

الباب الرابع الكيمياء الحركية

الباب الرابع

" الكيمياء الحركية "

Chemical Kinetics

مقدمة :

الكيمياء الحركية :-

هي فرع من الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة علي السرعة ، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل ، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة ميكانيكية التفاعل ، والحركية الكيميائية مكملة للديناميكية الحرارية في اعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام الي حالة اتزان ، وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من مواد متفاعلة الي نواتج .

والنظام المستخدم لدراسة الحركية الكيميائية يكون في الغالب نظام مغلق ، لإمكانية الحفاظ فيه علي مواد التفاعل ، ولا تطرأ اية زيادة أو نقصان في المواد المتفاعلة لأسباب لا تتعلق بالتفاعل الكيميائي ، فالمواد المتفاعلة في الحالة السائلة داخل اناء التفاعل تمثل نظاماً مغلقاً ، كما أن المواد الغازية المتفاعلة في وعاء له حجم ثابت ايضاً نظام مغلق ، إذ أن التغير الوحيد في تراكيز المواد المتفاعلة يحدث من جراء التفاعل الذي يحدث بينها . أما النظام المفتوح أو ما يسمى بنظام الانسياب **Flow System** فان هناك تدفقاً مستمراً للمواد المتفاعلة ، وأن جزءاً من هذه المواد يترك اناء التفاعل مع نواتج التفاعل ، تمرر المواد المتفاعلة بسرعة معينة في أنبويه ساخنه أو مفاعل يضم عامل مساعد ، ويحدث عنده التفاعل الكيميائي بين المواد ، ويبقى جزء من المواد بحالة غير متفاعلة ، وهذا الجزء غير المتفاعل يترك اناء التفاعل (المفاعل) ، وأن نواتج التفاعل لا تبقى داخل المفاعل بل تتركه بسرعة معينة ومعها المواد المتفاعلة . والنظام المغلق **Closed System** أكثر شيوعاً في المعامل العلمية من النظام المفتوح كما وأن فائدته أكثر لأغراض القياسات الدقيقة للسرعة ، وللتفسيرات النظرية التي تبني علي النتائج المستخلصة .

سرعة التفاعل The Reaction Rate

يتغير تركيز المواد المتفاعلة في درجة حرارة معينة بمرور الزمن أثناء التفاعل الكيميائي ، وأن مقدار التغير الذي يحدث في التركيز في وحدة الزمن هو مقياس لسرعة التفاعل .

وقد تقاس السرعة بدلالة التغير الذي يحدث في تركيز ناتج التفاعل الكيميائي في وحدة الزمن . وتوضح اشارة سالبة أو موجبة الي يسار المقدار المعبر عن سرعة التفاعل للتمييز فيما اذا كانت المادة المتفاعلة هي التي تعبر عن السرعة ، أم أن التعبير يتم بدلالة زيادة تركيز المادة الناتجة .

ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل التالي :



أي أن السرعة بالنسبة لهذا التفاعل هي :

$$\frac{1}{a} \left(- \frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(- \frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d[G]}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d[H]}{dt} \right)$$

اذ يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالطرق المختلفة الآتية :

$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} - d[A] / dt \\ - d[B] / dt \end{array} \right. \leftarrow \text{مواد متفاعلة} \\ \left\{ \begin{array}{l} + d[G] / dt \\ + d[H] / dt \end{array} \right. \leftarrow \text{مواد ناتجة} \end{array}$$

ونظراً لاعتماد سرعة التفاعل علي درجة الحرارة . فانه لابد من تثبيت درجة الحرارة عند تعيين سرعة التفاعل . حيث أن معادلة سرعة التفاعل تستند علي ثبوت درجة الحرارة .

• ويمكن استخدام أي من التعبيرات الرياضية لتمثيل سرعة التفاعل السابق ، وتعتبر t عن الزمن ، [] عن التركيز . أما استخدام المشتقة فانه ينجم من التغيرات المستمرة

التي تحدث في التركيز مع الزمن . كما وأن استخدام التركيز ، بدلاً من كمية المادة ، للتعبير عن التركيز يجعل السرعة من الخواص التي لا تعتمد على حجم النظام المستعمل .

