كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : السادسة/نظري/د. مروة

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

مقرر حركية التفاعلات الكيميائية
السنة الرابعة–المحاضرة السادسة
د: مروة رباح

الفصل الثالث

قوانين السرعة لبعض التفاعلات المعقّدة

RATE LAWS OF SOME COMPLEX REACTIONS

بحثنا في الفصل السابق قوانين السرعة للتفاعلات التي تتم في اتجاهٍ واحدٍ (التفاعلات التامة) ورأينا كيف ندرس حركيّة التفاعل ونعيّن الثوابت الحركيّة له، ثابت السرعة والطاقة التنشيطية للتفاعل وعامل أرينيوس. سنبحث في هذا الفصل بعض التفاعلات المعقّدة وهي التفاعلات المتوازية والتفاعلات المتتالية والتفاعلات العكوسية، وسنبحث في الفصل اللاحق قوانين السرعة المستنبطة من الآلية ثنائية الخطوة وفرضية الحالة المستقرة، ثم سنتناول التفاعلات السلسلية وآلية التفاعلات والتفاعلات الانفجارية. كما سندرس بعض التقنيات لدراسة التفاعلات السريعة.

3-1: التفاعلات المتوازية: Parallel Reactions

يُدعى التفاعل الذي بموجبه يمكن للمادة أو المواد المتفاعلة أن تُعطي نواتج عدة مختلفة في الوقت ذاته وباتجاهاتٍ مختلفة بالتفاعلات المتوازية. وهذه التفاعلات شائعة في الكيمياء العضوية، فمثلاً عندما يتفاعل التولوين مع البروم عند الدرجة 298 K بوجود الحديد، يُعطي 65% بارا برومو تولوين و35% اورتو برومو تولوين، وكذلك في تفاعلات الفينول والإنيلين وغيرها والتي يمكن أن تدخل في تفاعلات هلجنة أو نترجة...الخ لتُعطي في الوقت عينه مشتقات مختلفة من الأورتو والميتا والبارا. كذلك تُصادف في بعض التفاعلات اللاعضوية مثل تفكك كلورات البوتاسيوم الحراري حيث يمكن أن يُعطي نواتج مختلفة في اتجاهين:

$$2KClO_3 \xrightarrow{k_1} 2KCl + 3O_2$$

$$4KClO_3 \xrightarrow{k_2} KCl + 3KClO_4$$

يُلاحظ في أمثال هذه التفاعلات أنّ المادة الأولية أو المواد المتفاعلة تشترك كلّها في التفاعلات المتوازية وندعوها عندئذٍ بالتفاعلات **المتوازية التوأمية**. أما إذا تفاعلت مادة مع مزيج من المواد بحيث تُعطي نواتج معيّنة مع كل مادة، مثل تفاعل البروم مع مزيجٍ من البنزن والتولوين حيث تحدث التفاعلات التالية:

$$Br_2 + C_6H_6 \xrightarrow{k_1} C_6H_5Br + HBr$$

$$Br_2 + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_2} C_6H_4BrCH_3 + HBr$$

يتنافس فيها البنزن مع التولوين على التفاعل مع البروم، ندعو أمثال هذه التفاعلات بالتفاعلات **المتوازية المتنافسة**. سندرس بعض الحالات من التفاعلات المتوازية.

3-1-1: التفاعلات المتوازية التوأمية:

سنركّز على الحالات البسيطة فقط والتي تكون جميع التفاعلات المتوازية لا عكوسية، وسنكتفي بالحالات التالية:

أ- التفاعل المتوازي التوأمي بخطوات من المرتبة الأولى: عندما يحدث التفاعل في اتجاهين فقط وليس هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

يكون معدّل اختفاء المادة المتفاعلة هو:

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] = k_T[A] \qquad (1\text{-}3)$$

حيث $k_T = k_1 + k_2$، ويُعطي تكامل هذه العلاقة ما يلي:

$$\ln\frac{[A]_o}{[A]} = (k_1 + k_2)t = k_T t \qquad (2\text{-}3)$$

ومنه يكون [A] عند أي زمن هو:

$$[A] = [A]_o e^{-(k_1+k_2)t} = [A]_o e^{-k_T t} \qquad (3\text{-}3)$$

نُلاحظ أنّ العلاقة (3-2) تُمثّل علاقة تفاعل مرتبة أولى تام، ولكن ثابت سرعته يساوي مجموع ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازين، $k_T = k_1 + k_2$.

يكون تشكّل المادة B في التفاعل الأول هو:

$$d[B]/dt = k_1[A] \qquad (4\text{-}3)$$

وبالتعويض عند [A] وفق العلاقة (3-3) ينتج معنا:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_o e^{-k_T t} \qquad (5\text{-}3)$$

ويعطي تكاملها بعد العلم أنّ $[B]_o = 0$ ما يلي:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \qquad (6\text{-}3)$$

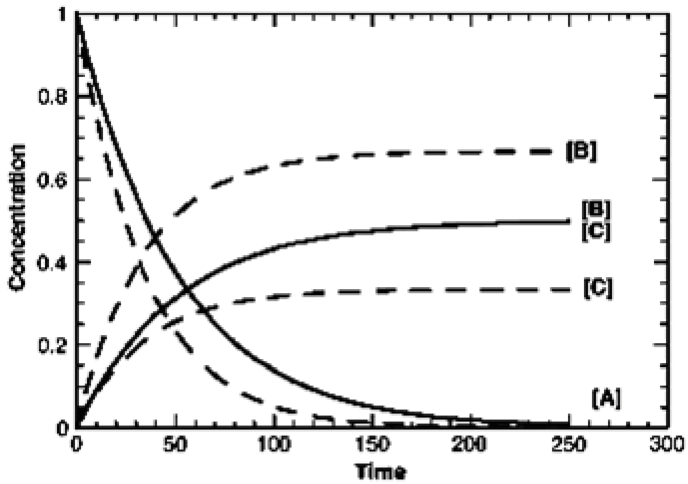
وبالمثل يكون تشـــكّل المادة C في التفاعل الثاني هو $d[C]/dt = k_2[A]$ وبالتعويض عن [A] وفق العلاقة (3-3) والمكاملة ينتج معنا:

$$[C] = \frac{k_2[A]_o}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \qquad (7\text{-}3)$$

ونجد من العلاقتين (3-6) و(3-7) أنّ:

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (8\text{-}3)$$

أي أنّ نسـبـة المـادتين النـاتجتين في تفـاعـل متوازي توأمي بفرعين تكون مسـاويـةً إلى نسبة ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين، وبالتالي يُمكن حساب k_1 وk_2 بسهولة. تتغيّر [A] وفق العلاقة (3-3) بشـكل أسـي دوماً تبعاً لقيّمة k_T بينما تكون تغيّرات [B] و[C] تبعاً لقيّم k_1 وk_2، كما يوضـح الشكل (3−1).



