

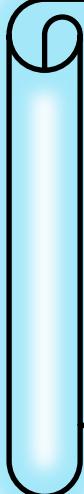
كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : كيمياء فизيائية ٣

المحاضرة : ٤ + ٣ + ٢ + ١ / نظري / دكتور

{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat 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 الأول

## الحركية الكيميائية

### Chemical Kinetics

#### Introduction

#### ١ - مقدمة

عندما نتحدث عن الكيمياء الحركية تقوم بدراسة وصفية للتغيرات الكمية في أثناء سير التفاعل، وهذا يعني إدخال الزمن مع مسار التفاعل وربطه بتغيرات التركيز. تعتمد دراسة الحركة الكيميائية بشكل كبير على العمل التجاري الذي يحدد كيف تتغير السرعة مع طبيعة المادة الوسطية، وطبيعة الوسط وطاقته، وتعتمد أيضاً على الآلة التي يسير بها التفاعل لإعطاء النتائج النهائية، مع الأخذ بالحسبان أن المرحلة البطيئة هي التي تحدد هوية التفاعل. وإن النتائج التجريبية في دراسة الحركة الكيميائية هي التي شجعت الباحثين على إيجاد نظريات عامة تبين لنا التفسير النظري لتلك المعطيات التجريبية.

وبدأت هذه الأبحاث منذ عام 1818 على يد الباحث تينارد، وذلك بدراسة سرعة تفكك الماء الأكسجيني. وفي عام 1850 استطاع العالم ويل هلي قياس سرعة تحول السكروز، وفي عام 1860، كان من أهم الأبحاث التي قام بها العالم الهولندي فانت هوف، أبحاث مهمة في الكيمياء الفراغية، وعلاقة التفاعلات الكيميائية بدرجة الحرارة. وفي عام 1867 استطاع العالم غولديبرغ ربط قوانين التوازن الكيميائي بقوانين الكيمياء الحركية. وفي عام 1889 تمكن العالم أرينوس من وضع علاقته الشهيرة، التي ترتبط تأثير درجة الحرارة بسرعة التفاعل الكيميائي. ومنذ ذلك الوقت، أخذ علم الكيمياء

الحركية يخطو خطوات حثيثة في مفهوم الحفز، والوساطة، فاستطاع العالم لانغموير عام 1916 اكتشاف نظرية الامتراز أحادي الطبقة. وتمكن العالم تايلور عام 1920 من وضع نظرية المراكز الفعالة، واستطاع العالم ليندeman عام 1922 من إدخال مفهوم التصادم بين الجزيئات، ووضع نظرية التصادمات، وتسمم الوسائط. وفي عام 1928 تمكن العالم رجبينسكي، وشولتز من تطوير النظرية الإلكترونية للامتراز الكيميائي، وطورا مفهوم الوساطة. واستطاع العالم تانابي عام 1974 من وضع فرضية المراكز الحمضية التي تتولد عند مزج الأكسيدين المكونين للجملة. وفي عام 2000 تمكن الباحث أحمد زويل من دراسة كيفية تصرف الجزيئات لحظة الاصطدام فيما بينها وذلك في أصغر زمان تم الوصول إليه على الإطلاق.

## 1 - نزههوديناميک التفاعلات الكيميائية

### Thermodynamic Of Chemical Reaction

نعرف من الدراسات الترموديناميكية للمنظومات (systems) أن حالة التوازن توصف بتساوي الكمونات الكيميائية لمكون ما ( $i$ ) في طور مختلف تتوارد متجانسة بعضها مع بعض في المنظومة المشار إليها في شروط محددة، ويدرس علم الترموديناميك عموما الجمل الكبيرة من النوع الماكرو (macro systems)، ولا يهتم كثيرا بسلوك الجزيئات أو الذرات أو غيرها المتواجدة في هذه المنظومات.

فلدي إزالة حاجز ما يفصل بين غازين، يحتوي الأول  $n_1$  مولا، ضغطه  $P$  ودرجة حرارته  $T$ ، ويحتوي الثاني  $n_2$  مولا في الشروط السابقة نفسها، يحدث امتراز تلقائي للغازين ليشغل كل منهما كامل الحجم الذي كان الغازان منفردين يشغلانه كما يوضح الشكل (1-1).

وتتغير الإنتروبية خلال ذلك، ويمكن حساب هذا التغير وفقا للعلاقات التالية:

تغير الإنتروبية للغاز الأول:

$$\Delta S_1 = -n_1 R \ln \frac{V_1}{V} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = -n_1 R \ln X_1 \quad (1.1)$$

$$n_1 + n_2$$

(b)

$n_2$	$n_1$
$P, T, V_2$	$P, T, V_1$

(a)

**الشكل (1-1):** (a) الوضع قبل إزالة الحاجز، (b) الوضع بعد إزالة الحاجز.

**تغدر الإنترولبية للغاز الثاني:**

$$\Delta S_2 = -n_2 R \ln \frac{V_2}{V} = -n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} = -n_2 R \ln X_2 \quad (2.1)$$

ولدى طول حالة التوازن تتساوى الكثافة الكيميائية عموماً:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.1)$$

وتصبح قيمة الإنتروبية عظمى، وثابتة  $\Delta S = 0$ ، ويتناقص تابع الطاقة حتى قيمة دنيا، وثابتة  $\Delta G = 0$ . يعني أن الابتعاد عن التوازن الترموديناميكى يترافق إما بتغيرات لتابع الإنتروبى لا تساوى الصفر،  $\Delta S \neq 0$ ، وإما بتغيرات لتابع الطاقة الحرية لا تساوى الصفر أيضاً،  $\Delta G \neq 0$ . عموماً، فإن تغيرات هذا التابع الأخير تعطى بعلاقة عامة من الشكل:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

يعنى أن تغيرات تابع الطاقة الحرية يتعلق بـ $\Delta H$  واحد بتغيرات الانتالبية  $\Delta G$ ، وتغيرات الانتروربية  $\Delta S$  في درجة حرارة مطلقة  $T$ . ويتحكم بالتتابع  $\Delta G$  عاملان، هما: العامل الانتالبى  $\Delta H$ ، والعامل الانتروربى  $\Delta S$ . ولدى تحقق الحالة الموصوفة بـ:

$$\Delta H < 0 \quad , \quad \Delta S > 0$$

فإن  $\Delta G$  يكون سالباً حتماً. ويمكن عندها القول إن مثل هذا التحول، الذي يتناقض فيه الانثالبية، وتتراءى في الإنتروبيا، هو تحول تلقائي حتماً من وجهة النظر الترموديناميكية التي تعامل مع المنظومات الكبيرة أو macro systems، التي أشرنا إليها. وإذا استعرضنا تفاعلات كيميائية من النوع المثالي، على سبيل المثال، وليس على سبيل الحصر:

التفاعل	حرارة التفاعل
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	94 kcal / mol
$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \text{ (aq)}$	136.8 kcal / mol
$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \text{ (g)}$	115.6 kcal / mol

أو تحول فيزيائي، مثل:



والذي يكون الكمون الكيميائي فيه للماس أكبر منه للكربون - الغرافيت، فإن كافة التفاعلات أو التحولات التي تتناقض فيها الطاقة الحرية أو تتصف بعدم تساوي الكمونات الكيميائية للمكون في الأطوار المختلفة، تمتلك قوة محركة ترموديناميكية، تنتقل المنظومة (التفاعل أو التحول الجاري فيها) باتجاه يهدف إلى حصول حالة التوازن، الكمونات الكيميائية لمكون ما في كافة الأطوار المتجلسة حين بلوغ حالة التوازن، ويستمر انتقال المكون (i) ذي الكمون الكيميائي الأدنى حتى التوازن، وتزداد هذه القوة المحركة الترموديناميكية بازدياد قيمة المقدار الذي يصف تناقض الطاقة الحرية  $\Delta G$  للتحول المعنى، ويتوقف التحول عد تحقق الشرط:

$$\Delta G = 0$$

ولكننا نعرف أن كثيراً من الحالات، والتفاعلات الكيميائية التي يتبعها الترموديناميك بحدوثها التلقائي بسبب القيمة السالبة لغير طاقة جيس  $\Delta G$ ، لا تحدث عملياً خلال زمن مقاس. فلدي مزيج مولاً من غاز الأكسجين مع مولين من غاز الهيدروجين في وعاء عند الضغط الجوي العادي، ودرجة الحرارة العادية، لا يحدث

التفاعل المؤدي لتشكل جزيء الماء، كما في الجدول السابق، وذلك على الرغم من أن التفاعل يطلق كمية من الحرارة تصل حوالي 136.8 kcal لكل مول من الماء السائل المشكّل، وتنقص الطاقة الحرّة الكلية للمنظومة فيما لو حدث هذا التفاعل. وفي الحقيقة، فإن إمداد شرارة كهربائية في المزيج الغازي السابق ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )، أو تعرّضه لإشعاعات كهرطيسية ذات طاقة محددة أو رفع درجة الحرارة إلى درجات عالية، يردي إلى حدوث التفاعل السابق بشكل انفجاري، وسريعاً جداً، وإلى تحرّر الطاقة الكبيرة المذكورة أعلاه.

إن هذه الحقائق تعني عدم كفاية التقريب الترموديناميكي لدراسة التفاعلات الكيميائية خاصة، والتحولات الفيزيائية أيضاً، الأمر الذي يدل على ضرورة الاهتمام بما يجري في الخطوات الأولية لدى بدء حدوث التحول أو التفاعل الكيميائي في المنظومة المدروسة. وهو الأمر الذي تدرسه الكيمياء الحركية أو علم حركة التفاعلات الكيميائية. وتدرس الحركة الكيميائية سرعات التفاعلات الكيميائية، والعوامل التي تؤثر في هذه السرعات، مثل: طبيعة المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة، وتراكيزها سواء في منظومات متاجنة أو غير متاجنة (عديدة الأطوار التي تتماس مع بعضها مباشرةً)، وتأثير درجة الحرارة في سرعات التفاعلات، وكذلك تأثير المواد الوسيطة (أو الحفازة، كما تسمى أحياناً)، والتي تخرج من التفاعل في نهاية المطاف، ولا تستهلك خلال حدوث التفاعل.

تمكننا دراسة حركة التفاعلات الكيميائية من تحقيق كثيراً من الأهداف بآن واحد، فهي تمكننا من التحكم بسرعات التفاعلات، سواء للحصول على أكبر مردود من التفاعل خلال أقل زمن ممكن، لخدمة الأغراض التجارية والصناعية، أو لوقف تفاعل غير مرغوب فيه أصلاً، والحد من حدوثه إلى أقل معدل ممكن، كما في حالة حدوث تآكل الحديد في الأوساط المائية والرطبة، وكما في حالة فساد الطعام بفعل البكتيريا، والأحياء المجهرية، وتمكننا دراسة حركة هذه التفاعلات من إطالة عمر الطعام، والدواء، وكثيراً من المواد الازمة للإنسان في كل مكان.

أما من الناحية النظرية، فإن دراسة العوامل المؤثرة على سرعات التفاعلات، والتعقق في آليات التفاعل تمكنا من معرفة كيفية حدوث التفاعل. وكما سنرى لاحقاً، أن التفاعل الكيميائي عموماً يحدث عبر سلسلة من المراحل المتتالية، والحاوية على مواد وسطية قبل حدوث الناتج النهائي للتفاعل، وذلك عبر اصطدام الجزيئات المتفاعلة بعضها مع بعض في شروط محددة. وفي البدء، لا بد من كتابة المعادلة الرياضية التي تصف هذه السرعة، والتي تتضمن آلية حدوث التفاعل. هذه الآلية التي تشكل افتراضاً لتفسير الحقائق التجريبية التي نحصل عليها في المخبر، والتي قد لا تكون وحيدة في كثير من الأحيان.

### 1 - 3. الجسيمات التي تدخل في التفاعلات الكيميائية

#### The Particles that involve in Chemical reaction

يحدث التفاعل الكيميائي في النهاية عبر التبادل في التأثير بين جسيمات عادية مختلفة، مثل: الذرات، والجزيئات، والجذور الحرة، والأيونات المختلفة، والمعقدات الكيميائية، وغيرها.

أ. الذرات Atoms: وأبسطها ذرة الهيدروجين المكونة من بروتون، والإلكترون في حالة الهيدروجين الخفيف، الذي يتواجد بنظائر ثلاثة، إضافة إلى الخفيف، هي: التقيل المدعى بالديتيريوم D، والأنقل المدعى بالتربيتوم T. ويوصف الإلكترون هذه الذرة الوحيدة عبرتابع الاحتمال P، الذي يصف احتمال وجود الإلكترون في حجم  $dV$  حول النواة البروتونية:

$$P = \psi^2 dV$$

حيث يمثل  $\psi$  التابع الموجي الذي يصف الإلكترون، ويكتب على النحو التالي - كتابع عقدي:

$$\psi = a + ib$$

ويكون مربع هذا التابع:

$$\psi = \psi \cdot \psi^* = (a + ib) \cdot (a + ib) = a^2 + b^2$$

وهو مقدار موجب دوماً. ويُخضع هذا الإلكترون أيضاً إلى شرط بور التالي:

$$m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$$

حيث يمثل  $m$  كتلة الإلكترون، و  $v$  سرعته، و  $r$  نصف قطر بور، و  $n$  العدد الكمومي - موجب صحيح. ويعبر عن طاقة الذرة بالشكل التالي:

$$E = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{A}{r}$$

ونصف قطر المدار:

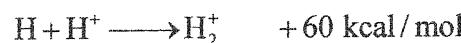
$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2} = -n^2 \cdot B$$

ونصف معادلة شرودينغر لـ الإلكترون هذه الذرة، والتي تكتب على النحو التالي:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

حيث تمثل  $E$  طاقة الإلكترون، و  $U$  الطاقة الكامنة. ويتحدد كل الإلكترون بأربعة أعداد كمومية ( $s, l, m, n$ )

**بـ. الجزيئات molecules:** وأبسطها جزيء أيون الهيدروجين الذي يتشكل عبر التفاعل:



والجزيء الذي يتكون من ذرتين هيدروجين:



والتي تترافق بانتشار حرارة كبيرة نسبياً تساوي تقريباً 100 kcal/mol، وذلك عندما تصبح الذرتان على مسافة توازنية بحدود 0.74 أنغستروم. ويتشكل هذا الجزيء لدى اقتراب الذرتين ( $H$ ) من بعضهما، ويوصف ذلك بالإضافة الخطية للتوازع الموجية

الذرية، فإذا كان الإلكترون (1) لدى الذرة الأولى A، والإلكترون الثاني (2) لدى الذرة الثانية B، حصلنا على:

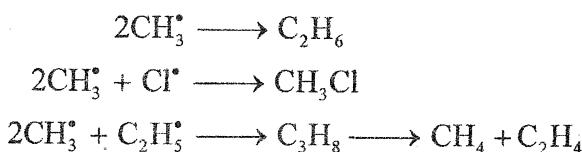
$$\psi = c_1 \psi_A(1) + c_2 \psi_B(2) = c_1 [\psi_A(1) \pm \psi_B(2)] \quad (5.1)$$

ويكون مربع التابع:

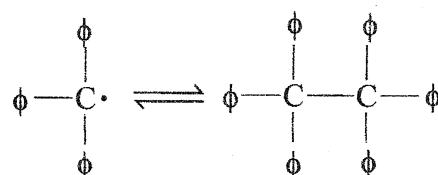
$$\psi^2 = c_1^2 [\psi_A^2(1) + \psi_B^2(2) \pm 2\psi_A(1)\psi_B(2)]$$

ويكون للدين الأوليين تناظر كروي حول كل من النواتين A و B، بينما يكون للدين الثالث تناظر قطعي ناقص محraqah في A و B.

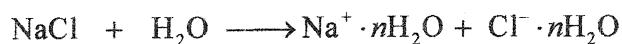
ج. **الجذور الحرة Free Radicals**: هي اجتماع عدد من الذرات التي لا تحمل بمجملها شحنة كهربائية، مثل:  $\text{H}^\bullet$ ،  $\text{O}^\bullet$ ،  $\text{CH}_3^\bullet$ ،  $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ . ويكون لهذه الجذور عمر قصير جداً لا تتجاوز واحد من مليون من الثانية، وهذه الجذور قادرة على الدخول في تفاعلات كثيرة حين تشكلها. وينشأ عن ذلك تشكيل روابط جديدة بسرعات كبيرة:



ويكون لبعض الجذور ثبات متميز بسبب وجود حالة عدم تموضع الإلكترون في الجذور، مثل حالة جذر الفينيل:  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ ، لذلك، عند التوازن التالي الذي لا ينمازح إلى اليمين بسرعة، وكقاعدة، بل يكون عكسياً:

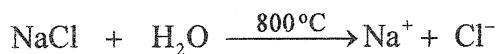


د. **الأيونات Ions**: نحصل على الأيونات لدى تحطيم غير متجانس لرابطة كيميائية، كما نحصل على أيونات الصوديوم، والكلور لدى انحلال الملح في الماء:



(بلوره صلبه)

ولا نحصل على هذه الأيونات مستقلة من الملح الصلب إلا بالانصهار الذي يحدث في درجات حرارة عالية ( $800^\circ\text{C}$ ):



بلوري صلب

ويمكن الحصول على أيونات بطرق مختلفة جداً. فلنفترض أن الذرة A بالإشعاع الإلكتروني (بيتا) العالي السرعة، يمكن الحصول على الأيون:



والأيونات الموجبة الناتجة تكون فعالة بحيث يمكن أن نحصل من البروتونات على ارتباط مع غاز خامل، مثل النيون:



د. المعقّدات Complex: يمكن للذرات أن ترتبط مع مجموعة ذرية أخرى لتشكيل معقد، مثل:  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، أو أن ترتبط مجموعة ذرية مع أخرى لتشكيل معقد آخر، مثل:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3]$ ، وقد تكون معقّدات مشحونة، مثل:  $(\text{PtCl}_6)^{2-} \cdot 2\text{K}^+$ ، وقد تكون المعقّدات مجموعة مخلبية، أحادية السن  $\text{SCN}^-$ ، أو ثنائية السن، مثل: أسيتيل أسيتون  $\text{Ac}-\text{Ac}$ ، أو  $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$ ، ومنها التي تتضم الإلكترونات، وأهمها القادرة على منح الإلكترونات لتشكيل ظاهرة التمخلب المعروفة.

## ٤- المهام الرئيسية للحركة الكيميائية

### Key Purpose of Chemical Kinetics

يحتاج الكيميائي إلى تسريع تفاعل ما، وإلى تبطيء تفاعل آخر، وسوى ذلك من التحكم في سرعة حدوث التفاعلات، سواء لغاية صناعية أو بيئية أو منع تأكل المعادن، وتلف الأغذية، والأدوية أو لزيادة الإنتاج الصناعي لسلعة ما خلال زمن قصير، والخ.

إن دراسة قوانين حدوث التفاعلات مع الزمن، ودراسة سرعات التفاعلات النوعية، ومعرفة العوامل التي تؤثر في هذه السرعة، كلها أمور تمكن الكيميائي من وضع القوانين التجريبية لهذه التفاعلات، وتصنيفها، والبحث عن إمكانية الوصول إلى نموذج رياضي مناسب لكل من هذه الأصناف من التفاعلات، وكذلك الحال، فإن مهام الحركية الكيميائية معرفة المراحل المفصلة للتفاعل، ومعرفة المراحل، والمواد الداخلة الوسطية التي تتشكل قبل تشكل المواد النهائية الناتجة عن التفاعل، وفي أية شروط، وكذلك الحال من أجل حسابات ثوابت السرعات لهذه التفاعلات، وأنصاف أعمارها، وغير ذلك. وذلك سواء كانت التفاعلات متجلسة تجري في طور واحد أو سائل أو غازي أو غير متجلسة تجري في أطوار مختلفة على تماش فيما بينها عبر سطوح فاصلة تجري عليها التفاعلات الكيميائية.

### 1 – 5 حركة التفاعلات الكيميائية والمنحنيات الحركية

#### Chemical Reaction Kinetics and Kinetic Curves

تعرف سرعة التفاعل الكيميائي بأنها معدل تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة بالنسبة للزمن كما ذكرنا سابقاً. فإذا كان لدينا التفاعل الرمزي التالي:



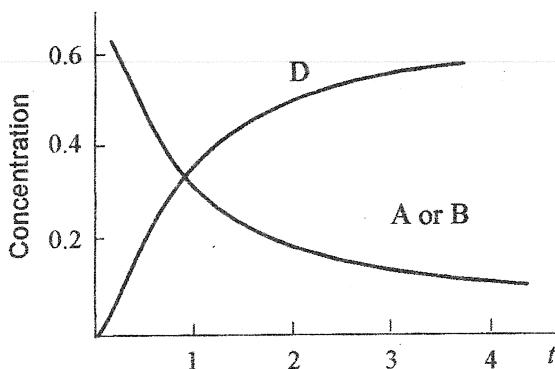
فإن سرعة هذا التفاعل تعطى إما بمعدل تناقص تركيز المادة A أو المادة B وفقاً للعلاقةين التاليتين:

$$v = -\frac{dc_B}{dt} \quad \text{أو} \quad v = -\frac{dc_A}{dt} \quad (7.1)$$

أو بمعدل تزايد تركيز الناتج D بالنسبة للزمن:

$$v = \frac{dc_D}{dt} \quad (8.1)$$

وتحتمل سرعة التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة، ودرجة الحرارة، وطبيعة المواد الداخلة في التفاعل، كما تعتمد أيضاً على طبيعة الوسط الذي يحدث فيه التفاعل، وعلى



الشكل (1-2): منحنيات تغير تركيز المواد الناتجة، والمتفاعلة مع الزمن.

العامل الحفاز إن وجد. يمثل الشكل (1-2) تغيرات تركيز المواد الناتجة أو المتفاعلة مع الزمن. نلاحظ من هذا الشكل (1-2) أن تركيز المواد المتفاعلة يقل بسرعة في المراحل الأولى من التفاعل، ثم يتباطأ حتى نهاية التفاعل، بينما يحدث العكس بالنسبة للنواتج. نستنتج من ذلك أن سرعة التفاعل الكيميائي تتاسب طرداً مع تركيز المواد المتفاعلة وفقاً للعلاقة التالية:

$$v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (9.1)$$

حيث تمثل  $k$  ثابت سرعة التفاعل، وتشير  $n$  و  $m$  إلى مفهوم يدعى مرتبة التفاعل بالنسبة إلى المادتين المتفاعلتين A و B على الترتيب.

إن حديثنا أعلاه تمركز حول التفاعلات التي تحدث عند حجم ثابت، ولكن قد يحدث التفاعل عند حجم متغير، لذلك يمكن ربط معادلة السرعة بالحجم. لنوضح ذلك وفقاً للتفاعل الكيميائي التالي:



تحتوي هذا التفاعل المعاملات стехиометрия ( $\nu_i$ ) (Stoichiometric coefficients) لكل من المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه  $A_i$ . فإذا كانت هذه المعاملات  $(\nu_i)$  موجبة للمواد الناتجة عن التفاعل، وسالبة بالنسبة للمواد الداخلة فيه، فإنه يمكن كتابة العلاقة التالية لمجمل التفاعل بالشكل التالي:

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (10.1)$$

وتكون سرعة التفاعل بهذا التعبير تمثل المفهوم العام للسرعة، ويمكن تعريف مدى التفاعل extent of reaction، المعبر عنه بالرمز  $(x_i)$  بالعلاقة التالية:

$$n_i = n_{i0} + v_i \xi \quad (11.1)$$

حيث تمثل  $n_{i0}$  عدد المولات الأولية للمواد المتفاعلة أو المواد الناتجة، و  $n_i$  عدد المولات في وقت لاحق بعد بدء التفاعل. وبذلك يكون لدينا:

$$dn_i = v_i d\xi \quad (12.1)$$

وتعرف سرعة التفاعل عندئذ بمعدل تغير مدى التفاعل:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (13.1)$$

وبما أننا نستخدم التركيز في وصف حركية التفاعلات الكيميائية، فيجب تقسيم المعادلة (13.1) على الحجم الكلي  $V$ ، وبذلك نحصل على العلاقة التالية:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{[A_i]}{dt} \quad (14.1)$$

وبالتالي، فمن أجل التفاعل التالي:



تكون عبارة السرعة على النحو التالي:

$$v = \frac{1}{-1} \frac{[A]}{dt} = \frac{1}{-2} \frac{[B]}{dt} = \frac{[X]}{dt} \quad (15.1)$$

وبذلك نحتاج دوماً إلى معادلة كيميائية موزونة لتفسير سرعة التفاعل (v)، وتكون سرعة التفاعل موجبة دوماً (لدى تزايد تركيز المادة الناتجة مع الزمن، أو لدى تناقص تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن). وعموماً يكون حجم المنظومة ثابتاً، فإذا لم يكن الأمر كذلك، فإن السرعة تصبح تابعة لتغير هذا الحجم وفقاً للعلاقة التالية:

$$v = \frac{1}{V_i} \cdot \frac{d([A_i] \cdot V)}{dt} = \frac{1}{V_i} \frac{d[A_i]}{dt} + \frac{[A_i]}{V_i} \frac{dV}{dt} \quad (16.1)$$

ولا ينعدم الحد الثاني في الطرف الأيمن من العلاقة (16.1) إلا إذا كان الحجم ثابتاً، وعندما يكون  $dV/dt = 0$ .

## 6 - مرتبة التفاعلات الكيميائية

### Order of Chemical Reactions

لقد أثبتت التجارب أن سرعة التفاعل تابعة لتركيز المواد المتفاعلة، وبعض الأحيان، لتركيز المواد الناتجة. فإذا كان لدينا التفاعل التالي:



فإن سرعته تعطى تجريبياً على النحو التالي:

$$v = k_n \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \quad (17.1)$$

ووجد تجريبياً أن سرعة التفاعل تتناسب مع القوة  $n_1$  لتركيز المادة A، والقوة  $n_2$  لتركيز المادة B، وتتساوي المرتبة الكلية للتفاعل مجموع المرتبتين السابقتين، أي  $n = n_1 + n_2$ . وبالتالي فإن مرتبة التفاعل تمثل مقداراً تجريبياً بحثاً، ولا تتساوي غالباً الأمثل المتمثلة في المعادلة الكيميائية، وتأخذ أي عدد صحيح أو كسري، ويمكن أن تأخذ الصفر أو أي قيمة سالبة. وليس من الضروري أن يكون هناك علاقة بين المرتبة والأمثل الستيكيمترية في التفاعل. فمثلاً من أجل التفاعل التالي:



ليس بالضرورة أن تكون المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A هي الواحد، وبالنسبة للمادة B من المرتبة الثانية، ويمكن أن يكون هذا صحيحاً فقط إذا حدث التفاعل بمرحلة واحدة. وتتحصر أهمية مرتبة التفاعل في تزويدنا بمعلومات حول الطريقة التي تعتمد فيها السرعة على التركيز.

## Molecularity of Reaction

## 7 - جزيئية التفاعل

تحت معظم التفاعلات الكيميائية في عدة خطوات، وتحدد سرعة التفاعل الخطوة الأبطأ، وتدعى تحت اسم الخطوة المحددة للسرعة. تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات المتفاعلة في هذه الخطوة، والتي تتحدد بعضها مع بعض لتعطي النواتج. ويمكن القول إن هذا التعريف ليس دقيقا تماما، إذ إنه ليس من السهل دوما تفسير المعنى الدقيق للمشاركة في التفاعل. وكما سند لاحقا في نظرية التصادمات، التي تفترض أن التفاعل يتم نتيجة تصادم الجزيئات أو الشوارد المتفاعلة مع بعضها، يمكن تعريفها بأنها عدد الجزيئات أو الشوارد التي يصطدم بعضها ببعض في المكان نفسه واللحظة نفسها المسببة إلى حدوث التفاعل الكيميائي. وطبقا لهذا التعريف، فإن التفاعلات الكيميائية تكون أحادية الجزيء أو ثنائية الجزيء، وإلخ. تمثل جزيئية التفاعل كمية نظرية، ولمعرفتها لا بد من معرفة آلية التفاعل، وذلك خلافا لمرتبة التفاعل التجريبية. فالجزيئية لا تأخذ إلا أعدادا صحيحة، ولا تأخذ أرقاما كبيرة، لأن التفاعلات الناشئة عن تصادم أكثر من ثلاثة جزيئات غير متحملة ونادرة جدا.

