمواد المتفاعلة أيضاً متساوية فإنّ علاقة السرعة التفاضلية يمكن التعبير عنها بالعلاقة البسيطة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \qquad (78\text{-}2)$$

حيث تُمثّل n المرتبة الكلّية للتفاعل. يكون تكامل هذه العلاقة **بشرط أن يكون $n \neq 1$** بالشكل التالي:

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

$$kt = \frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}}\right) \qquad (79\text{-}2)$$

تُعَدُّ هذه العلاقة عامة وتُطبق على أيّ تفاعل مهما كانت مرتبته عدداً صحيحاً عدا المرتبة الأولى، $n = 1$، أو كسرياً أو سالباً.

ناقشنا في الحالات السابقة علاقات السرعة عندما تكون المرتبة عدداً صحيحاً مثل المرتبة الثانية والثالثة والمرتبة صفر، ولم نناقش الحالات التي تكون المرتبة كسرية. يمكن بسهولة استنتاج علاقة السرعة عندما تكون المرتبة كسرية بدءاً من العلاقة (2-79).

يمكن استنتاج علاقة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ أو أيّ زمن ومن أجل أيّ مرتبة عدا $n = 1$ من العلاقة (2-79)، وذلك بالتعويض عن [A] الموافق فيها، فمثلاً من أجل $t_{1/2}$ يكون $[A] = [A]_o/2$ وبالتعويض في العلاقة (2-79) وبالاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)}\frac{1}{[A]_o^{n-1}} \qquad (83\text{-}2)$$

2-6: قوانين السرعة لتفاعلات الحفز الذاتي: The autocatalysis rate laws

لوحظ في بعض التفاعلات المعيّنة بأنّ سرعة التفاعل تزداد أثناء سير التفاعل. تحدث أمثال هذه الحالات عندما يعمل الناتج حفازاً للتفاعل، أو عندما يتم التفاعل

بوجود حفاز والذي ينتج عن التفاعل فيزداد تركيزه أثناء سير التفاعل، كما في تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع حمض الحماض بوجود حمض الكبريت حيث تلعب الشاردة الناتجة Mn^{2+} دور الحفاز، وكذلك في تفاعل يودة الأسيتون بوجود حمض (حفز حمضي خاص) حيث ينتج عن التفاعل حمض يود الماء كامل التشرد فيزداد تركيز H^+ فتزداد سرعة التفاعل، وكذلك في تفاعلات حلمهة الأميدات في وسط حمضي وغيرها من التفاعلات. تُدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات الحفز الذاتي.

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + H^+ + I^-$$

يمكن استنتاج قانون السرعة لهذه التفاعلات بسهولة، لنأخذ تفاعل المرتبة الأولى بالنسبة للمادة A والذي يحفز بالناتج B.

$$A \rightarrow B$$

تزداد سرعة التفاعل نتيجة تشكل B وسينحرف رسم تفاعل من المرتبة الأولى عن الخطية، مع ازدياد ميل الخط كما يتضح من الشكل (2-13).

يمكن وصف الجملة السابقة رياضياً بقانون السرعة التالي:

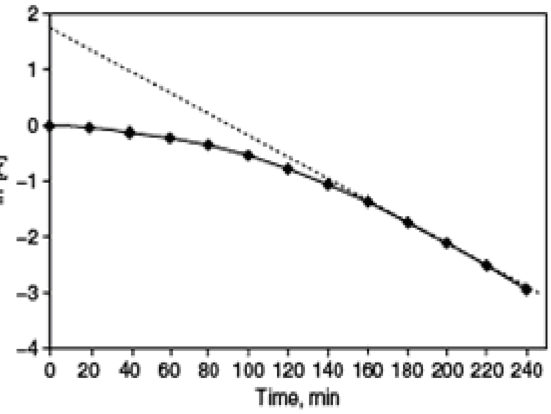
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \qquad (87\text{-}2)$$