الشكل (3−1) تغيّرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي من المرتبة الأولى عندما $k_1 = k_2$ (الخط المتصل) و $k_1 = 2k_2$ (الخط المنقط).

نذكر من الأمثلة المُهمة على هذه الحالة حلمهة المعقّدات الحاوية على عدة مرتبطات مثل:

$$[Co(en)_2XY]^{+} + H_2O \xrightarrow{k_1} [Co(en)_2X(H_2O)]^{2+} + Y^{-}$$

$$[Co(en)_2XY]^{+} + H_2O \xrightarrow{k_2} [Co(en)_2Y(H_2O)]^{2+} + X^{-}$$

حيث X وY تُمثّل هالوجين أو هالوجين كاذب مثل CN^- وOCN^- وSCN^-.

إذا حدث التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الأولى بثلاث خطوات مثل:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} C \qquad A \xrightarrow{k_3} D$$

فإنّ سرعة اختفاء A تُعطى بالعلاقة التالية:

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A] = k_T[A] \qquad (9\text{-}3)$$

وتكاملها يكون:

$$\ln\frac{[A]_o}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3)t = k_T t \qquad (10\text{-}3)$$

ومن ثم يكون تركيز A في أي زمن هو:

$$[A] = [A]_o e^{-(k_1+k_2+k_3)t} = [A]_o e^{-k_T t} \qquad (11\text{-}3)$$

حيث $k_T = k_1 + k_2 + k_3$. ينتج B من التفاعل المتوازي الأول ويكون معدّل تشــكّله كما في العلاقة (5-3) وتكاملها يعطي:

$$[B] = [B]_o + \frac{k_1[A]_o}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \qquad (12\text{-}3)$$

وعندما لا يوجد في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة، أي $[B]_o = 0$، فإنّ هذه العلاقة تؤول إلى العلاقة (6-3)، أي:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \qquad (13\text{-}3)$$

وبالمثل يكون من أجل [C] و[D] وبافتراض أنّ $[C]_o = 0$ و$[D]_o = 0$ نحصل على ما يلي:

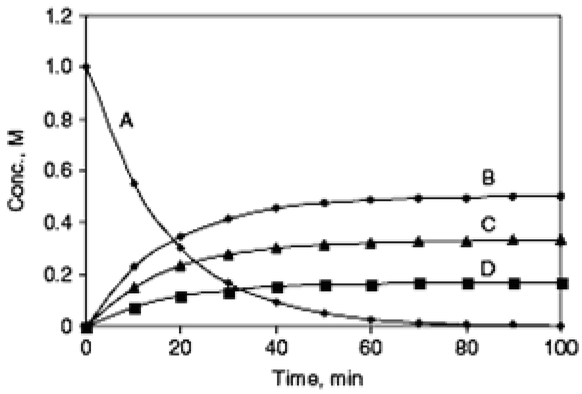
$$[C] = \frac{k_2[A]_o}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \qquad (14\text{-}3)$$

$$[D] = \frac{k_3[A]_o}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \qquad (15\text{-}3)$$

ونحصل من العلاقات (13-3) و(14-3) و(15-3) على ما يلي:

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_2}{k_3} \quad \text{و} \quad \frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_3} \quad \text{و} \quad \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (16\text{-}3)$$

وبالتالي يمكن حساب ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية k_1 وk_2 وk_3 بسهولة. يوضح الشكل (2−3) تغيـّرات تراكيز A وB وC وD عندما $[A]_o = 1.0$ M و$k_1 = 0.03\ min^{-1}$ و$k_2 = 0.02$ و$k_3 = 0.01$ وليس هناك مواد ناتجة في البداية.



الشكل (2−3) تغيّرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي توأمي ثلاثي الخطوة: $[A]_o = 1.0$ M و$k_1 = 0.03\ min^{-1}$ و$k_2 = 0.02$ و$k_3 = 0.01$.

ويجب التذكير أنّ $[A]_o = [A] + [B] + [C] + [D]$ عند كل الأزمنة وأنّ نسبة التراكيز لنواتج التفاعل [B]:[C]:[D] تكون مساوية إلى نسب ثوابت السرعة $k_1:k_2:k_3$.

ب− التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الثانية: إذا كان التفاعل المتوازي كما في التمثيل التالي:

$$A + B \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} C + D \\ \xrightarrow{k_2} F + E \end{array}$$

وبفرض أنّ $[A]_o= a$ و $[B]_o= b$ وتراكيز المواد الناتجة الأولية معدومة، وبعد مرور زمن قدره t يُستهلك مقدار x M من المادتين A وB ويتشكّل في التفاعل الأول كمية x_1 M من المادتين C وD، وفي التفاعل الثاني تتشكّل كمية x_2 M من المادتين F وE، ويكون دوماً $x = x_1 + x_2$، وتكون سرعة التفاعل من الشكل:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} + \frac{d[F]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B] \qquad (17\text{-}3)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A][B] = k_T[A][B] \qquad (18\text{-}3)$$

أو

$$\frac{dx}{dt} = k_T(a - x)(b - x)$$

وتكامل هذه العلاقة يكون من الشكل التالي:

$$k_T t = \frac{1}{[A]_o - [B]_o} \ln\frac{[B]_o[A]}{[A]_o[B]} = \frac{1}{a - b}\ln\frac{b(a - x)}{a(b - x)} \qquad (19\text{-}3)$$

لاحظ أنّ هذه العلاقة مُماثلة لعلاقة سرعة تفاعل من المرتبة الثانية التام إلا أنّ ثابت سرعته هو $k_T = k_1 + k_2$.

يكون تشكّل المادتين C وF هو:

$$d[C]/dt = k_1[A][B] \qquad (20\text{-}3)$$

$$d[F]/dt = k_2[A][B] \qquad (21\text{-}3)$$

وينتج من العلاقتين (3-20) و(3-21) ما يلي:

$$\frac{d[C]}{d[F]} = \frac{k_1}{k_2} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{[C]}{[F]} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (22\text{-}3)$$

ومن المعادلتين (3-19) و(3-22) يُمكن إيجاد k_1 وk_2.