## Rate Constant of Reaction

## 1 - ثابت سرعة التفاعل

يساوي ثابت سرعة التفاعل عدديا سرعة التفاعل عندما تكون تركيز جميع المواد المتفاعلة متساوية واحد مولار. وتعتمد واحدة ثابت السرعة على الوحدات المستخدمة للتركيز، وعلى مرتبة التفاعل. فإذا كانت مرتبة التفاعل تساوي  $n$ ، فلن علاقة السرعة تكتب بالشكل التالي:

$$v = k_n \cdot c^n \quad (16.1)$$

واستنادا إلى هذه العلاقة يمكن أن نكتب:

$$k_n = \frac{v}{c^n} = \frac{\text{mol liter}^{-1} \text{ sec}^{-1}}{(\text{mol liter}^{-1})^n} = (\text{mol liter}^{-1})^{1-n} \text{ sec}^{-1}$$

فعندما تكون مرتبة التفاعل تساوي الصفر، فإن واحدة ثابت السرعة تساوي:

$$k_0 = \text{mol liter}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

وعندما تكون  $n = 1$  ، فإن  $k_1 = \sec^{-1}$ . وهذا فإن واحدة ثابت السرعة متغيرة مع تغير مرتبة التفاعل.

وتجدر الإشارة إلى أن قيمة ثابت السرعة تزداد بشكل كبير بازدياد درجة الحرارة، وقد يتضاعف مرات عدة إذا ارتفعت درجة الحرارة 10 درجات مئوية فقط. ويمكن أن نشير أن بعض أسرار الحياة تكمن ضمن هذا الثابت، لأن آلاف الفياغلات الكيميائية التي تجري في جسم الإنسان أو الحيوان عند درجة حرارة  $37^{\circ}\text{C}$ ، والتي تحدث بشكل طبيعي في هذه الظروف، إذ إنه إذا ارتفعت درجة الحرارة عدة درجات مئوية فإنها تحدث بشكل عشوائي، مما يؤدي إلى الموت.

## 1 - ١٩ العمل على المعلمات المركبة Obtaining kinetic data

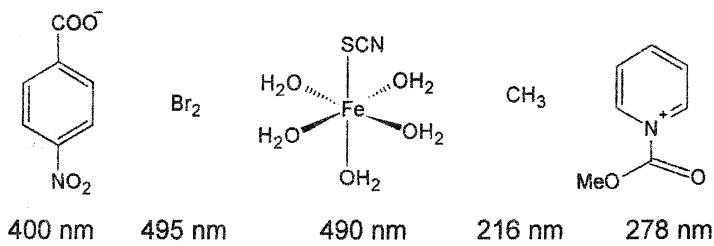
تمثل المعطيات الأساسية لتحليل التفاعلات الكيميائية تغير التركيز مع الزمن. سنبين في هذه الفقرة كيف يمكن قياس هذه المعطيات، وهذا يمثل الموضوع الأساسي للدراسات الحركية. تمثل القياسات الحركية بالفعل متطلبات الباحث. أولاً، تحدث التفاعلات في مجال متعدد من الزمن من أجزاء الثانية إلى اللانهاية، ثانياً - تتعلق معظم التفاعلات بالميزاج المعقّدة، التي يمكن أن تكون مكونات بتراكيز متغيرة بشكل واسع. ويتطلب قياس تراكيز هذه المواد جميعها إفرادياً. ثالثاً - طلماً أنت تعامل مع المزيج التفاعلي، يجب استغلال الطرائق الفيزيائية لقياس التراكيز مع مسار التفاعل. وأخيراً - يتطلب تطبيق تقنيات تكنولوجية لقراءة التراكيز. سنشير في الفقرات الآتية إلى أهم الطرائق الفيزيائية، والكيميائية للحصول على المعطيات الحركية.

## Spectrophotometers

1 - 9 - 1 الطرائق الطيفية

كما نعلم أن الجزيئات تمتض الصورة عند توافرات محددة، وتعزى هذه التوازرات إلى الانتقالات بين سويات الطاقة، فمثلاً، بين سويات الطاقة الاهتزازية، والإلكترونية وغيرها. ويعد المجال الطيفي المرئي - فوق البنفسجي المجال الملائم للاستخدام في

دراسة حركية التفاعلات الكيميائية (200 nm – 1000 nm). إن معظم الجزيئات تمتلك في المجال UV بدرجات مختلفة، ولكن يمكن أن نتعرف وجود المجموعات الوظيفية التي تمتلك بشدة في المجال المرئي، ويطلق على هذه المجموعة اسم الكروموفورات. نورد فيما يلي بعض الأمثلة حول المكونات التي يمكن استكشافها بوساطة امتصاص – UV في التجارب الحركية: Vis



يمكن ربط درجة امتصاص الضوء بصورة مباشرة بتركيز المكونات الماصة للضوء بقانون بير – لامبرت:

$$I = I_0 \exp(-\epsilon cl) \quad (17.1)$$



حيث يمثل  $I_0$  شدة الضوء الوارد عبر العينة، و  $I$  شدة الضوء الخارج منها، و  $\ell$  المسار الضوئي الذي يعبره الضوء،  $c$  تركيز العينة،  $\epsilon$  معامل التخادم. يتعلق معامل التخادم بالمكونات الماصة للضوء، وطول الموجة. ويعزى طول المسار إلى طول المفاعل الذي يحوي العينة. عادة يكون مصنوعاً من الكوارتز، ويعرف تحت اسم cuvette (أنبوب اختبار خاص بالجهاز الطيفي)، ويكون معروفاً الأبعاد (عادة يساوي 1 cm).

يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل التالي:

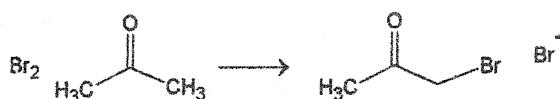
$$\ln I = \ln I_0 - \epsilon cl \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = -\epsilon cl \quad (18.1)$$

يمثل المقدار  $\ln (I_0 / I)$  الامتصاصية  $A$ ، التي في الحالة العامة يمكن تسجيلها من خلال

الجهاز الطيفي بصورة مباشرة. وتناسب الامتصاصية طرداً مع التركيز:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (19.1)$$

لاستبطاط التركيز من الامتصاصية المقاسة تحتاج إلى معرفة  $\epsilon$ . يتم ذلك عادة بقياس الامتصاصية لسلسلة من الحالات بتركيز معروفة، ومن ثم يرسم تغيرات  $A$  بدلالة  $c$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $\epsilon$ . إذا كانت دراستنا منحصرة بالعمليات من المرتبة الأولى فقط، تحتاج فقط إلى تركيز ممدة نسبياً، بحيث تكون كافية لمعرفة الامتصاصية. فمثلاً يمكن استخدام الامتصاصية من أجل تفاعل برومة الأسيتون بوجود وسط حمض:



(ليس بالضرورة تعديل المعادلة السابقة) من هذه المكونات جميعها، فقط يمتص  $\text{Br}_2$  الضوء بصور ملحوظة عند طول الموجة 495 nm، وتعد قياسات الامتصاصية عند هذا الطول للموجة ملائمة لقياس تركيزه. إذا، تعد القياسات الامتصاصية ملائمة جداً في الحالة العامة، فهي سهلة، وسريعة، وغير مشكوك بها. يمكن دراسة الجزيئات المختلفة في المزيج التفاعلي حتى وإن كانت المكونات المختلفة تمتضى عند مجالات من أطوال موجة مختلفة. ولكن يمكن أن يحدث الامتصاص Vis - UV في مجال عريض، بحيث يعطي إمكانية لامتصاص مكون أو أكثر عند طول موجة محددة. يمكن تطبيق المبدأ نفسه في قياسات الطيف تحت الأحمر.

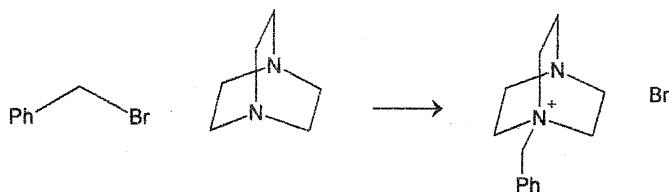
ويمكن أيضاً استخدام الطنين النووي المغناطيسي البروتوني H-NMR، بربط طول القم بالتركيز. من الجدير الإشارة إلى أن المكونات الكيميائية المستقلة يمكن مراقبتها، ولكنها تمثل طريقة تحليلية غير سريعة.

### Conductivity measurements

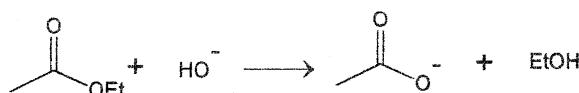
### ٩ - ٢ - قياسات الناقلة

نعلم أن الشوارد في المحلول تستطيع أن تنقل التيار الكهربائي، وتنتقل مقاومة المحلول بتركيز الشوارد ونوعها. في الواقع، إن الناقلة، التي تمثل مقلوب المقاومة،

تناسب طرداً مع تركيز الشوارد. إذا تعلق التفاعل بتغيير عدد المكونات المشحونة، فيمكن مراقبة العمليات التي تحدث في التفاعل بوساطة قياس التغير في الناقلة. فمثلاً، تم اكتشاف أن التفاعل الآتي، الذي فيه المكونات الطبيعية تتفاعل لتعطى مكونات مشحونة، يبدي زيادة في الناقلة:



يؤدي التفاعل الآتي (في المحاليل المائية) إلى تغير في عدد شوارد  $\text{OH}^-$ ، ولكنه كما هو معروف فإن شوارد  $\text{OH}^-$  تتميز بناقلتها العالية، وطالما تستهلك في سير العملية، فلا بد من أن تنخفض الناقلة مع الزمن:



يمكن أن تكون العلاقة بين التركيز، والناقلة، في الواقع ملائمة فقط كطريقة مستخدمة لقياسات التركيز النسبي، وهي ملائمة من أجل الحركيات من المرتبة الأولى. فهي أيضاً سهلة وسريعة لقياس الناقلة باستخدام أنواع مختلفة من الأجهزة الكهربائية الحديثة.

### Gas Pressure

### 1 - 9 - 3 ضغط الغاز

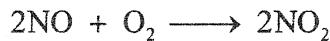
يتعلق ضغط الغاز  $p$  بحجمه  $V$ ، وعدد المولات،  $n$ ، ودرجة الحرارة،  $T$ ، وفقاً لقانون الغازات المثالية:

$$pV = nRT \quad (20.1)$$

يمكن إعادة ترتيب العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$\frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad (21.1)$$

حيث تمثل  $n_i$  عدد المولات الغاز  $i$ . ولكن الضغط الجزيئي  $P_i$  للمكون  $i$  يمثل مقياساً للتركيز. في التفاعلات المرتبطة في الغازات، يمثل الضغط المقاس الضغط الكلي المبدول بوساطة الجملة. ولكن، للحصول على القياسات الحركية، تحتاج إلى معرفة التركيز، الذي يمثل الضغط الجزيئي، للمكونات المستقلة. وبالتالي يتطلب تحديد وسيلة لربطهما. وهذا يمثل هدف هذه الدراسة. لندرس التفاعل بين NO و O<sub>2</sub> في الطور الغازي:



نلاحظ أن عدد المولات الداخلة يختلف عن عدد المولات الناتجة، أي أن الضغط سيتغير مع مسار التفاعل، ويتناسب الضغط الكلي المقاس في هذه الحالة. ويمثل الضغط الكلي مجموع الضغوط الجزئية، حسب قانون دالتون:

$$P_T = P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} \quad (22.1)$$

يوجد ثلات كميات مجهولة في الطرف الأيمن لهذه العلاقة، وقيمة مقاسة واحدة فقط، أي الضغط الكلي. وبالتالي، لحل هذه المسألة، يجب إدخال بعض الشروط الخارجية. لنفترض أنه عند اللحظة صفر لا يكون NO<sub>2</sub> موجوداً، وبالتالي فإن NO، و O<sub>2</sub> يمثل مزيجاً بنسبة 2:1، كنسبة استكيمترية للتفاعل. إذا رمنا إلى الضغط الجزيئي البدائي لـ O<sub>2</sub> بالرمز  $P_{\text{O}_2}^0$ ، والضغط الجزيئي البدائي لـ NO بالرمز  $P_{\text{NO}}^0$ ، فيمكن تمثيل هذه الحالة في السطر الأول في الجدول (1).

لنفترض أنه بعد اللحظة  $t$ ، فإن الضغط الجزيئي لـ O<sub>2</sub> سينخفض بمقدار  $\Delta P_{\text{O}_2}$ ، ووفقاً لاستكيمترية التفاعل، ينخفض الضغط الجزيئي لـ NO بالمقدار  $\Delta P_{\text{NO}}$ ، والضغط الجزيئي لـ NO<sub>2</sub> يتصاعد بالمقدار  $\Delta P_{\text{NO}_2}$ . إن هذه الحالة متمثلة في السطر الثاني في الجدول التالي:

	$\Delta P_{O_2}$	$P_{NO}$	$P_{NO_2}$	$P_T$
1	$P_{O_2}^0$	$2P_{O_2}^0$	0	$3P_{O_2}^0 \equiv P_0$
2	$P_{O_2}^0 - \Delta P_{O_2}$	$2P_{O_2}^0 - 2\Delta P_{O_2}$	$2\Delta P_{O_2}$	$3P_{O_2}^0 - \Delta P_{O_2}$
3	$\frac{1}{3}P_0 - \Delta P_{O_2}$	$\frac{2}{3}P_0 - 2\Delta P_{O_2}$	$2\Delta P_{O_2}$	$P_0 - \Delta P_{O_2}$
4	$P_T - \frac{2}{3}P_0$			

ينحصر هدفنا الآن في تحديد  $\Delta P_{O_2}$  بدلالة الكميات المقاسة. يوجد مرحليان. انطلاقاً من السطر 2 إلى السطر 3 في الجدول (1) استخدمنا تلك الحقيقة في أن  $P^0 = 3P_{O_2}^0$  واستبدلت بديلاً من  $P_{O_2}^0$ . من السطر 3 نلاحظ أن  $P_T = P_0 - \Delta P_{O_2}$ ، وبالتالي فإن  $\Delta P_{O_2} = P_0 - P_T$ . تستخدم هذه القيمة للانتقال من السطر الثالث إلى السطر الرابع

للتعبير عن  $P_{O_2}$  بدلالة المقاييس المقاسة:

$$\Delta P_{O_2} = P_T - \frac{2}{3}P_0 \quad (23.1)$$

توجد وسائل كثيرة قادرة على قياس الضغط، عن طريق أجهزة قياس الضغط، أو أجهزة إلكترونية متعددة، التي يمكن من خلالها قراءة الضغط المطلق. إذا تم قياس التركيز بوحدة الضغط، فيمكن التعبير عن ثابت السرعة بوحدة  $\text{mmHg}^{-1} \text{s}^{-1}$  وللوضيح ذلك بالمثال التالي.

مثال (1): ليكن التفاعل الغازي التالي:



الذي يجري تحت حجم ثابت، وبفرض أن  $P$  تمثل الضغط الكلي عند الزمن  $t$ ، استنتاج العلاقة بين  $v = d[\text{N}_2]/dt$ ، والسرعة  $dP/dT$ .

الحل: يمكن حل هذه المسألة على النحو التالي. يمكن كتابة سرعة التفاعل كما يلي:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \quad (25.1)$$

وبناءً على قانون الغازات العام، يمكن أن نكتب:

$$P = \frac{n}{V} RT = cRT \quad (26.1)$$

حيث  $c$  تمثل تركيز جميع المواد المتفاعلة والناتجة، وبناء على ذلك يمكن كتابة العلاقة (26.1) بالشكل التالي:

$$P = ([\text{NO}] + [\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{N}_2]) RT \quad (27.1)$$

وبأخذ مشتق الضغط بالنسبة للزمن، نجد:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{d([\text{NO}] + [\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{N}_2]) RT}{dt} \\ &= RT \left\{ \frac{d[\text{NO}]}{dt} + \frac{d[\text{H}_2]}{dt} + \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} + \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \right\} \end{aligned} \quad (27.1)$$

وبحسب مفهوم السرعة، أي تغير التركيز بالنسبة للزمن، تحول العلاقة (27.1) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dP}{dt} = RT(-2v - 2v + v + 2v) = -RTv \quad (28.1)$$

حيث تشير  $v$  إلى السرعة، وفقاً للعلاقة (25.1). يمكن كتابة العلاقة (28.1) كما يلي:

$$v = -\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (29.1)$$

وإذا أخذنا بالحساب العلاقة (25.1)، وذلك بالنسبة إلى  $[\text{N}_2]$ ، نجد أن:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (30.1)$$

وهكذا تكون قد ربطنا تغير التركيز بدالة تغير الضغط.

#### ١ - ٩ - ٤ الطريقة الكهربائية (الكيمياء الكهربائية)

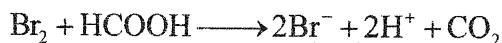
##### Electric Method(Electrochemistry)

كما نعلم أن القوة المحركة الكهربائية (EMF) (المقاومة بالفولط) الناشئة عن الخلية الإلكتروكيميائية تتعلق بتركيز المكونات في الخلية. بإنشاء خلية مؤلفة من

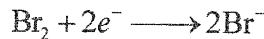
مسريين ملائمين، يمكن قياس تركيز أنواع مختلفة من الشوارد في المحلول. إن مثل هذين المسريين يمكن أن يقدمما مقادير مقاومة مطلقة ونسبة للتركيز. وبالتالي فإن هذه الطريقة غير مشكوك بها، وحساسة للشوارد الفردية (انتقائية)، وسريعة الاستجابة، وتستخدم بصورة واسعة في أثناء دراسة تفاعلات الشوارد في المحلول.

فمثلاً، تستخدم الكيمياء الكهربائية في دراسة أكسدة حمض النمل بوساطة البروم

في المحلول المائي:



يستخدم مسريان في المحلول: مسri الكلوريل كمقارن ( فهو لا يؤدي أي دور في التفاعل، بل لأن الخلية تحتاج إلى مسريين )، ومسri البلاتين. يحدث عند البلاتين عملية إرجاع:



وبالتالي، فإن قيمة الكمون الناشئ عن المسri البلاتيني مرتبطة بتركيز البروم، والبروميد. يمكن إظهار أن الكمون الناشئ عن الخلية،  $E$ ، يعطى بالعلاقة التالية:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2]}$$

حيث تمثل  $E^0$  القوة المحركة الكهربائية القياسية الناشئة عن الخلية (قيمة معروفة)،  $R$  ثابت الغازات العام، و  $F$  ثابت فارادي،  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ . إذا حدث التفاعل بزيادة من  $\text{Br}^-$ ، فإن الكمون الناشئ عن الخلية يتعلق ببطء بتركيز  $\text{Br}_2$ . وبالتالي نستطيع مراقبة التفاعل من خلال هذه الطريقة.

### 1 - 9 - 5. الطرائق الكيميائية

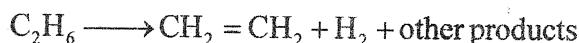
يمكن قياس التركيز بالطرائق التقليدية في التحليل الكيميائي، مثل المعايرة. إن مثل هذه الطرائق بطيئة نسبياً، وتطلب هذه الطرائق نزع جزء من المزيج التفاعلي (عينة من المزيج التفاعلي)، ومن ثم يوقف التفاعل (إخماد) في أثناء التحليل، وذلك إما

بالتبريد السريع، أو نزع أحد الكواشف الكيميائية. تمثل الحلمهة القلوية للأستر مثلاً بسيطاً حول المزيج التفاعلي، الذي يخدم بإضافة كمية زائدة معلومة من الحمض لإيقاف التفاعل، ومن ثم يعاير الحمض المتبقى بوساطة قلوي قياسي. وبهذه الوسيلة، يتم تحديد تركيز القلوي في المزيج التفاعلي.

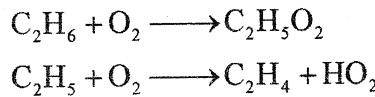
تستخدم بعض التحاليل الكيميائية الجهاز الكروموموتوغرافي الغازي (GC)، وقد يكون مربوطاً مع جهاز مطيافية الكتلة. يفصل جهاز الكروموموتوغرافياً مكونات المزيج باستخدام غاز خامل لجرفها نحو نهاية العمود، ويسمح لبعض السوائل بالانفوج عبر المواد الصلبة التي يتشكل منها العمود. تهاجر بعض المكونات بسرعات مختلفة نحو نهاية العمود، بحيث يمكن مراقبتها عند أزمنة مختلفة بعد حقن العينة. وبالتالي نستطيع قياس تراكيزها بصورة معزولة. يمكن أن يقوم ببساطة الكاشف بتسجيل التغير في الناقلة الحرارية للغاز الناشئ عن جزيئاته، أو يمكن لجهاز مطيافية الكتلة أن يكشف عن ماهية الجزيئات، وكذلك التعرف على هويتها. ويمكن أيضاً استخدام مطيافية الكتلة لقياس والتعرف على هوية المكونات بصورة مباشرة – بدون استخدام GC. فمثلاً يمكن استخدام هذه الطريقة من التحليل في دراسة التحلل الضوئي للأستير الدهيد (يعني عادة التحلل الضوئي تفاعل التكسير، أو التحطيم عن طريق التشيع بالضوء). يمكن أن تحدث أكثر من عملية معقدة في هذا التفاعل:



(لا ضرورة لموازنة المعادلة في عمليات التكسير الضوئي). يمكن الكشف عن جميع المواد الناتجة الثلاثة الممكنة بنسب صغيرة للمزيج التفاعلي في GC عند لحظات معروفة، وقياس طول قم الفصل التي تظهر. ويمكن أيضاً تحليل التحطيم الحراري للإيتان باستخدام GC:



(لا ضرورة لموازنة المعادلة في عمليات التكسير). يمكن استخدام مطيافية الكتلة لمراقبة سرعات التفاعلين التاليين، اللذين يحدثان في الجو:

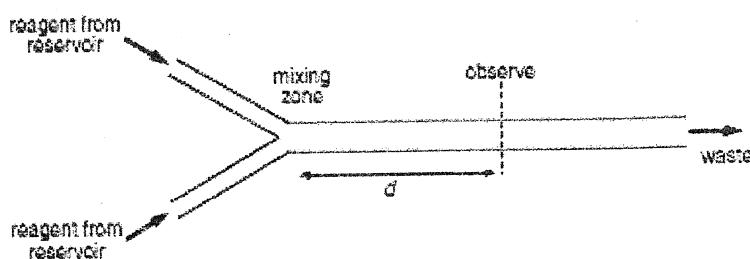


يتمتع الناتجان  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ، و  $\text{C}_2\text{H}_4$  بكث مختلفة، ويمكن كشفهما بصورة منفصلة بوساطة جهاز طيف الكتلة.

### 9 - 6 دراسة التفاعلات السريعة Studying fast Reactions

بالإضافة إلى الطريقة التي يجب اختيارها لمراقبة تركيز المكونات المتفاعلة، يمكن أيضا دراسة كيف تمتزج المواد المتفاعلة، ويبدا التفاعل الكيميائي. إن هذا النوع من المسائل يعتمد من أجل التفاعلات السريعة، ولا تعد الطريقة جيدة إذا حدث المزج خلال ثانية للمواد المتفاعلة. علاوة على ذلك، إن طريقتنا لقياس التراكيز يجب أن تكون بتلك الصورة السريعة (والكافية) لأخذ القياسات عند درجات زمنية للتفاعل. إن هذه الفكرة العامة تفرض الطرائق المتطوره من أجل قياس هذه التفاعلات السريعة. سندرس هنا بعضها من هذه الطرائق.

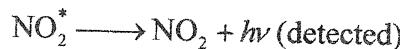
1. التدفق المستمر: تتحصر الفكرة في تدفق المواد المتفاعله (يمكن أن تكون غازات أو محليل) عبر الأنابيب التفاعلي، وبعد ذلك تترك لمتزج، ويستمر تدفقها نزولا في الأنابيب التفاعلي. توافق المسافة المختلفة فروقات مختلفة قبل المزج، وقبل بدء التفاعل. في أثناء التدفق المستمر للمواد المتفاعله، يمكن إجراء المراقبة عند آية مسافة (وبالتالي عند آية لحظة). تمثل الطريقة وسيلة لمراقبة المزج السريع، وتطبق لمراقبة التفاعل بلحظات بطيئة وبصورة مختلفة عن التفاعل العادي [الشكل (3-1)].



الشكل (3-1): مخطط توضيحي لطريقة التدفق المستمر.

يمكن أن يحدث المزج خلال 1 ms بحيث يمكن دراسة التفاعلات ذات أنصاف أعمار بجزء من التدرج الزمني ms. تكون سرعة التدفق النموذجية حوالي  $10 \text{ m s}^{-1}$  وبالتالي فإن المسافة 1 cm تتوافق سرعة تدفق التفاعل 1 ms. يتم مراقبة التفاعل عن طريق الأجهزة الطيفية التي تمثل التقانة السريعة جداً. ولكن من العيوب الأساسية لهذه الطريقة تتحقق في أنها تتطلب كمية وافرة من الكواشف، وخصوصاً إذا كان هدفنا دراسة التفاعل السريع حيث يتطلب سرعة كبيرة للتدفق. فمثلاً تستخدم هذه الطريقة لدراسة التفاعل المعقد بين  $\text{Fe}^{2+}$  وثيوسيانات  $\text{SCN}^-$  في محلول المائي. يمتص الناتج المشكل بقعة في الجزء المرئي للطيف، وبالتالي يمكننا بسهولة مراقبته عن طريق الجهاز الطيفي.

وقد تستخدم هذه الطريقة في الطور الغازي. في هذه الحالة، تتم عملية التحكم بالتدفق بوساطة المضخة الموصولة في نهاية الأنابيب، ويزود الغاز من الطرف الآخر. فمثلاً، إن التفاعلات بين ذرات الأكسجين مع مكونات أخرى يمكن دراستها بتوليد الذرات O من المفرغ الكهربائي، ومن ثم يتدفق في الأنابيب نحو الأسفل. يتم إدخال المواد المتفاعلة في الأنابيب، وتراقب سرعة التفاعل مع O بعد ذلك. وتتحقق المسألة في كيفية قياس تركيز ذرات O في أنابيب التدفق. من إحدى الوسائل لتحقيق ذلك هي كالآتي. يتم إدخال كمية صغيرة من NO داخل أنابيب التدفق، وتتفاعل بسرعة مع O لتشكل نواتج NO مثارنة إلكترونياً، المشار إليها بالشكل  $\text{NO}_2^*$ ، ومن ثم بسرعة تصدر الفوتونات (في الجزء الأخضر للطيف)، وتراقب بعد ذلك عن طريق مقياس الأجهزة الطيفية الخاصة. وأخيراً، يتفاعل  $\text{NO}_2^*$  مع الذرة O، لتشكل NO من جديد:



وفي أثناء هذا التفاعل السريع، يتعدد NO، ويتناسب الإصدار الأخضر طرداً مع تركيز الذرات O.

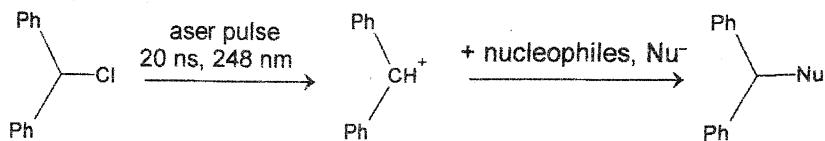
إن الإنزيم يرتبط مع NADH بقوة، ولتوضيح تفاصيل الآلية يتطلب تحديد ثابت السرعة من أجل فكك المعقد enzyme – NADH. درست هذه الآلية باستخدام تقانة التدفق المتوقف، وتم مراقبة التفاعل عن طريق تغير الفلورة من NADH في أثناء ارتباطه مع الإنزيم.