وحيث إنّ الأمثال الستيكيومترية متساوية فإنّ تركيز A المتفاعلة بعد مضي الزمن t يساوي مقدار ازدياد تركيز B الناتجة في الزمن عينه، أي:

$$x = [A]_o - [A] = [B] - [B]_o \qquad (88\text{-}2)$$

فإذا كان $[A]_o = a$ و $[B]_o = b$ فإنّ العلاقة (2-87) تؤول إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \qquad (89\text{-}2)$$



الشكل (2-13) يبيّن رسم ln [A] بدلالة t لعملية الحفز الذاتي $A \rightarrow B$،
عندما $[A]_o = 1$ M و $k = 0.02$ min^{-1}.

ويكون تكاملها بالتجزئة كما يلي:

$$kdt = \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{1}{(a+b)}\left[\frac{1}{(b+x)} + \frac{1}{(a-x)}\right]dx$$

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

$$kt = \frac{1}{(a+b)}\ln\frac{a(b+x)}{b(a-x)} \qquad (90\text{-}2)$$

أو بالشكل التالي:

$$kt = \frac{1}{[A]_o + [B]_o}\ln\frac{[A]_o[B]}{[B]_o[A]} \qquad (91\text{-}2)$$

وهي علاقة تفاعل من المرتبة الثانية حيث واحدة k هي $M^{-1}.s^{-1}$.

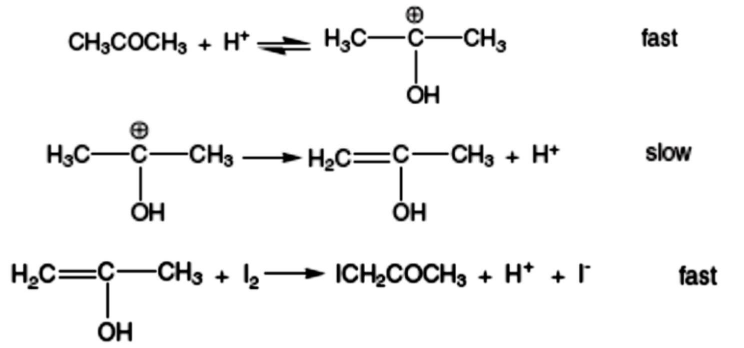
إذا تم التفاعل بوجود حفاز مثل H^+، كما في تفاعل يوددة الأسـيتون وحلمهة الأميدات وغيرها، فإنّ تركيز H^+ بعد مضـي زمن t يصـبح $[H^+] = c + x$، على اعتبار أنّ $[H^+]_o = c$، وتُعطى سـرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c+x) \qquad (92\text{-}2)$$

حيث تكون مرتبة التفاعل بالنسـبة لليود صـفراً، وهذه العلاقة مماثلة للعلاقة (2-89)، ويُعطى تكاملها بالتجزئة ما يلي:

$$kt = \frac{1}{(a+c)}\ln\frac{a(c+x)}{c(a-x)} \qquad (93\text{-}2)$$

تكون آلية تفاعل يوددة الأسيتون هي التالية:



لاحظ أنّ اليود يدخل في المرحلة السـريعة بينما الحفاز والأسـيتون في المرحلة البطيئة (مجموع الخطوتين الأولى والثانية).

2-7: الطرائق التجريبية لتحديد قوانين السرعات:

Experimental methods used for determining the rate laws

تناولنا في الفقرات السـابقة قوانين السـرعة للتفاعلات التامة وذلك بافتراض المرتبة والشـروط المستخدمة، ورأينا كيف نسـتخدم الأشـكال التكاملية لهذه القوانين للتحقق من مرتبة التفاعل وإيجاد ثابت السـرعة. ولكن يحدث تجريبياً العكس تماماً إذ لابد من إيجاد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل المدروس ومن ثم نوجد ثابت السرعة. سنتناول في هذه الفقرة أهم الطرائق التجريبية المتبعة لتعيين مرتبة التفاعل وقانون السرعة.