إذا كانت $[A]_o = [B]_o$ فإنّ العلاقة (3-18) تؤول إلى الشكل:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]^2 = k_T[A]^2 \qquad (23\text{-}3)$$

وتكاملها يكون من الشكل:

$$k_T t = (k_1 + k_2)t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \qquad (24\text{-}3)$$

وتصبح العلاقتان (3-20) و(3-21) بالشكل التالي:

$$d[C]/dt = k_1[A]^2 \quad , \quad d[F]/dt = k_2[A]^2 \qquad (25\text{-}3)$$

ونسبة تراكيز المواد الناتجة بالفرعين تُعطى أيضاً بالعلاقة (3-22).

إذا كان التفاعلان الأول والثاني من المرتبة n (بشرط $n \neq 1$) فإنّه يكون:

$$-d[A]/dt = dx/dt = (k_1 + k_2)[A]^n = k_T[A]^n \qquad (26\text{-}3)$$

وتكاملها يكون من الشكل:

$$k_T t = \frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{[A]^{(n-1)}} - \frac{1}{[A]_o^{(n-1)}}\right] \qquad (27\text{-}3)$$

وتُعطى أيضاً نسبة تراكيز المواد الناتجة أيضاً بالعلاقة (3-22).

نلاحظ دوماً أنّ مرتبة التفاعل المتوازي هي من مرتبة كل فرع ولكنّ ثابت سرعة التفاعل الكلّي يساوي مجموع ثوابت سرعة التفاعلات المتفرعة بشرط أن تكون التفاعلات المتفرعة من المرتبة عينها. عندما تكون مراتب التفاعلات المتفرعة غير متساوية فإنّنا نحصل على علاقات أشدّ تعقيداً من العلاقات السابقة.

3-1-2: التفاعلات المتوازية المتنافسة:

إذا كان التفاعل المتوازي من الشكل:

$$A + \begin{cases} B \xrightarrow{k_1} D \\ C \xrightarrow{k_2} F \end{cases}$$

وبفرض أنّه لا يوجد في بداية التفاعل إلا المواد المتفاعلة بتراكيز أولية $[A]_o = a$ و $[B]_o = b$ و $[C]_o =$ c، فإنّه في اللحظة t يتشكّل من الناتج D مقدار y M من التفاعل الأول ويُستهلك في الوقت ذاته المقدار عينه من A وB، ويتشكّل من الناتج F المقدار z M في التفاعل الثاني ويُستهلك من A وC المقدار نفسه، ومن ثم تصبح التراكيز في اللحظة t كما يلي: $[B] = b - y$ و $[D] = y$ و $[F] = z$ و $[C] = c - z$ و $[A] = a - x$ حيث $x = y + z$. تُعطى علاقة سرعة تشكّل النواتج بالعلاقتين التاليتين:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^n(b-y)^m = k_1[A]^n[B]^m \qquad (28\text{-}3)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^{n`}(c-z)^{m`} = k_2[A]^{n`}[C]^{m`} \qquad (29\text{-}3)$$

حيث تُمثّل k_1 وk_2 ثابتي سرعة التفاعل الأول والثاني على التوالي، وn المرتبة الجزئية للمادة A وm المرتبة الجزئية للمادة B من أجل التفاعل الأول، و`n المرتبة الجزئية للمادة A و`m المرتبة الجزئية للمادة C من أجل التفاعل الثاني.

وتكون سرعة استهلاك المادة المشتركة A هي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A]^n[B]^m + k_2[A]^{n`}[C]^{m`} \qquad (30\text{-}3)$$

نستطيع أن نكتب من العلاقات (3-28) و(3-29) و(3-30) ما يلي:

$$\frac{d[D]}{d[F]} = \frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2}[A]^{(n-n`)}\frac{[B]^m}{[C]^{m`}} \qquad (31\text{-}3)$$

$$-\frac{d[A]}{d[D]} = \frac{dx}{dy} = \frac{k_1[A]^n[B]^m + k_2[A]^{n`}[C]^{m`}}{k_1[A]^n[B]^m} \qquad (32\text{-}3)$$

$$-\frac{d[A]}{d[F]} = \frac{dx}{dz} = \frac{k_1[A]^n[B]^m + k_2[A]^{n`}[C]^{m`}}{k_2[A]^{n`}[C]^{m`}} \qquad (33\text{-}3)$$

يمكن تبسيط الحالة بفرض أنّ $n = n`$، فتؤول العلاقات (3-31) و(3-32) و(3-33) إلى الشكل التالي:

$$\frac{d[D]}{d[F]}=\frac{dy}{dz}=\frac{k_1}{k_2}\frac{(B)^m}{(C)^{m`}}=\frac{k_1}{k_2}\frac{(b-y)^m}{(c-z)^{m`}} \quad (34\text{-}3)$$

$$-\frac{d[A]}{d[D]}=\frac{dx}{dy}=\frac{k_1[B]^m+k_2[C]^{m`}}{k_1[B]^m}=\frac{k_1(b-y)^m+k_2(c-z)^{m`}}{k_1(b-y)^m} \quad (35\text{-}3)$$

$$-\frac{d[A]}{d[F]}=\frac{dx}{dz}=\frac{k_1[B]^m+k_2]C]^{m`}}{k_2[C]^{m`}}=\frac{k_1(b-y)^m+k_2(c-z)^{m`}}{k_2(c-z)^{m`}} \quad (36\text{-}3)$$

يمكن أيضاً استنتاج حالات مختلفة وذلك تبعاً للمراتب الجزئية m و`m، ويوضح الجدول (1−3) الشكل التكاملي للعلاقة (34-3) وفقاً للمراتب الجزئية m و`m.

الجدول (1−3) الشكل التكاملي للعلاقة (34-3).

الشكل التكاملي	m`	m
$\ln\frac{[B]_o}{[B]}=\frac{k_1}{k_2}\ln\frac{[C]_o}{[C]}$	1	1
$\ln\frac{[B]_o}{[B]}=\frac{k_1}{k_2}(\frac{1}{[C]}-\frac{1}{[C]_o})$	2	1
$(\frac{1}{[B]}-\frac{1}{[B]_o})=\frac{k_1}{k_2}\ln\frac{[C]_o}{[C]}$	1	2
$\frac{1}{(m-1)}(\frac{1}{[B]^{(m-1)}}-\frac{1}{[B]_o^{(m-1)}})=\frac{k_1}{k_2}\frac{1}{(m`-1)}(\frac{1}{[C]^{(m`-1)}}-\frac{1}{[C]_o^{(m`-1)}})$	m`≠1	m≠1

نخلص من كل ما تقدم إلى أنّه من أجل أي تفاعل متوازٍ يُمكن فرض أيّة مرتبة للتفاعلات المتوازية، فإذا بقيت نسبة ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية ثابتة طوال سير التفاعل فإنّ الفرضية تكون صحيحة، أما في خلاف ذلك فنفرض مراتب أخرى حتى نحصل على قيّمة ثابتة للنسبة k_1/k_2.