2. التحلل الضوئي الوميضي (Flash Photolysis): تتحصر فكرة هذه الطريقة في استخدام الوميض الحاد والقصير للضوء (قد يكون ناشئاً عن الليزر) لتشكيل مكونات فعالة، تكون عادة جذوراً حرة. ومن ثم، يراقب تفاعل هذه المكونات مع الكواشف المتمثلة في الجملة، عادة، عن طريق الأجهزة الطيفية.

تستخدم هذه الطريقة عادة لدراسة التفاعلات السريعة للجذور الحرة. ولكن لا تتطلب مسألة مزج المواد المتفاعلة في هذه الحالة. ولكن يمكن أخذ القياسات عند أزمة عادية، ويتطلب ذلك سرعة في المراقبة. يمكن ذكر المثالين التاليين:

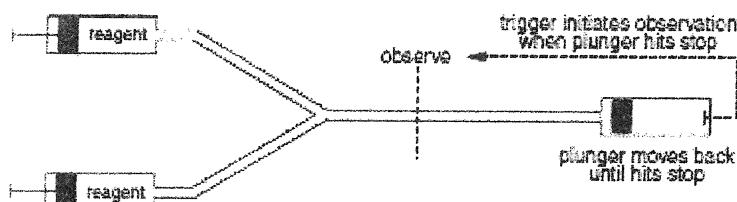
a. إعادة اتحاد جذرين  $\text{CH}_3$ ، لتشكل الإيتان. درس هذا التفاعل عن طريق تشكيل جذور الميتيل بوساطة التحلل الضوئي للأسيتون (استخدمت النبضة الليزرية الضوئية بلحظات من ns). وتم بعد ذلك مراقبة تركيز الجذور الحرة  $\text{CH}_3$  عن طريق الأجهزة الطيفية.

b. تفاعل شاردة ثاني فينيل ميتيليون المشكّلة بعد استخدام النبضة الليزرية يبلغ ثابت السرعة من المرتبة الثانية المقاس حوالي  $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ .



**التدفق المتوقف Stopped flow:** تعد التجهيزات بسيطة جدا [الشكل (4-1)], وتعتمد على طريقة التدفق التي فيها تدفق الكواشف، وتمتزج بسهولة. ولكن، ينحصر الفارق في أن المزبج التفاعلي يدفع من خلال المكبس نحو الخلف إلى أن يبلغ نقطة التوقف. ومن ثم يوقف التدفق، ويبدأ القياس عند نقطة مثبتة (باستخدام الجهاز الطيفي). يمكن أحد الملاحظتين عند النقطة التي يكون المزج فيها تاما. تستخدم طريقة إيقاف التدفق فقط من أجل المحاليل. بخلاف عملية التدفق المستمر، يتطلب التدفق المتوقف قياسات في لحظات عادلة. ولكن، من الأفضل أن لا يتطلب كميات كبيرة من المواد المتفاعلة (قد يكفي حوالي  $1 \text{ cm}^3$ ). تكون عموماً السماحية الزمنية أقل سرعة من أجل التدفق المستمر. سنذكر مثالين مأخوذين من دراسة الإنزيمات:

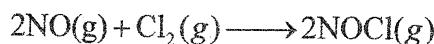
- الحفز الإنزيمي بواسطة ميلوبروكسيداز (موجود في الكريات البيضاء) لتشكل  $\text{HOCl}$  من  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{Cl}^-$ . يؤدي  $\text{HOCl}$  دوراً كافياً في قتل الجراثيم الفعالة في الخلايا. درس التفاعل باستخدام نظام التدفق المتوقف، وتم تحديد سرعة هذا التفاعل، وكذلك اكتشاف مواد وسطية انتقالية التي تتشكل على امتداد سير التفاعل، وتمتص عند أطوال موجية مختلفة، وبالتالي يمكن اكتشافها بصورة منفصلة.
- الحفز الإنزيمي للبني ثانوي هيدروجيناز لأكسدة حمض اللبن لتشكل بيرفات  $\text{:NAD}^+$  (pyrvate).



الشكل (4-1): مخطط توضيحي لطريقة التدفق المتوقف.

## أسئلة وتمارين

- 1-1 ما الفرق بين مرتبة التفاعل وجزئية التفاعل؟
- 1-2 هل يوجد علاقة بين مرتبة التفاعل والأمثال الإستكيمومترية؟
- 1-3 ما أهم الطرق المعتمدة لتحديد سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 1-4 اشرح طريقة الناقلية في قياس سرعة التفاعل الكيميائي.
- 1-5 ما الشرط الأساسي لاستخدام مطيافية UV، وتطبيقات الناقلية لمراقبة التفاعلات الكيميائية؟
- 1-6 عبر عن سرعة التفاعل الآتي بدلالة تغير تركيز المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة، ثم أوجد العلاقة بين سرعة التفاعل وتغير الضغط الكلي:



- 1-7 ليكن لدينا تفاعل تفكك أسيت الألدهيد في حجم ثابت الذي يحدث وفقاً للتفاعل التالي:



فإذا كان ضغط الألدهيد يساوي 250 mm Hg عند درجة حرارة 200 °C،  
والحجم 300 m lit، المطلوب:

1. حساب التركيز الأولي للأسيت الألدهيد قبل التفاعل.
2. كيف يمكن حساب سرعة التفاعل الإجمالي ابتداء من قياس تغير الضغط.

# **الفصل الثاني**

## **قوانين السرعة لتفاعلات البسيطة**

### **في الجمل المغلقة**

#### **The Rules of Simple Chemical Reactions in Close System**

#### **Introduction**

#### **2 - مقدمة**

ينحصر هدف دراسة الكيمياء الحركية (1) في تحديد - تجريبيا - ثابت سرعة التفاعل، وعلاقته بالعوامل، مثل: التركيز، درجة الحرارة، والحوافز، و (2) في فهم آلية التفاعل، أي عدد المراحل المرتبطة، وطبيعة المواد الوسطية المشكّلة.

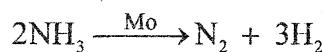
يمكن فهم موضوعات الكيمياء الحركية بصورة أسهل من الموضوعات الأخرى في الكيمياء الفيزيائية، مثل الترموديناميك، والميكانيك الكومي، ومجالات أخرى، وكذلك المعالجة النظرية للطاقات المرتبطة فقط من أجل الجمل البسيطة. علاوة على ذلك، يمكن أن تقدم التقريرات الميكروسكوبية الاختبارية للموضوعات بشكلٍ كامل معلومات مفيدة وهامة.

للدخول إلى مفهوم مرتبة التفاعل لا بد من مناقشة المعالجة العامة لعلاقات ارتباط سرعة التفاعلات الكيميائية البسيطة بمراتبها، والتأثير الأسّي للتراكيز في هذه السرعة، وإظهار الفرق الواضح بين مفهوم جزيئية التفاعل ومراتبه المختلفة مصادفة في التفاعلات الكيميائية المختلفة.

## Zero-order Reactions

## 2 - تفاعلات من المرتبة صفر

تعد هذه الأنواع من التفاعلات غير شائعة، وتحدث عادة في التفاعلات غير المتجانسة، مثل: تفكك الأمونيا عند درجات حرارة مرتفعة بوجود معدن الموليبدن كعامل حفاز:



وتمثل عملية تبخر سائل (مثل تبخر الماء) في حجم كبير جدا عند درجة حرارة ثابتة وسطح ثابت مثلاً فيزيائياً على هذا النوع من التفاعلات. وتكون سرعة التبخر ثابتة مع الزمن، ولا تتعلق بكمية السائل، وتعد فجأة حال انعدام كمية السائل. لا تعتمد سرعة التفاعل في هذا النوع من التفاعلات على تركيز المواد المتفاعلة، أي تكون ثابتة مهما كانت التراكيز. فمثلاً من أجل التفاعل الرمزي التالي:

A	→	B
$t = 0$	$a$	0
$t = t$	$a - x$	$x$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالشكل التالي:

$$\text{rate} = v = \frac{dx}{dt} = k_0 \cdot (c)^0 \quad (1.2)$$

حيث يشير  $c$  إلى تركيز المادة المتفاعلة A، ويشار إلى المرتبة بالدليل الأسني فوق القوسين. بما أن مرتبة التفاعل هي من المرتبة 0، تصبح العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = k_0 \quad (2.2)$$

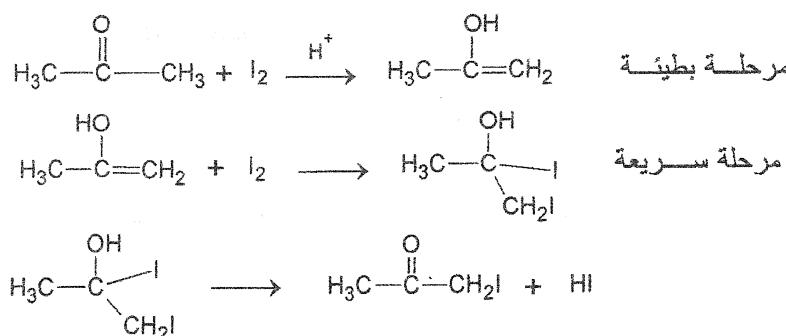
وبتكاملة العلاقة (2.2)، مع الأخذ بالحسبان أن  $x$  تساوي تركيز النواتج بعد مرور فترة زمنية قدرها  $t$  من التفاعل، نحصل على العلاقة التالية:

$$x = k_0 t + \text{const.} \quad (3.2)$$

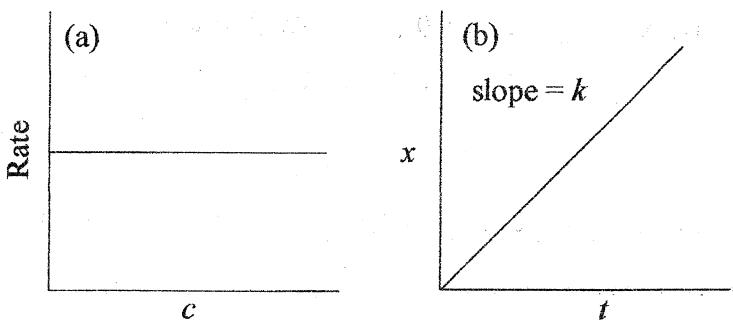
وبنطبيق الشروط البدائية للتفاعل عندما يكون  $x = 0$ ، نجد أن  $0 = k_0 t$ ، وبالتالي فإن ثابت التكامل  $0 = \text{constant}$ ، وتصبح وبالتالي العلاقة (3.2) بالشكل التالي:

$$x = k_0 t \quad (4.2)$$

وبرسم تغيرات  $x$  بدلالة  $t$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $k_0$ ، ويمر بنقطة البدء [الشكل (1-2)]. وفي الواقع لا يمكن أن تخيل بصورة واضحة كيف تتعد السرعة دون أن تتطابق، وكيف لا تتبع التركيز، وإن هذا يعزى إلى ظواهر معقدة غير مرتبطة كيميائياً فقط. وقد يعزى التفاعل إلى مراتب جزئية مختلفة، ولكن من المحتمل أن تكون إحدى المراتب الجزئية لإحدى المواد المتفاعلة من المرتبة صفر، ونعني بذلك أن السرعة لا تتعلق بتركيز هذه المادة، بل تتعلق بتركيز المواد الأخرى. وفي الحقيقة، إن الموضوع أكثر تعقيداً مما نتصور، ولا يمكن فهمه ببساطة إلا من خلال آلية التفاعل. فمثلاً، يمكن توضيح ذلك من خلال تفاعل الأسيتون مع اليود:



نلاحظ من المخطط السابق أن المرحلة البطئية لا تتعلق بتركيز اليود، وبما أنها تمثل المرحلة المحددة لسرعة التفاعل، وهذا ما يبرر استقلالية سرعة التفاعل عن تركيز اليود. ولكن إذا كان تركيز الأسيتون ممثلاً بكمية ملحوظة، فيمكن عد التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للأسيتون، ومن جهة أخرى، إذا كان تركيزه كبيراً، فهذا يعني أن تغير تركيزه مهم مع الزمن، فإن المرتبة الكلية للتفاعل من المرتبة صفر. ونستنتج مما سبق أنه من الضروري معرفة آلية التفاعل الكيميائي، قبل الحكم على مرتبته.



الشكل (1-2): التفاعل من المرتبة صفر: (a) مخطط تغير السرعة بدلالة تركيز المادة المتفاعلة، (b) المخطط المستند على العلاقة (4.2).

بعد عمر نصف التفاعل من أهم المعاملات الحركية، ويرمز له بالرمز  $t_{1/2}$ ، ويعرف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة، ويمكن استنتاجه لهذا النوع من التفاعلات باستبدال التركيز في المعادلة العامة (4.2) بنصف تركيز المادة المتفاعلة  $x = a/2$ ، أي أن:

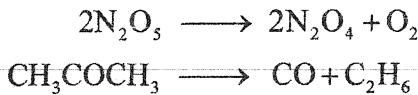
$$\frac{a}{2} = k_0 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (5.2)$$

ونلاحظ من العلاقة (5.2) أن عمر النصف يتاسب طرداً مع التركيز الأولي  $a$  للمادة المتفاعلة A.

### First-order Reactions

### 3 - تفاعلات من المرتبة الأولى

بعد هذا النوع من التفاعلات شائعاً، ويحدث غالباً عندما يكون المذيب المستخدم يمثل إحدى المواد المتفاعلة، مثل تفكك المركبات الغازية، وتفاعلات تفكك المواد المشعة والأزمرة، ويمكن أن هذا يحدث النوع في المحاليل السائلة أيضاً. ومن الأمثلة على التفاعلات من المرتبة الأولى، يمكن ذكر تفاعل غاز خامس أكسيد النيتروجين، وتفكك الأسيتون وفقاً للتفاعلات التالية:



ويكون التفاعل من المرتبة الأولى إذا كانت سرعته تعتمد فقط على تركيز إحدى مواد المتفاعلة. فمثلا، إذا كان التفاعل من الشكل التالي:

	A	→	P
$t = 0$	$a$		0
$t = t$	$a - x$		$x$

يكتب قانون السرعة بشكله التفاضلي كما يلي:

$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad (6.2)$$

يمكن كتابة هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{a - x} = k_1 dt \quad (7.2)$$

ويمكاملة هذه العلاقة في المجال من  $0$  إلى  $t = t$ ، ومن  $0$  إلى  $x$ ، نجد:

$$\int_0^x \frac{dx}{a - x} = \int_0^t k_1 dt$$

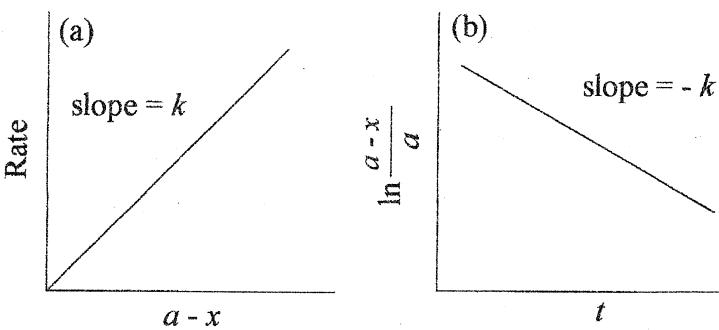
$$-\ln(a - x) = k_1 \cdot t + \text{constant} \quad (8.2)$$

يحدد ثابت التكامل من الشروط التالية: عندما يكون  $t = 0$ ، فإن  $x = 0$ ، وبالتالي فإن  $\text{constant} = -\ln a$ ، وبالتعويض في العلاقة (8.2)، نجد:

$$-\ln(a - x) = k_1 \cdot t - \ln a \quad (9.2)$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 \cdot t \quad \text{أو} \quad \ln \frac{a - x}{a} = -k_1 \cdot t \quad (10.2)$$

نلاحظ أن العلاقة (10.2) تمثل خطًا مستقيماً، ميله يساوي  $-k_1$ ، ونقطة استقراره على المحور  $\ln(a - x)$  تساوي  $\ln a$  [الشكل (2-2)].



الشكل (2-2): التفاعل من المرتبة الأولى: (a) مخطط تغير السرعة بدلالة تركيز المادة المتفاعلة، (b) المخطط المستند على العلاقة (10.2).

ويمكن أيضاً حساب عمر النصف  $t_{1/2}$ , وذلك بتعويض  $x = a/2$  في العلاقة (10.2)، وبإعادة ترتيبها نحصل على العلاقة التالية:

$$\ln \frac{a}{a-a/2} = k_1 \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \quad (11.2)$$

نلاحظ أن عمر النصف لا يتعلّق بالتركيز الأولي للمادة المتفاعلة. واستناداً لذلك، عندما يتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى الربع، أي أن  $x = a/4$ , فإن الزمن سيتمثل ثلاثة أرباع عمر التفاعل، أي أن:

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = 2t_{1/2} \quad (12.2)$$

ونستطيع أن نستنتج أيضاً أن:

$$t_{7/8} = \frac{\ln 8}{k_1} \quad (13.2)$$

مثال (1): لكي ينتج التفاعل من المرتبة الأولى 20% من النواتج يتطلب عشر دقائق. أوجد  $k_1$ ، وعمر النصف. وكم يلزم من الزمن حتى ينتج التفاعل 75% من الناتج.

الحل: بتطبيق العلاقة (10.2)، وبجعل  $x = 0.2$ , وبعد ترتيبها، نجد:

$$\ln \frac{1}{1-0.2} = k_1 \cdot 10 \Rightarrow k_1 = 0.0223 \text{ min}^{-1}$$

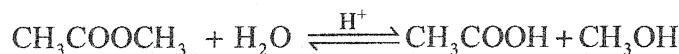
وبالتعويض في العلاقة (11.2)، نجد:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} = \frac{0.693}{0.0223} = 31.3 \text{ min}$$

عندما ينبع التفاعل 75%， وهذا يوافق الزمن  $t_{3/4}$ ، وبالتالي فإن:

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = 2t_{1/2} = 2 \times 31.3 = 62.6 \text{ min}$$

يعد التحلل المائي لأسيدات الميتيل في وسط حمضي تفاعلاً من المرتبة الأولى، ويحدث وفقاً للمعادلة التالية:



وهو يمثل أحد التفاعلات أحادية الجزيئية الكاذبة، على الرغم من وجود بجزئين في معادلة التفاعل، إلا أن معدل التفكك يعتمد فقط على تركيز الإستر، أما الماء فيوجد بكمية زائدة، لذلك فإن التغير في تركيزه لا يكون ملحوظاً في أثناء التفاعل. وفي هذا التفاعل يمكن ربط الحجم بمعادلة السرعة، وذلك بمعايرة حجوم معلومة من مزيرج التفاعل مع أساس قياس على فترات زمنية مختلفة، وتساوي كمية الأساس المستهلك في المعايرة في لحظة ما كمية الحمض الناتج عند اللحظة نفسها، أو تساوي كمية الإستر المتخللة عند تلك اللحظة.

	حجم الأساس الزمن		
	$V_0$	$a$	0
$t = 0$			
$t = t$	$V_t$	$a - x$	$x$
$t = \infty$	$V_\infty$	0	$a$

تمثل  $V_0$  حجم الأساس المستهلك عند بداية التفاعل والذي يساوي حجم HCl، و  $V_\infty$  حجم الأساس المستهلك عند نهاية التفاعل، والذي يساوي  $a + V_{\text{HCl}}$  حيث  $a$  يتفاعل، و  $V_t$

حجم الأساس المستهلك عند اللحظة  $t$ ، ويساوي  $x + V_{\text{HCl}}$ ، وتتجدر الإشارة إلى أن الأساس يستخدم في معايرة كل من حمض HCl (العامل الحفاز)، وحمض الخل الناتج. واستناداً لما سبق، نجد أن:

$$V_{\infty} - V_0 = a + V_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl}} = a$$

$$V_{\infty} - V_t = a + V_{\text{HCl}} - x - V_{\text{HCl}} = a - x$$

ويمثل التفاعل من المرتبة الأولى، فيمكن كتابة العلاقة (10.2) بالشكل التالي:

$$k_1 \cdot t = \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \quad (14.2)$$

مثال (2): عند إضافة  $1 \text{ cm}^3$  من خلات الميتيلى إلى  $20 \text{ cm}^3$  من HCl تركيزه  $0.05 \text{ M}$  عند  $25^\circ\text{C}$ ، وبعد فترات زمنية مختلفة، سُحبَت كمية من مزيج التفاعل مقدارها  $2 \text{ cm}^3$ ، وبمعايرتها مع الأساس تم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	0	75	119	$\infty$
حجم الأساس $(\text{cm}^3)$	19.24	24.2	26.6	42.03
تغير الحجم مع الزمن	$V_0$	$V_t$	$V_{\infty}$	

الحل: بتطبيق العلاقة (13.2) عند أزمنة مختلفة كما هو مبين في الجدول السابق، وحصلنا على قيم متقاربة لـ  $k_1$ ، فهذا يدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى، لأن العلاقة المطبقة تمثل بحد ذاتها التفاعل من المرتبة الأولى. وبتطبيق العلاقة (13.2) عند الزمن  $t = 75$ ، نجد:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = \frac{1}{75} \ln \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 24.2} = 0.0039 \text{ min}^{-1}$$

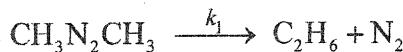
وعندما  $t = 119$ ، نجد:

$$k_1 = \frac{1}{119} \ln \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 26.6} = 0.0032 \text{ min}^{-1}$$

نلاحظ أن قيمة  $k_1$  تقريرياً ثابتة في كلتا الحالتين، وهذا، كما متوقع، يدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى.

مثال (3): عند دراسة تفاعل تفكك آزو ميتان عند الدرجة K 600 في حجم ثابت

وفقاً للتفاعل التالي:



حصلنا على النتائج التالية:

$t$ (sec)	0	1000	2000	3000	4000
$P_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3}$ (mm Hg $\times 10^{-2}$ )	8.3	5.72	3.99	2.78	1.94

أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى، ثم أوجد  $k_1$ ،  $t_{1/2}$ ،  $t_{3/4}$ ، و  $t_{7/8}$ .

الحل: إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى، فيجب أن يتحقق معادلة السرعة من المرتبة الأولى، أي:

$$\ln \frac{a-x}{a} = k_1 t$$

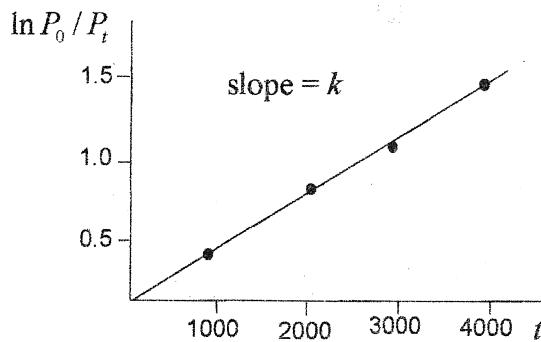
ويمكن كتابة هذه العلاقة بدالة الضغط بالشكل التالي:

$$\ln \frac{P_0}{P_t} = k_1 t \quad (15.2)$$

حيث تمثل  $P_0$  ضغط آزو ميتان الأولى، و  $P_t$  ضغطه عند اللحظة  $t$ . فإذا رسمنا تغيرات  $\ln P_0 / P_t$  مع الزمن، وحصلنا على خط مستقيم، نقول عندئذ أن التفاعل من المرتبة الأولى، لأن العلاقة السابقة تمثل بحد ذاتها معادلة مستقيم. وللحاق من ذلك نحتاج أولاً إلى الجدول التالي [بتطبيق العلاقة (15.2) عند الأرمنة المذكورة في الجدول السابق]:

$t$ (sec)	1000	2000	3000	4000
$\ln P_0 / P_t$	0.36	0.72	1.081	1.441
$k_1 (\times 10^4 \text{ sec}^{-1})$	3.601	3.602	3.605	3.603

يشير ثبات ثبات السرعة إلى أن التفاعل من المرتبة الأولى، لأن ميل أية نقطة على خط مستقيم يمثل نفسه. ويمكن التأكد من ذلك بيانياً كما ذكرنا أعلاه [الشكل (2)].



الشكل (3-2): تغيرات  $\ln P_0 / P_t$  بدلالة  $t$ .

كما هو متوقع، حصلنا على خط مستقيم، يمر من المبدأ، وميله يساوي  $k_1 = 3.602 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ، وهذا يتطابق مع القيمة المحسوبة نظرياً الممثلة في الجدول السابق. ولحساب أزمنة عمر النصف، نطبق العلاقات (2.11) – (2.13)، فينتج:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} = \frac{0.693}{3.602 \times 10^{-4}} = 1924 \text{ sce}$$

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = 2t_{1/2} = 2 \times 1924 \text{ sce} = 3848 \text{ sce}$$

$$t_{3/4} = \frac{\ln 8}{k_1} = 5772 \text{ sce}$$

نلاحظ أن أزمنة النصف تتضاعف في كل مرة. وتجدر الإشارة إلى أنه يجب أن تكون الفروق بين زمينين متساوية، وهذا ما يدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى أيضاً:  $\Delta t = t_{7/8} - t_{1/2} = 1924$ ، و  $\Delta t = t_{3/4} - t_{1/2} = 1924$ .

### Second-order Reactions

### – 4 – تفاعلات من المرتبة الثانية

تنتمي إلى هذا النوع من التفاعلات الكثير من التفاعلات المتجلسة في الطورين الغازي والسائل، مثل تفكك وتشكل يوديد الهيدروجين، تصفين خلات الإيتيل في وسط قلوي أو مجموعة من التفاعلات ثنائية الجزيء بمشاركة الذرات والجذور الحرة.

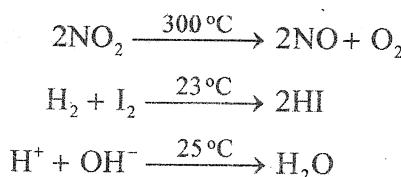
إن التفاعلات التي تتناسب سرعتها مع جداء تركيزي جسيمين، أو مع مربع تركيز جسيم واحد، تعد من التفاعلات من المرتبة الثانية. ويمكن التعبير عن هذه التفاعلات بالتفاعل الرمزي التالي:



يمكن كتابة عدة أشكال لقانون السرعة من أجل التفاعل السابق:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dc}{dt} = k_2 c_A^2 c_B^0 ; \quad v = -\frac{dc}{dt} = k_2 c_A^1 c_B^1 \\ v &= -\frac{dc}{dt} = k_2 c_A^0 c_B^2 \end{aligned} \quad (17.2)$$

يمكن أن تكون المواد المتفاعلة عبارة عن جسيم واحد، وتكون المرتبة متساوية 2 بالنسبة إلى هذا الجسيم. ومن الأمثلة على التفاعلات من المرتبة الثانية، يمكن ذكر التفاعلات التالية:



ولكتابية معادلة السرعة لتفاعلات المرتبة الثانية، نميز حالتين:

1. الحالة الأولى: عندما تكون التراكيز البدائية للمادتين المتفاعلتين متساوية، وفي

هذه الحالة، نميز أيضاً حالتين:

أ. عندما تكون المعاملات الإستكيمومترية للمواد المتفاعلة متساوية، يمكن

التعبير عن هذه الحالة بالشكل التالي:

	A	+	B	→	D
$t = 0$	$a$		$a$		0
$t = t$	$a - x$		$a - x$		$x$

في هذه الحالة، يمكن كتابة علاقة السرعة بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 \quad (18.2)$$

بترتيب هذه العلاقة، وبإجراء التكامل من  $t = 0$  إلى  $t = t$ ، نحصل على النتيجة التالية:

$$v = \frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{constant} \quad (19.2)$$

يمكن حساب ثابت التكامل من الشروط الأولية، أي عندما  $t = 0$ ، يكون  $x = 0$  وبالتعويض في العلاقة (19.2) نجد أن  $\text{constant} = 1/a$ . وتصبح العلاقة (19.2) في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \frac{1}{a} \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (20.2)$$

وبرسم تغيرات  $1/(a-x)$  بدلالة الزمن، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $k_2$ ، ونقطة استقراره على المحول  $y$  يمثل  $1/a$  [الشكل (4-2)]. ويمكن تحديد ثابت السرعة حسابياً وعند أية لحظة زمنية للتفاعل من العلاقة الآتية:

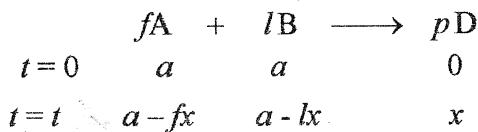
$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

ولتحديد عمر النصف نوضع  $x = a/2$  في العلاقة (20.2)، لتصبح بالشكل التالي:

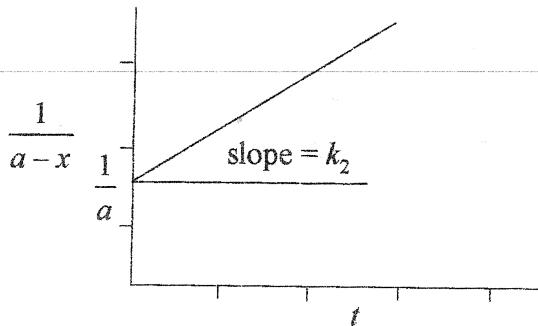
$$t_{1/2} = \frac{1}{ak_2} \quad (21.2)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن نصف العمر متناسب عكساً مع التركيز الأولي للمادة المتفاعلة.

