كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : السابعة/نظري/د. مروة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

٣-٣: التفاعلات العكوسية: Reversible Reactions

إنّ الكثير من التفاعلات الكيميائية لا تسير إلى التمام، إذ لا تُستهلك المواد المتفاعلة جميعها بصورة كاملة ويبقى جزء منها دون تفاعل مهما طال الزمن، ونحصل على التوازن. يدل هذا على أنّ المواد المتفاعلة تتفاعل مع بعضها لتعطي النواتج والتي بدورها تستطيع التفاعل مع بعضها لتُعطي المواد المتفاعلة، ويدعى التفاعل عندئذٍ بالتفاعل العكوسي. أي هناك اتجاهان للتفاعل في الوقت عينه، الأول من اليسار إلى اليمين ويدعى بالتفاعل المباشر (forward reaction) والثاني من اليمين إلى اليسار ويدعى بالتفاعل العكسي (backward reaction)، ولكل تفاعل سرعته الخاصة. وعند التوازن تتساوى سرعة التفاعل المباشر وسرعة التفاعل العكسي. تُمثّل التفاعلات العكوسية بالتمثيل العام التالي:

$$aA + bB + \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} cC + dD +$$

ويرمز للتفاعل المباشر بالرمز f وللتفاعل العكسي بالرمز b، وتوضع لثوابت السرعة الأدلة ذاتها، أي k_f وk_b على التوالي، أو أعداد تبعاً لمرتبة التفاعل المباشر والعكسي، فمثلاً إذا كان التفاعل المباشر من المرتبة الأولى فيرمز لثابت سرعته بالرمز k_1 وإذا كان التفاعل العكسي من المرتبة الثانية فيرمز لثابت سرعته بالرمز k_{-2} ...الخ. سندرس بعض الحالات المهمة للتفاعلات العكوسية والتي تكون فيها الأمثال الستيكيومترية متساوية.

3-3-1: التفاعل العكوسي من المرتبة الأولى: Reversible first-order reaction

يدلُّ هذا على أنّ التفاعل المباشر والتفاعل العكسي من المرتبة الأولى، ويُمثّل كما يلي:

$$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B$$

حيث يكون A هو المتفاعل الوحيد و B هو الناتج الوحيد، أو تبقى تراكيز بقية المواد المتفاعلة عدا A والمواد الناتجة عدا B ثابتة، أي توجد بكميات زائدة، وفي كلتا الحالتين يكون كل من التفاعل المباشر والعكسي من المرتبة الأولى. كما في التفاعلات العكوسية التالية:

$$NH_4CNS \rightleftharpoons (NH_2)_2CS$$
$$CH_3I + Br^- \rightleftharpoons CH_3Br + I^-$$

حيث في التفاعل الثاني تكون $[I^-]_o$ و$[Br^-]_o$ كبيرة، بحيث لا يتغيّر تركيزها عملياً أثناء سير التفاعل.

نُميّز في هذا النوع من التفاعلات حالتين: الأولى لا يكون هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A، والثانية يكون في بداية التفاعل كلٍ من A و B.

أ- الحالة الأولى: $[A]_o = a$ و $[B]_o = 0$:

تكون سرعة التفاعل المباشر v_f في البداية كبيرة وتتناقص مع الزمن، بينما تكون سرعة التفاعل العكسي v_b في البداية معدومة وتزداد مع الزمن، وعند بلوغ التوازن تنعدم سرعة التفاعل الكلي ويكون عندها $v_f = v_b$. وبما أنّ A تُستهلك في التفاعل المباشر وتنتج من التفاعل العكسي فإنّ تغيّر تركيزها مع الزمن يكون:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \qquad (71\text{-}3)$$

وحيث إنّه في اللحظة t يكون $[B] = [A]_o - [A]$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}([A]_o - [A]) \qquad (72\text{-}3)$$

والتي تكتب بالشكل التالي:

$$-\frac{d[A]}{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_o} = dt \qquad (73\text{-}3)$$

وتكون حدود التكامل:

$$-\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_o} = \int_o^t dt \qquad (74\text{-}3)$$

وبالتكامل نحصل على ما يلي:

$$\ln \frac{k_1[A]_o}{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_o} = (k_1 + k_{-1})t \qquad (75\text{-}3)$$

وبفرض أنّ $k = k_1 + k_{-1}$ نحصل على علاقة السرعة التكاملية التالية:

$$kt = \ln \frac{k_1[A]_o}{k[A] - k_{-1}[A]_o} \qquad (76\text{-}3)$$

ومنه يكون تركيز A في اللحظة t هو:

$$[A] = \frac{[A]_o}{k}(k_{-1} + k_1 e^{-kt}) \qquad (77\text{-}3)$$

عند التوازن، $t = \infty$، يكون $d[A]/dt = 0$ و $[A] = [A]_\infty = [A]_f$ و $[B] = [B]_\infty = [B]_f$، وتؤول العلاقة (3-71) إلى ما يلي:

$$k_1[A]_\infty - k_{-1}[B]_\infty = 0 \Rightarrow \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \qquad (78\text{-}3)$$

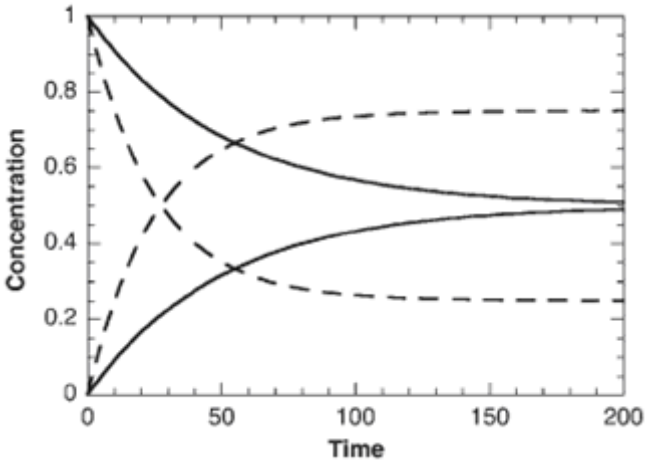
ويُبيّن الشكل (٨-٣) تغيّرات [A] و[B] عندما $[A]_o = 1$ M و $k_1 = k_{-1}$ و $k_1 = 3k_{-1}$.