3-2: التفاعلات المتتالية أو المتعاقبة: Sequential or Consecutive Reactions

تتم بعض التفاعلات عن طريق تشكّل مركبات وسطية أو مرحلية والتي تتفكك بدورها إلى نواتج، تدعى أمثال هذه التفاعلات بالتفاعلات المتتالية أو المتعاقبة. عندما تشترك جميع المواد المتفاعلة في تشكيل المركب المرحلي الذي يُعطي بدوره النواتج فيُدعى التفاعل **بالمتتالي غير المتنافس** ويُمثّل بالشكل التالي:

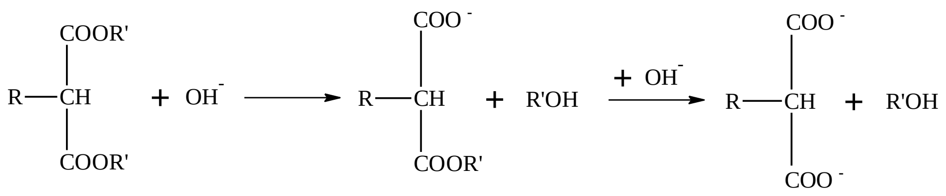
$$A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}C$$

$$A+B\xrightarrow{k_1}C\xrightarrow{k_2}D$$

ونذكر من الأمثلة عن هذا النوع من التفاعلات تفاعل التفكك الإشعاعي المتتالي التالي:

$$^{239}_{92}U\xrightarrow{\beta^-(t_{1/2}=23.5\min)}{}^{239}_{93}Np\xrightarrow{\beta^-(t_{1/2}=2.35day)}{}^{239}_{94}Pu$$

أما إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة تشترك في التفاعلات المتتالية، أي كانت تتفاعل مع كل مركب مرحلي، فيُدعى بالتفاعل المتتالي المتنافس، كما في تفاعلات المركبات العضوية الحاوية على عدة وظائف يمكن أن تتفاعل مع الكاشف ذاته، مثل الحلمهة القلوية للاستيرات الثنائية:



وتُمثّل بالشكل التالي:

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{+B, k_2} D...etc$$

يمكن أن تكون جميع المراحل لا عكوسية أو عكوسية أو المرحلة الأولى عكوسية، كما ويمكن أن يتشكّل في المرحلة الأولى مركبان مرحليان في الوقت ذاته وتكون المراحل المتعددة مختلفة السرعة وتتحكّم المرحلة البطيئة بسرعة التفاعل الإجمالي. وسنكتفي بدراسة الحالات التي تكون فيها جميع المراحل لا عكوسية.

3-2-1: التفاعلات المتتالية بمركب مرحلي واحد:

يُمثّل التفاعل بالشكل التالي:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

إذا كان لا يوجد في البداية إلا المادة A وبتركيز $[A]_o = a$، فإنّه بعد زمن t يستهلك منها المقدار x ويصبح تركيزها $[A] = a - x$ ويتشكّل من المركب المرحلي B المقدار عينه غير أنّه يُستهلك جزءٌ منه لتتشكّل المادة C، فإذا كان $[C] = y$ فإنّ تركيز $[B] = x - y$.

تُعطى سرعة استهلاك المادة الأصلية A بالعلاقة:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] = k_1(a - x) \qquad (37\text{-}3)$$

وبمكاملة هذه العلاقة نحصل على:

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \qquad (38\text{-}3)$$

ويكون مقدار الجزء المتفاعل منها هو:

$$[A]_o - [A] = x = [A]_o(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (39\text{-}3)$$

ويكون التغيّر الكلي في تركيز B هو سرعة تشكّله ناقص سرعة تحوّله إلى C، أي:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (40\text{-}3)$$

وبالتعويض عن [A] وفق العلاقة (38-3) والترتيب نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] - k_1[A]_o e^{-k_1 t} = 0 \qquad (41\text{-}3)$$

وهذه معادلة تفاضلية خطية حلّها يكون:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (42\text{-}3)$$

ويكون تركيز المادة الناتجة C في اللحظة t هو: $[C] = [A]_o - [A] - [B] = y$، وبالتعويض عن [A] من العلاقة (3-38) وعن [B] من العلاقة (3-42) والترتيب نحصل على ما يلي:

$$[C] = [A]_o \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})\right) \quad (43\text{-}3)$$

نلاحظ مما سبق أنّ سلوك التفاعل المتتالي $A \rightarrow B \rightarrow C$ يكون نوعاً ما معقّداً، فبالرغم من أنّ [A] يتناقص باستمرار بشكل أُسي وفق العلاقة (3-38)، إلا أنّ هناك اختلافاً وصفياً في سلوك [B] ومن ثم [C] تبعاً لكوّن $k_1 > k_2$ أو $k_2 > k_1$، لذلك نُميّز الحالات التالية:

– **عندما $k_1 > k_2$**: تُكتب العلاقة (3-42) في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_1 - k_2}(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (44\text{-}3)$$

أو بالشكل التالي:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}[1 - e^{-(k_1 - k_2)t}] \quad (45\text{-}3)$$

ينتهي الحد الأُسي الثاني في هذه العلاقة إلى الصفر عند أزمنة طويلة بالنسبة إلى $1/(k_1\text{-}k_2)$ فيكون عندها:

$$[B]_{\lim} = \frac{k_1[A]_o}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \quad (46\text{-}3)$$

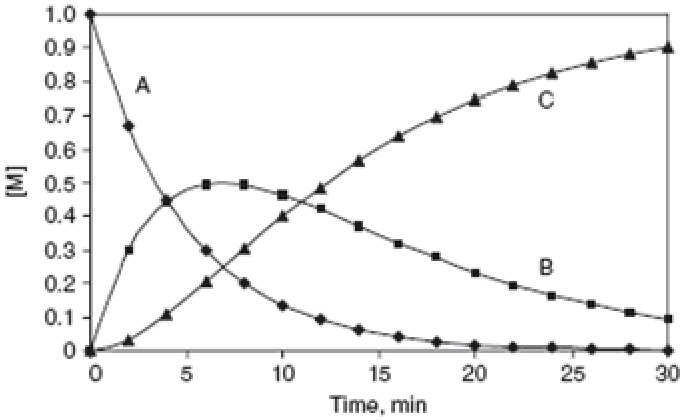
وحيث أنّ $[B]_o = 0$ في اللحظة $t = 0$ ويعود ليصبح صفراً بعد أن يتناقص تركيز A ويتلاشى، ويبقى جزء من B، لذلك يكون هو الغالب في لحظة معيّنة. يُظهر الناتج النهائي C تأخراً (فترة حث) قبل أن يبدأ في الازدياد السريع، ويبيّن الشكل (3–3) تغيّرات تراكيز كلٍ من A وB وC عندما يكون $[A]_o = 1.0$ M و $k_1 = 0.20\ \text{min}^{-1}$ و $k_2 = 0.10\ \text{min}^{-1}$.