بـ. عندما تكون الأمثل الإستكيومترية غير متساوية، مثل التفاعل التالي:



وتكتب في هذه الحالة معادلة السرعة بالشكل التالي:



الشكل (4-2): تغيرات  $1/(a-x)$  بدلالة الزمن من أجل التفاعل من المرتبة الثانية.

$$\frac{dx}{[(a/f)-x]^2} = f l k_2 dt \quad (22.2)$$

بمكاملة هذه العلاقة من  $(x=0, t=0)$  إلى  $(x, t)$  نجد:

$$\int_0^x \frac{dx}{[(a/f)-x]^2} = f l k_2 \int_0^t dt$$

وبالتالي فإن:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = f l k_2 t \quad (23.2)$$

يمكننا أن نكتب هذه العلاقة بدلالة تركيز A أو B:

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{a} = l k_2 t \quad \leftarrow \quad \frac{1}{x} = \frac{1}{a} + l k_2 t \quad (24.2)$$

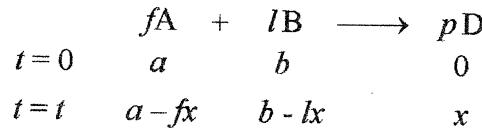
نلاحظ من هاتين العلقتين أن قانون سرعة التفاعل شبيه جداً بقانون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى إحدى المواد المتفاعلة فقط. برسم تغيرات أحد تركيز المواد المتفاعلة بدلالة الزمن نستطيع تحديد ثابت السرعة. ويمكن أيضاً كتابة العلاقة (24.2) كما يلي:

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{a} = k_{app} t$$

حيث يمثل  $k_{app} = l k_2$  ثابت السرعة الظاهري.

2. الحاله الثانيه: عندما تكون تراكيز المواد البدائيه غير متساوية. في هذه الحاله يمكن كتابة معادله السرعة بالشكل التالي:

أ. عندما تكون الأمثل الإستكيموريه غير متساوية، مثل التفاعل التالي:



وبالتالي يمكن كتابة معادله السرعة بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a - fx)(b - lx) \quad (22.2)$$

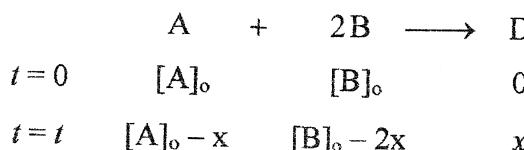
بترتيب هذه العلاقة، وبإجراء التكامل من  $t = 0$  إلى  $t = t$ ، ومن  $x = 0$  إلى  $x$ ، نحصل على النتيجه التاليه:

$$\begin{aligned} \int_0^t k_2 dt &= \int_0^x \frac{1}{fb - la} \left[ \frac{f}{a - fx} - \frac{l}{b - lx} \right] dx \\ k_2 t &= \frac{1}{fb - la} \ln \frac{a(b - lx)}{b(a - fx)} \end{aligned} \quad (23.2)$$

وبما أن  $a = [A]_0$ ، و  $b = [B]_0$ ، فيمكن كتابة العلاقة (23.2) بالشكل التالي:

$$k_2 t = \frac{1}{l[A]_0 - f[B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} \quad (24.2)$$

يمكن رسم المعطيات التجريبية وفقا لهذه العلاقة، وذلك برسم الطرف الأيمن بدالة الزمن. لنوضح ذلك بحالات خاصة للتفاعل من الشكل:



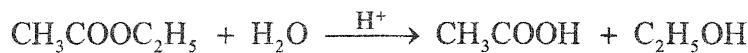
إذا كانت المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادتين المتفاعلتين من المرتبة الأولى، فهذا يعني أن استهلاك مول واحد من المادة A يلزم 2 مول من المادة B، يمكن كتابة معادلة السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 - x)([B]_0 - 2x)$$

وبالمكاملة نحصل على العلاقة التالية، أو بتعويض  $f = 1$  في العلاقة (24.3)، نحصل على النتيجة نفسها:

$$k_2 t = \frac{1}{2[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} \quad (25.2)$$

يوجد بعض التفاعلات التي تعرف تحت اسم تفاعلات الوساطة الذاتية، التي تتم عادة في المحاليل بوجود وسيط حمضي، كما هو الحال في تفاعلات حممهة خلات الإيتيل وفقاً للتفاعل التالي:



نلاحظ أن هذا التفاعل يعطي المزيد من الحمض مع الزمن، أي يكون تركيز الوسيط بازدياد دائم، في حين يبقى تركيز الماء ثابتاً. وبفرض أن  $c = [\text{H}^+]$ ، وأن  $a$  تركيز الأستر البدائي، تصبح معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(c + x)$$

وبإجراء عملية التكامل بالتجزئة، نجد:

$$\int_0^t k_2 dt = \int_0^x \frac{dx}{(a - x)(c + x)} = \int_0^x \frac{1}{a + c} \left[ \frac{1}{c + x} + \frac{1}{a - x} \right] dx$$

$$k_2 t = \frac{1}{a + c} \ln \frac{a(c + x)}{c(a - x)} \quad (26.2)$$

بـ. عندما تكون الأمثل الإستكيمترية متساوية، أي  $f = 1$ . في هذه الحالة تكتب معادلة السرعة بالشكل الآتي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (27.2)$$

بترتيب هذه العلاقة، وبإجراء التكامل من  $x = 0$  إلى  $x = t$ ، ومن  $t = 0$  إلى  $t = t$ ، نحصل على النتيجة التالية:

$$\int_0^t k_2 dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^x \frac{mdx}{a-x} + \int_0^x \frac{edx}{b-x}$$

حيث افترضنا أن  $m(b-x) + e(a-x) = 1$ . وبالتكاملة نجد:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{constant} \quad (28.2)$$

ويحدد ثابت التكامل كالعادة من الشروط الأولية، التي بتطبيقاتها على العلاقة (28.2)، نجد أن:

$$\text{constant} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b}$$

وبالتعويض في العلاقة (28.2)، نجد:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{a} = k_2 t$$

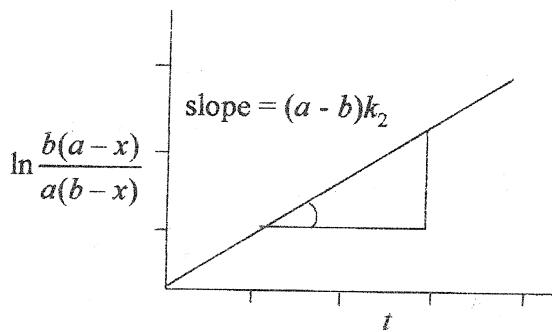
يمكن ترتيب هذه العلاقة، لتصبح بالشكل الآتي:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t \quad (29.2)$$

وتمثل أيضاً هذه العلاقة معادلة مستقيم ميله يساوي  $k_2$ ، وذلك برسم تغيرات الطرف الأيمن للمعادلة السابقة بدالة الزمن [الشكل (5-2)].

مثال (4): عند دراسة التحلل المائي لخلات الأيتيل بوسط أساسي وباستخدام تراكيز متساوية لكل من الإستر والأساس، حصلنا على النتائج التالية بعد المعايرة بالحمض المناسب:

$t$ (min)	0	5	15	25	35
V (ml)	16	10.24	6.13	4.32	3.41



الشكل (5-2): تغيرات الطرف الأيمن  
للعلاقة (29.2) بدلالة الزمن.

علماً أن  $V_t = a - x$  ،  $V_0 = a$   
أثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية.  
الحل: بتطبيق علاقات السرعة من المرتبة الثانية [العلاقة (20.2)]، نجد أن:

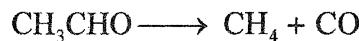
$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \Rightarrow k_2 = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{V_t} - \frac{1}{V_0} \right]$$

وبيطبيق هذه العلاقة وفقاً للجدول السابق نجد أن:

$t$ (min)	0	5	15	25	35
V (ml)	16	10.24	6.13	4.32	3.41
$k_2 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	-	7.0	6.7	6.9	6.6

نلاحظ أن ثابت السرعة تقريباً ثابت مع الزمن، وهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الثانية.

مثال (5): عند دراسة تفاعل تفكك الأسيت الألدييد عند درجة حرارة ثابتة، وتحت حجم ثابت، وفقاً للتفاعل التالي:



ومن خلال التجربة كان الضغط الأولي  $P_0 = 363 \text{ mmHg}$  عند الدرجة  $518^\circ\text{C}$ . وعند قياس تغير الضغط الكلي مع الزمن حصلنا على النتائج التالية:

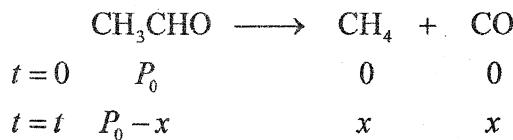
$t \text{ (sec)}$	42	105	242	480	840	1440
$P_t \text{ (mm Hg)}$	397	437	497	557	607	647

المطلوب إثبات أن التفاعل من المرتبة الثانية، وحساب قيمة  $k_2$ ، ثم احسب عمر النصف  $t_{1/2}$ ، و  $t_{3/4}$ ، و  $t_{7/8}$ .

الحل: للتحقق من أن التفاعل من المرتبة الثانية يجب أن تكون معادلة السرعة من الشكل التالي:

$$V = k_2 P_{\text{CH}_3\text{COH}}^2 \quad (30.2)$$

ومن معادلة التفاعل السابقة يمكن أن نكتب:



وبما أن  $P_t = P_0 + x$ ، فإن  $P_t = P_0 - P_0 + x = x$ ، ونؤول العلاقة (30.2) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (P_0 - x)^2 \quad (31.2)$$

نلاحظ أن هذه العلاقة مطابقة للعلاقة (20.2)، التي توافق العلاقة التالية:

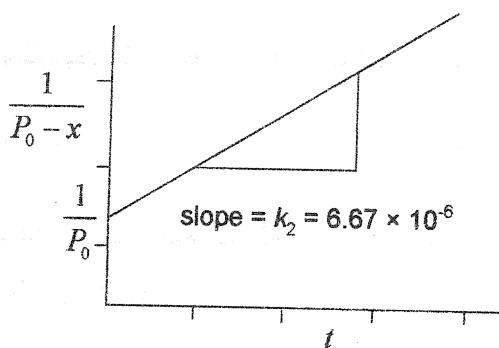
$$\frac{1}{P_0 - x} = k_2 t - \frac{1}{P_0} \quad (32.2)$$

ويتطلب تحديد الثابت  $k_2$ ، حساب قيمة  $x$ ، وبالتالي القيمة الممثلة في الطرف الأيسر للمعادلة السابقة، بحسب تعريف  $x$ . يتمثل أدناه نتائج هذه الحسابات:

$t$ (sec)	42	105	242	480	840	1440
$P_t$ (mm Hg)	397	437	497	557	607	647
$x$	34	74	134	194	224	284
$P(CH_3CHO)$	329	289	229	269	139	79
$1 / (P_0 - x)$	3.04	3.46	4.36	5.81	7.2	12.66
$k_2 (\times 10^6)$	6.9	6.67	6.65	6.38	5.3	6.88

نلاحظ من هذا الجدول أن قيمة ثابت السرعة متقاربة، وهذا ما يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الثانية. وبأخذ القيمة المتوسطة لثابت السرعة نلاحظ أنها تساوي  $6.48 \times 10^{-6} \text{ mmHg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

ويمكن التأكيد أيضاً من أن التفاعل من المرتبة الثانية بيانياً، وذلك برسم تغيرات  $1 / (P_0 - x)$  بدلاًلة الزمن. يمثل الشكل (5.5) هذه التابعية. ونلاحظ أن قيمة ميل هذا المستقيم الممثل في الشكل (5-2) ينطابق مع القيمة المتوسطة المحسوبة من العلاقة (32.2). ولحساب أزمنة الأنصاف نطبق العلاقات التالية:



الشكل (5-2): تغيرات الطرف الأيسر للعلاقة (32.2) بدلاًلة الزمن.

$$P = \frac{P_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{P_0 k_2} = 413 \text{ sec}$$

$$P = \frac{P_0}{4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{3}{P_0 k_2} = 1239 \text{ sec}$$

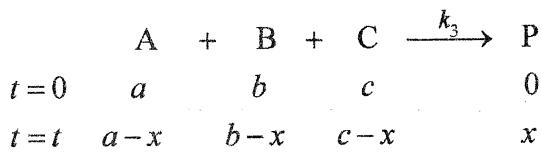
$$P = \frac{P_0}{8} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{7}{P_0 k_2} = 2891 \text{ sec}$$

من هذه النتائج نلاحظ أنه عندما يتقاصل التركيز بالمعامل  $\frac{1}{2}$  بصورة متالية، تتضاعف الفروقات بين الأزمنة، وهي خاصة مميزة لأزمة النصف لتفاعلات من المرتبة الثانية.

### Third-order Reactions

### 5 - تفاعلات من المرتبة الثالثة

تكون هذه التفاعلات قليلة نسبياً بالمقارنة مع التفاعلات من المرتبة الأولى والثانية. يمكن تمثيل التفاعل من المرتبة الثالثة بالشكل التالي:



وعندما تكون المراتب الجزئية للمواد المتفاعلة تساوي الواحد لكل منها، يمكن كتابة معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x) \quad (33.2)$$

ولتبسيط، يمكن عد  $a = b = c$ ، لتصبح العلاقة (33.2) بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3 \quad (34.2)$$

بإعادة ترتيب هذه العلاقة، وبالمكاملة وفقاً لما أجريناه في حالة التفاعلات من المرتبة الأولى والثانية، نجد:

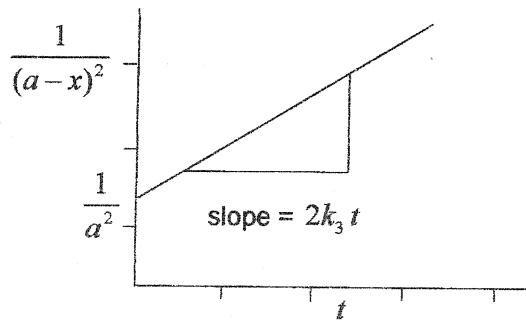
$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a-x)^3} = k_3 dt &\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 dt \\ \frac{1}{2(a-x)^2} &= k_3 t + \text{constant} \end{aligned} \quad (35.2)$$

ويحدد ثابت التكامل وفقاً للشروط البدائية، أي  $t = 0$ ، و  $x = 0$ ، وتطبيقه على العلاقة (35.2) نجد أن  $\text{constant} = 1/2a^2$ . وبالتعويض في (35.2)، نجد:

$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k_3 t \quad (36.2)$$

ويرسم تغيرات الحد الأول من الطرف الأيسر للعلاقة (36.2) بدلالة الزمن، نحصل على مستقيم ميله يساوي  $2k_3$  [الشكل (6-2)], ونقطة استقراره على المحور y تساوي  $1/a^2$ . ولحساب زمن النصف للمادة المتفاعلة عندما يكون  $x = a/2$ ، وبتعويضها في العلاقة (36.2)، نجد:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2a^2 k_3} \quad (37.2)$$



الشكل (6-2): تغيرات الحد الأول  
للطرف الأيسر للعلاقة (36.2) بدلالة  
الزمن.

أي أن عمر النصف في التفاعلات  
من المرتبة الثالثة يتاسب عكساً مع مربع التركيز.

مثال (6): عند إرجاع كلوريد الحديد بوساطة كلوريد القصدير وبكميات متساوية  
وفقاً للتفاعل التالي:



تم الحصول على النتائج التالية:

$t$ (min)	1	3	7	$\infty$
$x$ (g)	0.0134	0.0216	0.0361	0.0625

أثبت أن هذه التفاعل من المرتبة الثالثة.

الحل: بتطبيق العلاقة (36.2)، نجد أن:

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

وبتعويض المعطيات المبينة في الجدول السابق من أجل  $t = 1$ ، و  $t = 3$ ، أن  $k_3(t=1) = 87.9 M^{-2} min^{-1}$  و  $k_3(t=3) = 80.9 M^{-2} min^{-1}$ . نلاحظ أن القيمتين متقاربتان، وهذا ما يدل على أن التفاعل من المرتبة الثالثة. ويمكن على القارئ التأكيد من ذلك برسم تغيرات الحد الأول من الطرف الأيسر من العلاقة (36.2) بدلالة الزمن، الذي يمثل خطًا مستقيماً ميله يساوي  $2k_3$ .

مثال (7): عند اصطناع  $\text{NOCl}$  عند الدرجة  $20^\circ\text{C}$ ، تحت حجم ثابت وفقاً للتفاعل

التالي:



وعند ضغوط بدائية،  $P_0(\text{Cl}_2) = 110 \text{ mm Hg}$ ، و  $P_0(\text{NOCl}) = 471.7 \text{ mm Hg}$ ، وبقياس الضغط الكلي مع الزمن، حصلنا على النتائج

التالية:

$t \text{ (min)}$	0	3	7	13	22	40	70
$P_{\text{total}} \text{ (mm Hg)}$	801.7	780	767.2	755.4	745.3	734.1	724.6

المطلوب: بافتراض أن سرعة التفاعل تعطى بالشكل التالي:

$$V = k_3 P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Cl}_2}$$

تأكد أن هذا التفاعل من المرتبة الثالثة، ثم أوجد قيمة  $k_3$ ، وזמן النصف.

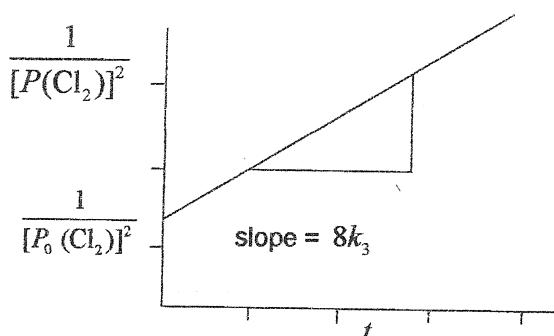
الحل: إذا كان التفاعل من المرتبة الثالثة، يجب تطبيق العلاقة التالية:

$$\frac{1}{[P(\text{Cl}_2)]^2} = 8k_3 t - \frac{1}{[P_0(\text{Cl}_2)]^2} \quad (38.2)$$

للتحقق من أن التفاعل من المرتبة الثالثة ببيانها، يجب رسم تغيرات  $\frac{1}{[P(Cl_2)]^2}$  بدلالة الزمن. فإذا حصلنا على خط مستقيم، فهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الثالثة، ميله يساوي  $8k_3$ . وهذا يتطلب إيجاد قيمة  $x$ ، ومقلوب الضغط  $\frac{1}{P(Cl_2)^2}$ ، حيث أن  $x = P_0 - P_{total}$ ، والضغط الكلي  $P_{total}$  لمواد الأولية، مطروحا منه قيمة  $P_0(Cl_2) = P_0(Cl_2) - x$ . أي أن:  $P_{total}(Cl_2) = P_0(Cl_2) - x$ ، وبناء على ذلك يمكن الحصول على النتائج الممثلة في الجدول التالي:

$t$ (min)	3	7	13	22	40	70
$x$	21.7	34.5	46.5	56.4	67.6	77.1
$P(Cl_2)$ (mm Hg)	88.3	75.5	63.7	53.6	42.4	32.9
$\frac{1}{[P(Cl_2)]^2} \times 10^4$	1.282	1.754	2.46	3.481	5.562	9.239
$k_3 \times 10^6$	1.9	1.57	1.65	1.51	1.48	1.5

من هذه النتائج نحصل على الخط البياني الممثل في الشكل (7-2). نلاحظ أن النتائج أدت إلى الحصول على تابعية خطية، وهذا ما يدل على أن التفاعل من المرتبة الثالثة، وميل المستقيم الناتج يساوي  $8k_3 = 1.2 \times 10^{-5}$ ، ومنه نجد أن  $k_3 = 1.51 \times 10^{-6} \text{ mmHg}^{-2} \text{ min}^{-1}$



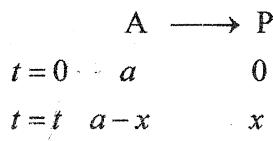
الشكل (7-2): تغيرات الطرف الأيسر للعلاقة (38.2) بدلالة الزمن.

نظيرية لهذا الثابت باستخدام العلاقة (38.2)  $[k_3(\text{average}) = 1.6 \times 10^{-6}]$ . وإيجاد زمن النصف نطبق العلاقة (37.2):

$$t_{1/2} = \frac{3}{2a^2 k_3} = \frac{3}{2[P(\text{Cl}_2)]^2 k_3} = \frac{3}{8 \times 1.6 \times 10^{-6} \times 110^2} = 19.27 \text{ min}$$

## 2 - تفاعلات من المرتبة العامة (١)

يمكن أن تأخذ المرتبة العامة للتفاعل أية قيمة كانت صحيحة أو كسرية، موجبة أو سالبة. وجد تجريبياً أنه يمكن التحقق من أن التفاعل من المرتبة الثالثة، وسنبين في هذه الفقرة الحل العام من أجل التفاعلات من المرتبة  $n$  لمادة واحدة متفاعلة، كما هو موضح في معادلة التفاعل التالية:



وبالتالي، يعبر عن علاقة السرعة بالنسبة لـ A بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a-x)^n \quad (39.2)$$

بفصل المتغيرات، وبكماءلة العلاقة الناتجة ضمن المجال  $0 \leq t \leq t$ ، تصبح بالشكل التالي:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k_n dt$$

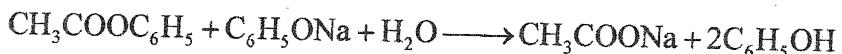
ويأخذ حل هذه العلاقة ، بعد تحديد ثابت التكامل من الشروط البدائية، الشكل التالي:

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = k_n t + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

يمكن كتابة هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = k_n t \quad (40.2)$$

تعد هذه العلاقة صالحة لجميع قيم  $n$  ما عدا  $n = 1$ . يمكن من خلال هذه العلاقة استنتاج العلاقة (36.2) وذلك بجعل  $3 = n$ , أي من أجل التفاعل من المرتبة الثالثة، وهي صالحة أيضاً من أجل المراتب السالبة، أي من أجل  $0 < n$ . وتكون مرتبة التفاعل سالبة عندما تتناسب السرعة عكساً مع التركيز مرفوعاً لقوة ما. فمثلاً في تفاعل تصفين أسيتات الفينول فينولات الصوديوم في وسط مائي حسب التفاعل التالي:



إذاً كان تركيز خلات الصوديوم مساوياً لتركيز أسيتات الفينول، الذي يساوي التركيز الأولي  $a$  في اللحظة  $t = 0$ , ويتشكل  $2x$  مول من الفينول عند اللحظة  $t$ , وبالتالي يمكن كتابة قانون السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2(c+2x)^{-1} \quad (41.2)$$

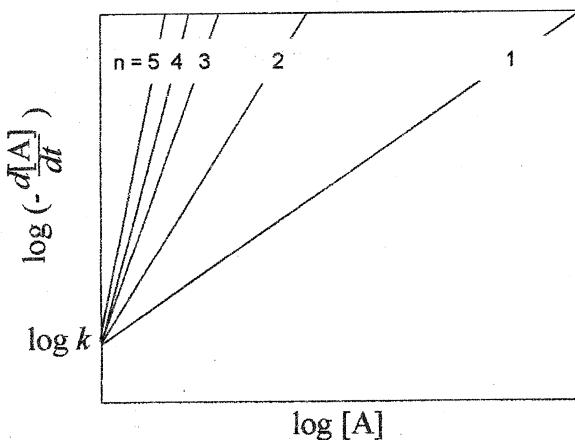
نلاحظ من هذه العلاقة أن التفاعل يتسم بالفينول المتشكل نتيجة لوجود الأُس السالب في الحد الثاني للطرف الأيمن للعلاقة (41.2). وبما أن مرتبة التفاعل الكلية تساوي مجموع المراتب الجزئية، فإن مرتبة التفاعل تزول المرتبة الأولى ( $1 = 2 - 1 = 1$ ).  $(n = 2 - 1 = 1)$ . ونكون بذلك وضحاها كيف يمكن أن تأخذ مرتبة التفاعل القيمة السالبة بالنسبة إلى إحدى المواد المتفاعلة (أو الناتجة).

يمكن حساب عمر النصف من أجل التفاعلات من المرتبة  $n$ , وذلك بتعويض قيمة  $x$  تساوي  $a/2$ , في المعادلة (40.2), ويجعل  $t = t_{1/2}$ , لتصبح بالشكل التالي:

$$k_n t_{1/2} = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a/2)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad (42.2)$$

يمكن كتابة هذه العلاقة بالصورة المختصرة:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n a^{n-1}} \quad (43.2)$$



الشكل (8-2): مخطط تغيرات لوغاریتم السرعة بدلالة لوغاریتم التركيز.

يمكن أيضاً استنتاج عمر النصف (37.2) من أجل التفاعل من المرتبة الثالثة بجعل  $n=3$ . في الحالة العامة لا يمكن إنشاء مخطط بسيط لاختبار مرتبة التفاعل، كما أجرينا ذلك من أجل التفاعل من المرتبة الثانية والثالثة. ولكن إذا كانت المرتبة معروفة، يمكن إنشاء مخطط فانت هو夫 لاستنتاج مرتبة التفاعل. في مخطط فانت هو夫، يرسم لوغاریتم السرعة بدلالة لوغاریتم التركيز للمكون  $A$ . ويعطي ميل الخطى الناتج مرتبة التفاعل  $n$ . يوضح الشكل (8-2) مخطط فانت هو夫 الذي يد صحيحاً من أجل قيم للمراتب الصحيحة. سنعرض بالتفصيل لطريقة فانت هو夫 لتحديد مرتبة التفاعل في فقرة لاحقة.

## More Complex Reactions

إن جميع التفاعلات التي نوقشت سابقاً تعد بسيطة من وجهاً نظر أنه يحدث فقط تفاعل واحد في كل حالة. ولكن قد لا تكون هذه الشروط ملائمة للتطبيق في التجربة الفعلية. يوجد ثلاثة أمثلة لتفاعلات أكثر تعقيداً سنناقشها هنا.

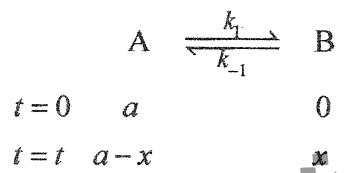
## Apposing Reaction

يعرف التفاعل العكوس بأنه التفاعل الذي يتم في اتجاهين متعاكسين في الوقت ذاته، أي هناك تفاعل مباشر من اليسار إلى اليمين، وتفاعل عكسي من اليمين إلى

## 7 - 1 التفاعلات العكوسية

اليسار، ويرمز لثابت التفاعل المباشر بالرمز  $k_1$ ، في حين يرمز لثابت التفاعل العكسي بالرمز  $k_{-1}$ . وسندرس هنا التفاعلات العكوسية من المرتبة الأولى، والثانية بدرجة من التفصيل، وكذلك التفاعلات العكوسية التي تتطلب فترة زمنية طويلة لإتمامها.