وعندما يراد تحديد القيمة العددية لسرعة التفاعل ، يدخل عدد المولات التي تشملها معادلة التفاعل في حساب السرعة ، مثال ذلك : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ولذا فإن القيمة العددية للسرعة هي :

$$\frac{1}{2} d [\text{H}_2] / dt = d [\text{O}_2] / dt$$

* وإذا كانت x تعبر عن تركيز المتفاعل أو الناتج ، خلال الزمن t ، فإن dx / dt تعبر عن السرعة ، ويمكن استخدام متغيرات أخرى مثل الضغط أو الحجم أو زاوية الدوران بدلاً من التركيز في حساب السرعة ، علي اعتبار أن هذه المتغيرات ترتبط مباشرة وبصورة طردية بالتركيز .

* ويمكن استخدام الرمز c للدلالة علي التركيز بدلاً من القوسين [] ، فيكون التعبير الرياضي عن سرعة التفاعل : $A + B = AB$ كما يلي :

$$- d [A] / dt \quad \text{أو} \quad - dC_A / dt \quad \text{حيث } C_A \text{ هو تركيز المادة } A \text{ في الزمن } t$$

$$- d [B] / dt \quad \text{أو} \quad - dC_B / dt \quad \text{حيث } C_B \text{ هو تركيز المادة } B \text{ في الزمن}$$

$$d [AB] / dt \quad \text{أو} \quad dC_{AB} / dt \quad \text{حيث } C_{AB} \text{ هو تركيز المادة } AB \text{ عند الزمن}$$

* وعند استخدام a مول في اللتر من المادة المتفاعلة A أو b مول في اللتر من المادة المتفاعلة B ، يتكون x مول في اللتر من ناتج التفاعل AB خلال الزمن t ، ويصبح تركيز المادتين المتفاعلتين عند الزمن t مساوياً لـ $(a-x)$ و $(b-x)$ مول في اللتر علي التوالي . ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة كما يلي :

$$- d (a-x) / dt \quad \text{أو} \quad - dC_A / dt \quad \text{أو} \quad - d [A] / dt$$

$$-d(b-x)/dt \quad \text{أو} \quad -dC_B/dt \quad \text{أو} \quad -d[B]/dt$$

$$dx/dt \quad \text{أو} \quad +dC_{AB}/dt \quad \text{أو} \quad +d[AB]/dt$$

رتبة التفاعل Order of the reaction

تعرف رتبة التفاعل الكيميائي بأنها " مجموع الأسس التي ترفع إليها تراكيزات المواد المتفاعلة في معادلة السرعة ، أو عدد الجزيئات أو الذرات التي تعتمد علي تراكيزها سرعة التفاعل ، أي إذا عبرنا عن سرعة تفاعل كيميائي كما يلي :

$$-dC_1/dt = KC_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

حيث C_1, C_2, C_3 التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة ، $-dC_1/dt$ - سرعة التفاعل بدلالة تناقص تركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الزمن . وتكون رتبة التفاعل (n) كما في المعادلة :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

وغالباً ما يبقى تركيز إحدى المواد المتفاعلة ثابتاً أثناء التفاعل أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم الثابت . يتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في ثابت سرعة التفاعل k ويقال للتفاعل عندئذ بأنه أنتحل مرتبة كاذبة (Pseudo - n th order) n ومثال ذلك تحول سكر اللقصب بفعل عوامل حفازة كالأحماض القوية ، حيث يعبر عن سرعة التفاعل كما يلي :

$$-d[S]/dt = k[S][H_2O][H^+]$$

حيث [S] تعبر عن تركيز سكر القصب و [H +] تركيز الحامض الذي يعمل كعامل حفاز أما [H₂O] فيعبر عن تركيز الوسط الذي يجري فيه التفاعل . وكما هو مبين في معادلة السرعة نجد التفاعل من الرتبة الثالثة . لأن حاصل جمع أسس التراكيز هو ثلاثة . إلا أن [H +] كعامل حفاز يبقى ثابتاً ، وكذلك [H₂O] يظل ثابتاً لقلّة ما يعانیه من تغير نتيجة التفاعل ولذا فإن التفاعل منتحل الرتبة الأولى .

(Pseudo – First Order) والأسس التي يعبر بها عن الرتبة تكون عادة أعداداً صحيحة موجبة ، وقد تكون أحياناً أعداداً كسرية أو تكون أعداداً سالبة ، ويعتمد هذا علي مدى تعقد التفاعل .