– **عندما $k_2 > k_1$**: تُكتب العلاقة (3-42) بالشكل التالي:

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}[1 - e^{-(k_2 - k_1)t}] \quad (47\text{-}3)$$

وبالأخذ بالعلاقة (3-38) تؤول إلى الشكل التالي:

$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_2 - k_1}[1 - e^{-(k_2 - k_1)t}] \quad (48\text{-}3)$$



الشكل (3–3) تغيرات تراكيز كلٍ من A وB وC عندما يكون $[A]_o$= 1.0 M و$k_1 = 0.20\ min^{-1}$ و$k_2 = 0.10\ min^{-1}$.

ينتهي الحد الأُسي إلى الصفر عند أزمنة طويلة بالنسبة إلى $1/(k_2 - k_1)$ وعندئذٍ يكون:

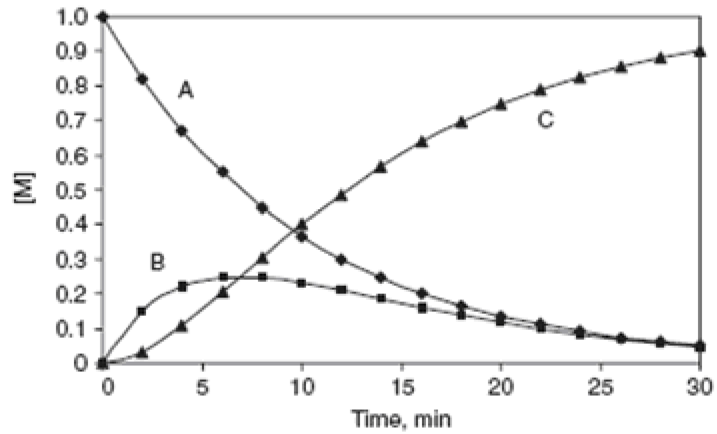
$$(\frac{[B]}{[A]})_{\lim} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \qquad (49\text{-}3)$$

وبالتالي نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$[B]_{\lim} = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \qquad (50\text{-}3)$$

تدل هذه العلاقة على أنّ تركيز المركب المرحلي B عند هذه النهاية يجب أن يوازي تركيز A ويختلف عنه بالعامل الثابت $k_1/(k_2 - k_1)$، وتُدعى هذه الحالة **بالتوازن المؤقت أو العابر** (transient equilibrium). تمر أيضاً المادة B بنهايةٍ عظمى إلا أنّه لا يكون تركيزها في أي لحظة أعلى من تركيز المادة A. ويُظهر تركيز C تخلّفاً زمنياً قبل أن يبدأ بالازدياد السريع وفق العلاقة (3-43). ويبيّن الشكل (4–3) تغيّرات تراكيز المواد عندما $[A]_o = 1$ M و$k_1 = 0.1\ min^{-1}$ و$k_2 = 0.2\ min^{-1}$.

–**عندما $k_1 << k_2$:** وهي من أكثر الحالات واقعية حيث يكون المركب المرحلي فعّالاً جداً، وفيها يتلاشى B بسرعة ويكون تركيزه دوماً منخفضاً ويبدي ثباتاً تقريباً في مجال واسع، ويُظهر [C] أيضاً فترة حث قبل أن يبدأ بالازدياد السريع. تؤول العلاقة (3-43) في هذه الحالة، حيث $k_2 - k_1 \approx k_2$ و $e^{-k_1 t} << e^{-k_2 t}$ إلى الشكل التالي:



الشكل (4−3) يبيّن تغيرات التراكيز عندما $[A]_o= 1$ M و$k_1= 0.1\ min^{-1}$ و$k_2= 0.2\ min^{-1}$.

$$[C]=[A]_o(1-e^{-k_1t})$$

والتي تُظهر بوضوح أنّ تشكّل C يعتمد فقط على k_1، ثابت السرعة الأصغر، أي أنّ تشكّل C يعتمد على تشكّل B وليس على سرعة تحوّل B إلى C. لذلك تكون الخطوة المحدّدة للسرعة هي الخطوة الأولى $A \rightarrow B$.

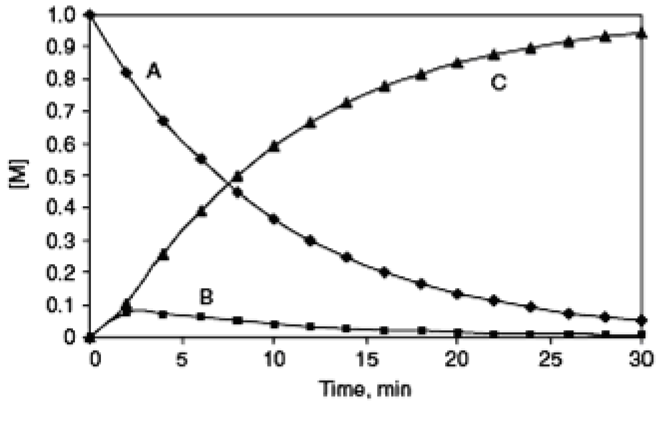
يبيّن الشكل (5−3) تغيّرات تراكيز المواد عندما $[A]_o= 1$ M و$k_1= 0.1\ min^{-1}$ و$k_2 = 1.0\ min^{-1}$. عند هذه الشروط فإنّ [B] لا يتعدى 0.076 M، ويتغيّر من 0.076 M إلى 0.033 M في الفترة من $t = 2$ min إلى $t = 12$ min، وخلال هذه الفترة يتغيّر [A] من 0.819 M إلى 0.301 M ويتغيّر [C] من 0.105 M إلى 0.666 M.

عند النهاية العظمى لتركيز B يكون $d[B]/dt = 0$، ومن العلاقة (3-40) يكون $k_1[A] = k_2[B]$، وبالتعويض في العلاقة (3-48) ينتج لدينا من أجل الزمن الموافق للنهاية العظمى ما يلي:

$$e^{-(k_2-k_1)t_{max}} = k_1/k_2$$

وبالإصلاح والترتيب يكون الزمن الموافق للتركيز الأعظمي للمركب المرحلي هو:

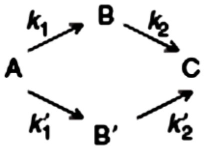
$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1-k_2} \qquad (51\text{-}3)$$



الشكل (5−3) يبيّن تغيرات التراكيز عندما $[A]_o= 1$ M و$k_1= 0.1\ min^{-1}$ و$k_2= 1.0\ min^{-1}$.