1. التفاعلات العكوسية من المرتبة الأولى: إن معظم التفاعلات العكوسية تتم بدرجة محددة، بحيث يمكننا دراسة كلتا السرعين: المباشرة والعكوسية. وهذا فإن التفاعلات العكوسية يمكن أن تحدث على مراحلتين عنصريتين:



ويعبر عن السرعة الكلية في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \quad (44.2)$$

وعند التوازن  $x = x_e$ ، لن يحصل تغير صافي في تركيز A مع الزمن، أي أن  $dx/dt = 0$  وبالتالي فإن:

$$k_1(a-x_e) = k_{-1}x_e \quad (45.2)$$

ومن هذه العلاقة نجد:

$$k_{-1} = k_1 \frac{(a-x_e)}{x_e} \quad (46.2)$$

بتعويض العلاقة (46.2) في العلاقة (44.2)، نجد:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1 \frac{a-x_e}{x_e} x \quad (47.2)$$

يمكن إعادة ترتيب هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ak_1}{x_e} (x_e - x) \quad (48.2)$$

بإجراء عملية فصل المتغيرات، تصبح العلاقة (48.2) بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{ak_1}{x_e} dt \quad (49.2)$$

بإجراء تكامل العلاقة (49.2) ضمن المجال من  $x = x_e$  إلى  $x = 0$  و  $t = t = 0$  إلى  $t = t$ ، نحصل على:

نحصل على العلاقة التالية:

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \int_0^t \frac{ak_1}{x_e} dt$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = \frac{ak_1}{x_e} t \quad (50.2)$$

يمكن التعبير عن المقدار  $a/k_1 x_e$  بصورة أخرى انطلاقاً من العلاقة (46.2)، وذلك بكتابتها بالشكل التالي:

$$k_{-1} x_e = k_1 a + k_1 x_e = k_1 (a + x_e) \Rightarrow$$

$$\frac{k_1 a}{x_e} = k_1 + k_{-1} = k \quad (51.2)$$

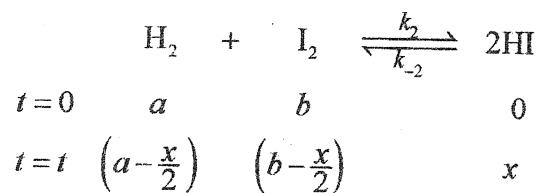
حيث تمثل  $k = k_{-1} + k_1$ . بتعويض العلاقة (51.2) في (50.2)، نحصل على معادلة السرعة لتفاعل العكوس من المرتبة الأولى:

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = k \cdot t \quad (52.2)$$

من الواضح أن هذه العلاقة تشبه معادلة السرعة من المرتبة الأولى (10.2)، وينحصر

الاختلاف في استبدال  $a$  بـ  $x_e$ ، و  $k_1$  بـ  $k_{-1} + k_1$ .

2. **التفاعلات العكوسية من المرتبة الثانية:** ذكر من الأمثلة على التفاعلات العكوسية من المرتبة الثانية التفاعل بين الهيدروجين والليود، المدروس من قبل الباحث بودنشتاين، عند درجات من الحرارة ضمن المجال  $250 - 500^\circ\text{C}$ :

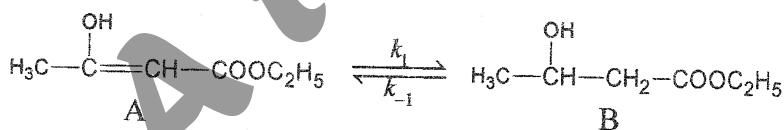


وتكتب معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \left( a - \frac{x}{2} \right) \left( b - \frac{x}{2} \right) - k_{-2} x \quad (53.2)$$

ولقد وجد الباحث بودنشتاين أن قيمة ثابت السرعة المباشر  $k_2$  عند الدرجة  $556^\circ\text{C}$  تساوي  $4.45 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ، وثابت السرعة العكسي يساوي  $7.04 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ . وتشير وحدات ثوابت السرعة إلى أن التفاعل من المرتبة الثانية. هنا لن ننتمق في الحل التفصيلي لاستنتاج المعادلة الحركية للتفاعلات العكوس من المرتبة الثانية، لأن هذه التفاعلات ستدرس بالتفصيل في مقرر حركية التفاعلات المعقده، ولكن سنذكر بعض الأمثلة العددية حول هذه التفاعلات.

مثال (8): درس التفاعل الآتي عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$



إذا افترضنا أن تركيز المادة A عند اللحظة 0 يساوي 1 M، وتركيز المادة B تساوي الصفر عند اللحظة نفسها، وبناء على ذلك تم الحصول على النتائج التالية:

$t (\text{h})$	0	71.8	145.5	215.8	264.2	333.2	506
$C_A, \text{M}$	0.366	0.277	0.215	0.174	0.152	0.130	0.100

المطلوب: حدد قيم ثابت سرعة التفاعل الكلي  $k_T$ ، وثابتي السرعة المباشر  $k_1$ ، والعكس  $k_{-1}$ ، علما بأن  $x_0 = 0.922$ ، وإن التفاعل عكوس من المرتبة الأولى.

الحل: بما أن التفاعل المباشر، والعكسي من المرتبة الأولى، فيمكن استخدام العلاقة:

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_{-1} + k_1)t = k \cdot t \quad (54.2)$$

في هذه الحالة يساوي التركيز  $C_A$  في أية لحظة المقدار  $C_A = x_0 - x$  أو  $C_A = a - x$  حيث تمثل  $x_0$  التركيز البدائي. وبناء على ذلك يمكن تحديد قيمة  $C_A$  عند أية لحظة معطاة في الجدول السابق: فمثلاً عند اللحظة  $t = 71.8$   $h$   $C_A = 1 - 0.277 = 0.723 \text{ mol lit}^{-1}$ . وبصورة مشابهة يمكن حساب التركيز من أجل جميع الأزمنة المعطاة في الجدول السابق.

يتم حساب ثابت السرعة الكلي  $k$ ، بعد حساب التركيز  $x$  عند كل لحظة  $t$ ، بأخذ الفرق بين زمرين متتالين، وذلك بتطبيق العلاقة (55.2) مررتين:

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x_1)} = k \cdot t_1 \quad (55.2)$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x_2)} = k \cdot t_2 \quad (56.2)$$

بطرح العلاقات (55.2) و (56.2)، نحصل على العلاقة التالية:

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{x_e - x_1}{x_e - x_2} \right) \quad (57.2)$$

من هذه العلاقة نستطيع حساب ثابت السرعة التفاعل الكلي، ويمكن تكرار هذه العملية وفقاً للأزمنة المعطاة في الجدول أعلاه. يمثل الجدول أدناه نتائج هذه الحسابات:

$t \text{ (h)}$	0	71.8	145.5	215.8	264.2	333.2
$C_A, \text{ M}$	0.366	0.277	0.215	0.174	0.152	0.130
$x, \text{ M}$	0.634	0.723	0.785	0.826	0.826	0.826
$x_e - x$	0.288	0.199	0.137	0.096	0.074	0.074
$t_i - t_j$	71.8	73.7	70.2	48.3	69.0	172.0
$k \times 10^{-3}$	5.148	5.062	5.059	5.334	5.113	4.981

نلاحظ أن ثابت السرعة  $k$  المحسوب تقريباً ثابتة، وهذا يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الأولى. بأخذ القيمة المتوسطة، نجد  $5.116 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} = k$ . ومن العلاقة (51.2)، نجد:

$$\frac{k_1 a}{x_e} = k = 5.116 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

ومن هذه العلاقة نستطيع حساب ثابت السرعة المباشر  $k_1$ :

$$k_1 = \frac{5.116 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} \times x_e}{a} = \frac{5.116 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} \times 0.922}{1} = 4.717 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

وطالما  $k_1 + k_{-1} = k$ ، فإن:

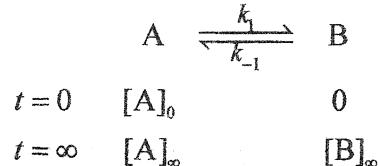
$$k_{-1} = k - k_1 = 5.116 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} - 4.717 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} = 0.399 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

ولحساب ثابت التوازن نأخذ نسبة قيمي الثابتين، أي:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{4.717 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}}{0.399 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}} = 11.822$$

3. التفاعلات العكوسية من المرتبة الأولى عندما  $t \rightarrow \infty$ : قد تحدث بعض التفاعلات العكوسية ببطء شديد، وقد تتطلب فترة زمنية طويلة جداً لإتمامها. في هذه الحالة، لنرمز إلى تركيز المادة A في التفاعل العكوس عند اللحظة  $t = 0$  بالرمز  $[A]_0$ ، وعند اللحظة  $t = \infty$  بالرمز  $[A]_\infty$ ، وبصورة مشابهة نرمز لتركيز المادة B. تصبح،

بالتالي معادلة التفاعل العكوس كما يلي:



ويمكن التعبير عن ثابت التوازن بالشكل التالي (قانون فعل الكتلة):

$$k_1 [A]_\infty = k_{-1} [B]_\infty$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} \quad (58.2)$$

ولكن  $[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty$ ، وبالتعويض في العلاقة (58.2)، نجد:

$$\frac{[A]_0}{[A]_\infty} = \frac{1}{1+K_c} = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}}$$

ومن هذه العلاقة نستنتج أن:

$$[A]_\infty = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} [A]_0 \quad (59.2)$$

ولطالما  $[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty$ ، فإن:

$$[A]_0 - [A]_\infty = [A]_0 \left[ 1 - \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} \right] \quad (60.2)$$

إذا رمزنا لتركيز المادة A عند اللحظة  $t=0$  بالرمز  $[A]_0$ ، وعند اللحظة  $t$  بالرمز  $[A]$ ، تصبح معادلة السرعة للتفاعل العكوس من المرتبة الأولى (53.2) بالشكل التالي:

$$[A] = \frac{[A]_0}{k_1+k_{-1}} (k_{-1} + k_1 e^{-kt}) \quad (61.2)$$

حيث أن  $k = k_{-1} + k_1$ ، وتؤول معادلة السرعة (61.2) في حالة  $t=\infty$  إلى الشكل:

$$\frac{[A] - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} = e^{-kt} \quad (62.2)$$

أو

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = kt \quad (63.2)$$

ومن الأشكال الهامة، المستخدمة بشكل واسع للعلاقة (62.2)، نذكر:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = 1 + K_c e^{-kt}$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{1+K_c} + \frac{K_c}{1+K_c} e^{-kt} \quad (64.2)$$

وتوضح العلاقة (62.2) نقطة هامة جداً، وهي أن قانون السرعة ليس إلا في طبيعته تفاعل من المرتبة الأولى بشرط أن نستخدم الكمية  $[A] - [A]_0$  عوضاً عن  $[A]$ . وهكذا إذا رسمنا  $\ln[A] - [A]_0$  بدلاً لـ  $t$  ينبع لدينا مستقيم ميله يساوي  $-k$ . تستخدم علاقة عمر النصف كما في حالة التفاعلات البسيطة، حيث يمكن أن

نكتب:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}, \quad k = k_1 + k_{-1} \quad (65.2)$$

ولدينا أيضاً:

$$\frac{[A]_0}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \quad (66.2)$$

وبالتالي نستطيع من هاتين العلاقات (65.2) و (66.2)، حساب ثوابت السرعة  $k$ ،  $k_1$  و  $k_{-1}$ .

وتتجدر الإشارة إلى أنه إذا سار التفاعل نحو الإتمام، فإن  $[A]_0 = 0$ ، وهذا يعني أن  $k_1 \ll k_{-1}$ ، تؤول العلاقة (61.2) إلى العلاقة الأساسية لتفاعل بسيط من المرتبة الأولى من الشكل:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (67.2)$$

ويمكن استنتاج العلاقة (61.2) على النحو التالي. نكتب معادلة السرعة لتفاعل العكوس من المرتبة الأولى بالنسبة إلى المكون  $A$  بالشكل التالي:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[B] - k_1[A] \quad (68.2)$$

ولكن  $[B] = [A]_0 - [A]$ ، وبالتالي نجد:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}([A]_0 - [A]) - k_1[A]$$

بفصل المتحولات المستقلة، نجد:

$$\frac{d[A]}{([A]_0 - [A]) - k_1[A]} = k_{-1} dt \quad (69.2)$$

بتكاملة هذه العلاقة ضمن الحدود من  $t = 0$  إلى  $t = t$ ، ومن  $[A] = 0$  إلى  $[A]$ ، نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{1}{k_{-1} + k_1} \ln [k_{-1}[A]_0 - (k_{-1} + k_1)[A]] = t + \text{constant} \quad (70.2)$$

ويُحدد ثابت التكامل بتطبيق الشروط الحدية، أي عندما  $t = 0$ ، فإن  $[A] = [A]_0$ ، وبعد تحديده، يوضع في العلاقة (70.2)، لتصبح بشكلها النهائي التالي:

$$[A] = \frac{[A]_0}{k_1 + k_{-1}} (k_{-1} + k_1 e^{-kt})$$

مثال (9): في تفاعل تحول hydroxy - butyric acid  $\rightleftharpoons$  lactone، يوجد محفز من أيونات الهيدروجين، في محلول تركزيه  $0.2 \text{ M}$  عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ ، وكان التركيز البدائي للحمض المتحول  $M = 18.23$ ، وجد أن تركيز اللاكتون يتغير مع الزمن وفقاً للجدول التالي:

$t \text{ (h)}$	0	21	36.0	65.0	100.0	$\infty$
$[B], \text{M}$	0	2.41	3.73	6.1	8.11	13.28

المطلوب: (1) حساب ثابت التوازن، (2) ثابت السرعة المباشر والعكسي.

الحل: لنفرض أن  $[B]$  التركيز في لحظة التوازن عند الزمن  $t$ ، و  $[A]$  التركيز

في لحظة التوازن للمادة المتحولة. وحسب علاقة ثابت التوازن (57.2)، نجد:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} \quad (71.2)$$

A	$\xrightarrow[k_{-1}]{k_1}$	B
$t = 0$	$[A]_0$	0
$t = \infty$	$[A]_0 - [B]_\infty$	$[B]_\infty$

تحسب قيمة  $[A]_\infty$  كما يلي:

$$[A]_\infty = [A]_0 - [B]_\infty = 18.23 - 13.28 = 4.95$$

وبالتعويض في علاقة ثابت التوازن، نجد:

$$K_c = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{13.28}{4.95} = 2.68$$

نعلم أن  $[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty$ ، وبالتالي نعرض هذا المقدار في العلاقة (63.2)، لتصبح بالشكل التالي:

$$\ln \frac{[B]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} = kt \quad (72.2)$$

$$k = k_{-1} + k_1 \quad (73.2)$$

يمكن حساب قيمة  $k$  من هذه العلاقة على الشكل التالي: نعلم أن  $[B]_\infty = 13.28$ ،  $[A]_\infty = 4.95$ ، و  $[A]_0 = 18.23$ ، وبقي لدينا حساب قيم  $[A]$  في العلاقة السابقة عند لحظة زمنية محددة. ولتكن هذه اللحظة  $t = 21$ ، في هذه الحالة نجد:

$$[A]_{21} = [A]_0 - [B]_{21} = 18.23 - 2.41 = 15.82$$

بتعويض قيم التراكيز السابقة، والزمن  $t = 21$  في العلاقة (72.2) نجد:

$$\ln \frac{13.28}{15.82 - 4.95} = k \times 21 \Rightarrow k = 11 \times 10^{-3}$$

بعد معرفة قيمة  $k$ ، نستطيع حساب  $k_1$ ، و  $k_{-1}$  بحل جملة المعادلين (71.2) و (73.2)، أي المعادلين التاليتين:

$$k = k_{-1} + k_1 = 11 \times 10^{-3} \quad \text{و} \quad K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = 2.68$$

$$\text{النتيجة هي: } k_{-1} = 3 \times 10^{-3}, \quad k_1 = 8 \times 10^{-3}$$

مثال (10): ليكن التفاعل المتوازن المتتجانس  $B \rightleftharpoons A$ ، وفرض أن التفاعل المباشر والعكسي من المرتبة الأولى، وفي حجم قدره لتر واحد انطلقنا من مول واحد من  $A$ ، ووضح كيف يتغير تركيز المكون  $B$ ، ولتكن  $x$ ، مع الزمن بفرض أن:

1. الجملة بعيدة عن التوازن.
2. الجملة قريبة من التوازن، وفرض أن  $k_1 = k_{-1}$ .

الحل: نكتب مخطط التفاعل بالشكل التالي:

A	$\xrightarrow[k_{-1}]{k_1}$	B
$t=0$	1	0
$t=t$	$1-x$	$x$

1. عندما تكون الجملة بعيدة عن التوازن يمكن إهمال التفاعل العكسي، أي أن:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(1-x) \Rightarrow \frac{dx}{1-x} = k_1 dt$$

بمكاملة هذه العلاقة ضمن الشروط البدائية والنهائية، نحصل على العلاقة التالية:

$$\ln(1-x) = -k_1 t$$

2. عندما تكون الجملة قريبة من وضع التوازن، نكتب معادلة السرعة على النحو

التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(1-x) - k_{-1}x$$

وبما أن  $k_1 = k_{-1}$ ، من الفرض، فإن:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(1 - 2x) \Rightarrow \frac{dx}{1-2x} = k_1 dt$$

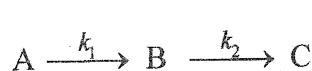
بمكاملة هذه العلاقة، نحصل على العلاقة النهائية لمعادلة السرعة:

$$\ln(1 - 2x) = -2k_1 t$$

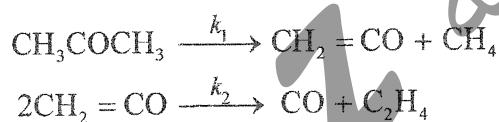
### Consecutive Reactions

### 2 - 7 - 2 التفاعلات المتعاقبة

يتمثل التفاعل المتعاقب بالشكل التالي:

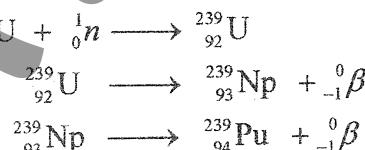


من الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات، يمكن ذكر تفاعل تحطيم الأسيتون:



يوجد العديد من التفاعلات النووية تمثل أيضاً تفاعلات متعاقبة. فمثلاً، عند أسر أو نزع النيترون، يتحول النظير اليورانيوم - 238 إلى اليورانيوم - 239، الذي بعد ذلك

ينحل إشعاعياً على الشكل التالي:



ومن أجل تلك الحالات البسيطة، حيث تمثل كل مرحلة تفاعل غير عكوس من المرتبة الأولى، يمكن أن نكتب:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

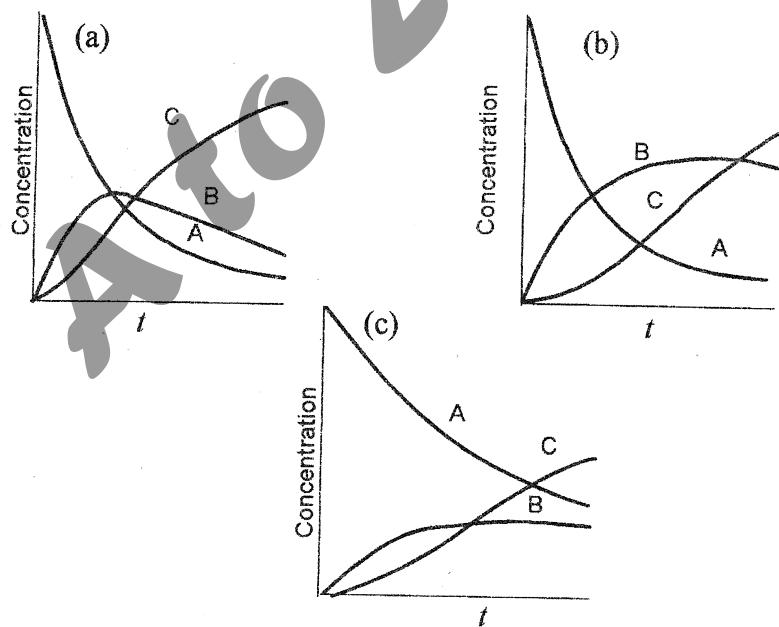
يوضح الشكل (9-2) منحنيات تغير تركيز A، و B، و C مع الزمن. بما أن التزايد في تركيز A من المرتبة الأولى، فيمكن أن نكتب:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

يكون قانون السرعة من أجل B معقداً جداً، ولن نتعرض إليه بالتفصيل. ولكن تعد هذه المعالجة بسيطة كلما إذا طبقنا تقرير الحالة المستقرة. نلاحظ أن B يظهر كمادة وسطية في التفاعل، ويكون تركيزه في أية لحظة صغيراً، وثبتنا تماماً. وبناءً على ذلك، يمكن أن نفترض أن  $d[B]/dt$  يساوي الصفر. إذا تمثلت هذه الحالة بالفعل، فإن:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_1[A] - k_2[B]$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t} \quad (74.2)$$



الشكل (9-2): التغيرات في تركيز A، و B، و C مع الزمن من أجل التفاعل المتعاقب

$$k_1 = 0.5k_2 \text{ (c)} \quad k_1 = 2k_2 \text{ (b)} \quad k_1 = k_2 \text{ (a)} \quad A \rightarrow B \rightarrow C$$

وأخير، نعلم أن:

$$\frac{d[C]}{[B]} = k_2 dt$$

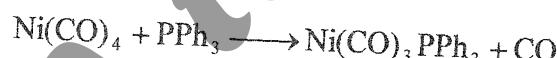
وبكمالة هذه العلاقة بين  $t = 0$  و  $t = t$ ، وباستخدام العلاقة (74.2)، نحصل على العلاقة التالية:

$$[A]_0 \int_0^{[C]} d[C] = \frac{k}{k_2} k_2 \int_0^t e^{-k_1 t} dt$$

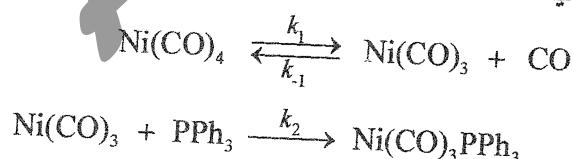
$$[C] = [A]_0 \left( 1 - e^{-k_1 t} \right) \quad (75.2)$$

تكون العلاقة (75.2) صحيحة فقط إذا كان تركيز الحالة المستقرة لـ B أصغر من تركيز A عند اللحظة  $t$ . من الجدير التأكيد على أن تقريب الحالة المستقرة لا يطبق دائماً على المواد الوسطية. فيجب إثبات استخدامه إما عن طريق التجربة أو المعالجة النظرية.

ويوجد العديد من التفاعلات المتعاقبة تكون إحدى مراحلها عكوسة، ويحدث هذا النوع من التفاعلات في الحفز الإنزيمي، ومعظم تفاعلات الاستبدال النيكليفيلي. يمكن ذكر مثلاً على هذا النوع تفاعل استبدال ليجاندز:



الذي يتم بالأآلية التالية:



ويمكن تطبيق تقريب الحالة المستقرة على المادة الوسطية غير المشبعة،  $\text{Ni}(\text{CO})_3$

وبالتالي نجد:

$$\frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_3]}{dt} = k_1 [\text{Ni}(\text{CO})_4] - (k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{PPh}_3]) [\text{Ni}(\text{CO})_3] = 0$$

$$[\text{Ni}(\text{CO})_3]_{\text{SSA}} \approx \frac{k_1[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{k_{-1}[\text{CO}] + k_2[\text{PPh}_3]}$$

$$\frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]}{dt} = k_2[\text{Ni}(\text{CO})_3][\text{PPh}_3]$$

$$\stackrel{\text{SSA}}{\approx} k_2[\text{PPh}_3] \frac{k_1[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{k_{-1}[\text{CO}] + k_2[\text{PPh}_3]}$$

وعند التركيز المرتفع للمكون  $[\text{PPh}_3]$  يصبح قانون السرعة بالشكل التالي:

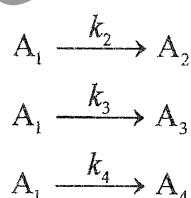
$$\frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]}{dt} \approx k_1[\text{Ni}(\text{CO})_4]$$

أي يمثل قانوناً للسرعة من المرتبة الأولى بالنسبة إلى تركيز الكربونيل فقط. ويوافق هذا السلوك العام الواضح جميع التفاعلات الاستبدالية النيكلويوفيلية الكربونيلية.

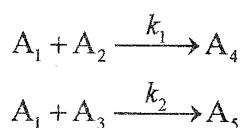
### 7 - 3 التفاعلات المتوازية Competitive (parallel) Reactions

تحدث هذه الأنواع من التفاعلات بمراتب مختلفة، إما من المرتبة الأولى أو من المرتبة الثانية. ويعبر عن هذه التفاعلات بالمخطط التالي:

من المرتبة الأولى:

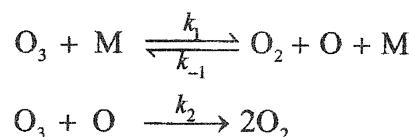


من المرتبة الثانية:



تعد دراسة هذه الأنواع من التفاعلات صعبة، ومعقدة، ويمكن تطبيق تفريغ الحالة السكونية، لإيجاد المعادلة الحركية لمثل هذه التفاعلات. إن هذه التفاعلات ستدرس في مقرر حركية التفاعلات المعقدة، ولن نتعرض إلى دراستها في هذا الكتاب.

مثال (11): نعلم أن توازن الأوزون في الجو في ورطة حرجة، لأن هذا الجزيء يمتص الضوء فوق البنفسجي، الذي يؤدي إلى أضرار على الحياة على سطح الأرض. وتبين أن الآية الأساسية ناشئة عن تفكك الأوزون إلى O مع O<sub>2</sub>، وفقاً للمخطط التالي:



المطلوب حدد سرعة تخريب الأوزون وفقاً للآلية السابقة، بتطبيق تفريغ الحالة المستقرة على O، حيث تمثل M أي مادة يمكن أن تنشط نتيجة التصادم.

الطريقة: لتحديد أولاً قانون السرعة من أجل تحطيم الأوزون، أي العبارة من أجل  $d[\text{O}_3]/dt$ . ومن ثم نستخدم تفريغ الحالة المستقرة لإيجاد تركيز المادة الوسطية O. وأخيراً نعرض تركيز ذرات O في قانون السرعة من أجل الأوزون.

الحل: يكتب قانون السرعة من أجل تفكك الأوزون بالشكل التالي:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{M}] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] + k_2[\text{O}_3][\text{O}] \quad (76.2)$$

ويعبر عن معادلة الحالة المستقرة بالنسبة لـ O بالشكل التالي:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1[\text{O}_3][\text{M}] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] - k_2[\text{O}_3][\text{O}] \quad (77.2)$$

من هذه العلاقة نجد أن:

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3][\text{M}]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]} \quad (78.2)$$

ويمكن توحيد العلقتين (76.2) و (77.2) جبرياً، للتوصول إلى العلاقة التالية:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}] \quad (79.2)$$

بتعميض العلاقة (78.2) في (79.2)، نحصل على الجواب النهائي:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_2 k_1 [O_3]^2 [M]}{k_{-1} [O_2] [M] + k_2 [O_3]}$$

نلاحظ أنه عند القيم الكبيرة للضغط، يصبح  $[M]$  كافية بتلك الصورة بحيث يمكن إهمال الحد الثاني في المقام بالنسبة إلى الحد الأول، وهذا يؤدي إلى تبسيط العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_2 k_1 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]}$$

### Chain Reaction

### 2 - 7 - 4 التفاعلات السلسلية

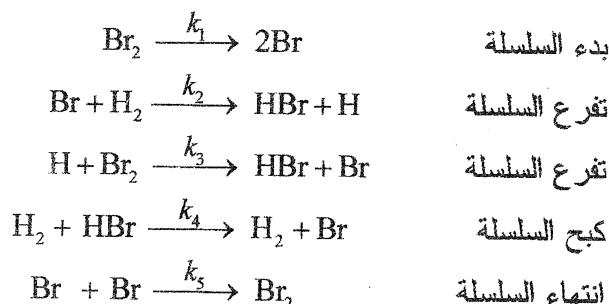
بعد تشكيل بروميد الهيدروجين من جزيء الهيدروجين وجزيء البروم من أحد التفاعلات السلسلية في الطور الغازي المعروفة جيداً. تكتب المعادلة الإستكيومترية بالشكل التالي:



ولكن، يعبر عن قانون السرعة الاختباري بالشكل التالي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{\alpha [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + \beta [HBr]/[Br_2]} \quad (80.11)$$

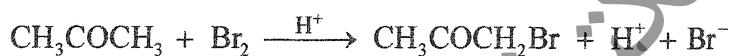
حيث تمثل  $\alpha$  و  $\beta$  بعض الثوابت. وهكذا فإن التفاعل لا يمتلك مرتبة تفاعل صحيحة بحسب العلاقة (80.11). لقد أعطت الكثير من التجارب، والمعالجات الكيميائية المكثفة تأكيداً على العلاقة (80.2). لنفترض أن تسلسل هذه التفاعلات يتم بالشكل التالي:



من الواضح أنه لا يمكن ضمها في التحاليل الحركية. بتطبيق تقرير الحالة المستقرة، يمكن أن نستنتج العلاقة (14.2) باستخدام المراحل العنصرية الخمسة.