بما أنّ $[B]_\infty = [A]_o - [A]_\infty$، وبالتعويض في العلاقة (3-78) نحصل على:

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

أي أنّ تركيز A عند التوازن يكون:

$$[A]_\infty = \frac{k_{-1}[A]_o}{k_1 + k_{-1}} \qquad (79\text{-}3)$$



الشكل (٨–٣) يبيّن تغيّرات [A] و[B] لتفاعل عكوسي من المرتبة الأولى حتى بلوغ التوازن عندما $[A]_o = 1\ M$ و$k_1 = k_{-1}$ (الخط المتصل) و$k_1 = 3k_{-1}$ (الخط المتقطع).

ويكون من ثم:

$$[A]_o - [A]_\infty = [A]_o\left(1 - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}\right) = \frac{k_1[A]_o}{k_1 + k_{-1}} \qquad (80\text{-}3)$$

ومن العلاقتين (3-77) و(3-79) نحصل على الآتي:

$$[A] - [A]_\infty = \frac{k_1[A]_o}{k_1 + k_{-1}} e^{-kt} \qquad (81\text{-}3)$$

وبتقسيم العلاقة (3-81) على العلاقة (3-80) ينتج ما يلي:

$$\frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = e^{kt} \qquad (82\text{-}3)$$

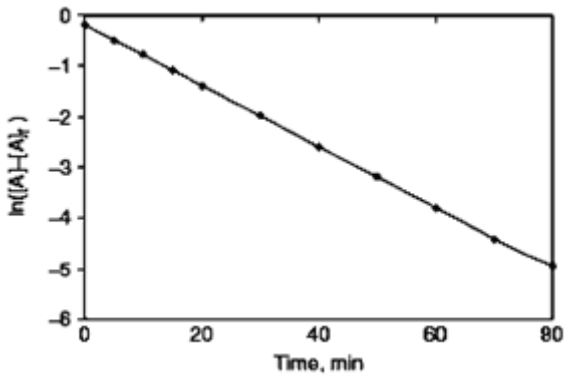
أو تكتب بالشكل الآتي:

$$\ln\frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = kt = (k_1 + k_{-1})t \qquad (83\text{-}3)$$

توضح العلاقة (3-82) أو (3-83) أنّه إذا كان التفاعل يُتتبع بقياس خاصة جمعية، فإنّه يكون، كما وجدنا سابقاً:

$$\frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = \frac{P_o - P_\infty}{P - P_\infty} \qquad (84\text{-}3)$$

نلاحظ من العلاقة (3-83) أنّه عند رسم $\{\ln([A] - [A]_f)\}$ بدلالة الزمن سينتج خطاً مستقيماً ميله $-(k_1 + k_{-1}) = -k$، كما في الشكل (٩–٣)، ومع ثابت التوازن $K = k_1/k_{-1}$ نستطيع حساب كلٍ من k_1 وk_{-1}.



الشكل (٩–٣) يبيّن تغيّرات $\ln\{[A]-[A]_f\}$ بدلالة الزمن لتفاعل عكوسي من المرتبة الأولى.

وهذه العلاقة تُمكّن أيضاً من حساب [A] عند الزمن t، وذلك بإعادة ترتيبها فنجد:

$$[A] = [A]_f + ([A]_o - [A]_f)e^{-(k_1+k_{-1})t} \qquad (85\text{-}3)$$

لنوضح ذلك من أجل تفاعل عكوسي بحيث يكون $[A]_o = 1$ M و$k_1 = 0.05$ min^{-1} و$k_{-1} = 0.01$ min^{-1}. يكون ثابت التوازن $K = k_1/k_{-1} = 5$ وبالتالي فإنّ:

$$K = \frac{[B]_f}{[A]_f} = \frac{x_e}{1-x_e} = 5 \Rightarrow x_e = 0.833M \Rightarrow [A]_f = 0.167M$$

وباستخدام هذه القيّم والتعويض في العلاقة (85-3) نحسب [A] و$\ln\{[A]–[A]_f\}$ عند أزمنة مختلفة، والموضحة في الجدول (٢–٣) التالي:

الجدول (٢–٣) قيّم [A] و$\ln\{[A]-[A]_f\}$ عند أزمنة مختلفة.

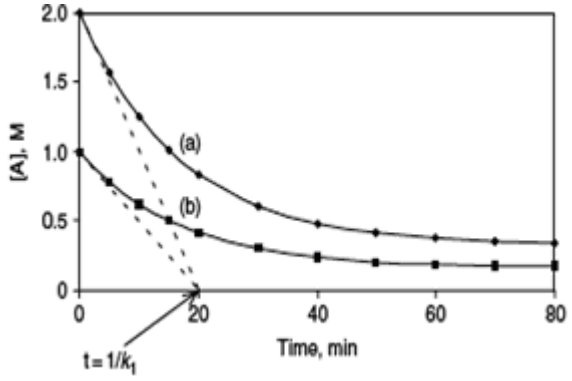
t, min	[A]	$\ln\{[A]-[A]_f\}$	t, min	[A]	$\ln\{[A]-[A]_f\}$
0	1.000	0	40	0.242	–2.590
5	0.784	–0.483	50	0.205	–3.194
10	0.624	–0.783	60	0.189	–3.817
15	0.505	–1.085	70	0.179	–4.423
20	0.418	–1.382	80	0.174	–4.962
30	0.304	–1.988			

عند رسم $\ln\{[A]–[A]_f\}$ بدلالة الزمن ينتج المستقيّم المبيّن في الشكل (٩–٣)، وميل هذا الخط يساوي بدقة $–(k_1 + k_{-1})$.

إذا كان التفاعل العكوسي بطيئاً جداً فإنّه من الصعب تحديد $[A]_f$ أو $[A]_\infty$ بدقة، أي إنّه من غير الممكن دراسة الحالات المتقدمة للتفاعل، لذلك يُلجأ إلى الجزء الأول من التفاعل، طريقة السرعات الأولية، لمعرفة حركيّة التفاعل. فمثلاً لنأخذ المثال السابق عندما تكون التراكيز البدائية $[A]_o$= 1 M و$[A]_o$= 2 M وثوابت السرعة ذاتها.

تساوي $[A]_f$ عندما $[A]_o$= 2 M المقدار 0.333 M وذلك من علاقة ثابت التوازن، وبحساب [A] من العلاقة (85-3) في الحالتين، ورسمها بدلالة الزمن تنتج المنحنيات (a) و(b) الموضحة في الشكل (١٠–٣)، الآن إذا رسمنا المماس الأولي من أجل المنحنيين (a) و(b) والتي

تُعطي السرعة الأولية فإنّنا نجد أنّها تتقاطع عند نقطة واحدة وهي $t = 1/k_1$ والتي تساوي 20 min والتي تعطي $k_1 = 0.05\ min^{-1}$ وهي القيّمة المفروضة عينها.