3-2-2: التفاعلات المتتالية مع مركبين مرحليين:

عندما يتشكّل مركبان مرحليان في الوقت ذاته والتي تعطي الناتج عينه، كما في التمثيل التالي:



وإذا كانت جميع المراحل من المرتبة الأولى، فإنّ سرعة اختفاء المادة A تُعطى بالعلاقة التالية:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_1^{`})[A] \qquad (52\text{-}3)$$

وبالعزل والمكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$[A] = [A]_o e^{-(k_1 + k_1^{`})t} \qquad (53\text{-}3)$$

ينتج المركب المرحلي B من التفاعل الذي سرعته $k_1[A]$ ويُستهلك في التفاعل الذي سرعته $k_2[B]$ ومن ثم فإنّ تغيّر تركيزه يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (54\text{-}3)$$

وكذلك بالنسبة للمركب المرحلي `B يكون:

$$\frac{d[B^{`}]}{dt} = k_1^{`}[A] - k_2^{`}[B^{`}] \qquad (55\text{-}3)$$

وبتعويض [A] من العلاقة (53-3) تؤول العلاقتين (54-3) و(55-3) بعد الترتيب إلى ما يلي:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] - k_1[A]_o e^{-(k_1 + k_1^{`})t} = 0 \qquad (56\text{-}3)$$

$$\frac{d[B^{`}]}{dt} + k_2^{`}[B^{`}] - k_1^{`}[A]_o e^{-(k_1 + k_1^{`})t} = 0 \qquad \textbf{(57-3)}$$

ويكون تكامل هاتين العلاقتين بعد الترتيب هو:

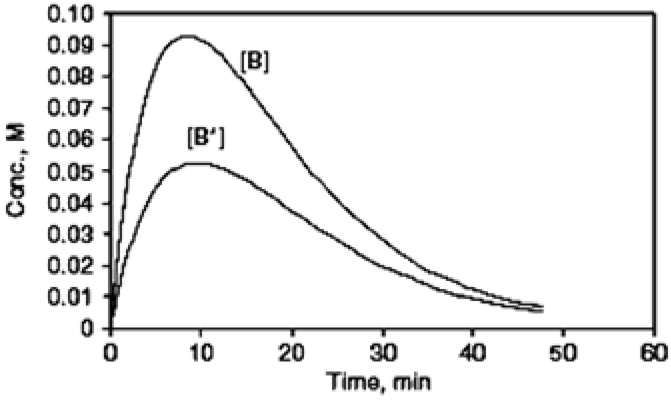
$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1}(e^{-(k_1 + k_1^{`})t} - e^{-k_2 t}) \qquad (58\text{-}3)$$

$$[B^{`}] = \frac{k_1^{`}[A]_o}{k_2^{`} - k_1^{`}}(e^{-(k_1 + k_1^{`})t} - e^{-k_2^{`} t}) \qquad (59\text{-}3)$$

وحيث أنّ B و`B ينتجان من تفاعل A فإنّ السرعة الأكبر لإنتاجهما تكون في بداية التفاعل وبعدها تتناقص.

يُمثّل الشكل (6-3) تغيّر تركيز كلٍ من B و`B مع الزمن عندما $[A]_o = 1$ M و $k_1 = 0.05$ $min^{-1}$ و $k_2 = 0.15$ $min^{-1}$ و $k`_1 = 0.04$ min^{-1} و $k`_2 = 0.12$ min^{-1}. ويتضح من هذا الشكل أنّ B

و B` لا توجد في تراكيز عظمى عند الزمن نفسه، ولا يكون ذلك إلا إذا كان $k_1 = k`_1$ وهذا نادر جداً.



الشكل (6–3) يُمثّل تغيّر تركيز B و B` مع الزمن.

تُحسب t الموافقة للنهاية العظمى لتراكيز المركبين المرحليين B و B`، أي $t_{max}$ و $t`_{max}$ باشتقاق العلاقتين (58-3) و(59-3) ووضع المشتق يساوي الصفر، أي $d[B]/dt = 0$ و $d[B`]/dt = 0$. وهكذا من أجل t_{max} يكون ما يلي:

$$-\frac{k_1(k_1 + k`_1)[A]_o}{k_2 - k_1} e^{-(k_1+k`_1)t_{max}} + \frac{k_1 k_2 [A]_o}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t_{max}} = 0$$

وبالاختصار والترتيب والعزل وأخذ اللوغاريتم النيبري ينتج لدينا ما يلي:

$$t_{max}(k_1 + k`_1 - k_2) = \ln (k_1 + k`_1)/k_2$$

وبالتالي يكون:

$$t_{max} = \frac{\ln(\frac{k_1 + k_1^`}{k_2})}{k_1 + k_1^` - k_2} \qquad (60\text{-}3)$$

ومن أجل $d[B`]/dt = 0$ يكون $t`_{max}$ هو:

$$t^`_{max} = \frac{\ln(\frac{k_1 + k_1^`}{k`_2})}{k_1 + k_1^` - k_2^`} \qquad (61\text{-}3)$$

عندما لا يكون في البداية، $t = 0$، إلا المادة المتفاعلة A فإنّه يكون في كل الأوقات ما يلي:

$$[A]_o = [A] + [B] + [B`] + [C]$$

ومن ثم فإنّ تركيز الناتج النهائي C يكون:

$$[C] = [A]_o - [B] - [B`] - [A]$$

وبالتعويض عن [A] و[B] و[B`] من العلاقات (53-3) و(58-3) و(59-3) نحصل على ما يلي:

$$[C]=[A]_o-\frac{k_1[A]_o}{k_2-k_1}(e^{-(k_1+k_1^{`})t}-e^{-k_2t})$$
$$-\frac{k_1^{`}[A]_o}{k_2^{`}-k_1^{`}}(e^{-(k_1+k_1^{`})t}-e^{-k_2^{`}t})-[A]_oe^{-(k_1+k_1^{`})t}$$

أو بالشكل التالي:

$$[C]=[A]_o\begin{pmatrix}1-\frac{k_1}{k_2-k_1}[e^{-(k_1+k`_1)t}-e^{-k_2t}]\\-\frac{k`_1}{k`_2-k`_1}[e^{-(k_1+k`_1)t}-e^{-k`_2t}]-e^{-(k_1+k`_1)t}\end{pmatrix} \quad (62\text{-}3)$$

بمكن الحصـــول على $k_1 + k`_1$ بســـهولة من تحديد اختفاء المادة A، ومن قياس الزمن الموافق للتراكيز الأعظمية لكلٍ من B و`B يمكن تحديد k_2 و$k`_2$.