2-7-1: طريقة السرعات الأولية: The initial rate method

يتم في هذه الطريقة مقارنة النتائج مباشـــرةً مع قوانين الســـرعة التفاضـــلية، وتمتاز هذه الطريقة بـمـيـزتـيـن: الأولـى لـيـس مـن الضـــــروري مـكـامـلـة قـانـون الســــرعـة، والـثـانـيـة لا يكون هناك تأثير للتفاعل العكســـي أو التفاعلات الجانبية. يُتتبع التفاعل في هذه الطريقة في أزمنة صغيرة في بداية التفاعل، Δt، وبحيث يوافقها تغيّر صغير في تركيز المادة المتفاعلة، $\Delta[A]$:

$$\Delta[A] = [A]_{\Delta t} - [A]_o$$

ويجب أن يكـــــون Δt صغيراً بشكل كافٍ بحيث يكـــــون $[A] >> \Delta[A]$، عندئذٍ تكـــــون السرعة الأولية تقارب التغيّرات المحدودة، أي:

$$v_o = -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad (2\text{-}97)$$

إذا كان قانون السرعة من الشكل:

$$v = k[A]^x[B]^y \qquad (2\text{-}98)$$

تُحدّد الســرعـة الأوليـة للتفـاعـل عنـد درجـة حرارة ثـابتـة بـاســتخـدام تراكيز مختلفة للمواد المتفاعلة، ثم يقارن بين القيّم بالتعويض في قانون الســـرعة، ويمكن عندئذٍ معرفة المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية وثابت السرعة.

مثال:

دُرس التفاعل الغازي عند درجة حرارة ثابتة:

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

بطريقة السرعات الأولية، باستخدام تراكيز بدائية مختلفة لكلٍ من NO و Cl_2 فحصل على النتائج التالية:

التجربة	$[NO]_o$, M	$[Cl_2]_o$, M	v_o, $M.s^{-1}$
1	0.02	0.02	$7.1x10^{-5}$
2	0.04	0.02	$2.8x10^{-4}$
3	0.02	0.04	$1.4x10^{-4}$

ويخضع لقانون السرعة التالي:

$$v_o = k[NO]_o^x[Cl_2]_o^y$$

فأوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل ثم احسب ثابت السرعة.

الحل: من التجربة الأولى والثانية يكون:

$$\frac{v_{o,2}}{v_{o,1}} = \frac{2.8x10^{-4}}{7.1x10^{-5}} = 4$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{o,1}} = \frac{k[NO]_2^x[Cl_2]_2^y}{k[NO]_1^x[Cl_2]_1^y} = \frac{[NO]_2^x}{[NO]_1^x} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^x = 2^x$$

ومن ثم فإن:

$$4 = 2^x \qquad \Rightarrow \qquad x = 2$$

أي أنّ المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية.

نحصل من التجربتين الثالثة والأولى على ما يلي:

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,1}} = \frac{1.4x10^{-4}}{7.1x10^{-5}} = 2$$

$$\frac{v_{0.3}}{v_{o,1}} = \frac{k[NO]_3^x[Cl_2]_3^y}{k[NO]_1^x[Cl_2]_1^y} = \frac{[Cl_2]_3^y}{[Cl_2]_1^y} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^y = 2^y$$

ومن ثم فإنّ: $2 = 2^y \quad \Rightarrow \quad y = 1$

أي أنّ المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز الكلور هي الأولى. وتكون المرتبة الكلّية هي الثالثة:

$$n = x + y = 2 + 1 = 3$$

ويكون ثابت السرعة، من أيّ تجربة، هو:

$$k = \frac{v_o}{[NO]^2[Cl_2]} = \frac{7.1x10^{-5}}{(0.02)^2(0.02)} = 8.875M^{-2}.s^{-1}$$

يمكن تحديد المراتب الجزئية وثابت السرعة باستخدام طريقة السرعات الأولية بإتباع ما يلي:

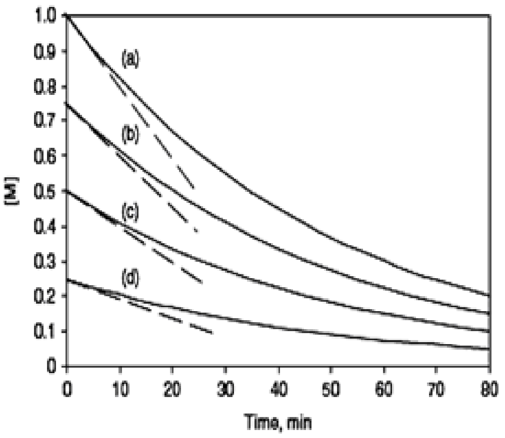
– إذا كان التفاعل يتضمن مادة متفاعلة واحدة، فإنّ قانون السرعة يأخذ الشكل التالي:

$$v_o = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_o^x \qquad (2- 99)$$

ينتج لدينا بأخذ لوغاريتم الطرفين ما يلي:

$$\ln v_o = \ln k + x\ln [A]_o \qquad (2- 100)$$

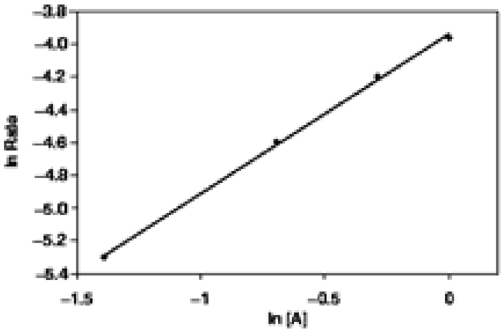
عند تحديد v_o من أجل تراكيز بدائية مختلفة عند درجة الحرارة عينها، نحسب $\ln v_o$ و$\ln [A]_o$ ثم نرسم قيّم $\ln v_o$ بدلالة قيّم $\ln [A]_o$ فينتج خط مستقيم ميله $m = x$ وتقاطعه $i = \ln k$ ومنهما نعرف المرتبة وثابت السرعة. فمثلاً من أجل تفاعل المرتبة الأولى وعندما $k = 0.02\ min^{-1}$ وبأخذ التراكيز البدائية $[A]_o$ مساوية 1 M و0.75 M و0.5 M و0.25 M تكون منحنيات تغيّرات [A] مع الزمن كما في الشكل (2–15) ومنها نحدّد السرعة البدائية من المماس عند الزمن t = 0 والتي تكون $0.019\ M.min^{-1}$ و0.015 و0.0101 و0.005 على التوالي.



الشكل (2–15) طريقة السرعات الأولية لتفاعل من المرتبة الأولى، $k = 0.02\ min^{-1}$ عندما $[A]_o$ يساوي 1 M و0.75 M و0.5M و0.25 M

نرسم قيّم $\ln v_o$ بدلالة قيم $\ln [A]_o$ فنحصل على خط مستقيم ميله يساوي مرتبة التفاعل كما في الشكل

‏(2−16)، m = 0.97 أي أنّ n =1 وهي المفروضة أصلاً.



الشكل (2−16) رسم $\ln v_o$ بدلالة $\ln [A]_o$.

مثال:

حُصل من أجل تفكك C_2H_5Cl عند الدرجة 500 °C على النتائج التالية:

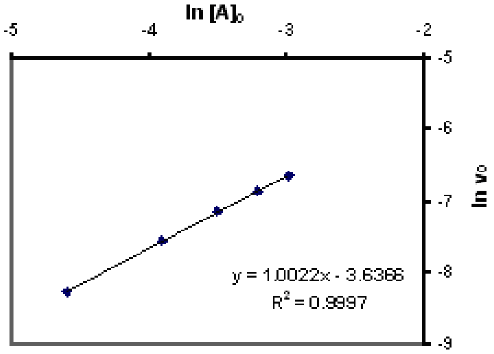
$[A]_o$, M	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
v_o, $M.h^{-1}$	0.00130	0.00104	0.00080	0.00052	0.00026

أوجد مرتبة التفاعل وقيمة ثابت السرعة.