الشكل (٣-١٠) يبيّن تغيّرات [A] مع الزمن لتفاعل عكوسي من المرتبة الأولى عندما
$[A]_o$= 1 M (b) و$[A]_o$= 2 M (a) :k_{-1}= 0.01 وk_1= 0.05 min^{-1}

يُمكن معالجة هذه الحالة بطريقة أخرى، وذلك بدءاً من العلاقة (3-71)، حيث أنّه عند الزمن t وعند استهلاك x M من المادة A يكون $[A] = [A]_o - x = a - x$ وتركيز المادة B يكون $[B] = x$ وبالتالي تكتب العلاقة (3-71) بالشكل التالي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \qquad (86\text{-}3)$$

ويكون عند التوازن (شرط التوازن) $dx/dt = 0$ و$x = x_e$، أي أنّ:

$$v = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e = 0 \qquad (87\text{-}3)$$

ومنه يكون:

$$k_{-1} = k_1(a - x_e)/x_e \qquad (88\text{-}3)$$

وبالتعويض في العلاقة (3-86) والترتيب نحصل على الآتي:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ak_1}{x_e}(x_e - x) \Rightarrow \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{ak_1}{x_e}dt \qquad (89\text{-}3)$$

وبمكاملة هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

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

$$\ln\frac{x_e}{x_e - x} = \frac{ak_1}{x_e}t = (k_1 + k_{-1})t \qquad \textbf{(90-3)}$$

حيث يكون من شرط التوازن $ak_1/x_e = (k_1 + k_{-1}) = k$. تشبه هذه العلاقة علاقة تفاعل من المرتبة الأولى عندما يكون التفاعل تاماً، ولكن يُستعاض عن x_e بـ a وعن $k_1 + k_{-1}$ بثابت سرعة التفاعل المباشر فقط، وأيضاً تُستخدم حياة النصف كما في التفاعلات التامة، حيث يكون هنا $x = x_e/2$، وتؤول العلاقة (3-90) إلى ما يلي:

$$\ln 2 = (k_1 + k_{-1})t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1 + k_{-1})} = \frac{0.693}{k} \qquad (91\text{-}3)$$

مثـال: دُرس التفاعل $CH_3Br + I^- = CH_3I + Br^-$ عند الدرجة 298 K وفي مُحل بوجود كمية زائدة من KI و KBr، وعندما كان هناك CH_3Br 100% لوحظ الانخفاض إلى 90% و 71.7 و 40 بعد مضي 10 min و 35 وعند التوازن على التوالي، أوجّد k_1 و k_{-1} و $t_{1/2}$.

الحل: نُطبق العلاقة (83-3) للتحقق من أنّ التفاعل هو تفاعل عكوسي من المرتبة الأولى، من أجل الزمنين 10 min و 35 فيكون:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o-[A]_\infty}{[A]-[A]_\infty}=k=(k_1+k_{-1})$$

$$(k)_{10}=\frac{1}{10}\ln\frac{100-40}{90-40}=1.82x10^{-2}\,\min^{-1}$$

$$(k)_{35}=\frac{1}{35}\ln\frac{100-40}{71.7-40}=1.82x10^{-2}\,\min^{-1}$$

نلاحظ أنّ هناك ثبات في قيّم k أي أنّ التفاعل عكوسي من المرتبة الأولى، ويكون ثابت التوازن:

$$K=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{[CH_3I]_f}{[CH_3Br]_f}=\frac{60}{40}=1.5\Rightarrow k_1=1.5k_{-1}$$

وبالتالي:

$$k = k_1+k_{-1} = 2.5k_{-1} = 1.82x10^{-2}\ min^{-1}$$

ومنها نحسب k_{-1}

$$k_{-1} =1.82x10^{-2}/2.5 = 0.728x10^{-2}\ min^{-1}$$

ويكون k_1 بالتالي:

$$k_1 =1.5k_{-1} = 1.5x0.728x10^{-2} = 1.092x10^{-2}\ min^{-1}$$

ويكون زمن نصف التفاعل هو:

$$t_{1/2} = 0.693/k =0.693/0.0182 = 30.08\ min$$

ب – الحالة الثانية: عندما توجد A و B في بداية التفاعل:

إذا كان $[A]_o = a\ M$ و $[B]_o = b\ M$ في اللحظة $t = 0$، فإنّه بعد مضي فترة زمنية مقدارها t يصبح تركيز A هو $[A] = a - x$ وتركيز B هو $[B] = b + x$، وتكون سرعة التفاعل العكوسي هي:

$$-\frac{a[A]}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_{-1}(b+x) \qquad (92\text{-}3)$$

وعند التوازن يكون: $dx/dt = 0$ و $x = x_e$، أي أنّ:

$$v = k_1(a - x_e) - k_{-1}(b + x_e) = 0$$

ومنه يكون:

$$k_1+k_{-1}=\frac{k_1(a+b)}{(b+x_e)} \quad ; \quad k_{-1}=\frac{k_1(a-x_e)}{b+x_e} \qquad (93\text{-}3)$$

وبالتعويض في العلاقة (92-3) والترتيب نحصل على الآتي:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(a+b)k_1}{(b+x_e)}(x_e - x) \Rightarrow \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{(a+b)k_1}{(b+x_e)}dt \qquad (94\text{-}3)$$

وبمكاملة هذه العلاقة، علماً أنّه عند t = 0 يكون x = 0، يكون:

$$\int_o^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{(a+b)k_1}{(b+x_e)} \int_o^t dt \Rightarrow$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{(a+b)k_1}{(b+x_e)} t = (k_1 + k_{-1})t = kt \qquad (95\text{-}3)$$

ونجد أيضاً أنّ شكل هذه العلاقة يُماثل شكل علاقة سرعة تفاعل تام من المرتبة الأولى، وكذلك إذا كان b = 0 فإنّها تؤول إلى العلاقة (3-90).