## 2 - 8 تحديد مرتبة التفاعل Determination of Reaction Order

إن تحديد قانون السرعة متعلق بتحديد مراتب المواد المتفاعلة، وثابت السرعة. سنوضح طرائق عديدة لتحديد مراتب المواد المتفاعلة. طريقة السرعة التكاملية، وطريقة السرعة الناضالية، وطريقة عمر النصف. وبعد معرفة مراتب التفاعل، يمكن حساب ثابت السرعة. لنوضح هذه الطرائق على تفاعل الحفزي الحمضي الأسيتون مع البروم:



وبالتالي يمكن التعبير عن قانون السرعة التجاري بالشكل التالي:

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Br}_2]^m \cdot [\text{Ac}]^n \cdot [\text{H}^+]^p \quad (81.2)$$

حيث تشير الأقواس الوسطية إلى التركيز المولية للمواد المتفاعلة، ويشير الرمز Ac إلى الأسيتون، والرمز  $k_{\text{obs}}$  إلى ثابت السرعة التجاري، الذي يتعلّق بشدة بدرجة الحرارة. يدعى الأـس (القوى) مرتبة التفاعل للمواد المتفاعلة، ويمثل مجموع القوى للمواد المتفاعلة المرتبة الكلية للتفاعل.

## 2 - 8 - 1 طريقة السرعة التكاملية (طريقة العزل)

تعد هذه الطريقة من أبسط الطرائق، ولكنها مقيدة:

1. يمكن استخدام الطريقة IRM لتحديد مراتب الصنف الجدير باللاحظة.
2. يجب أن تكون مراتب المكونات الجديرة باللاحظة من مراتب تامة أو كاملة.
3. يجب أن تكون المكونات الجديرة باللاحظة كواشف محددة، وأن جميع المكونات الأخرى في قانون السرعة يجب أن تكون مشبعة أو فائضة.
4. يجب إهمال التفاعل العكسي.

ونقصد بالمكونات المشبعة أو الفائضة أن تراكيزها لا تتغير بصورة يمكن إدراكها مع جريان التفاعل. يمكن تحقيق ذلك باستخدام الزيادة المفرطة لتلك المكونات بالنسبة إلى المكونات الجديرة باللحظة (المحدودة). يتطلب الشرط (1) أن نستخدم فقط هذه الطريقة لتحديد  $m$ , أي المرتبة بالنسبة إلى  $\text{Br}_2$ . بينما الشرط (2) و (4) يمكن توضيحهما في الصياغة بحيث يصبحان صحيحين. ويمكن تحقيق الشرط (3) بإشاع التراكيز التجريبية لـ  $\text{Ac}$  و  $\text{H}^+$  بالنسبة إلى  $\text{Br}_2$ . إن الفكرة الأساسية الأخيرة لطريقة السرعة التكاملية تحصر في أن تركيز جميع المكونات، باستثناء المكونات البقية الجديرة بالحساب، تقريبا ثابتة، ويمكن تعريف ثابت السرعة الكاذب ' $k'$ , الذي يضم التراكيز الثابتة للمكونات المشبعة، بالشكل التالي:

$$k' = k_{\text{obs}} [\text{Ac}]^n [\text{H}^+]^p \quad (82.2)$$

ويصبح قانون السرعة في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k' [\text{Br}_2]^m \quad (83.2)$$

الذي يمثل معادلة تفاضلية قابلة للتكميل. وبالتالي يمكن إعادة كتابة هذه العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2]^m} = k' \cdot dt \quad (84.2)$$

يمكن مكاملة العلاقة (84.2) من أجل قيم عامة لـ  $m$ , والحصول على قانون السرعة التكامل [الجدول (1-2)]. بالحفاظ على مفهوم ثابت السرعة الكاذب ' $k'$ , الذي لا يمثل ثابت السرعة الحقيقي، فهو متعلق بكل من درجة الحرارة، وبالتالي تراكيز البدائية للمكونات المشبعة. إلا أن ثابت السرعة الحقيقي متعلق بجميع التراكيز. لتحديد  $m$ , يجب ضبط تركيز المكونات المكتشفة كتابع للزمن من أجل محلول تفاعلي وحيد. وترسم المعطيات وفقا لقانون السرعة التكامل من المرتبة صفر، والمرتبة الأولى، وأخير المرتبة الثانية

الجدول (2-1): قوانين السرعة التكاملية من أجل التفاعل من المرتبة  $m^a$ .

$m$	قانون السرعة	نصف الحياة	واحدة ثابت السرعة
0	$[Br_2] = [Br_2]_0 - k't$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$M s^{-1}$
1	$\ln[Br_2] = \ln [Br_2]_0 - k't$	$\frac{\ln 2}{k}$	$s^{-1}$
2	$\frac{1}{[Br_2]} = \frac{1}{[Br_2]_0} + k't$	$\frac{1}{[A]_0 k}$	$M^{-1} s^{-1}$

$t = 0$  يشير إلى تركيز البروم عند الزمن

كما هو موضح في الجدول (2-1)]. والمخطط الذي يمثل خطًا مستقيماً يشير إلى مرتبة البروم (ومخططات الأخرى يجب أن تكون منحنية أو مقوسة). ويمكن الحصول على قيمة  $k'$  من ميل الخط المستقيم (من المرتبة  $m$ ).

### 2 - 8 - 2 طريقة السرعة التفاضلية (طريقة فانت هوف)

إن الشرط (1) من أجل طريقة السرعة التكاملية يتطلب من الطريقة التفاضلية استخدام مراتب المكونات المشبعة (غير الجديرة باللحظة) في التفاعل. وتعد طريقة السرعة التفاضلية من إحدى الطرق الممكن إجراؤها. إلا أنها أحياناً أكثر صعوبة من الطريقة التكاملية، وأكثر لدونة. تتحقق حدودية الطريقة التفاضلية بما يلي:

1. يجب أن تكون المكونات الجديرة باللحظة كواشف محدودة، وجميع المكونات الأخرى التي تظهر في قانون السرعة مشبعة؟
2. يجب أن تكون مرتبة المكونات الجديرة باللحظة معلومة.
3. يجب إهمال التفاعل العكوس.

كما في الطريقة التكاملية، يمكن ضبط تركيز المكونات الجديرة باللحظة كتابع للزمن في طريقة السرعة التفاضلية. ومن ثم ترسم المعطيات وفقاً للمرتبة  $m$  الصحيحة لقانون السرعة التكاملية من أجل الحصول على قيمة ثابت السرعة الكاذب  $k'$ .

دعونا الآن ندرس تابعية  $k'$  بتركيز المكونات المشبعة بتفصيل أعمق. بأخذ اللوغاريتم الطبيعي لكلا الطرفين العلاقة (82.1)، نجد:

$$\ln k' = \ln k_{obs} + n \ln [Ac] + p \ln [H^+] \quad (85.2)$$

وفقاً للعلاقة (85.2)، يتعلّق الحد  $\ln k'$  بصورة خطية بـ  $n$  و  $p$ . وبالتالي، إذا كان  $k'$  متغيراً بتغيير تركيز  $Ac$  (أو  $[H^+]$ )، فممكن رسم تغيرات  $\ln k'$  بتغيير  $\ln [Ac]$  (أو  $\ln [H^+]$ )، والحصول على  $n$  (أو  $p$ ). ولكن، يجب علينا أن نكون متأكدين من أننا نمتلك متغيراً واحداً فقط عند هذه اللحظة - أي أننا نحتاج فقط إلى  $\ln [Ac]$  أو  $\ln [H^+]$  للحصول على مخطط وحيد. وهذا يحتاج إلى محليل تفاعلية كثيرة للحصول على مراتب الأسيتون والحمض. إجمالاً، يجب إجراء مجموعتين من التجارب. في المجموعة الأولى، تدرس سلسلة من المحليلات المتفاعلة يتم فيها جعل التركيز البدائي لـ  $H^+$  ثابتاً، بينما التركيز البدائي للأسيتون  $Ac$  متغيرة (بالطبع، يكون المكونان مشبعين بالنسبة إلى البروم، بينما التركيز الأخرى لا تغير بصورة جديرة باللحظة على مسار التفاعل الوحيد). فيمكن الحصول على قيمة  $n$  من مخطط المعادلة (85.2) باستخدام معطيات التجريبية. وتكون المجموعة الثانية مشابهة للأولى، باستثناء أن التركيز البدائي لـ  $Ac$  في هذه الحالة يتم جعله ثابتاً، بينما التركيز البدائي لـ  $H^+$  يتم تغييره، العائد إلى القيمة من أجل  $p$ .

مثال (12): ليكن التفاعل التالي:



ويخضع هذا التفاعل لقانون السرعة التجريبي التالي:

$$\frac{dP}{dt} = k P_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2}$$

مع العلم أن ثابت سرعة هذا التفاعل عند الدرجة  $820^\circ\text{C}$  يساوي حوالي  $10^{-7} \text{ torr}^{-1}\text{s}^{-1}$ ، والمطلوب حساب أنصاف أعمار التفاعل، وتحديد مرتبة التفاعل وفقاً لطريقة العزل (الطريقة التكاملية).

الحل: تتطلب هذه الطريقة دراسة التفاعل بزيادة ضغط  $\text{NO}$  البدائي إلى 600 torr أو خفض ضغط  $\text{H}_2$  البدائي إلى 10 torr، وتشير الزيادة في الضغط البدائي لـ  $\text{NO}$

إلى عزل تأثير الضغط البدائي لـ NO، ويصبح ضغط الهيدروجين العامل المؤثر في معادلة السرعة، وبالتالي تصبح معادلة السرعة بالشكل التالي:

$$-\frac{dP}{dt} = k' \cdot P_{H_2}$$

حيث يمثل  $k' = k \cdot P_{NO}^2$  ثابت السرعة الكاذب، والمرتبة في هذه الحالة تكون كاذبة أيضاً، وكما هو واضح من العلاقة السابقة، فإن التفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة. وبالتالي يمكن حساب الثابت الكاذب بالشكل التالي:

$$k' = k \cdot P_{NO}^2 = 10^{-7} \times (600)^2 = 0.036 \text{ s}^{-1}$$

وبالتالي يمكن تحديد زمن النصف، بحسب تعريفه بالنسبة للمرتبة الأولى [الجدول :]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0.6931}{0.036} = 19.3 \text{ s}$$

نقوم الآن بعكس العملية، أي بزيادة ضغط الهيدروجين البدائي إلى 600 torr، وخفض الضغط البدائي لـ NO إلى 10 torr. في هذه الحالة تكون قد عزلنا تأثير الهيدروجين عن معادلة السرعة، وتصبح سرعة التفاعل بالشكل التالي:

$$-\frac{1}{2} \frac{dP}{dt} = k'' \cdot P_{NO}^2$$

حيث تمثل  $k'' = k \cdot P_{H_2}$  ثابت السرعة الكاذب بالنسبة إلى NO، وكذلك تمثل العلاقة السابقة معادلة السرعة من المرتبة الثانية الكاذبة. وبناء على ذلك، نجد:

$$k'' = 2k \cdot P_{H_2} = 2 \times 10^{-7} \times 600 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وببناء على نصف عمر التفاعل من المرتبة الثانية [الجدول (2-1)], يحسب من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{P_{NO}^2 k''} = \frac{1}{10 \times 1.2 \times 10^{-4}} = 833 \text{ s}$$

طالما أثنا في الحالة الأولى حصلنا على تفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة، وفي الحالة الثانية حصلنا على تفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة، فإن المرتبة الكلية تساوي مجموع المراتب الكاذبة، أي أن التفاعل من المرتبة الثالثة.

### 2 - 8 - 3 طريقة عمر النصف

وتحصر هذه الطريقة البسيطة في تحديد تابعية عمر نصف التفاعل بالتركيز البدائي باستخدام العلاقات الواردة في الجدول (2-1). في الحالة العامة، من أجل التفاعل من المرتبة  $n$ ، يمكن تحديد عمر النصف بحيث يكون:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (85.2)$$

بالإضافة إلى نصف العمر، يمكن أيضاً ربط أنصاف الأعمار بالتركيز وفقاً لما يلي:

$$\frac{[A]_0}{2}, \frac{[A]_0}{4}, \frac{[A]_0}{8}$$

$$t_{1/2}, t_{3/4}, t_{7/8}$$

فإذا كانت الفواصل بين أرمنة تفاعل النصف متساوية، فإن ذلك يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الأولى. أما إذا كانت الفواصل الزمنية متباينة، فهذا يعني أن التفاعل من المرتبة أقل من الواحد:

$$t_{1/2} > t_{3/4} > t_{7/8}$$

في حين أنه إذا كانت متزايدة، وهذا يعني أن المرتبة أكبر من الواحد:

$$t_{1/2} < t_{3/4} < t_{7/8}$$

وإذا تضاعفت أرمنة النصف في كل مرة، وهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الثانية.

**مثال (13):** في تفاعل غازي، وعند ضغوط بدائية مختلفة حصلنا على النتائج، التي تربط قيمة عمر النصف بالضغط البدائي، التالية:

P (c mm Hg)	705	500	250
$t_{1/2}$ (min)	105	235	950

والمطلوب تحديد مرتبة التفاعل.

الحل: نعلم أن عمر النصف للتفاعل من المرتبة  $n$  تتناسب عكساً مع التركيز، وفقاً للعلاقة (85.2). وبالتالي يمكن أن نكتب:

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left( \frac{[A]_2^0}{[A]_1^0} \right)^{n-1}$$

يشير الدليل 1 و 2 إلى أننا قمنا بتحديد عمر النصف للتفاعل عند تركيزين بدائيين مختلفين. بتعويض النتائج المماثلة في الجدول السابقة باختيار زمرين متعاقبين، نجد أن:

$$\frac{105}{235} = \left( \frac{500}{705} \right)^{n-1}$$

وبأخذ لوغاريتم طرفي هذه العلاقة، نجد أن:

$$\log \frac{105}{235} = (n-1) \log \left( \frac{500}{705} \right) \Rightarrow n = 2.9 \approx 3$$

أي أن التفاعل من المرتبة الثالثة.

من الجدير بالإشارة أن الطرائق الموصوفة أعلاه تطبق فقط في حالات مثالية. في التحديد التجاري لمરتبة التفاعل، يمكن أن نواجه صعوبات كبيرة بسبب عدم دقة تحديد قياسات التركيز، وكذلك بسبب عوامل أخرى معقدة. للحصول على دقة كبيرة، يجب أن نحكم فيما إذا كانت الإجراءات صحيحة أم خاطئة، على الرغم من أنه يمكن للتمنيات الذكية أن تؤدي إلى النجاح في تحديد مرتبة التفاعل.

#### 2 - 8 - 2 طريقة السرعات الأولية The Method of Initial Rates

تستند الطريقة المباشرة لتحديد شكل قانون السرعة (3) تجريبياً على قياس السرعة البدائية،  $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}_0$ ، كتابع لأحد التركيزات البدائية  $[A]_0$ ،  $[B]_0$  ، إلخ، وعلى

المعطيات التي تدل على مراتب التفاعل. لنفترض أننا قمنا بتجربة ما، ووجدنا أن السرعة  $\Delta[A]/\Delta t_0$  - تضاعف أربع مرات في أثناء استخدام ضعف  $[A]_0$ ، بينما تبقى التركيز الأخرى ثابتة، سوف نستنتج أن  $m = 2$ . وبصورة مشابهة، إذا تناقص المقدار  $\Delta[A]/\Delta t_0$  - إلى العامل 2 عند استهلاك نصف  $[B]_0$ ، بينما التراكيز الأخرى تبقى ثابتة سوف نستنتاج بأن  $n = 1$ . يمكن استنتاج مرتبة التفاعل بطريقة مختلفة عندما تكون عددا غير صحيح، وذلك بتقدير مرتبة التفاعل من خلال حساب السرعة من تجربتين مختلفتين بعلاقتين مختلفتين، وبأخذ نسبة هاتين العلاقةين نجد:

$$\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \frac{k[A]_1^m[B]_1^n}{k[A]_2^m[B]_2^n} \quad (86.2)$$

إذا كان تركيز  $B$  في كلا التجربتين هو نفسه، فإن العلاقة (5) تصبح بالشكل التالي:

$$\frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^m \quad \text{or} \quad \frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \frac{[A]_1^m}{[A]_2^m} \quad (87.2)$$

وبأخذ لوغاريتم طرفي العلاقة (6) وبإجراء الحل من أجل  $m$  نجد:

$$m = \frac{\log \left( \frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} \right)}{\log \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right)} \quad \text{أو} \quad \log \left( \frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} \right) = m \log \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right) \quad (88.2)$$

مثال (14): تمت دراسة تفاعل اتحاد ذرات اليود في الطور الغازي  $I_2(g)$ ، وذلك بوجود غاز الأرغون، وحددت مرتبة التفاعل بطريقة السرعات الأولية، ولوحظ أن السرعات الأولية تتغير مع تركيز ذرات اليود الأصلية، والأرغون وفقا للجدول التالي:



وعند دراسة هذا التفاعل تحت حجم ثابت، وعند الدرجة  $820^\circ C$ ، حصلنا على السرعات الأولية عند تراكيز مختلفة كما هو بين في الجدول الآتي:

$I(g) \times 10^{-5} M$	$v (M s^{-1} \times 10^{-4})$		
1	8.70	43	86.9
2	34.8	174	347
4	134	69	1380
6	313	157	3130
$Ar(g) \times 10^{-3} M$	1	5	10
	(1)	تجربة (2)	تجربة (3)

والمطلوب حساب مرتبة التفاعل الكلي.

الحل: لنفترض أن معادلة سرعة التفاعل تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[I]^x [Ar]^y$$

بتعيين قيم المعطيات التجريبية المبينة في الجدول أعلاه من أجل كل تجربة، نحصل على المعادلات التالية:

- من المعطيات، نأخذ تركيز الأرغون ثابت، وتركيز اليود متغير:

$$8.70 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (1)$$

$$34.8 \times 10^{-4} = k \times (2 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (2)$$

$$134 \times 10^{-4} = k \times (4 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (3)$$

$$313 \times 10^{-4} = k \times (6 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (4)$$

بتقسيم العلاقة (2) على العلاقة (1)، نجد:

$$\frac{34.8 \times 10^{-4}}{8.7 \times 10^{-4}} = \frac{(2 \times 10^{-5})^x}{(1 \times 10^{-5})^x} \Rightarrow x = 2$$

- من المعطيات، نأخذ تركيز الأرغون متغير، وتركيز اليود ثابت:

$$8.70 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (1 \times 10^{-3})^y \quad (1')$$

$$43.5 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (5 \times 10^{-3})^y \quad (2')$$

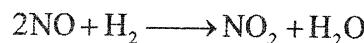
$$86.9 \times 10^{-4} = k \times (1 \times 10^{-5})^x \times (10 \times 10^{-3})^y \quad (3')$$

بتقسيم العلاقة (2') على (1')، نجد:

$$\frac{43.5 \times 10^{-4}}{8.70 \times 10^{-4}} = \frac{(1 \times 10^{-5})^x (5 \times 10^{-3})^y}{(1 \times 10^{-5})^x (1 \times 10^{-3})^y} \Rightarrow y = 1$$

وبالتالي فإن المرتبة الكلية تساوي  $n = y + x = 3$ ، وهذا يعني أن التفاعل من المرتبة الثالثة، ونستطيع وبالتالي حساب ثابت سرعة التفاعل من أية علاقة من العلاقات السابقة، والذي يساوي  $k = 8.7 \times 10^{-9} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

مثال (15): عند دراسة التفاعل التالي:



عند حجم ثابت، ودرجة حرارة  $820^\circ\text{C}$ ، تم الحصول على السرعات الأولية عند تراكيز مختلفة وفقاً للجدول التالي:

التجربة	$P_{\text{NO}}^0$ (torr)	$P_{\text{H}_2}^0$ (torr)	$v_0$ (torr /s)
الأولى	600	10	0.36
الثانية	600	20	0.72
الثالثة	300	10	0.09

لنفترض أن هذا التفاعل يخضع لقانون السرعة التالي:

$$v_0 = \frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = k(P_{\text{NO}})^x (P_{\text{H}_2})^y$$

المطلوب تحديد مراتب السرعة الجزئية  $x$  و  $y$ ، والكلية  $n$ ، ثم حساب ثابت السرعة  $k$ .

الحل: نطبق العلاقة (86.2) على معطيات التجربتين الأولى والثانية:

$$2 = \frac{0.72}{0.36} = \frac{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_2^x [P_{\text{H}_2}^0(\text{torr})]_2^y}{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_1^x [P_{\text{H}_2}^0(\text{torr})]_1^y} = \frac{(600)_2^x (20)_2^y}{(600)_1^x (10)_1^y} = 2^y$$

بحل هذه المعادلة نجد أن  $y = 1$ . وبأخذ معطيات التجربة الأولى والثالثة، نجد:

$$4 = \frac{0.36}{0.09} = \frac{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_1^x [P_{\text{H}_2}^0(\text{torr})]_1^y}{[P_{\text{NO}}(\text{torr})]_3^x [P_{\text{H}_2}^0(\text{torr})]_3^y} = \frac{(600)_1^x (10)_1^y}{(300)_3^x (10)_3^y} = 2^x$$

وبحل هذه العلاقة نجد أن  $x = 2 + 1 = 3$ . وبالتالي فإن  $n = x + y = 2 + 3 = 5$ . نحدد ثابت السرعة مباشرة من علاقة السرعة:

$$0.36 = k_3(600)^2(10) \Rightarrow k = 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

## 2 - 8 - 5 طريقة نسبة أزمنة عمر النصف إلى بقية أزمنة التفاعل

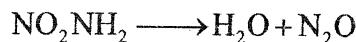
تعتمد هذه الطريقة على معرفة الأزمنة المواتقة لاستهلاك كمية معينة من المادة، فمثلاً استهلاك ربع المادة المتفاعلة، يعني أن ثلاثة أرباع المادة المتبقية تبقى بدون تفاعل،  $[A] = \frac{3}{4}[A]_0$ ، والזמן الموفق  $t_{1/4}$ ، واستهلاك ثلث المادة المتفاعلة، يعني أن ثلثي المادة يبقى بدون تفاعل  $[A] = \frac{2}{3}[A]_0$ ، والזמן الموفق يساوي  $t_{1/3}$ . والזמן اللازم لاستهلاك ثلاثة أرباع المادة المتفاعلة، يعني  $[A] = \frac{1}{4}[A]_0$ ، والזמן الموفق  $t_{3/4}$ ، وإلخ. ومن هذه المعطيات نستطيع حساب النسبة بين زمن النصف، وبقية الأزمنة. ويمثل الجدول (3-2) أزمنة نصف العمر المواتقة للمراتب المختلفة.

الجدول (2-2): أزمنة نصف العمر، والنسبة بينهم.

المرتبة	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$t_{1/2}/t_{1/4}$	$t_{1/2}/t_{1/3}$	$t_{1/2}t_{3/4}$
0	$\frac{3a}{4k_0}$	$\frac{3a}{3k_0}$	$\frac{a}{2k_0}$	$\frac{a}{4k_0}$	0.666	0.75	2
1	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3}$	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2}$	$\frac{1}{k_1} \ln 2$	$\frac{1}{k_1} \ln 4$	2.4	1.7	0.5
2	$\frac{1}{3ak_2}$	$\frac{1}{2ak_2}$	$\frac{1}{ak_2}$	$\frac{3}{ak_2}$	3	2	0.33
3	$\frac{7}{18a^2k_3}$	$\frac{5}{8a^2k_3}$	$\frac{3}{2a^2k_3}$	$\frac{15}{2a^2k_3}$	3.86	2.4	0.2

نلاحظ، على سبيل المثال، من السطر الأول، إذا كان التفاعل من المرتبة الصفر، فيجب أن تكون النسب المذكورة في السطر المواتق لهذه المرتبة ثابتة دوماً، وإذا طلب منا تحديد مرتبة التفاعل، فيجب حساب الأزمنة المذكورة في الجدول السابق بحيث يتحقق أحد الأسطر. وتتجدر الإشارة إلى أن هذه الأزمنة مواتقة عندما تكون الأمثل الستكيومترية متساوية، وكذلك الأمر بالنسبة للتراكيز الأولية المتفاعلة.

**مثال (15):** عند دراسة التفاعل التالي بحل كمية معينة من  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  في لتر من المحلول الحمض:



وجد أن حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق الكلي يساوي 19.8 ml، وحد حجم  $\text{N}_2\text{O}$  المنطلق عند أزمنة مختلفة، وتحت الضغط الجوي النظامي، والدرجة K 298، وفقاً للجدول التالي:

$t$ (min)	0	100	200	300	460	640	1350	1424
$V$ (ml)	0	1.64	3.15	4.59	6.4	8.32	13.42	13.77

والمطلوب: ارسم المنحني الذي يمثل تغيرات الحجم بدلالة الزمن، ثم حدد منه قيم  $t_{1/4}$ ،  $t_{1/3}$ ،  $t_{1/2}$ ،  $t_{3/4}$ ، وانطلاقاً من هذه القيم حدد مرتبة التفاعل، ثم أوجد قيمة ثابت السرعة.

**الحل:** برسم تغيرات الحجم بدلالة الزمن نحصل على خط منحني مبين في الشكل أدناه. نستطيع أن نحدد من هذا المنحني الحجوم التالية:

$$V_{1/4} = \frac{19.82}{4} = 4.955 \Rightarrow t_{1/4} = 335 \text{ min}$$

$$V_{1/3} = \frac{19.82}{3} = 6.607 \Rightarrow t_{1/3} = 480 \text{ min}$$

$$V_{1/2} = \frac{19.82}{2} = 9.910 \Rightarrow t_{1/2} = 830 \text{ min}$$

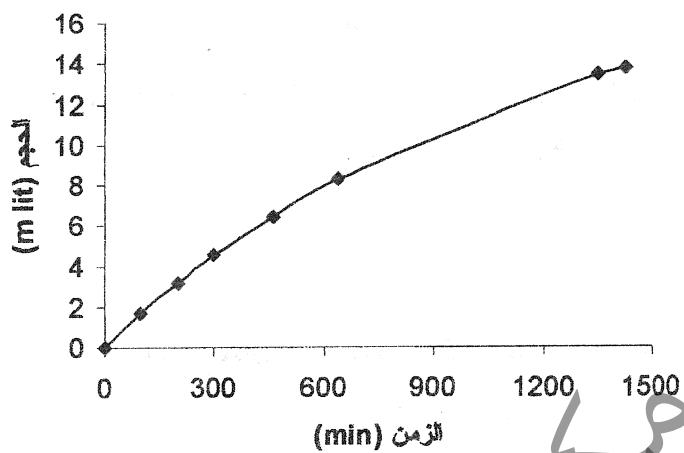
$$V_{3/4} = \frac{3 \times 19.82}{4} = 14.865 \Rightarrow t_{3/4} = 1650 \text{ min}$$

بأخذ نسبة أزمنة التفاعل، نجد:

$$t_{1/2} / t_{1/4} = 830 / 335 = 2.477$$

$$t_{1/2} / t_{1/3} = 830 / 480 = 1.720$$

$$t_{1/2} / t_{3/4} = 830 / 1650 = 0.503$$



وبمقارنة هذه القيم مع القيم المذكور في الجدول السابق، نلاحظ أنها متطابقة مع السطر الثاني، أي تفاعل من المرتبة الأولى. وبالتالي نستطيع حساب ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى من العلاقة الموقعة:

$$k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{830} = 8.35 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

## 2 - العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل

### The Effects that influence on Chemical Reactions

من أهم العوامل التي تؤثر في سرعة التفاعل، يمكن ذكر درجة الحرارة، التركيز، والقوة الشاردية، والحفاز. سنناقش في هذه الفقرة كيف تؤثر هذه العوامل في سرعة التفاعلات الكيميائية.