الحل: نحسب أولاً $\ln [A]_o$ و $\ln v_o$، كما في الجدول التالي:

$\ln v_o$	−6.6454	−6.8685	−7.1309	−7.5617	−8.2548
$\ln [A]_o$	−2.9957	−3.2189	−3.5066	−3.9120	−4.6052

نرسم $\ln v_o$ بدلالة $\ln [A]_o$، كما في الشكل (2−17)، ومن الخط المستقيم الناتج نجد أنّ الميل $m = x = 1$ والتقاطع $i = \ln k = -3.6366$، أي أنّ تفاعل تفكك C_2H_5Cl من المرتبة الأولى وثابت سرعته تساوي $k = e^{-3.6366} = 0.02634\ h^{-1}$.



الشكل (2−17) تحديد مرتبة التفاعل وثابت السرعة لتفكك كلور الايتيل بطريقة السرعات الأولية.

− إذا تضمن التفاعل أكثر من مادة متفاعلة كما في التفاعل العام التالي:

$$aA + bB + cC \rightarrow P$$

فإنّ علاقة سرعته التفاضلية هي:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^x[B]^y[C]^z \qquad (101\text{-}2)$$

يتم في هذه الحالة إجراء عدة تجارب عند درجة حرارة ثابتة ونأخذ قيّم ثابتة من $[B]_o$ و$[C]_o$ وقيّم مختلفة لتركيز A، وبأخذ لوغاريتم العلاقة (101-2) نحصل على ما يلي:

$$\ln v_o = \ln (k[B]^y[C]^z) + x\ln [A]_o \quad (102\text{-}2)$$

تكون قيمة الحد الأول من الطرف الأيمن هي عينها في التجارب المجراة، نرسم $\ln v_o$ بدلالة $\ln [A]_o$ فينتج خطاً مستقيماً ميله $m = x$ وتقاطعه $i = \ln (k[B]^y[C]^z)$، وبذلك تُعرف المرتبة الجزئية للمادة A. تجرى تجارب أخرى عند درجة الحرارة ذاتها ولكن بتغيير $[B]_o$ مع تثبيت تراكيز $[A]_o$ و $[C]_o$ ونتبع الطريقة عينها لمعرفة المرتبة الجزئية y، وبالطريقة عينها نوجد المرتبة الجزئية z.

يؤخذ على هذه الطريقة أنّه يجب إجراء عدة تجارب، ومن التعديلات المُهمة على هذه الطريقة هو تحديد قيمة $\Delta[A]/\Delta t$ وقيمة [A] عند أزمنة مختلفة من تجربة واحدة، وتعويضها في العلاقة (97-2).

2-7-2: الطريقة اللوغارتمية: The logarithmic method

نفترض التفاعل العام التالي: $aA + bB \rightarrow P$ وبحيث تكون سرعته من الشكل الآتي:

$$v = k[A]^f[B]^g$$

– إذا أجري التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب A مع ثبات تركيز B، $[B]_o$، فإنّه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$\frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = \frac{k`[A]_1^f}{k`[A]_2^f} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^f \quad (103\text{-}2)$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\log\frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = f\log\frac{[A]_1}{[A]_2} \quad (104\text{-}2)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أنّ رسم $\log v_{o,1}/v_{o,2}$ بدلالة $\log[A]_1/[A]_2$ سيعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي f المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة A، أو يكون:

$$f = \frac{\log v_{o,1}/v_{o,2}}{\log[A]_1/[A]_2} \quad (105\text{-}2)$$

– إذا أُنجز التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب B مع ثبات تركيز A، $[A]_o$، فإنّه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,4}} = \frac{k``[B]_1^g}{k``[B]_2^g} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^g \quad (106\text{-}2)$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\log\frac{v_{o,3}}{v_{o,4}} = g\log\frac{[B]_1}{[B]_2} \quad (107\text{-}2)$$