3-3-2: التفاعل المباشر من المرتبة الأولى والعكسي من المرتبة الثانية:

يُمثّل هذا النوع من التفاعلات العكوسية بالتمثيل العام التالي:

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

سنتناول الحالة العامة التي تكون فيها جميع المواد المتضمنة في التفاعل موجودة بتراكيز أولية $[A]_o$= a و $[B]_o$= b و $[C]_o$= c. إذا تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t بمقدار x فتصبح التراكيز كما يلي: [A] = a – x و [B] = b + x و [C] = c + x

وتُعطى علاقة السرعة بالشكل التالي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_f(a - x) - k_b(b + x)(c + x) \qquad (96\text{-}3)$$

وعند بلوغ التوازن تنعدم السرعة ويكون dx/dt = 0 و $x = x_e$، أي:

$$k_f(a - x_e) - k_b(b + x_e)(c + x_e) = 0 \qquad (97\text{-}3)$$

ويكون ثابت السرعة للتفاعل العكسي هو:

$$k_b = \frac{k_f(a - x_e)}{(b + x_e)(c + x_e)} \qquad (98\text{-}3)$$

وبالتعويض في علاقة السرعة التفاضلية، العلاقة (3-96)، وبعد الترتيب والإصلاح نحصل على ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_f(a - x_e)}{(b + x_e)(c + x_e)}(x_e - x)[\frac{ax_e + bc + a(b + c)}{(a - x_e)} + x] \qquad (99\text{-}3)$$

إذا فرضنا أنّ:

$$\beta = \frac{ax_e + bc + a(b + c)}{(a - x_e)} \quad ; \quad \alpha = \frac{(a - x_e)}{(b + x_e)(c + x_e)} \qquad (100\text{-}3)$$

فتصبح العلاقة (3-99) بالشكل البسيط التالي:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha k_f(x_e - x)(\beta + x) \qquad (101\text{-}3)$$

وبعزل المتغيّرات وتجزئتها ينتج لدينا ما يلي:

$$\alpha k_f dt = \frac{1}{(\beta + x_e)}[\frac{1}{(x_e - x)} + \frac{1}{(\beta + x)}]dx$$

وبالمكاملة نحصل على علاقة السرعة التكاملية التالية:

$$k_f t = \frac{1}{\alpha(\beta + x_e)} \ln \frac{x_e(\beta + x)}{\beta(x_e - x)} \qquad (102\text{-}3)$$

تُعد هذه العلاقة عامة من أجل التفاعل العكوسي المباشر من المرتبة الأولى والعكسي من المرتبة الثانية. وتبعاً للشروط البدائية المختارة يتغيّر تركيب الجملة عند التوازن، ومن العلاقتين (3-100) يمكن حساب الثابتين α و β والتعويض في العلاقة (3-102) نحصل على علاقة السرعة التكاملية. فمثلاً عندما لا يوجد في بداية التفاعل إلا المادة A بتركيز قدره a M فإنّ b = c = 0 يصبح الثابتان α و β كما يلي:

$$\alpha = \frac{(a - x_e)}{x_e^2} \quad ; \quad \beta = \frac{ax_e}{(a - x_e)}$$

وتؤول العلاقة (3-102) إلى الشكل التالي:

$$k_f t = \frac{x_e}{(2a - x_e)} \ln \frac{x_e(\frac{ax_e}{a - x_e} + x)}{\frac{ax_e}{(a - x_e)}(x_e - x)} \qquad (103\text{-}3)$$

بعد معرفة الشروط البدائية يمكن معرفة α و β ومن العلاقة (3-102) يمكن حساب ثابت السرعة للتفاعل المباشر k_f، ومن معرفة تركيب الجملة عند التوازن يمكن حساب K ومن ثم ثابت السرعة للتفاعل العكسي k_b. نذكر من الأمثلة الهامة لهذا النوع من التفاعلات تفاعلات نزع الهيدروجين من الهيدروكربونات المشبعة وتفاعلات حلمهة الإستيرات وغيرها، مثل:

$$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$$
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

3-3-3: التفاعل المباشر مرتبة ثانية والعكسي مرتبة أولى:

لنأخذ الحالة العامة بحيث تكون جميع المواد موجودة في بداية التفاعل:

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

t = 0	a	b	c
t	a – x	b – x	c + x

تُعطى علاقة السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x) - k_{-1}(c + x) \qquad (104\text{-}3)$$

وعند التوازن يكون dx/dt = 0 و $x = x_e$ وبالتالي:

$k_2(a - x_e)(b - x_e) = k_{-1}(c + x_e) \Rightarrow k_{-1} = \frac{k_2(a - x_e)(b - x_e)}{(c + x_e)}$ (105-3)

وبالتعويض في العلاقة (104-3) والترتيب ينتج لدينا:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{(c + x_e)}[(a - x)(b - x)(c + x_e) - (a - x_e)(b - x_e)(c + x)]$$

وبفك الأقواس والاختصار نحصل على ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(x_e - x)[\frac{a(b + c) + c(b - x_e)}{(c + x_e)} - x] \quad (106\text{-}3)$$

وبفرض أنّ:

$$\beta = \frac{a(b + c) + c(b - x_e)}{(c + x_e)} \quad (107\text{-}3)$$

تؤول العلاقة (106-3) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(x_e - x)(\beta - x) \quad (108\text{-}3)$$

وبالمكاملة بالتجزئة ينتج لدينا العلاقة التالية:

$$k_2 t = \frac{1}{\beta - x_e} \ln \frac{x_e(\beta - x)}{\beta(x_e - x)} \quad (109\text{-}3)$$

وهنا نُميّزُ الحالتين التاليتين:

- إذا كان $c = 0$ و $a \neq b$ فإنّ العلاقة (107-3) تؤول إلى: $\beta = ab/x_e$، والعلاقة (109-3) إلى ما يلي:

$$k_2 t = \frac{x_e}{ab - x_e^2} \ln \frac{x_e^2(\frac{ab}{x_e} - x)}{ab(x_e - x)} \quad (110\text{-}3)$$

- إذا كان $c = 0$ و $a = b$ فإنّ العلاقة (104-3) تصبح بالشكل:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2 - k_{-1}x \quad (111\text{-}3)$$

وتؤول العلاقة (107-3) إلى $\beta = a^2/x_e$، والعلاقة (109-3) إلى الشكل التالي:

$$k_2 t = \frac{x_e}{a^2 - x_e^2} \ln \frac{x_e^2(\frac{a^2}{x_e} - x)}{a^2(x_e - x)} \quad (112\text{-}3)$$

3-3-4: التفاعلات العكوسية من المرتبة الثانية:

يُمثّل التفاعل في هذه الحالة بالتمثيل التالي:

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

يُعطى قانون السرعة بشكله التفاضلي بالعلاقة التالية:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A][B] - k_b[C][D] \qquad (113\text{-}3)$$