3-2-3: التفاعلات المتتالية بمركبين مرحليين متتاليين:

إذا كان التفاعل المتتالي يتم بثلاث مراحل مُتعاقبة من الشكل:

$$A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}C\xrightarrow{k_3}D$$

وكـانـت جميع المراحـل من المرتبـة الأولى، فـإنّ المركبين المرحليين B وC تتشـكّـل بصـورة متتالية حيث ينتج B من A وينتج C من B. وتُعطى العلاقات الحركيّة لاسـتهلاك A و تشـكّل كلٍ من B وC والناتج النهائي D بالعلاقات التالية:

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A] \quad (63\text{-}3)$$

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]-k_2[B] \quad (64\text{-}3)$$

$$\frac{d[C]}{dt}=k_2[B]-k_3[C] \quad (65\text{-}3)$$

$$\frac{d[D]}{dt}=k_3[C] \quad (66\text{-}3)$$

يكون حل العلاقة (63-3) كما مر معنا سابقاً هو:

$$[A]=[A]_oe^{-k_1t} \quad (67\text{-}3)$$

ويُعطى تركيز B بالعلاقة (64-3)، أي كما في حالة كون هناك مركب مرحلي واحد:

$$[B]=\frac{k_1[A]_o}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}) \quad (68\text{-}3)$$

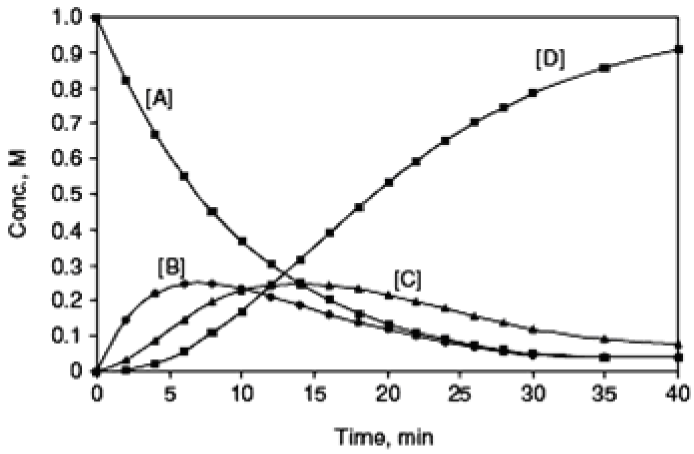
وبتبـديـل [B] وفق العلاقـة (68-3) في العلاقــة (65-3) وبعـد الترتيـب وإجراء المكـاملـة ينتج معنا ما يلي:

$$[C]=k_1k_2[A]_o[\frac{e^{-k_1t}}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)}-\frac{e^{-k_2t}}{(k_2-k_1)(k_3-k_2)}+\frac{e^{-k_3t}}{(k_3-k_1)(k_3-k_2)}] \quad (69\text{-}3)$$

وبتبديل [C] في العلاقة (66-3) وإجراء المكاملة ينتج لدينا ما يلي:

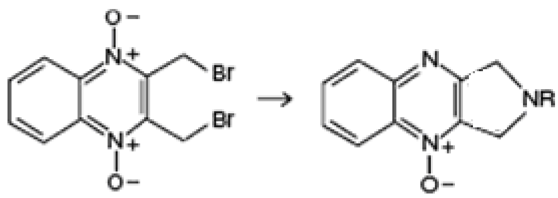
$$[D]=[A]_o[1-\frac{k_2k_3e^{-k_1t}}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)}+\frac{k_1k_3e^{-k_2t}}{(k_2-k_1)(k_3-k_2)}-\frac{k_1k_2e^{-k_3t}}{(k_3-k_1)(k_3-k_2)}] \quad (70\text{-}3)$$

يمكن شرح العلاقـة بيّن مختلف الأنواع باعتبار أنّ $[A]_o = 1\ M$ وبقيـة الأنواع غير موجـودة في اللحظة $t = 0$ و $k_1 = 0.2\ min^{-1}$ و $k_2 = 0.10$ و $k_3 = 0.15$، وذلك كما في الشكل (7−3). نذكر مـــن الأمثلة عن هذه الحالة ما وجده **بيارسون** (Pearson)

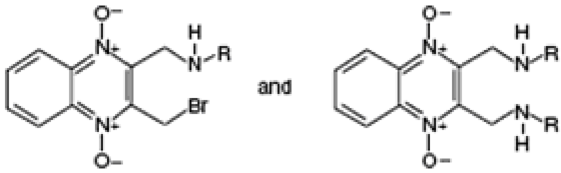


الشكل (7−3) يبيّن تغيّرات تراكيز A و B و C و D مع الزمن.

عام 2005 من أجل التفاعل التالي:



حيث $R= n\text{-}C_4H_9$، إذ حصل على المركبين المرحليين التاليين:



يجدر الإشـــارة إلى أنّـه في التفاعلات المتتاليـة إذا كـان هنـاك مركب مرحلي واحد أو مركبـان مرحليـان فـإنّ تغيّرات التراكيز مع الزمن لهـا الشـــكل العـام نفســـه، فمهمـا كـان تشـــكّل المركبات المرحلية لحظياً أو بصـــورة متتالية فإنّ تركيز كل مركب مرحلي يمر بنهاية عظمى وبعـدهـا يتنـاقص بصـــورةٍ أُســـيـة. ويُظـهـر منحـنـي تـغـيّـرات [C] مـع الـزمـن تأخراً، أي فترة حث، حيث لا يتشكّل إلا بعد تشكّل B.

: تقريب التوازن المسبق: Pre-equilibrium Approximation

إذا كان المركب المرحلي في التفاعل المتتالي البسيط في حالة توازن مع المواد المتفاعلة، كما في التمثيل التالي:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C \xrightarrow{k_2} D$$

ويُعبّر عن تشكّل النواتج بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] \qquad (155\text{-}3)$$

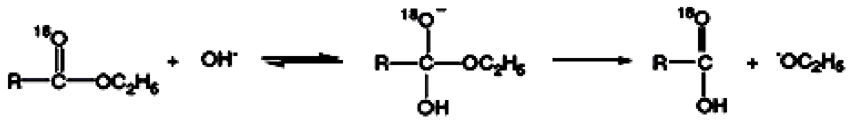
إنّ حلّ هذه العلاقة يكون مُعقد، ولكن يُمكن تبسيطها بشكل كبير إذا كان k_1 وk_{-1} أكبر بكثير من k_2، وعندها نقول أنّ هناك توازن مسبق، وعند هذه الشروط يُمكن افتراض أنّ تشكّل C من A وB يكون في حالة توازن، وعندئذٍ نحصل على [C] من شرط التوازن:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C] \Rightarrow K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow [C] = K[A][B] \qquad (156\text{-}3)$$

وبالتعويض في العلاقة (3-155) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2K[A][B] = k[A][B] \qquad (157\text{-}3)$$

تدل هذه العلاقة على أنّ سرعة التفاعل توصف بعلاقة حركيّة تفاعل مرتبة ثانية بسيط بثابت سرعة $k = k_2K = k_2k_1/k_{-1}$. نذكر من الأمثلة النموذجية لهذه الحالة الحلمهة الأساسية الحفزية للاستيرات:



يجدر الإشارة إلى أنّ هذه الحالة هي حالة خاصة من حالة تقريب الحالة المستقرة والتي سنعود إليها بالتفصيل في الفصل القادم.