يتضح من هذه العلاقة أنّ رسم $\log v_{o,3}/v_{o,4}$ بدلالة $\log[B]_1/[B]_2$ سيعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي g المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة B، أو يكون:

$$g = \frac{\log v_{o,3}/v_{o,4}}{\log[B]_1/[B]_2} \quad (108\text{-}2)$$

مثال:

تكون سرعة التفاعل: $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2SO_4^{2-}$

$$v_o = k[I^-]_o^f [S_2O_8^{2-}]_o^g$$

تُتبعت حركيّة التفاعل بتحديد كمية I_3^- بواسـطة معايرتها بمحلول قياسـي من ثيو كبريتات الصـوديوم بوجود مشـعر النشـاء، حيث يختفي اللون الأزرق المميّز للشـاردة المعقدة I_3^- مع النشـاء، حيث يحدث التفاعل التالي:

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

عند استخدام التراكيز $[S_2O_8^{2-}]_o = [I^-]_o = 0.05M$ وجد أنّ السرعة الابتدائية لاستهـلاك $S_2O_8^{2-}$ تسـاوي $v_{o,1} = 4.4x10^{-5}$ M.s^{-1}، وعنـد استخـدام التراكيـز $[S_2O_8^{2-}]_o = 0.05M$ و $[I^-]_o = 0.1$ M وُجـد أنّ $v_{o,2} = 8.6x10^{-5}$ M.s^{-1}، وعنـد استخدام $[S_2O_8^{2-}]_o = 0.1M$ و $[I^-]_o = 0.05$ M وُجد أنّ $v_{o,3} = 8.9x10^{-5}$ M.s^{-1}.

والمطلوب أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلّية للتفاعل ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الحل: باسـتخدام العلاقة (2-105) وباعتبار أنّ تركيز $S_2O_8^{2-}$ ثابت، نحصـل على المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لشاردة اليوديد:

$$f = \frac{\log v_{o,1}/v_{o,3}}{\log[A]_1/[A]_3} = \frac{\log 4.4x10^{-5}/8.9x10^{-5}}{\log 0.05/0.1} = 1.016 \approx 1$$

وباسـتخدام العلاقة (2-108)، وباعتبار أنّ تركيز شـاردة اليوديد ثابت، نحصـل على المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للشاردة $S_2O_8^{2-}$:

$$g = \frac{\log v_{o,1}/v_{o,2}}{\log[B]_1/[B]_2} = \frac{\log 4.4x10^{-5}/8.6x10^{-5}}{\log 0.05/0.1} = 0.967 \approx 1$$

وهكذا تكون مرتبة التفاعل هي المرتبة الثانية، وتكون علاقة السرعة من الشكل:

$$v_o = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$$

يُحسب ثابت سرعة التفاعل من العلاقة السابقة كما يلي:

$$k = \frac{v_o}{[S_2O_8^{2-}]_o[I^-]_o}$$

وبالتعويض من المعطيات التجريبية نحصل على ما يلي:

$k_1 = 4.4x10^{-5}/(0.05)^2 = 1.76x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

$k_2 = 8.6x10^{-5}/(0.05)(0.1) = 1.72x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

$k_3 = 8.9x10^{-5}/(0.1)(0.05) = 1.78x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

ويكون المتوسط الحسابي هو: $k = 1.753x10^{-2}$ M^{-1}.s^{-1}

2-7-3: طريقة أزمنة نصف التفاعل: The half-life method

تُعدّ هذه الطريقة من الطرائق الهامة لتحديد مراتب التفاعل، وتعتمد على مدى اعتماد حياة نصف التفاعل على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة، أي يجب تعيين الزمن اللازم لاستهلاك نصف إحدى المواد المتفاعلة بصورة متتالية، أي $[A]_o/2$ و $[A]_o/4$ و $[A]_o/8$ والموافقة للأزمنة $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$ على التوالي، بشرط أن تكون الأمثال الستيكيومترية والتراكيز البدائية للمواد المتفاعلة متساوية، وهنا نُميّز الحالات التالية:

أ- إذا كانت حياة النصف لتفاعل مستقلة عن التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل من المرتبة الأولى، وفي هذه الحالة تكون الفروقات $t_{3/4} - t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4}$ متساوية وتساوي حياة النصف $t_{1/2}$.

ب- إذا كانت حياة النصف لتفاعل تتناسب عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل من المرتبة الثانية، وفي هذه الحالة تكون $t_{3/4} - t_{1/2} = 2t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4}= 4t_{1/2}$.

ج- إذا كانت حياة النصف لتفاعل تتناسب عكساً مع مربع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل من المرتبة الثالثة، وفي هذه الحالة تكون $t_{3/4} - t_{1/2} = 4t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4} = 16t_{1/2}$.

د- إذا كانت حياة النصف لا توافق الحالات السابقة فنستخدم عندئذٍ العلاقة العامة لزمن حياة نصف التفاعل، العلاقة (2-83) التالية:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)}\frac{1}{[A]_o^{n-1}} \qquad (83\text{-}2)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\log t_{1/2} = \log\frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)} - (n-1)\log[A]_o \qquad (109\text{-}2)$$

تُمثّل هذه العلاقة علاقة خطية بين $\log t_{1/2}$ و $\log [A]_o$. وهنا يجب إجراء التفاعل بأخذ تراكيز بدائية مختلفة وتحديد $t_{1/2}$ من أجل كل تركيز بدائي وعند درجة الحرارة ذاتها، ثم نرسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $\log [A]_o$ فينتج مستقيم ميله $m = -(n-1)$ وتقاطعه $i = \log[(2^{n-1}-1)/k(n-1)]$، ومن الميل نحسب مرتبة التفاعل n وعندئذٍ يمكن بسهولة حساب k من التقاطع بعد تبديل n بقيمتها.

يمكن تطبيق العلاقة (2-109) من أجل تركيزين بدائيين مختلفين وتحديد $t_{1/2}$ من أجل كل تركيز، ويكون عندها:

$$\log (t_{1/2})_1 = Co - (n-1) \log [A]_{o,1}$$
$$\log (t_{1/2})_2 = Co - (n-1) \log [A]_{o,2}$$

وبطرح العلاقتين السابقتين والترتيب تنتج العلاقة التالية:

$$n = \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log[A]_{o,2} - \log[A]_{o,1}} + 1 \qquad (110\text{-}2)$$

بعد الحصــول على مرتبة التفاعل من هذه العلاقة نُعوّضــها في العلاقة (2-109) أو في علاقة زمن نصف التفاعل وفق المرتبة فنحصل على قيمة ثابت السرعة.

يمكن أيضـــاً معرفـة المرتبـة بســهولـة من منحني تغيّر التركيز بـدلالـة الزمن، أي من بيـانـات تجربـة واحـدة فقط، واعتبـار أزمنـة مختلفـة من المنحني كـأزمنـة بـدائيـة والتركيز الموافق هو التركيز البدائي، ونحدّد في كل حالة من المنحني زمن نصـــف التفاعل الموافق، وعندها يمكن معرفة مرتبة التفاعل بسهولة.