إذا كـان لا يوجـد فـي بدايـة التفاعـل إلا المـواد المتفاعلـة فقـط وبتراكيـز a = $[A]_o$ و$[B]_o$ = b فإنّه بعد مضي فترة زمنية قدرها t يتشكّل من النواتج C و D مقدار x M ويُستهلك من كلٍ من A و B المقدار نفسه لتصبح تركيزها [A] = a – x و [B] = b – x، وتؤول العلاقة (113-3) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a-x)(b-x) - k_b x^2 \qquad (114\text{-}3)$$

وبالإصلاح والترتيب تكتب العلاقة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f - k_b)[\frac{abk_f}{k_f - k_b} - \frac{(a+b)k_f}{k_f - k_b}x + x^2]$$

وحيث إنّ $K = k_f/k_b$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f - k_b)[\frac{abK}{K-1} - \frac{(a+b)K}{K-1}x + x^2] \qquad (115\text{-}3)$$

والتي تكتب بالشكل البسيط التالي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f - k_b)(m_1 - x)(m_2 - x) \qquad (116\text{-}3)$$

حيث تُمثّل m_1 وm_2 جذري المعادلة من الدرجة الثانية:

$$\frac{abK}{K-1} - \frac{(a+b)K}{K-1}x + x^2 = 0$$

$$m_{1,2} = \frac{K}{2(K-1)}[(a+b) \pm (\alpha/K)^{1/2}] \qquad (117\text{-}3)$$

حيث $\alpha = (a^2+b^2)K - 2ab(K-2)$.

وبمكاملة العلاقة (116-3) بالتجزئة نحصل على العلاقة التكاملية لسرعة التفاعل التالية:

$$k_f - k_b = \frac{1}{t(m_1 - m_2)} \ln \frac{m_2(m_1 - x)}{m_1(m_2 - x)} \qquad (118\text{-}3)$$

يُفضل عادةً اختيار الشروط التجريبية المناسبة التي تصبح فيها الجملة تفاعلاً عكوسياً من المرتبة الأولى، مثلاً بأخذ B و D بكميات زائدة.

عندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة البدائية متساوية فإنّ العلاقة (114-3) تؤول إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a-x)^2 - k_b x^2 \qquad (119\text{-}3)$$

وبالإصلاح والترتيب نحصل على ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f - k_b)[\frac{a^2K}{K-1} - \frac{2aK}{K-1}x + x^2] \qquad (120\text{-}3)$$

أو بالشكل البسيط التالي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f - k_b)(m`_1 - x)(m`_2 - x) \qquad (121\text{-}3)$$

حيث تُمثّل $m`_1$ و $m`_2$ جذري المعادلة من الدرجة الثانية في العلاقة (120-3):

$$m`_{1,2} = \frac{a(K \pm K^{1/2})}{K-1} \qquad (122\text{-}3)$$

وبمكاملة العلاقة (121-3) بالتجزئة نحصل على العلاقة التكاملية لسرعة التفاعل التالية:

$$k_f - k_b = \frac{1}{t(m`_1 - m`_2)} \ln \frac{m`_2(m`_1 - x)}{m`_1(m`_2 - x)} \qquad (123\text{-}3)$$

تُمكّن العلاقتان (118-3) و(123-3) من حساب k_b – k_f ومن ثابت التوازن $K = k_f/k_b$ نستطيع حساب كلٍ من k_f وk_b.

نذكر من الأمثلة الهامة على التفاعلات العكوسية من المرتبة الثانية التفاعل الذي درسه **بودينشتاين** (Bodenstein) بين الهيدروجين واليود في المجال 556 – 781 K:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

وعندما كانت التراكيز البدائية هي: $[H_2]_o = a$ و$[I_2]_o = b$ و$[HI] = 0$. تكون علاقة السرعة بشكلها التفاضلي هي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - 4k_{-2}x^2$$

حصل **بودينشتاين** على قيّم K وk_2 وk_{-2} من أجل درجات حرارة مختلفة والموضحة في الجدول (٣–٣) التالي:

الجدول (٣–٣) قيّم K وk_2 وk_{-2} عند درجات مختلفة للتفاعل $H_2 + I_2 = 2HI$

T, (K)	K	k_2, ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{-2}, ($M^{-1}.s^{-1}$)
556	63.2	4.45×10^{-5}	7.04×10^{-7}
575	52.8	1.32×10^{-4}	2.50×10^{-6}
629	41.7	2.52×10^{-3}	6.04×10^{-5}
666	32.2	1.41×10^{-2}	4.38×10^{-4}
700	27.7	6.42×10^{-2}	2.32×10^{-3}
781	17.0	1.34	7.99×10^{-2}

مسألة محلولة: وُجد من أجل التفاعل العكوسي:

$$\text{trans-}\ Co(en)_2(OH)_2^+ \rightleftharpoons \text{cis-}Co(en)_2(OH)_2^+$$

أنّه تفاعل عكوسي من المرتبة الأولى، وأنّه عند الدرجة K 298 وُجدت القيّم التالية لثابتي السرعة $k_1 = 3.2 \times 10^{-6}\ s^{-1}$ و$k_{-1} = 3.7 \times 10^{-6}\ s^{-1}$، فإذا علمت أنّه في بداية التفاعل لا يوجد إلا الشكل المفروق بتركيز M 0.001، فأوجد الزمن اللازم حتى يصبح تركيز الشكل المقرون M 0.0002.

الحل: نوجد أولاً قيّمة ثابت التوازن:

$K = k_1/k_{-1} = 3.2 \times 10^{-6}/3.7 \times 10^{-6} = 0.865$

ثم نوجد قيّمة $[A]_\infty$ من علاقة ثابت التوازن وذلك كما يلي:

$$K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{[A]_o}{[A]_\infty} - 1 \Rightarrow \frac{[A]_\infty}{[A]_o} = \frac{1}{K+1} = \frac{1}{0.865+1} = 0.536$$

ومن ثم: $[A]_\infty = [A]_o x 0.536 = 0.000536$ M ويكون أيضاً:

$[A] = [A]_o - [B] = 0.001 - 0.0002 = 0.0008$ M

ومن العلاقة (3-83) يكون:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = \frac{1}{6.9x10^{-6}} \ln \frac{0.001 - 0.000536}{0.0008 - 0.000536} = 8.25x10^4 s$$

3-4: حركيّة إزاحة صغيرة للتوازن– طرائق الاستراحة:

Kinetics of a Small Perturbation of Equilibrium-Relaxation Methods

ذكرنا أنّ التفاعل العكوسي عند درجة حرارة معيّنة عندما يبلغ التوازن يحافظ على وضع التوازن طالما أنّ الشروط بقيت ثابتة من درجة حرارة وضغط ....الخ، ولكن إذا أُحدثت إزاحة لوضع التوازن مثل رفع درجة حرارة الجملة المتوازنة بصورة فجائية، أي إحداث قفزة في درجة الحرارة (temperature–jump) لبضع درجات أو قفزة في الضغط (pressure–jump)، فإنّ التفاعل سيبحث عن وضع توازن جديد بحيث يكون له ثابت توازن جديد وبالتالي ثوابت سرعة جديدة. تُعرف هذه الطرائق بطرائق الاستراحة إذ تتضمن قياس زمن الاستراحة (relaxation time) للتفاعل، أي الزمن الذي يتطلبه التفاعل لبلوغ التوازن الجديد من لحظة تخريب التوازن القديم، ويرمز له بالرمز τ. تختلف طرائق الاستراحة عن الطرائق الساكنة أو المستقرة والطرائق التدفقية، إذ تتضمن التقنية مزج المواد المتفاعلة عند درجة معيّنة والانتظار حتى بلوغ التوازن، ومن ثم يُخرب وضع التوازن بصورة فجائية بطريقة ما وتُتبع السرعة التي تقترب فيها الجملة إلى وضع التوازن الجديد بتقنيات إلكترونية خاصة، وذلك بتحديد زمن الاستراحة من تحليل سلوك الجملة لمعرفة ثوابت السرعة الجديدة. يمكن إحداث قفزة في درجة الحرارة بتفريغ تيار كهربائي (مكثفة) خلال الجملة، وإذا لم تكن ناقلة فيضاف إليها شوارد خاملة، أو بتفريغ ليزري، ويجب التنويه إلى أنّ قفزة في درجة الحرارة بين 5 K و10 K يمكن بلوغها في زمن 10^{-7} s~. تفيد طرائق الاستراحة في قياس سرعة التفاعلات السريعة جداً وتحديد ثوابت سرعتها.

تتبع حركيّة إزاحة توازن تفاعل عكوسي حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى مهما كانت حركيّة التفاعل المباشر والعكسي الأصلية. لنوضح ذلك من أجل إزاحة توازن بعض التفاعلات العكوسية المختلفة.

3-4-1: إزاحة توازن تفاعل عكوسي من المرتبة الأولى:

إذا أخذنا تفاعلاً عكوسياً متوازناً من المرتبة الأولى وبحيث يكون ثابت توازنه $K^* = k_f^* / k_b^*$:

$$A \rightleftharpoons B$$

يكون معدّل تغيّر [A] عند درجة معينة هو:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f^*[A] + k_b^*[B]$$

وعند التوازن يكون d[A]/dt = 0 والتراكيز التوازنية $[A]_e^*$ و $[B]_e^* = x_e^*$، أي أنّ:

$$k_f^*[A]_e^* = k_b^*[B]_e^*$$

إذا أُحدثت قفزة فجائية في درجة الحرارة فإنّ ثوابت السرعة ستتغيّر إلى k_f وk_b وتكون قيّم تراكيز A وB في كل لحظة قريبة من القيّم التوازنية القديمة، بحيث لا تكون الجملة في حالة توازن، إلا أنّها تضبط نفسها إلى تراكيز توازنية جديدة بحيث تحقق العلاقة التالية:

$$k_f[A]_e = k_b[B]_e \qquad (124\text{-}3)$$

وتعتمد السرعة التي تصل فيها الجملة إلى وضع التوازن الجديد على قيّم ثوابت السرعة الجديدة. إذا كان الانحراف في تركيز A عن وضع التوازن الجديد هو Δx فإنّ $[A] = \Delta x + [A]_e$ و $[B] = [B]_e - \Delta x$ ويكون $d[A]/dt = d\Delta x/dt$، ومن ثم يكون:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\Delta x}{dt} = -k_f([A]_e + \Delta x) + k_b([B]_e - \Delta x) \qquad (125\text{-}3)$$

وبالأخذ بالعلاقة (124-3) تؤول العلاقة السابقة إلى ما يلي:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -(k_f + k_b)\Delta x \qquad (126\text{-}3)$$

وما هذه العلاقة إلا علاقة تفاضلية لتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى Δx، أي أنّ Δx تتغيّر بطريقة مماثلة لتغيّر تركيز المادة المتفاعلة في تفاعل من المرتبة الأولى. يُعطى تكامل هذه العلاقة، علماً أنّه عندما t = 0 (في لحظة حدوث القفزة)، أي الانزياح الأولي، يكون $\Delta x = \Delta x_o = [A]_e^* - [A]_e$، ما يلي:

$$\ln\frac{(\Delta x)_o}{\Delta x} = (k_f + k_b)t = k_r t \qquad (127\text{-}3)$$

حيث k_r ثابت سرعة الاستراحة. يُعرّف زمن الاستراحة τ بأنّه مقلوب ثابت سرعة الاستراحة، أي $\tau = 1/k_r$، وبالتالي يمكن كتابة العلاقة (127-3) بالشكل التالي:

$$\Delta x = (\Delta x)_o e^{-t/\tau} \qquad (128\text{-}3)$$

توضح هذه العلاقة أنّه عندما $t = \tau$ فإنّ:

$$\ln (\Delta x)_o/\Delta x = 1 \quad ; \quad (\Delta x)_o/\Delta x = e \qquad (129\text{-}3)$$

أي أنّ الانزياح Δx سيتناقص بمقدار 1/e من قيّمته الأولية، لذلك يُعرّف زمن الاستراحة بأنّه الزمن الذي تكون الإزاحة عن التوازن هي 1/e من قيّمتها الأصلية. ويكون زمن الاستراحة في هذه الحالة، من العلاقة (127-3)، هو:

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_b} \qquad (130\text{-}3)$$

وهكذا إذا عُيّن τ تجريبياً وكذلك K فإنّ k_f وk_b يمكن حسابها بسهولة.

3-4-2: التفاعل المباشر مرتبة أولى والعكسي مرتبة ثانية:

$$A \rightleftharpoons B + C$$

حيث ثابت التوازن الأولي $K^* = k_f^*/k_b^*$ والتركيز التوازني الموافق x_e^*، وعند إحداث قفزة Δx_o فإنّ الجملة تبحث عن توازن جديد بحيث يكون $K = k_f/k_b$ والتركيز التوازني الموافق x_e، وبحيث يكون $x_o = \Delta x_e - x_e^*$. أثناء التحرك نحو التوازن الجديد يكون عند الزمن t ما يلي: $x = x_e + \Delta x$.