## 2 - 9 - 1 - تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل الكيميائي

### Temperature Influence on Chemical Reaction

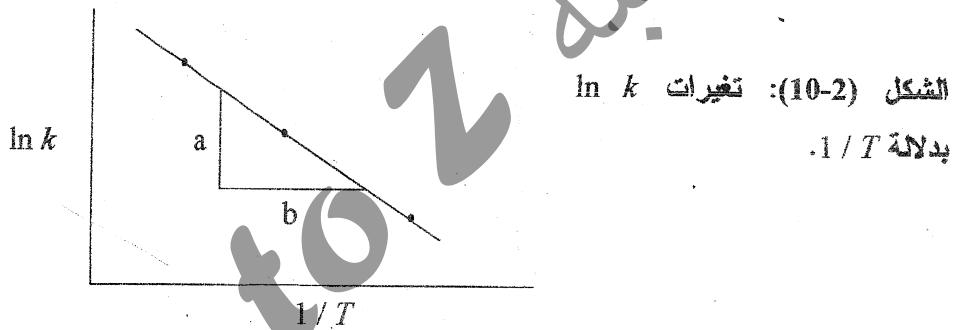
من المعروف أن الارتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل، ويعبر عن العلاقة الكمية بين سرعة التفاعل الحراري ودرجة الحرارة بعلاقة أرينوس:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (89.2)$$

حيث  $E_a$  - طاقة التشيسط،  $R = 8.324 \text{ J/mol.K}$  - درجة الحرارة المطلقة (بالكلفن)،  $A$  - عامل التواتر. يمكن التعبير عن علاقة أرينوس بالشكل اللوغاريتمي، كما يلي:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (90.2)$$

وبرسم تغيرات  $\ln k$  بدلالة  $1/T$  نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $-E_a/R$ ، انظر الشكل (10-2). نستطيع تحديد طاقة التشيسط من أجل التفاعل من المعطيات التجريبية بتطبيق علاقة أرينوس عند درجتي حرارة مختلفتين، وتعطي علاقتي أرينوس من أجل درجتي حرارة  $(T_1, T_2)$  ثابتين للسرعة  $k_1$  و  $k_2$ :



$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} - \ln A \quad (91.2)$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} - \ln A \quad (92.2)$$

يمكن توحيد العلائقتين (91.2) و (92.2) بالشكل التالي:

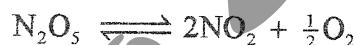
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (93.2)$$

وبالتالي تحدد طاقة التشيسط من هذه العلاقة وذلك بكتابتها بالشكل التالي:

$$E_a = -\frac{RT_1T_2}{T_1-T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (94.2)$$

استطاع الباحثان أريينوس وأرينج تفسير العلاقة بين درجة الحرارة وسرعة التفاعل. ويمكن القول على نحو صارم إن علاقة أريينوس تطبق فقط على التفاعلات الغازية، أما علاقة أريينج فتستخدم في الأطوار الغازية والسائلة، وكذلك في الأطوار غير المتجانسة. وقد درست جميعها عندما لم تكن النماذج البسيطة للتصادم تامة. لقد نشأت علاقة أريينوس من الاكتشافات التجريبية التي تبين في الواقع أن سرعة التفاعل عند درجات الحرارة المرتفعة تتزايد، أما علاقة أريينج فتشأت على أساس نظرية مستندة على نماذج الحالات الانتقالية، التي سنطلع عليها في فصول لاحقة.

مثال (16): لدى دراسة التفاعل التالي:



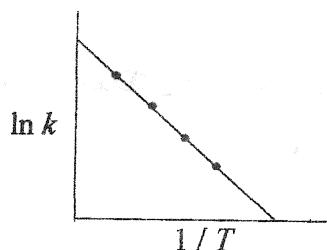
حصلنا على تغيرات ثابت السرعة مع درجة الحرارة المطلقة الممثلة في الجدول أدناه.

$T$ (K)	273	308	328	338
$k$ (sec <sup>-1</sup> )	$0.07 \times 10^5$	$13.5 \times 10^5$	$150.0 \times 10^5$	$487.0 \times 10^5$

احسب طاقة تشغيل التفاعل، وقيمة المعامل الحراري ما قبل الأس?

الحل: نرسم العلاقة بين  $\ln k$  مع  $1/T$ ، فنحصل على الشكل المبين أدناه. ويكون

ميل هذا المستقيم مساويا  $E_a / R = -E_a / R$ ، وبالتالي فإن::



$$E = R \operatorname{tg} \alpha = 103 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k = 31.3 + \frac{103 \times 10^3}{8.31 \times T}$$

ويكون الحد ما قبل الأس  $A = 3.96 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$

لا يكون منحنى تغيرات  $\ln k$  مع  $1/T$  مستقيماً لبعض التفاعلات، وذلك لأن طاقة التشيط تتبع إلى درجة الحرارة في هذه التفاعلات، ويعود ذلك إلى الآلية المعقدة لتابعية السرعة إلى درجة الحرارة، والتي حدثت التفاعل عبر مراحل متعددة، ويكون من الأصح الأخذ بالحسبان العلاقة التالية التي تحكم هذه التابعية:

$$k = aT^m \exp(-E_a/RT)$$

حيث تمثل  $m$  مرتبة التفاعل المحددة للسرعة. وفي هذه الحالة يرسم المماس في النقطة المعينة من هذا المنحنى غير المستقيم، ويدل ميل هذا المماس، في هذه الحالة، على طاقة التشيط، ويكون أداة مقبولة لحسابها. كما تحدث تفاعلات أخرى بسرعة أقل لدى ارتفاع درجة الحرارة، المؤدي إلى انخفاض طاقة المنظومة في هذه الحالة الخاصة، ويوجد تطبيقات خاصة تعتمد على هذه على مثل هذه التفاعلات.

مثال (17): في تفاعل ما تكون سرعته تابعة لدرجة  $T$  وفقاً للعلاقة:

$$\ln k = \ln a + m \ln T - E^0 / RT$$

ما معاملات أرينيوس؟

الحل: باشتقاق العلاقة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة نجد:

$$\frac{d \ln k}{dT} = m \frac{1}{T} - \frac{E^0}{RT^2}$$

حيث تمثل  $E^0$  طاقة تشيط افتراضية في الصفر المطلق. ومن علاقه أرينيوس نجد:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

بمساواة العلاقتين الأخيرتين نجد:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{mRT}{RT^2} - \frac{E^0}{RT^2} \quad \text{أو} \quad \frac{E_a}{RT^2} = \frac{m}{T} - \frac{E^0}{RT^2}$$

وبالتالي فإن:

$$E_a = mRT + E^0$$

بمعنى أن الفارق بين  $E_a$  لأرينيوس، والمقدار الافتراضي  $E^0$  هو المقدار  $mRT$ ، ومنه نجد أن:

$$k = aT^m e^m e^{-E_a/RT}$$

وعندما يكون الحد ما قبل الأسبي:

$$A = aT^m e^m$$

## ٩ - ٢ تأثير القوة الشاردية في سرعة التفاعل

### Temperature Influence on Chemical Reaction

يؤثر وسط التفاعل على سرعته، وخاصة إذا شاركت الشوارد في هذا التفاعل، وقد يؤدي إضافة أي ملح إلى وسط التفاعل إلى زيادة أو نقصان في سرعة التفاعل، وتعرف هذه الحادثة تحت اسم الأثر الملحوي، ويفسر ذلك عن طريق ربط التركيز بالقوة الشاردية وفقاً لعلاقة لويس التالية:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (95.2)$$

حيث  $z_i$  - شحنة الشاردة  $i$ ،  $c_i$  - تركيزها، حيث يتم الجمع على جميع الشوارد في محلول. فمثلاً إن القوة الشاردية للكهربيليت من النمط 1:1 تساوي التركيز المولي، ولكنها لا تساوي التركيز عندما يحتوي الملح على شوارد ذات تكافؤات أعلى. ووفقاً لنظرية ديباي - هيوكل من أجل المحاليل المائية للكهربيليتات، إن ثابت السرعة ( $k_{real}$ )

عند القوة الشاردية  $I$  يعطى بالعلاقة:

$$\log k_{real} = \log k_0 + 1.02 Z_1 Z_2 \frac{I^{1/2}}{I^{1/2} + 1} \quad (96.2)$$

حيث تمثل  $k_0$  - ثابت السرعة عند غياب القوة الشاردية (عند عدم إضافة محلول ملحي)،  $Z_1$  و  $Z_2$  شحنتي المكونين المتفاعلين. وتؤول هذه العلاقة في الحالات الممدة إلى الشكل التالي:

$$\log k_{real} = \log k_0 + 1.02 Z_1 Z_2 I^{1/2} \quad (97.2)$$

إذاً، نستنتج مما سبق أن ثابت سرعة التفاعل الشاردي متعلق بالقوة الشاردية للمحلول، ويطلق على هذه الظاهرة اسم الأثر الملحي، كما ذكرنا سابقاً، الذي يمكن فهمه في حدود التأثيرات المتبادلة بين المواد المتفاعلة، والجو الشاردي، والشوارد المعاكسة المحيطة بها في محلول. وتجدر الإشارة إلى أن إضافة ملح متوازن بالشحنة إلى تفاعل بين أيونات مشابهة في الشحنة تزيد من سرعة التفاعل، في حين أن إضافة ملح متوازن إلى تفاعل بين أيونات مختلفة في الشحنة، تقلل من سرعة التفاعل. سوف نستنتاج في الفصل السادس العلاقة (97.2) بالتفصيل.

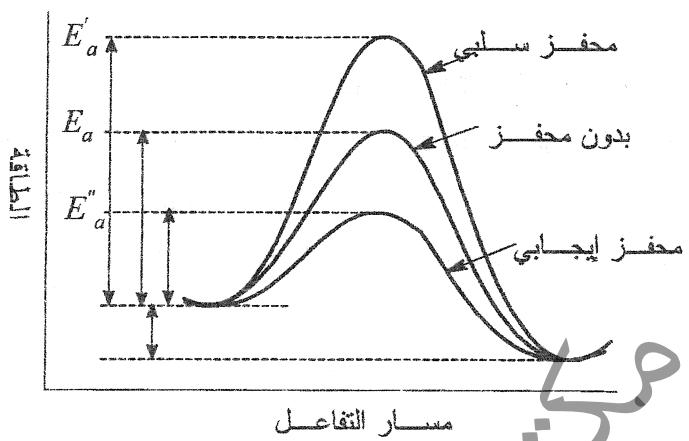
### 2 - 9 - 3 تأثير العامل الحفاز في سرعة التفاعل

يضاف المحفز إلى الجملة المتفاعلة دون أن يتغير في أثناء التفاعل، وقد يؤدي دوراً إيجابياً إذا سرع التفاعل الكيميائي، ويطلق على هذا المحفز اسم المحفز الإيجابي. وقد يكون هذا الدور سلبياً، أي يبطئ التفاعل، يدعى محفزاً سلبياً.

تجدر الإشارة إلى أن المحفز لا يؤثر على ثابت سرعة التفاعل بشكل مباشر، إلا أنه يعمل على خفض طاقة التشغيل إذا كان إيجابياً، ويعمل على رفع طاقة التشغيل إذا كان سلبياً [الشكل (13.2)]. يمكن تعليل ذلك وفقاً لعلاقة أرينوس التالية:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

نلاحظ أنه كلما كانت طاقة التشغيل  $E_a$  أقل، ازداد ثابت السرعة، وهذا ما يشير إلى زيادة سرعة التفاعل، وهذا ما يقوم به المحفز الإيجابي، في حين أن المحفز السلبي، يرفع هذه الطاقة، وبناءً على ذلك تتحفظ سرعة التفاعل.



الشكل (12.2): مخطط توضيحي لأثر المحفز في طاقة التشتيت.

## تمارين محلولة

1. بینت دراسة نظير  $\alpha$  - المشبع للبوليونيوم ذي الكثافة 210 أن فاعليته تتحفظ بمقدار 6.85% خلال 14 يوماً. عین ثابت سرعة التفكك، وزمن التفكك، ثم احسب الزمن اللازم كي يتفكك 90% منه.

الحل: عند مناقشة العمليات ذات الفاعلية الإشعاعية يستبدل التركيز بالكميات في

المعادلة:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

وإذا أخذنا بالحساب أن الكمية الابتدائية تساوي 100%， فإن الكمية غير المتفككة بعد 14 يوماً تساوي  $100 - 6.85 = 93.15\%$ ، وعليه فإن ثابت سرعة التفكك يساوي:

$$\ln \frac{100}{93.15} = k \times 14 \Rightarrow k = 5.07 \times 10^{-3}$$

ومنه:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.07 \times 10^{-3}} = 137 \text{ يوماً}$$

أما الزمن اللازم  $t$  كي يتفكك 90% من المادة، أي يبقى 10% بدون تفكك، فإن:

$$\ln \frac{100}{10} = 5.07 \times 10^{-3} \times t_x \Rightarrow t_x = 454 \text{ يوم}$$

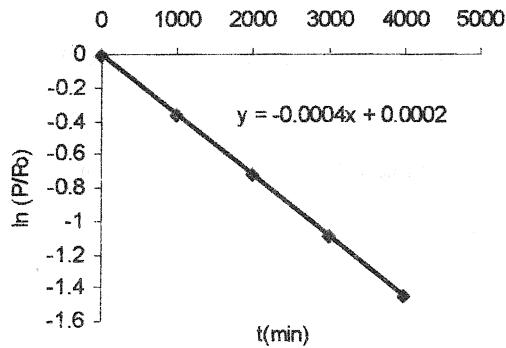
2. عند متابعة الضغط الجزئي لغاز أزووميتان  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  في فترات زمنية معينة، وعند درجة الحرارة K، تم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	0	1000	2000	3000	4000
$P \text{ (mm Hg} \times 10^{-2})$	8.42	5.7	3.99	2.78	1.94

أثبت أن التفكك  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{N}_2$  هو من المرتبة الأولى بالنسبة للأزووميتان، ثم أوجد ثابت السرعة  $k_A$  عند هذه الدرجة من الحرارة.

الحل: من هذه النتائج نرسم تغيرات  $\ln(P/P_0)$  بدلالة الزمن، مع العلم أن

$$P_0 = 8.2 \times 10^{-2}$$



نلاحظ أن المعطيات قد أدت إلى الحصول على خط مستقيم، وهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الأولى. وينتج من ذلك أن ميل هذا الخط يساوي  $10^{-4} \times -4.0$ ، وبما أن الميل يساوي  $-k_A$  فإن:

$$-k_A = 4.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3. وجد التفاعل من المرتبة الأولى أنه بعد 350 ثانية قد بقي 28% من المادة المتفاعلة. أوجد ثابت السرعة، وكم يستغرق لتفاعل 90% من المادة المتفاعلة.

الحل: طالما أن التفاعل من المرتبة الأولى، فيمكن استخدام العلاقة التالية:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

وعند الزمن 350 sec، يكون  $[A] = 0.28 \times [A]_0$ ، وبالتالي فإن:

$$\ln \frac{0.28[A]_0}{[A]_0} = -k \times 350 \Rightarrow k_A = 3.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

أما إذا بقي من المادة المتفاعلة، فيمكن حساب الزمن اللازم لاستغراق التفاعل من أجل 90% من النواتج:

$$\ln \frac{0.1[A]_0}{[A]_0} = -3.64 \times 10^{-3} \times t \Rightarrow t = 633 \text{ s}$$

4. تمت دراسة التحلل المائي للسكروز بوجود حمض كلور الماء HCl، وذلك باستخدام البولارومتر، حيث حصلنا على زوايا الدوران البصري  $\alpha$  (بالدرجات) عند فترات زمنية وفقاً للجدول التالي:

$t$ (min)	0	10	20	40	$\infty$
(بالدرجة) $\alpha$	32.4	28.8	25.5	16.9	-11.1

أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى، وأوجد ثابت سرعته.

الحل: إذا رمزا إلى  $\alpha_0$ ، و  $\alpha_\infty$  لزاوبي الدوران عند  $t=0$ ، و  $t=\infty$  على الترتيب، والرمز  $\alpha_t$  للزاوية بعد اللحظة  $t$ ، عندئذ سيكون المقدار  $\alpha_0 - \alpha_t$  متناسباً مع التركيز البدائي  $[A]_0$ ، أما المقدار  $\alpha_\infty - \alpha_t$  فيكافئ التركيز المتبقى  $[A]$  بعد اللحظة  $t$ . وببناء على ذلك يمكن أن نكتب:

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t} \lg \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_t}{\alpha_\infty - \alpha_t} \right)$$

فبعد الزمن  $t = 10 \text{ min}$ ، وبحساب قيمة  $k_A$  من هذه العلاقة بعد تعويض المعطيات الموافقة، نجد:

$$k_A = \frac{2.303}{10} \lg \left[ \frac{32.4 - (-11.1)}{28.8 - (-11.1)} \right] = 8.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

وبحساب قيمة  $k_A$  عند لحظة أخرى، ولكن  $t = 20 \text{ min}$ ، نجد أن:

$$k_A = \frac{2.303}{20} \lg \left[ \frac{32.4 - (-11.1)}{25.5 - (-11.1)} \right] = 8.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ونكرر ذلك عند اللحظة  $t = 40 \text{ min}$ ، فنجد أن  $k_A = 8.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . نستنتج مما سبق أن التفاعل من المرتبة الأولى وذلك ثبات قيمة  $k_A$  عند أية لحظة. ويمكن أيضاً استخدام الطريقة البيانية، وذلك برسم تغيرات  $\ln(A/A_0)$  بدالة الزمن، فإذا حصلنا على مستقيم، فهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الأولى، ويساوي ميل الخط قيمة ثابت السرعة.

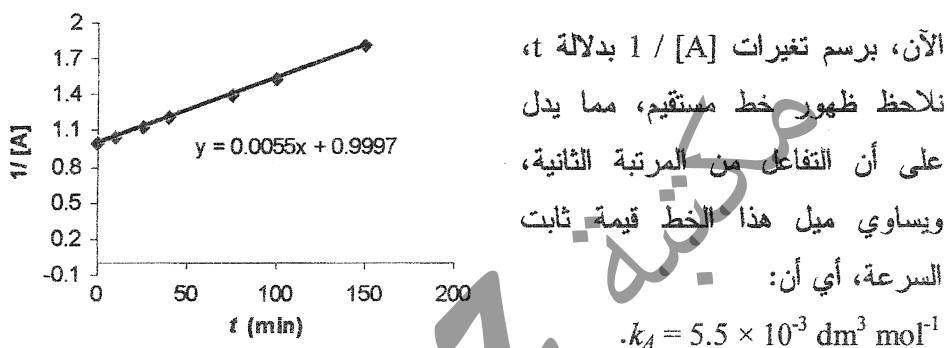
5. تم الحصول على النتائج المدونة أدناه للتفاعل :

$t$ (min)	0	10	25	40	75	100	150
$[A]$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	1	0.95	0.88	0.82	0.71	0.65	0.55

أثبت أن التفاعل من المرتبة الثانية، ثم أوجد قيمة  $k_A$ .

الحل: حتى يكون التفاعل من المرتبة الثانية، يجب أن نحصل على خط مستقيم عند رسم تغيرات  $[A] / 1$  بدلالة الزمن. لننهي الآن المعطيات لرسم هذا الخط:

$t$ (min)	0	10	25	40	75	100	150
$1/[A]$ (mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> )	1	1.05	1.14	1.22	1.41	1.54	1.82



6. أثبت أن النتائج المدونة أدناه للتفاعل  $A + B \rightarrow \text{products}$ ، تحقق معادلة السرعة من المرتبة الثانية (أي من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A، وكذلك الأمر بالنسبة إلى B)، ثم أوجد قيمة  $k$ .

$t$ (min)	167	320	490	914	1190	$\infty$
$[A]$ (mol dm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{-2}$	9.9	9.06	8.3	7.06	6.25	4.24
$[B]$ (mol dm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{-2}$	5.66	4.82	4.06	2.82	2.29	0

الحل: كما هو واضح من المعطيات أعلاه لم تعطَ قيمتا  $[A]_0$ ، و  $[B]_0$ ، في حين يمكننا معرفة الفرق بين قيمتي  $[A]_0$ ، و  $[B]_0$  من النتائج عند الزمن  $t = \infty$  (أو عند أي زمن آخر). والآن لنكتب معادلة السرعة المعطى بالسؤال كما يلي:

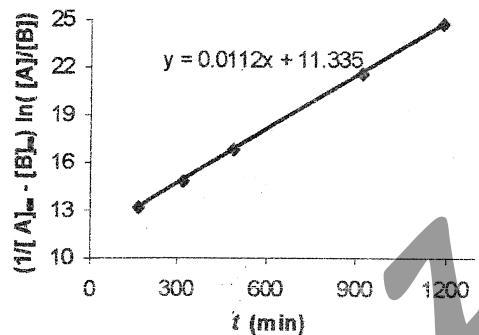
$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]/[A]_0}{[B]/[B]_0}$$

وبترتيب المعادلة، نجد:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

لترتيب النتائج المعطاة بالشكل الآتي:

$t$ (min)	167	320	490	914	1190
$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]}$	13.2	14.9	16.9	21.6	24.7



برسم تغيرات السطر الثاني بدلاً  
الزمن، نحصل على خط مستقيم، وهذا  
يدل على أن التفاعل من المرتبة الثانية  
(كوننا حصلنا على خط مستقيم)، وميله  
يساوي قيمة  $k$ ، أي أن:

$$k = 1.12 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

7. لقد وجد أن تفكك  $\text{HI}$  إلى  $\text{H}_2$  و  $\text{I}_2$  عند درجة حرارة  $508^\circ\text{C}$ ، يمتلك عمر  
نصف مساو لـ  $135 \text{ min}$ ، عندما يكون الضغط البدائي  $0.1 \text{ atm}$ ، في حين كان عمر  
النصف  $13.5$  عندما كان الضغط البدائي لـ  $\text{HI}$  مساوياً لـ  $1 \text{ atm}$ . أثبت أن هذا التفاعل  
من المرتبة الثانية.

الحل: إن التفاعل العام هو من الشكل:  $2\text{A} \rightarrow \text{products}$ ، ويعطي ثابت  
سرعته بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0} \quad \text{أو} \quad k_A = \frac{1}{t_{1/2} [A]_0}$$

الحالة الأولى:  $t_{1/2} = 135 \text{ min}$ ، والضغط البدائي  $0.1 \text{ atm}$ : في هذه الحالة نجد  
أن:

$$k_A = \frac{1}{135 \times 0.1} = 7.4 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

الحالة الثانية:  $t_{1/2} = 13.5 \text{ min}$ ، والضغط البدائي  $P_0 = 1 \text{ atm}$ : في هذه الحالة نجد أن:

$$k_A = \frac{1}{13.5 \times 1} = 7.4 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

إن ثبات قيمة  $k_A$  في الحالتين يدل على أن التفاعل الجاري لتفكك يود الهيدروجين إلى عنصريه الأساسيين اليود، والهيدروجين من المرتبة الثانية.

8. حدد رتبة تفكك أكسيد النتروز من النتائج المدونة أدناه:

$P_0 (\text{N m}^{-2})$	7730	12500	18500	26900	37600
$t_{1/2} (\text{min})$	13.5	9.97	7.82	6.05	5.0

الحل: نظراً لتغير عمر النصف مع الضغط البدائي، فإن رتبة التفاعل ليست من الأولى. وبالتالي نستطيع تحديد مرتبة التفاعل انطلاقاً من العلاقة التالية:

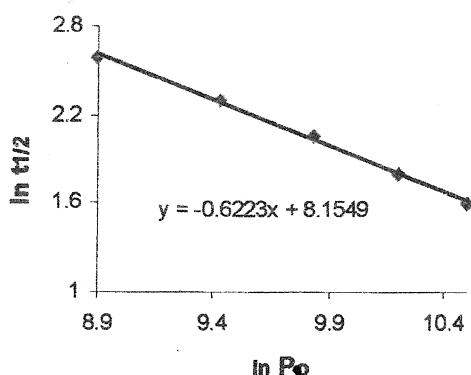
$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k_A[A]_0}, \quad n \neq 1$$

وبأخذ لوغاريثم الطرفين، نجد:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k_A} - (n-1) \ln [A]_0$$

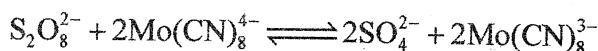
وبرسم تغير  $\ln t_{1/2}$  بدلالة  $\ln [A]_0$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $(n-1)$ ، أو  $1-n$ . وبناءً على ذلك، نرتّب النتائج المعطاة بالشكل التالي:

$\ln P_0$	8.90	9.43	9.83	10.2	10.5
$\ln t_{1/2}$	2.60	2.30	2.06	1.80	1.61



نلاحظ من الشكل الجانبي أن ميل خط المستقيم يساوي  $-0.64$ ، وعليه، فإن مرتبة التفاعل تساوي  $1-n = -0.64 \Leftrightarrow n = 1.64$ ، وهي ليست عدداً صحيحاً، أي أن هناك تعقيدات خلل جريان التفاعل.

9. في لحظة مزج المواد كان محلول يحتوي  $M = 0.01$  من  $S_2O_8^{2-}$  و  $M = 0.02$  من  $Mo(CN)_8^{4-}$ ، اللذين بعد المزج يتفاعلان عند الدرجة  $^{\circ}C = 20$  وفقاً للتفاعل التالي:



وتم تسجيل تراكيز  $Mo(CN)_8^{4-}$  (مول/لتر)، بعد فترات زمنية مختلفة كما هو مدون في الجدول الآتي:

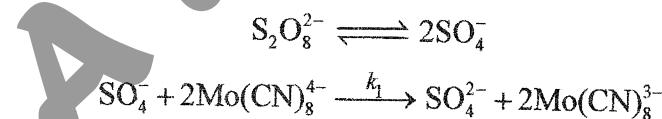
التركيز (mol/lit)	0.02	0.015	0.010	0.005	0.0025
الزمن t (hour)	0	30	90	270	360

وإذا كان قانون السرعة لهذا التفاعل من الشكل:

$$\frac{d[Mo(CN)_8^{4-}]}{dt} = k[SO_4^{2-}]^a [Mo(CN)_8^{4-}]^b$$

والمطلوب:

- تحديد المرتبة الكلية للتفاعل [أي  $(a+b)$ ].
- قيمة ثابت السرعة المنسجمة مع هذه المرتبة.
- اشتق معادلة السرعة الممكن الحصول عليها من الآلية التالية:



الحل: أ. لنفرض أن  $[A] = [SO_4^{2-}] = [B]$ ، وبما أن  $[Mo(CN)_8^{4-}] = [B]$ . وإن  $A$ ، وإن  $B$  يتفاعلان بهذه النسبة، لذا فإن  $[A] = \frac{1}{2}[B]$  لجميع الأوقات، وبالتالي، يصبح قانون السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{2}k[B]^a[B]^b = -k'[B]^{a+b}; \quad k' = \frac{1}{2}k$$

والآن عند تعويض النتائج المجدولة المعطاة، يتبيّن لنا أنه يلزم زمان مقداره 90 ساعة من أجل تفاعل  $\frac{1}{2}$  المادة  $B$ ، 180 ساعة من أجل تفاعل  $\frac{1}{2}$  التركيز  $[B]$ . أي هذا

يعني أن عمر النصف يتضاعف كل مرة، وهذه خاصية لتفاعل المرتبة الثانية، أي أن  $a + b = 2$ ، والتفاعل من المرتبة الثانية.