جزيئية التفاعل Molecularity

تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل . أي أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئته . فالتفاعل الثنائي الجزيئية يكون عادة مسن الرتبة الثانية ، والتفاعل الثلاثي الجزيئية يكون من الرتبة الثالثة ولكن عكس هذه المفاهيم لا يكون في الغالب صحيح . وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئته فإنه يجب التمييز بينهما ، وعلي هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية ، إذا كان عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هو جزيء واحد أو اثنين علي التوالي . أما رتبة التفاعل فتطلق علي العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

ثابت السرعة النوعي Specific Rate Constant

يسمى k في العلاقات السابقة بثبات السرعة **Rate Constant** ، أو ثابت السرعة النوعي ، وتعتمد وحدته علي وحدات العلاقة التالية :

$$[\text{conc}]^{(1-n)} [\text{time}]^{-1}$$

حيث [conc.] يعبر عن التركيز و [time] عن الزمن . والوحدات التي يعبر عن التركيز تكون عادة المول في اللتر ، المول في المتر المكعب أو السنتمتر المكعب أو عدد الجزيئات في المتر المكعب ، أما وحدات الزمن فهي الثانية والدقيقة والساعة .
* وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى . فإن وحدة ثابت السرعة تعتمد عندئذ علي :

$$[\text{conc.}]^{(1-1)} [\text{time}]^{-1} = [\text{time}]^{-1}$$

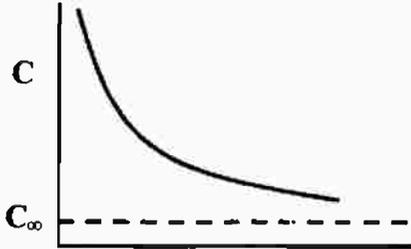
يتضح أن وحدة k هي مقلوب وحدة الزمن . ولا تدخل وحدة التركيز في وحدة ثابت السرعة .

• أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية فإن وحدة ثابت السرعة K تعتمد علي :

$$[\text{conc.}]^{(1-2)} [\text{time}]^{-1} = [\text{conc.}]^{(-1)} [\text{time}]^{-1}$$

وبذلك فإنها تعتمد علي مقلوب وحدتي التركيز والزمن .

• وتتغير سرعة التفاعل عادةً مع الزمن ، وعند تقدير السرعة في زمن معين فإنه



تغيير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن

يفضل الإستعانة بالعلاقة البيانية التي تربط

المادة المتفاعلة بالزمن كما بالشكل (1) .

يلاحظ في الشكل أن انتركيز الابتدائي عند

الزمن صفر هو C_0 ويقل التركيز تدريجياً

مع الزمن مقترباً من قيمة متوازنة قريبة

من الصفر نرمز لها C_∞ . ونحصل علي السرعة عند أي زمن من إيجاد ميل المنحني

بالشكل (1) .

• وللتعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي باستخدام علاقة رياضية فإننا نستخدم الصيغة

المبسطة التالية :

$$-dC/dt = kC^n \quad \dots \quad (1)$$

حيث C هو تركيز المادة المتفاعلة ، و n رتبة التفاعل ، وعند إيجاد قيمة ثابت

السرعة يؤخذ تكامل المعادلة (1) بإعتبار C_0 هو التركيز عند الزمن صفر ، و C

التركيز بعد مرور t من الزمن علي حدوث التفاعل :

$$-dC/C^n = k dt \quad \dots \quad (2)$$

$$- \int_{C_0}^C dC/C^n = k \int_0^t dt \quad \dots \quad (3)$$

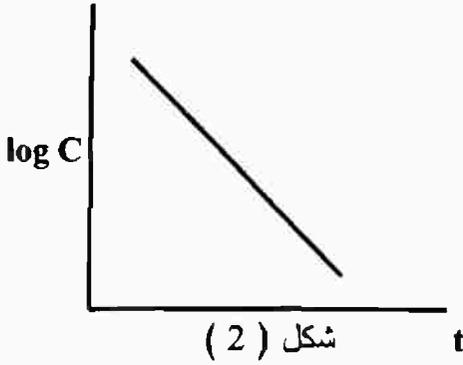
• بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولي ، تكون $n = 1$

تصبح المعادلة (3) كما يلي :

$$\ln (C_0 / C) = kt \quad \dots\dots (4)$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \dots\dots (5)$$

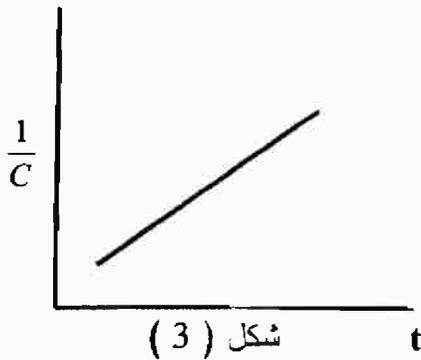
$$C = C_0 e^{-kt} \quad \dots\dots (6) \quad \text{أو أن}$$



• وعند رسم العلاقة بين $\log C$ مقابل الزمن كما في الشكل (2) نجد أن ميل المستقيم الناتج يساوي $-k / 2.303$ ومنه يمكن حساب قيمة ثابت السرعة النوعي .

بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية ، تكون $n = 2$ وتكامل المعادلة (3) يؤدي الي :

$$1 / C - 1 / C_0 = kt \quad \dots\dots (7)$$

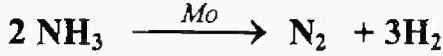
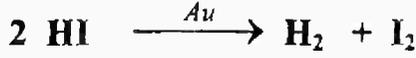


والعلاقة الناتجة من رسم قيم $1 / C$ مقابل الزمن كما في شكل (3) لابد أن تكون خطية في تفاعل الرتبة الثانية ويكون ميل الخط المستقيم مساوياً 1 . ويمكن حساب قيم متعددة لثابت السرعة k عند التعويض في المعادلة (7) بقيم C وقيم t المقابلة لها . وعند ذلك لابد أن تكون قيم t المحسوبة متشابهة أو متقاربة إلى حد كبير .

Zero – order Reactions

تفاعلات الرتبة صفر

هي التفاعلات التي لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ، ومن أمثلتها تحلل يوديد الأيدروجين على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم عند تحلل الأمونيا كما يلي :



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح العامل الحافز والسذي يحدث عليه التفاعل يتغطي تماماً بالجزيئات المتفاعلة ، وعلى هذا فإن الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أي تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أي أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر ، وبالنسبة لمادة متفاعلة A تكون معادلة التفاعل :

$$-dC_A / dt = kC_A^0 = k$$

وتفاعلات الرتبة صفر يلاحظ أن تركيز المادة المتفاعلة ثابتة بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة الناتج كما يلي

$$dx / dt = k$$

First order Reactions

تفاعلات الرتبة الأولى

نفرض أن التفاعل هو : $A \longrightarrow B$ ، وتتناسب سرعة التفاعل dx / dt مع تركيز المادة المتفاعلة A ، والذي يبلغ (a-x) في الزمن t ، على إعتبار $a =$ التركيز المبدئي للمادة المتفاعلة وقبل بدء التفاعل ، وباستخدام المعادلة :

$$dx / dt = k (a-x)^n \quad \dots\dots (1)$$

وبالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى نحصل على :

$$dx / dt = k (a-x) \quad \dots\dots (2)$$

وينتج من تكامل هذه المعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots (3)$$

أو أن

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \dots\dots (4)$$

وعند إستخدام C_0 بدلاً من a ، C بدلاً من $(a-x)$ تكون المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \dots\dots (5)$$

وبإستخدام التركيز $a-x_1$ في الزمن t_1 و $a-x_2$ في الزمن t_2 تتحول المعادلة الي

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} \dots\dots (6)$$

* وبفرض أن $t \frac{1}{2}$ تعبر عن الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أي عندما يختزل التركيز الي النصف ، فإن المقدار $(a-x)$ في الزمن $t \frac{1}{2}$ يساوي $\frac{a}{2}$ وتتحول معادلة الرتبة الأولى إلي :

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a/2} \dots\dots (7)$$

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log 2 \dots\dots (8)$$

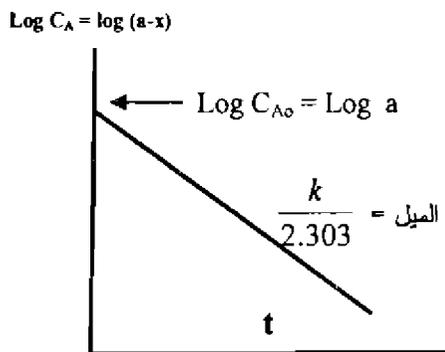
$$t \frac{1}{2} = \frac{0.693}{k} \dots\dots (9)$$

* يسمى المقدار $t \frac{1}{2}$ بعمر النصف ، وهو الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أو الزمن اللازم لاختزال تركيز المادة المتفاعلة الي النصف ، ويلاحظ من المعادلة الأخيرة أنه في حالة تفاعلات الرتبة الأولى فإن عمر النصف لا يعتمد علي تركيز المادة المتفاعلة .