يُعطى قانون السرعة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a-x) - k_b(b+x)(c+x) \qquad (131\text{-}3)$$

وشرط التوازن:

$$k_f(a - x_e) = k_b(b + x_e)(c + x_e) = k_b(bc + bx_e + cx_e + x_e^2) \qquad (132\text{-}3)$$

وحيث أنّ $x = x_e + \Delta x$ فإنّ $dx/dt = d\Delta x/dt$، وبالتعويض في العلاقة (131-3) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_f(a - x_e - \Delta x) - k_b(b + x_e + \Delta x)(c + x_e + \Delta x) \qquad (133\text{-}3)$$

وبفك الأقواس وإهمال الحد Δx^2 والأخذ بالعلاقة (132-3) تؤول العلاقة الأخيرة إلى:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -[k_f + k_b(b + c + 2x_e)]\Delta x = -k_r \Delta x \qquad (134\text{-}3)$$

وهذه تُمثّل حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى، ويكون زمن الاستراحة في هذه الحالة:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_f + k_b(b + c + 2x_e)} = \frac{1}{k_b[K + (b + c + 2x_e)]} \qquad (135\text{-}3)$$

وحيث إنّ $[B]_e = b + x_e$ و $[C]_e = c + x_e$ فإنّ العلاقة الأخيرة تكتب بالشكل التالي:

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_b([B]_e + [C]_e)} = \frac{1}{k_b(K + [B]_e + [C]_e)} \qquad (136\text{-}3)$$

نذكر من أمثال هذه الحالة دراسة إزاحة توازن محاليل الحموض والقلويات الضعيفة وتحديد ثوابت سرعة التفاعل بين الشوارد الناتجة، حيث استطاع **أيجين** (Eigen) من تحديد ثوابت السرعة لتشرد الحموض والقلويات الضعيفة من تحديد زمن الاستراحة، ونذكر منها:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad , k_2 = 1.5\times10^{11}\ M^{-1}.s^{-1}$$
$$H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^- \quad , k_2 = 1.0\times10^{11}\ M^{-1}.s^{-1}$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3.H_2O \quad , k_2 = 1.1\times10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$$

مثال: وُجد أنّ التوازن:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

يسترخي في 37 µs عند الدرجة 298 K، فإذا علمت أنّ $pK_w = 14.01$ عند هذه الدرجة، فأوجّد k_f و k_b.

الحل: نلاحظ من العلاقة (136-3) أنّ:

$$k_b = \frac{1}{\tau(K + [B]_e + [C]_e)}$$

إذن يجب حساب K أولاً، ويتم ذلك كما يلي:

$$pK_w = -\log K_w = 14.01 \Rightarrow K_w = 10^{-14.01} = 9.772x10^{-15}$$

$$K_w = [H^+]_e\,[OH^-]_e \;\Rightarrow\; [H^+]_e = [OH^-]_e = (K_w)^{1/2} = 9.8x10^{-8}$$

$$K = K_w/[H_2O] = 9.772x10^{-15}/55.6 = 1.758x10^{-16}$$

حيث $[H_2O] = 1000/18 = 55.6\ M$. وبالتعويض في العلاقة العلوية، بعد ملاحظة أنّ $K << [H^+]_e$، نجد أنّ:

$$k_b = \frac{1}{2\tau[H^+]_e} = \frac{1}{2x37x10^{-6}x9.8x10^{-8}} = 1.379x10^{11} M^{-1}s^{-1}$$

وبالتالي فإنّ:

$$k_f = Kk_b = 1.758x10^{-16}x1.379x10^{11} = 2.424x10^{-5}\ s^{-1}$$

لاحظ أنّ ثابت سرعة التفاعل العكسي $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

يكون مرتفعاً جداً وهو من أسرع التفاعلات الكيميائية في المحاليل.

3-4-3: التفاعل المباشر مرتبة ثانية والعكسي مرتبة أولى:

$$A + B \rightleftharpoons C$$

وبحيث يكون ثابت التوازن الأولي $K^* = k_f^*/k_b^*$ والتراكيز التوازنية الموافقة هي $[A]_e = a - x_e^*$ و $[B]_e = b - x_e^*$ و $[C]_e = c - x_e^*$، وعند إحداث قفزة Δx_o فإنّ الجملة تبحث عن توازن جديد بحيث يكون $K = k_f/k_b$ والتركيز التوازني الموافق x_e، وبحيث يكون $\Delta x_o = x_e - x_e^*$. أثناء التحرك نحو التوازن الجديد يكون عند الزمن t: $x = x_e + \Delta x$.

يُعطى قانون السرعة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a-x)(b-x) - k_b(c+x) \qquad (137\text{-}3)$$

وعند التوازن يكون:

$$k_b(c + x_e) = k_f(a - x_e)(b - x_e) = k_f(ab - ax_e - bx_e + x_e^2) \qquad (138\text{-}3)$$

وحيث إنّ $x = x_e + \Delta x$ فإنّ $dx/dt = d\Delta x/dt$، وبالتعويض في العلاقة (137-3) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_f(a - x_e - \Delta x)(b - x_e - \Delta x) - k_b(c + x_e + \Delta x) \qquad (139\text{-}3)$$

وبفك الأقواس وإهمال الحد Δx^2 والأخذ بالعلاقة (138-3) تؤول العلاقة الأخيرة إلى:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -[k_f(a+b-2x_e) + k_b]\Delta x = -k_r\Delta x \qquad (140\text{-}3)$$

وهذه أيضاً تُمثّل حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى، ويكون زمن الاستراحة في هذه الحالة هو:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_f(a+b-2x_e) + k_b} = \frac{1}{k_b[K(a+b-2x_e)+1]} \qquad (141\text{-}3)$$

وبما أنّ $[A]_e = a - x_e$ و $[B]_e = b - x_e$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل التالي:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_f([A]_e + [B]_e) + k_b} = \frac{1}{k_b\{K([A]_e + [B]_e) + 1\}} \quad (142\text{-}3)$$

إذا كان التفاعل المتوازن من الشكل:

$$2A \rightleftharpoons B$$

وبحيث تكون $K^* = k_f^*/k_b^*$ والتراكيز التوازنية الموافقة هي $[A]_e^* = a - 2x_e^*$ و $[B]_e^* = b + x_e^*$، وعند إحداث قفزة Δx_o فإنّ الجملة تبحث عن توازن جديد بحيث يكون $K = k_f/k_b$ والتركيز التوازني الموافق x_e، ويكون $\Delta x_o = x_e - x_e^*$. أثناء التحرك نحو التوازن الجديد يكون عند الزمن t: $x = x_e + \Delta x$.