مثال: لديك التفاعل المتتالي التالي:

$$A + B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$$C \underset{k`_b}{\overset{k`_f}{\rightleftharpoons}} E + F$$

أثبت أنّ ثابت التوازن الكلي للتفاعل هو حاصل جداء نسب ثوابت السرعة أو جداء ثوابت التوازنات للخطوات.

الحل: نستطيع أن نكتب من التوازن الأول:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_b[C][D] - k_f[A][B] \qquad (i)$$

ومن التوازن الثاني:

$$\frac{d[C]}{dt} = k`_b[E][F] - k`_f[C] \qquad (ii)$$

وعند توازن الجملة فإنّ التفاعلين يكونان كلٍ بصورة مستقلة في حالة توازن، وعندها يكون $d[A]/dt = 0$ و$d[C]/dt = 0$، وبالتالي نستنتج من العلاقتين (i) و(ii) ما يلي:

$$\frac{[E][F]}{[C]} = \frac{k_f^`}{k_b^`} = K_2 \quad و \qquad \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_b} = K_1 \qquad \text{(iii)}$$

ويكون التفاعل الكلي هو:

$$A + B \rightleftharpoons D + E + F$$

ويُعطى ثابت توازنه بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{[D][E][F]}{[A][B]} = \frac{[C][D]}{[A][B]}\frac{[E][F]}{[C]} = \frac{k_f}{k_b}\frac{k_f^`}{k_b^`} = K_1 K_2$$

يُبيّن هذا المثال أنّه إذا كان تفاعل كلّي يتألف من عدة خطوات متوازنة فإنّ ثابت التوازن الكلي يكون حاصل جداء نسب ثوابت السرعة للخطوات أو جداء ثوابت توازنها.

5-6: العلاقة بين ثابت توازن تفاعل وثوابت سرعته:

Relationship between K for a reaction and its rate constants:

ذكرنا مراراً أنّ ثابت التوازن لتفاعل كيميائي K يساوي النسبة k_f / k_b. إنّ هذا لا يكون صحيحاً إلا في حالة واحدة عندما يكون التفاعل بسيطاً، أي التفاعلات التي تكون فيها الآلية تُطابق التفاعل الإجمالي ذاته، وخلاف ذلك $K \neq k_f / k_b$ لنوضح ذلك.

إذا كان التفاعل بسيطاً مثل:

$$A + B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

فإنّ سرعتي التفاعل المباشر والتفاعل العكسي كما نعلم تُعطى بالعلاقتين التاليتين:

$$v_b = k_b[C][D] \quad ; \quad v_f = k_f[A][B]$$

وعند التوازن يكون $v_f = v_b$، أي أنّ:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_b} \qquad (158\text{-}3)$$

يبرز التعقيد عندما يكون التفاعل معقّداً، أي عندما لا تتطابق آلية التفاعل مع معادلة التفاعل الإجمالية، وعندئذٍ يكون:

$$k_f / k_b = K^n \qquad (159\text{-}3)$$

حيث n كسر صحيح أو جذري. يمكن إيضاح ذلك بأخذ التفاعل التالي:

$$2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg_2^{2+}$$

يكون ثابت التوازن لهذا التفاعل ممثلاً بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^2[Hg_2^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2[Hg^{2+}]^2} \qquad (160\text{-}3)$$

أثبتت الدراسة التجريبية لهذا التفاعل أنّ سرعة التفاعل المباشر الملاحظة تجريبياً تعطى بالعلاقة الآتية:

$$v_f = k_f[Fe^{2+}][Hg^{2+}] \qquad (161\text{-}3)$$

والذي يمكن تفسيره بالآلية المقترحة التالية:

$$Fe^{2+} + Hg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Hg^{+} \quad ; \quad K_1 = k_1/k_{-1} \qquad \text{بطيء}$$

$$2Hg^{+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \quad ; \quad K_2$$ سريع

وبمـا أنّ المرحلـة البطيئـة هي الخطوة المحـدّدة لســرعـة التفـاعـل فـإنّ ســرعـة التفـاعـل المباشـر لهذه المرحلة تُعطى بالعلاقة (3-161)، وبحيث يكون $k_f = k_1$، وتكون سـرعة التفاعل العكسـي مُمثّلةً بالعلاقة التالية:

$$v_b = k_{-1}[Fe^{3+}][Hg^{+}] \qquad (162\text{-}3)$$

ولكن $[Hg^{+}]$ يمكن إيجاده من ثابت توازن المرحلة الثانية السريعة، أي:

$$K_2 = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{+}]^2} \Rightarrow [Hg^{+}] = \frac{[Hg_2^{2+}]^{1/2}}{K_2^{1/2}}$$

وبالتعويض في العلاقة (3-162) ينتج لدينا:

$$v_b = \frac{k_{-1}}{K_2^{1/2}}[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{1/2} = k_b[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{1/2} \qquad (163\text{-}3)$$

ومن العلاقتين (3-161) و(3-163) يكون عند التوازن:

$$k_f[Fe^{2+}][Hg^{2+}] = k_b[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{1/2} \Rightarrow$$

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{1/2}}{[Fe^{2+}][Hg^{2+}]} \qquad (164\text{-}3)$$

لدى مقارنة العلاقتين (3-160) و(3-164) ينتج لدينا مباشرةً أنّ:

$$k_f / k_b = K^{1/2} \qquad (165\text{-}3)$$

لاحظ أنّ الأُس n في هذا التفاعل يســـاوي 1/2. إذاً يمكن القول إنّه لا يُمكن تحديد الأُس n إلا تجريبياً وبعد فرض الآلية التي تُحقق قانون السرعة التجريبي.

انتهت المحاضرة السادسة

د: مروة رباح