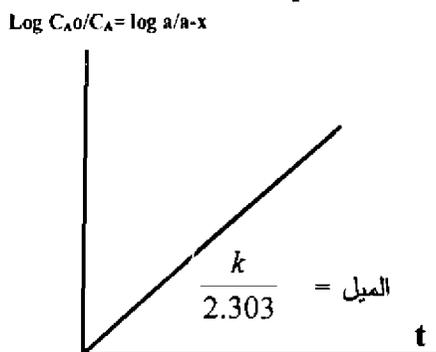
* ويستدل علي كون تفاعل ما من الرتبة الأولى بالوسائل الآتية :

(أ) ثبوت قيم k عند تعويض قيم مختلفة للتركيز $(a-x)$ وما يقابلها من الزمن في المعادلة رقم (4) . شكل (4) ، (5) .

(ب) تكون علاقة قيم t بالقيم المختلفة لـ $\log a/a-x$ أو $\log (a-x)$ خطية وتساعد هذه العلاقة الخطية علي الحصول علي قيمة ثابت السرعة النوعي k وذلك من ميل المستقيم الناتج .
 (جـ) يكون عمر النصف للتفاعل ($t \frac{1}{2}$) مقدار ثابتاً بغض النظر عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة .



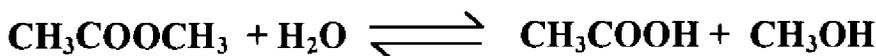
شكل (5)



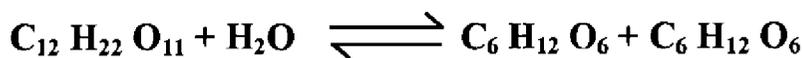
شكل (4)

• أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى :

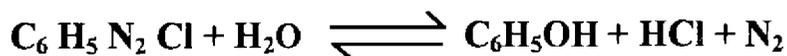
(1) تحلل خلال الميثيل



(2) تحلل سكر القصب



(3) تحلل كلوريد بنزين الدايزونيوم

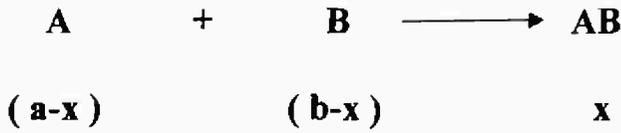


(4) التحلل الحراري للأزوايزوبربان



تفاعلات الرتبة الثانية - Second order Reactions

نفرض أن التفاعل $A + B = AB$ وأن تركيز المادة المتفاعلة A هو a و b بالنسبة للمادة B ، فإننا نعبر عن مقدار التفاعل في t من الزمن بالمقدار x وهو يعبر عن مقدار ناتج التفاعل AB ، أي أن



ويعبر عن سرعة التفاعل باحدى الطرق التالية :

$$dx/dt \quad \text{أو} \quad -d(b-x)/dt \quad \text{أو} \quad -d(a-x)/dt$$

الحالة الأولى :-

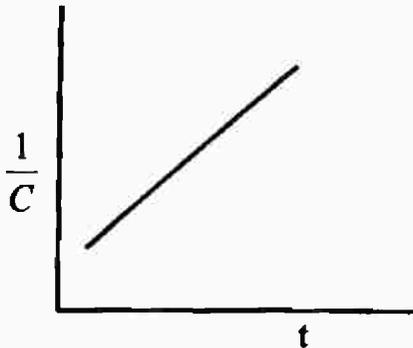
عندما تكون $a = b$ يكون $(a-x) = (b-x)$ أي

$$dx/dt = k(a-x)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

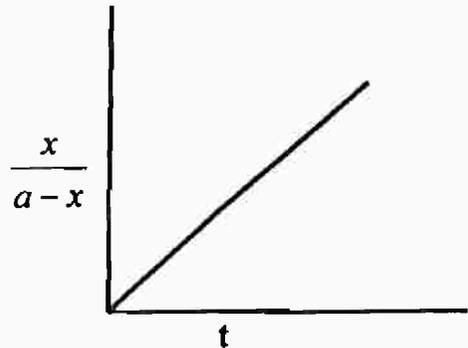
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = x/a(a-x) \quad \dots\dots\dots (3)$$

وتكون علاقة قيم $x/(a-x)$ بالزمن t خطية كما في الشكل (6)، (7) ، وأن ميل المسقيم الناتج يساوي ak ، ومنه يمكن الحصول على قيمة ثابت السرعة النوعي k



شكل (7)



شكل (6)

ويمكن حساب عمر النصف $t_{1/2}$ عند التعويض عن المقدار $(a-x)$ في المعادلة (3) بـ $a/2$ أي أن

$$t_{1/2} = 1 / ka$$

$$t_{1/2} a = 1 / k \quad = \text{ثابت} \quad \text{أو أن}$$

ويلاحظ أن العمر النصف $t_{1/2}$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية يعتمد علي قيمة k بالإضافة الي التركيز الابتدائي a .