ب. نستخدم معادلة النصف لتفاعل المرتبة الثانية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[B]_0} \quad \text{أو} \quad k' = \frac{1}{t_{1/2}[B]_0}$$

$$k' = \frac{1}{90 \times 0.02} = 0.55 \text{ M}^{-1}\text{hour}^{-1}$$

وهنا لا نستطيع إيجاد قيمة  $k$  الحقيقة لأن  $a$  غير معروفة.

ج. إن الخطوة البطيئة هي المحددة لسرعة التفاعل، وعندئذ، نكتب معادلة السرعة

كالآتي:

$$v = k_1[\text{SO}_4^-][\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

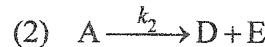
ومن خطوة التوازن، نكتب:

$$[\text{SO}_4^-] = K^{1/2} ([\text{S}_2\text{O}_4^{2-}])^{1/2} \quad \text{أو} \quad ([\text{SO}_4^-])^2 = K[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$

حيث يمثل  $K$  ثابت التوازن. وتصبح معادلة السرعة بالشكل الآتي:

$$v = k_1 K^{1/2} ([\text{S}_2\text{O}_4^{2-}])^{1/2} [\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

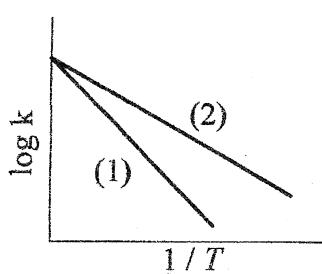
10. تفاعل المادة A لتعطي نواتج بطرigenes مختلفتين (كلاهما من المرتبة الأولى):



إن النواتج B، و C هي المرغوب فيها، في حين النواتج D، و E العرضية غير مطلوبة. وبفرض أن عامل التردد في معادلة أرينوس متماثل (لا يعتمد على درجة الحرارة)، ولكن طاقة التشيش لتفاعل (1) أكبر من تلك لتفاعل (2)، والمطلوب:

أ. إعطاء مخطط وصفي بين  $\log k$  بدلالة  $1/T$  لكل من  $k_1$ ، و  $k_2$ .

ب. وضح إذا كان بالامكان أن تكون سرعة التفاعل (1) أكبر أو أصغر من تلك للتفاعل (2).



الحل: أ. عند درجة حرارة  $T = \infty$ , يصبح الحد  $\exp(-E/RT)$  مساوياً الواحد، لذا فإن الخطين المستقيمين سيتقاطعان محور  $\ln k$  عند النقطة نفسها كما هو مبين في الشكل. وبما أن  $E_a$  للتفاعل (1) هي أكبر من تلك للتفاعل (2)، لذا فإن الميل لـ  $\log k_1$  سيكون أكبر كما هو واضح من الشكل الجانبي.

ب. نستنتج مما ذكر أعلاه أن سرعة التفاعل (1) تكون أبطأ من تلك للتفاعل (2) عند أية درجة من الحرارة.

11. من أجل تفاعل التماكب  $\beta$  - أوكسي كروتون ايتر في الأدھيد الایتر عند الدرجة  $25^{\circ}\text{C}$  أعطیت تراکیز المادة الأولیة فی الجدول التالي مقدرة بـ  $\text{mol lit}^{-1}$ :

المعطيات الأولية		المعطيات للحساب		
$t, \text{hour}$	$a-x$	$x$	$x_0-x$	$k_1 + k_2 \text{ hour}^{-1}$
0	0.366	0	-	-
71.8	0.277	0.089	0.199	0.00514
145.5	0.215	0.151	0.137	
215.8	0.174	0.192	0.096	0.00509
264.3	0.152	0.214	0.074	
333.3	0.130	0.236	0.052	0.00514
383.5	0.121	0.245	0.043	
478.3	0.106	0.260	0.028	0.00487
506.6	0.100	0.266	0.022	

مع العلم أن التركيز النهائي الثابت للمادة الأولية يساوي  $0.078 \text{ mol lit}^{-1}$ . أوجد الثابتين  $k_2$  و  $k_1$ .

الحل: نستخدم معادلة ثابت سرعة التفاعل العكوس من المرتبة الأولى:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \quad (1)$$

ويتم تحديد قيم  $x$  و  $x_\infty$  أيضاً من العلاقات التاليتين:

$$x = a_0 - (a - x)$$

$$x_\infty = a_0 - (a - x_\infty)$$

حيث يمثل  $(a - x)$  التركيز الأولي للمادة A عند الزمن  $t$ ، ومنها نجد:

$$x_\infty = 0.366 - 0.078 = 0.288 \text{ mol lit}^{-1}$$

لنحدد عدة قيم للمجموع  $k_1 + k_2$

$$1) t = 71.8 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = \frac{2.303}{71.8} \log \frac{0.288}{0.199} = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$$

$$2) t = 215.8 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00509 \text{ hours}^{-1}$$

$$3) t = 333.3 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$$

$$4) t = 478.3 \text{ hours} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00487 \text{ hours}^{-1}$$

يمكن إهمال القيمة الأخيرة لكن دقة الحساب مرتبطة بدرجة دقة قياس التركيز عند  $t = \infty$ ، وهذا فإن  $\overline{k_1 + k_2} = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$ . يمكن حساب ثابت التوازن من

العلاقة التالية:

$$K = \frac{b + x_0}{a - x_\infty}$$

للذكر  $b + x_0 = 288 \text{ mol lit}^{-1} \Leftarrow b = 0$  ،  $a - x_\infty = 0.078 \text{ mol lit}^{-1}$  وهذا

فإن:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{288}{0.978} = 3.692$$

$$\overline{k_1 + k_2} = 0.00514 \text{ hours}^{-1}$$

وبحل جملة هاتين المعادلين، نجد:

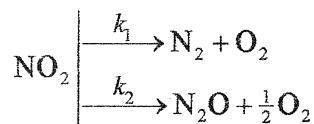
$$k_2 = 1.09 \times 10^{-3} \text{ hours} \quad \text{و} \quad k_1 = 4.03 \times 10^{-3} \text{ hours}$$

12. ما كمية الأزوت، وأكسيده المشكّل خلال 0.1 sec عند تسخين 4 mol /lit

أكسيد الأزوت حتى الدرجة K 1300، إذا كان ثابتي السرعة لتفاعل المتوازن الحاصل

مساويين  $18.2 \text{ lit/mol}$  ،  $357 \text{ lit/mol}$

الحل: نكتب التفاعل الحاصل:



لنكتب معادلة السرعة لهذا التفاعل:

$$k_1 + k_2 = \frac{x}{at(a-x)} \quad (1)$$

ومن ثابت التوازن نجد:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2\text{O}]} \quad (2)$$

حيث يمثل  $a$  التركيز الأولي لـ  $\text{NO}$ ، و  $a - x$  التركيز الأولي لـ  $\text{NO}$  عند اللحظة  $t$ .  
من المعادلة (2) يمكن حساب  $x$ :

$$x = \frac{a^2(k_1 + k_2)}{1 + at(k_1 + k_2)} = \frac{(4)^2 \times 0.1(25.7 + 18.2)}{1 + 4 \times 0.1(25.7 + 18.2)} = 3.784 \text{ mol lit}^{-1}$$

ومن المعادلة (2) نجد:

$$[\text{N}_2] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_2}$$

ويمكن حساب التركيز الكلي للتفاعل (الكمية الكلية لمواد التفاعل) بالشكل الآتي:

$$x = [\text{N}_2] + \frac{3}{2}[\text{N}_2\text{O}] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_2} + \frac{3}{2}[\text{N}_2\text{O}]$$

$$3.784 = \left( \frac{25.7 \times 2}{18.2} + 1.5 \right) [\text{N}_2\text{O}] \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}] = 0.875 \text{ mol lit}^{-1}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{25.7}{18.2} \times 0.875 = 1.236 \text{ mol lit}^{-1}$$

13. تم الحصول على النتائج المبينة أدناه لتفاعل التماكب A إلى B عند درجة

الحرارة  $190^\circ\text{C}$

$t$ (min)	9.0	14.0	19.0	25.0
$C_B$ (%)	17.5	27.0	35.0	43.0

أثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى، ثم أوجد ثابت السرعة، وعمر النصف للتفاعل.

الحل: لم يعط تركيز المادة المتفاعلة مباشرة في نص المسألة، ولنرمز له بالرمز  $a$ ، وهو يتناسب مع  $100 - C_B\%$ ، أي نكتب:

$$[a] = b(100 - C_B\%)$$

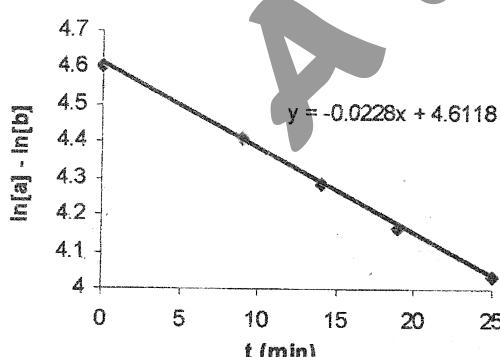
حيث يمثل  $b$  ثابت التناوب. وبأخذ لوغاريم الطريفين، نجد:

$$\begin{aligned} \ln[a] &= \ln b + \ln(100 - C_B\%) \\ \ln[a] - \ln b &= \ln(100 - C_B\%) \end{aligned}$$

والآن نرتب النتائج السابقة حسب تركيز المواد المتفاعلة كما يلي:

$t$ (min)	0	9.0	14.0	19.0	25.0
$100 - C_B\%$	100	82.5	73.0	65.0	57.0
$\ln[a] - \ln[b]$	4.61	4.41	4.29	4.17	4.04

وبرسم العلاقة البيانية  $f(t) = \ln[a] - \ln[b]$  بدلالة الزمن، نحصل على الشكل الجانبي،



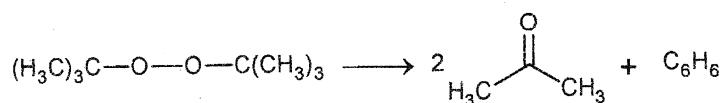
الذي يوضح أن التفاعل من المرتبة الأولى، لأننا حصلنا على خط مستقيم، ومن الشكل يظهر أن الميل يساوي  $tg \alpha = -0.0228$ ، أي أن:

$$k_a = 2.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

أما  $t_{1/2}$ ، فتحسب من العلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{0.639}{k_a} = \frac{0.639}{2.28} = 30.4 \text{ min}$$

14. يحدث التفاعل التالي في الطور الغازي:



ومن النتائج المدونة أدناه، أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى، ثم أوجد ثابت سرعته.

$t \text{ (min)}$	0	2	6	10	18	26	34	46
$P(\text{atm} \times 10^{-2})$	23.62	24.66	26.13	27.70	30.51	33.22	35.69	39.09

الحل: يمكن كتابة التفاعل السابق على الشكل  $A \longrightarrow 2B + C$ ، لنرمز للضغوط الأولية للمواد A، و B، و C بدلالة الرموز  $P_0^A$ ، و  $P_0^B$ ، و  $P_0^C$  على الترتيب. وبعد مرور زمن  $t$  سيتفاعل  $P_x$  من A ليعطي  $2P_x$  من B، و  $P_x$  من C، وبناء على ذلك، يساوي الضغط الكلي:

$$P = (P_0^A - P_x) + 2P_x + P_x = P_0^A + 2P_x$$

$$P_x = \frac{P - P_0^A}{2} \quad \text{أو}$$

وهكذا إذا كان معلوما كل من الضغط البدائي، والضغط بعد مرور زمن  $t$ ، نستطيع إيجاد الضغط المتبقى من A (أي  $P^A$ )، وهو يكون:

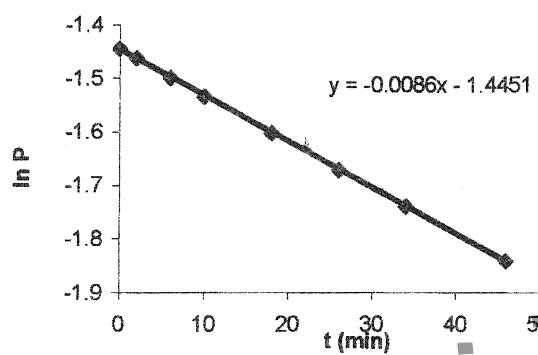
$$P^A = P_0^A - P_x = P_0^A - \frac{P - P_0^A}{2} = \frac{3}{2}P_0^A - \frac{1}{2}P$$

لترتيب النتائج السابقة على الشكل التالي:

$t \text{ (min)}$	0	2	6	10	18	26	34	46
$P(\text{atm} \times 10^{-2})$	23.62	24.66	26.13	27.70	30.51	33.22	35.69	39.09
$\ln P$	-1.443	-1.461	-1.498	-1.533	1.601	-1.670	1.738	-1.840

ويظهر من الشكل أدناه أننا حصلنا على خط مستقيم ليؤكد أن التفاعل من المرتبة الأولى، ميله يساوي  $k_A = \text{tg} \alpha = 8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

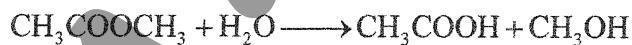
15. تم دراسة التحلل المائي لخلات الميتيلى بوجود 0.05 M من HCl (عامل محفز) بمعايرة المتفاعل مع أساس عياري، وندون أدناه النتائج التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة 25 °C.



$t$ (sec)	0	1200	4500	7140	$\infty$
$V(\text{dm}^3 \times 10^3)$	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

أثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى.

الحل: نكتب معادلة التحلل المائي لخلات الميتيلى:



لنرمز لحجم الأساس عند  $t = 0$  بالرمز  $V_0$ ، وهذا الحجم يكافئ حمض كلور الماء لوحده، ولنرمز لحجم الأساس عند  $t = \infty$  بالرمز  $V_\infty$ ، وهو يكافئ الحمض HCl، وحمض الخل المتكون. وبالتالي، فإن  $V_\infty - V_0$  يكافئ التركيز البدائي لخلات الميتيلى  $[A]_0$ . وإذا كان  $V_t$  يمثل حجم الأساس بعد مرور زمن  $t$  من بدء التفاعل، فإن الفرق  $V_t - V_0$  يكافئ حمض الخل المتكون أو كمية خلات الميتيلى المتحللة بعد مرور زمن  $t$ ، وببناء على ذلك، فإن تركيز خلات الميتيلى المتبقية  $[A]$  تصبح مساوية لـ

$$[A] = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - V_t$$

طالما أثنا سنبرهن أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى، فلا بد من استخدام معادلة السرعة لتفاعلات من المرتبة الأولى، التي تكتب في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0}$$

ونطبق هذه العلاقة من أجل أزمنة مختلفة:

- عند الزمن  $t = 1200$  s، نجد:

$$k_A = \frac{2.303}{1200} \log \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 25.55) \times 10^{-3}} = 5.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- عند الزمن  $t = 4500$  s، نجد:

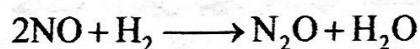
$$k_A = \frac{2.303}{4500} \log \frac{(47.15 - 24.36) \times 10^{-3}}{(47.15 - 29.32) \times 10^{-3}} = 5.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- . وعند الزمن  $t = 7140$  s، نجد أيضاً أن  $k_A = 5.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

طالما ثابتت السرعة ببقى ثابتة، فهذا دليل على أن التفاعل من المرتبة الأولى. تجدر الإشارة إلى أنه يمكن التأكيد من صحة النتيجة بيانياً.

## أسئلة وتمارين

- 1-2 بماذا تتميز التفاعلات من المرتبة صفر عن بقية المراتب المختلفة؟
- 2-2 عرف ما يلي: التفاعل المباشر من المرتبة الأولى، والتفاعل العكوس من المرتبة الأولى، والتفاعل المباشر من المرتبة الثانية.
- 3-2 بماذا يتميز زمن النصف عن بقية أزمنة النصف للمراتب المتبقية؟
- 4-2 ما أهم الطرائق لقياس مرتبة التفاعل.
- 5-2 ما أهم العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي.
- 6-2 نعلم أن طبيعة المادة المتفاعلة تؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي، أين يختبئ هذا التأثير في علاقة السرعة.
- 7-2 لماذا تزيد درجة الحرارة غالباً من سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 8-2 ما تأثير العامل الحفاز في سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 9-2 عند دراسة التفاعل الآتي تحت حجم ثابت، وجد أنه يخضع لقانون السرعة من الشكل التالي:



$$\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k P_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2}$$

وتم الحصول على النتائج التالية:

التجربة	$P_{\text{N}_2\text{O}}^0$ (mm Hg)	$P_{\text{H}_2}^0$ (mm Hg)	$t_{1/2}$ (sec)	T, °C
1	600	10	19.2	820
2	600	20	-	820
3	10	600	830	820
4	20	600	-	820
5	600	10	10	840

المطلوب: حساب زمن النصف  $t_{1/2}$  للتجارب 2، و 4، ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة 820 °C، وطاقة تشغيل التفاعل.

10-2 عند دراسة تفكك الماء الأكسجيني، وذلك بمعايرة حجوم متساوية من مزيج التفكك بمحلول قياسي ببرمنغنات البوتاسيوم، عند فترات زمنية مختلفة حصلنا على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30
$V \text{ (m lit)}$	25	16	10.5	7.1

المطلوب: أثبت أن هذا التفاعل من المرتبة الأولى.

11-2 إذا كان لدينا التفاعل التالي:



وعند إجراء هذا التفاعل ثلاث مرات، في المرة الأولى كان التركيز الأولي لـ A نصف التركيز البدائي لما هو عليه في المرة الثانية، والثالثة، وسرعته في المرة الثانية، والثالثة ضعف سرعته عن المرة الأولى. وإذا كان التركيز البدائي لـ B ضعف التركيز بما هو عليه في المرة الأولى والثانية، والمطلوب تحديد مرتبة التفاعل.

12-2 عند تفاعل تصبغ خلات الإيتيل بهيدروكسيد الصوديوم وجد أنه من المرتبة الأولى بالنسبة إلى جميع المواد المتفاعلة. احسب حجم كلوريد الماء N 1/8، اللازم لتعديل 100 ml من المزيج بعد مضي 45 min على التفاعل، مع العلم أن المزيج الأولى يحتوي 0.2 M من الخلات، والقلوي، وأن حجم الحمض اللازم لتعديل 100 ml lit من المزيج بعد مرور 25 min على التفاعل يساوي 4.23 m lit.

13-2 إن قيمة ثابت سرعة التفكك من المرتبة الأولى لـ  $N_2O_5$  تساوي  $4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ، فما عمر النصف للتفاعل، وكم سيكون الضغط البدائي بعد: أ.  $t = 10 \text{ min}$  ب.  $t = 10 \text{ s}$ . mm Hg

الجواب: عمر النصف =  $P = 688 \text{ mm Hg}$ ، أ.  $P = 503 \text{ mm Hg}$ ، ب.  $P = 1.4 \times 10^3 \text{ s}$

14-2 إذا عبرنا عن قوانين السرعات بدلالة: (a) التراكيز  $\rightarrow M$  (مولاري)، و (b)  $\rightarrow atm$  (جو). فما وحدات ثابت السرعة في حالتي المرتبة الثانية والثالثة؟

الجواب: (a) الثانية:  $M^{-1}s^{-1}$  ، الثالثة:  $M^{-2}s^{-1}$ .

(b) الثانية:  $atm^{-1}s^{-1}$  ، الثالثة:  $atm^{-2}s^{-1}$ .

15-2 يتم الحصول على اليود (128)، وذلك من تشيع يود الإيتيل بمصدر نيوتروني، وقد فصل نظير اليود بواسطة ثيوكبريات الصوديوم، أما قياس العدات (الكمات) من هذا النظير عند فترات زمنية بواسطة عدد غايفر فكان كالتالي:

$t \text{ (min)}$	17	29	50	60	76	105	123
العدات بالدقيقة	6985	5111	2735	2117	1256	584	351

والمطلوب إيجاد: (a) عمر النصف، (b) ثابت انحلال اليود (128).

الجواب: عمر النصف:  $k = 2.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ،  $24.8 \text{ min}$ .

16-2 إذا كان عمر النصف للكريبيتون  $Kr^{85}$  هو 10.6 سنة، فكم الزمن اللازم لتحول 99%.

الجواب: سنة  $t = 70.4$ .

17-2 إن النتائج المدونة أدناه عائدة لتفك الأمونيا فوق سلك التنجستن المسخن عند الدرجة  $856^\circ\text{C}$ :

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30
$V \text{ (m lit)}$	25	16	10.5	7.1

فما مرتبة التفاعل، وكيف تتوقع أن يكون تأثير العمل عند الضغوط المنخفضة.

الجواب: من المرتبة صفر، وتقترب من المرتبة الأولى عند الضغوط المنخفضة،

$k = 1.59 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$ .

18-2 يبلغ زمن نصف التحول لتفاعل من الدرجة الأولى عشر دقائق، أوجد النسبة المئوية للمادة الأولية التي ستبقى بعض مضي ساعة واحدة على بدء التفاعل.

الجواب: 1.56%.

19-2 عند دراسة تفاعل حلمة محلول مائي للسكروز تركيزه 17% بوجود حمض كلور الماء بتركيز  $0.099 \text{ mol lit}^{-1}$ ، حصلنا في الدرجة  $^{\circ}\text{C} 35$  على النتائج التجريبية التالية:

t (min)	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
% باقي السكروز	96.5	80.3	71.0	59.1	32.8	11.1

حدد درجة التفاعل بالنسبة للسكروز، واحسب ثابت سرعة التفاعل.

الجواب: من الدرجة الأولى،  $k = 6.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

20-2 تحلمه خلات الإيتيل في محلول لحمض كلور الماء تركيزه  $1 \text{ mol lit}^{-1}$  في الدرجة  $^{\circ}\text{C} 25$ . أخذت حجوم متساوية من المزيج التفاعلي في فترات زمنية محددة، وجرت معايرتها بماءات الصوديوم:

t (sec)	339	1242	2745	4546	$\infty$
الحجم (m lit)	26.34	27.8	29.70	31.81	39.81

أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل المذكور. الجواب:  $k = 1.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

21-2 درس تفاعل البوتير الدهيد مع حمض سيان الماء في محلول مائي في الدرجة  $^{\circ}\text{C} 25$ ، وحصلنا على النتائج التالية:

t (sec)	2.78	5.33	8.17	15.23	19.80	$\infty$
(mol lit $^{-1} \times 10^2$ ) تركيز الحمض	9.90	9.06	8.30	7.06	6.53	4.24

حدد مرتبة التفاعل المدروس، وقيمة ثابت السرعة.

الجواب: من المرتبة الثانية،  $k = 0.676 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

22-2 بعد التفاعل بين نترو الإيتان، وشوارد الهيدروكسيل تفاعلاً من الدرجة الثانية، وغير عكوس، يبلغ ثابت سرعته  $k = 39.1 \text{ lit mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  في الدرجة  $^{\circ}\text{C} 0$ . إذا علمت أن التركيزين الابتدائيين لنترو الإيتان، وماءات الصوديوم يساويان  $0.004 \text{ mol lit}^{-1}$  و  $0.005 \text{ mol lit}^{-1}$  على الترتيب. حدد الزمن اللازم لكي يتفاعل 90% من نترو الإيتان. الجواب: 26.3 min.

23-2 عند مزج حجمين متساوين من محلول المادتين A، و B المتساويين بالتركيز ، يجري بينهما التفاعل التالي:  $A + B \longrightarrow \text{product}$  ، ويتفاعل خلال ساعة واحدة 75% من المادة A. ما النسبة المئوية الباقية من A بعض مضي ساعتين في الحالات التالية:

- (a) التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لـ A، ومن المرتبة صفر بالنسبة لـ B.
- (b) التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لكلا المادتين.
- (c) التفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لكلا المادتين.

الجواب: (a) 0.00%, (b) 6.25%, (c) 14.3%

24-2 بعد تفاعل غاما أوكسي حمض الزبدة إلى اللاكتون تفاعلا عكوسا من المرتبة الأولى، درس هذا التفاعل في الدرجة  $25^{\circ}\text{C}$  في محلول مائي للحمض الابتدائي تركيزه  $0.1832 \text{ mol lit}^{-1}$ ، فحصلنا على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	21	36	50	65	100	160	3600
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^2)$	2.41	3.73	4.99	6.10	8.11	10.35	13.62
تركيز اللاكتون							

حدد مجموع الثابتين  $k_1$ ، و  $k_2$  من أجل كل نقطة من النقاط التجريبية، ثم حدد قيمة ثابت التوازن لهذا التفاعل، وكذلك قيمة كل من  $k_1$ ، و  $k_2$  بشكل منفصل.

25-2 بعد تفاعل اليود الحر مع حمض بيتا فينيل البروبينويك تفاعلات غير عكوس من الدرجة الثانية. درس هذا التفاعل عند تركيزين ابتدائيين متساوين للمادتين الأوليتين، يساوي كل منها  $2.51 \times 10^{-2} \text{ mol lit}^{-1}$  عن طريق تحديد تركيز اليود في المزيج التفاعلي بواسطة المعايرة بثيوسلفات الصوديوم، فتم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	114	273	405	622	1388	1780	2790
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^2)$	2.13	1.77	1.55	1.24	0.79	0.66	0.46
تركيز اليود							

أوجد قيمة ثابت السرعة من أجل كل نقطة، واحسب القيمة الوسيطة.

26-2 درس تفاعل الحلمة القلوية لحمض ألفا بروم البروبانويك عن طريق تحديد تركيز شوارد البروم الناتجة عن التفاعل. وتم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	1.65	3.27	6.17	10.4	15.7	31.9	55.2
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^2)$	1.2	2.0	4.0	6.2	8.3	13.3	16.8
تركيز شوارد البروم							

إذا علمت أن التركيزين الابتدائيين للحمض، وشوارد الهيدروكسيل يساويان 0.2، و  $\text{mol lit}^{-1}$  1.07 على الترتيب. بين أن التفاعل هو تفاعل غير عكوس من المرتبة الثانية، ثم احسب ثابت السرعة من أجل كل نقطة تجريبية.

27-2 يجري تفاعل تفكك ثاني أكسيد الأزوت إلى أول أكسيد الأزوت، وأكسجين وفقاً لتفاعل غير عكوس من الدرجة الثانية. درس التفاعل في الدرجة  ${}^{\circ}\text{C}$  546، وتم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	0	20	40	60	80	100
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^2)$	4.0	4.8	5.7	7.4	10.6	18.0
تركيز $\text{NO}_2$						

أوجد قيمة ثابت السرعة من أجل كل نقطة تجريبية، واحسب قيمته الوسطية.

28-2 لدى دراسة تفاعل كلور ثلاثي فينيل الميتيل مع الكحول الابتيلى في الدرجة  ${}^{\circ}\text{C}$  25، في البنزن عن طريق تحديد تركيز حمض كلور الماء المتشكل، تم الحصول على النتائج التالية:

$t \text{ (min)}$	186	418	444	1440	1660	2900	3120
$(\text{mol lit}^{-1} \times 10^3)$	0.91	1.81	2.07	3.34	3.54	4.14	4.16
تركيز $\text{HCl}$							

بين أن هذا التفاعل غير عكوس من الدرجة الثالثة (من الدرجة الأولى بالنسبة للمشتقة الكلوري، ومن المرتبة الثانية بالنسبة للكحول)، إذا علمت أن التركيزين الابتدائيين للمشتقة الكلوري، وللکحول يساويان 0.106، و  $\text{mol lit}^{-1}$  0.054 على الترتيب، ثم احسب قيمة ثابت السرعة من أجل كل نقطة تجريبية.



A to Z مكتبة