مثال:

حُصل من أجل التفاعل الغازي عند الدرجة $300\ ^oC$:

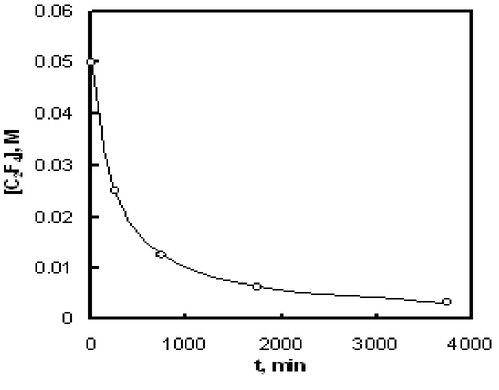
$$2C_2F_4 \rightarrow cyclo\text{-}C_4F_8$$

على البيانات التالية:

t, min	0	250	750	1750	3750
$[C_2F_4]$, M	0.05	0.025	0.0125	0.00625	0.00312

أوجد مرتبة التفاعل وثابت سرعته عند الدرجة $300\ ^oC$.

الحل: نلاحظ من المعطيات أنّ كل تركيز يكون نصـف التركيز الذي قبله، ومن ثم فإنّ الفروقات الزمنية من نقطة معطاة إلى التي تليها ما هي إلا حياة النصـــف للتفاعل باتخاذ النقطة كحالة بدائية، الشـــكل (2−18).



الشكل (2−18) يبيّن رسم تغيّر تركيز C_2F_4 مع الزمن.

نـلاحظ مـثـلاً عـنـد الـزمـن 250 min يصـــبـح الـتـركـيـز نصـــف الـتـركـيـز الأولـي 0.05 M ومـن ثـم فــإنّ الـزمـن 250 min هـو حـيــاة النصـــف بــالنســـبــة لـلـتـركـيـز الأولـي 0.05 M، وهكذا يكون من أجل بقية النقاط، كما في الجدول التالي:

$t_{1/2}$, min	250	500	1000	2000
$[C_2F_4]_o$, M	0.050	0.025	0.0125	0.00625
$\log t_{1/2}$	2.398	2.699	3.000	3.301
$\log [C_2F_4]_o$	−1.301	−1.602	−1.903	−2.204

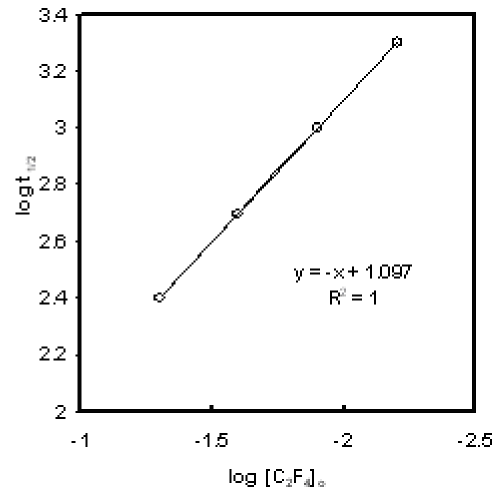
نجد أنّ قيّم حياة النصف تتضاعف كل مرة عندما يتناقص التركيز الابتدائي إلى نصف التركيز السابق، يدل هذا على أنّ زمن حياة النصف يتناسب عكساً مع التركيز البدائي وبالتالي التفاعل من المرتبة الثانية. يُمكن التحقق من ذلك وحساب ثابت السرعة أيضاً من رسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $\log [C_2F_4]_o$، لذلك تحسب قيمها كما في الجدول السابق، الشكل (2−19)، نجد أنّ $m = -1$ وبالتالي تكون مرتبة التفاعل هي $n = 1- m = 2$، ومن التقاطع يحسب ثابت السرعة كما يلي:

$$i = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} = 1.097$$

وحيث إنّ $n = 2$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$i = 1.097 = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} = \log \frac{2^{2-1} - 1}{(2-1)k} = \log \frac{1}{k} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{k} = 10^{i} \Rightarrow k = 10^{-i} = 10^{-1.097} = 0.08 M^{-1}.\min^{-1} = 1.3x10^{-3} M^{-1}.s^{-1}$$



الشكل (2−19) يبيّن رسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $\log [C_2F_4]_o$

انتهت المحاضرة الثالثة
د مروة رباح