يُعطى قانون السرعة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a-2x)^2 - k_b(b+x) = k_f(a^2 - 4ax + 4x^2) - k_b(b+x) \quad (143\text{-}3)$$ وعند التوازن يكون:

$$k_f(a^2 - 4ax_e + 4x_e^2) = k_b(b + x_e) \quad (144\text{-}3)$$

وبما أنّ $x = x_e + \Delta x$ فإنّ $dx/dt = d\Delta x/dt$، وبالتعويض في العلاقة (143-3) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_f[a^2 - 4a(x_e + \Delta x) + 4(x_e + \Delta x)^2] - k_b(b + x_e + \Delta x) \quad (145\text{-}3)$$

وبفك الأقواس وإهمال الحد Δx^2 والأخذ بالعلاقة (144-3) تؤول العلاقة الأخيرة إلى:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -[4k_f(a - 2x_e) + k_b]\Delta x = -k_r \Delta x \quad (146\text{-}3)$$

وهي تُمثّل أيضاً حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى، ويُعطى زمن الاستراحة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{4k_f(a - 2x_e) + k_b} = \frac{1}{k_b[4K(a - 2x_e) + 1]} \quad (147\text{-}3)$$

وحيث أنّ $[A]_e = a - 2x_e$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل التالي:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{4k_f[A]_e + k_b} = \frac{1}{k_b(4K[A]_e + 1)} \quad (148\text{-}3)$$

3-4-4: التفاعل العكوسي من المرتبة الثانية:

إذا كان التفاعل العكوسي المتوازن عند درجة حرارة معيّنة من المرتبة الثانية بثابت توازن $K^* = k_f^*/k_b^*$ ومن الشكل:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

فإنّ معدّل تغيّر تركيز A يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f^*[A][b] + k_b^*[C][D]$$

وعند التوازن تتحقق العلاقة:

$$k_f^*[A]_e^*[B]_e^* = k_b^*[C]_e^*[D]_e^*$$

عنـد إحـداث قفـزة فـي درجـة الحـرارة تبحـث الجملـة عـن تـوازن جديـد، وتتغيّـر ثوابـت السرعة إلى قيّم جديدة بحيث يكون عند التوازن الجديد:

$$k_f[A]_e[B]_e = k_b[C]_e[D]_e \qquad (149\text{-}3)$$

إذا كان الانحراف في التراكيز التوازنية الجديدة عن وضع التوازن هو Δx فإنّ $[A] = [A]_e + \Delta x$ و $[B] = [B]_e + \Delta x$ و $[C] = [C]_e - \Delta x$ و $[D] = [D]_e - \Delta x$، ويكون بالتالي معدّل تغيّر تركيز A هو:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A][B] + k_b[C][D] \qquad (150\text{-}3)$$

وحيث إنّ $\Delta x = [A] - [A]_e$، وبالتعويض عن التراكيز بدلالة الانحرافات عن وضع التوازن في العلاقة السابقة، نحصل على ما يلي:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -k_f([A]_e + \Delta x)([B]_e + \Delta x) + k_b([C]_e - \Delta x)([D]_e - \Delta x) \qquad (151\text{-}3)$$

وبفك الأقواس وإهمال الحدود Δx^2 تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -\{k_f([A]_e + [B]_e) + k_b([C]_e + [D]_e)\}\Delta x = -k_r \Delta x \qquad (152\text{-}3)$$

حيث يُعطى ثابت الاستراحة بالعلاقة التالية:

$$k_r = k_f([A]_e + [B]_e) + k_b([C]_e + [D]_e) \qquad (153\text{-}3)$$

نلاحظ أنّ العلاقة (152-3) ما هي إلا علاقة تفاضلية لتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى Δx بثابت سرعة يعطى بالعلاقة (153-3)، ومن ثم فإنّ زمن الاستراحة لتفاعل عكوسي من المرتبة الثانية هو:

$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_f([A]_e + [B]_e) + k_b([C]_e + [D]_e)} \qquad (154\text{-}3)$$

والتي تُمكّن مع معرفة K من حساب كلٍ من k_f و k_b.

3-5: 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:

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

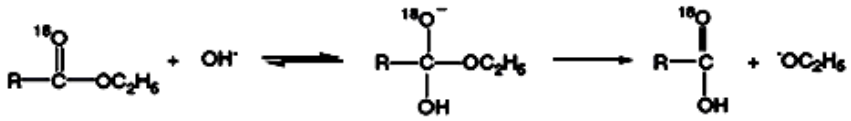
إنّ حلّ هذه العلاقة يكون مُعقد، ولكن يُمكن تبسيطها بشكل كبير إذا كان k_1 و k_{-1} أكبر بكثير من k_2، وعندها نقول أنّ هناك توازن مسبق، وعند هذه الشروط يُمكن افتراض أنّ تشكّل C من A و B يكون في حالة توازن، وعندئذٍ نحصل على [C] من شرط التوازن:

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

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

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 K[A][B] = k[A][B] \quad (157\text{-}3)$$

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:

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

ومن التوازن الثاني:

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

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:

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

ويكون التفاعل الكلي هو:

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

ويُعطى ثابت توازنه بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{[D][E][F]}{[A][B]} = \frac{[C][D]}{[A][B]}\frac{[E][F]}{[C]} = \frac{k_f}{k_b}\frac{k`_f}{k`_b} = K_1K_2$$

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_b / k_f. 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:

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

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

وبما أنّ المرحلة البطيئة هي الخطوة المحدّدة لسرعة التفاعل فإنّ سرعة التفاعل المباشر لهذه المرحلة تُعطى بالعلاقة (161-3)، وبحيث يكون $k_f = k_1$، وتكون سرعة التفاعل العكسي 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 يساوي 1/2. إذاً يمكن القول إنّه لا يُمكن تحديد الأُس n إلا تجريبياً وبعد فرض الآلية التي تُحقق قانون السرعة التجريبي.

انتهت المحاضرة السابعة

د: مروة رباح

مكتبة A to Z