الحالة الثانية :-

عندما تكون $b \neq a$ فتكون سرعة التفاعل :

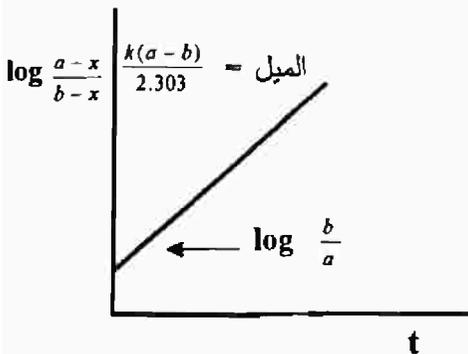
$$dx / dt = k(a-x)(b-x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

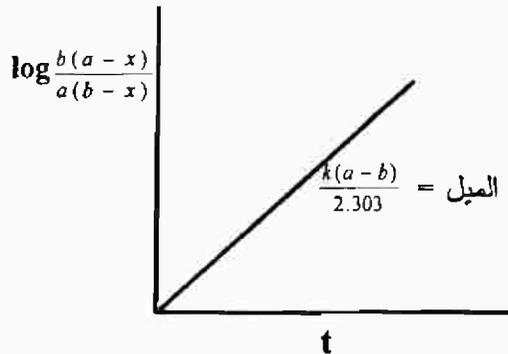
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$t = \frac{2.303}{k(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \dots\dots\dots (4) \quad \text{أو أن}$$

والشكل (8)، (9) يعبران عن تطبيق معادلة الرتبة الثانية ، وعند رسم $\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ مقابل t يصبح ميل المستقيم الناتج مساوياً $\frac{k(a-b)}{2.303}$

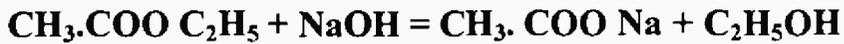


شكل (9)



شكل (8)

* ومن الأمثلة علي تفاعلات الرتبة الثانية عملية التصبن لخلات الأيثل



حيث تتوقف سرعة التفاعل علي تركيز كل من خلال الأيثل وهيدروكسيد الصوديوم .

تفاعلات الرتبة الثالثة :- Third order Reactions

ومثال ذلك التفاعل $A + B + C = D$ وبفرض أن التراكيز الابتدائية a, b, c مول في اللتر للمواد المتفاعلة ، وأن x مول في اللتر يعبر عن تركيز ناتج التفاعل في الزمن t .

الحالة الأولى :

عندما تكون $a \neq b \neq c$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x) \dots\dots\dots (1)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-b)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x} \dots\dots\dots (3)$$

الحالة الثانية :

عندما تكون $a \neq b = c$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)^2} \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \frac{1}{(2b-x)} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \dots\dots\dots (3)$$

* والتفاعلات التي تخضع لهذه المعادلة كثيرة منها :



الحالة الثالثة :

عندما تكون $a = b = c$

$$dx / dt = k (a-x)^3$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x)^3$$

$$kt = \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

وتكون فترة عمر النصف بالنسبة لهذه الحالة

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$$

$$t_{1/2} a^2 = \frac{3}{2k} = \text{ثابت}$$

ويلاحظ أن عمر النصف يعتمد علي ثابت السرعة k وعلي مربع التركيز الابتدائي .

ايجاد رتبة التفاعل :-

(1) طريقة المحاولة : Trial Method

(أ) التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة k عند التعويض عن قيم a و $(a-x)$ في معادلة السرعة المناسبة . فإذا كانت قيم k متشابهة أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى . فإنه يستدل بأن التفاعل من الرتبة الولي . أما اذا كانت قيم k مختلفة فنحاول التعويض في معادلة الرتبة الثانية . ويستدل من ثبوت قيم

k علي أن التفاعل من الرتبة الثانية ، وهكذا للرتبة الثالثة .

(ب) يمكن الاستدلال علي رتبة التفاعل من العلاقة البيانية بين $\text{Log } C$ أي $\text{Log}(a-x)$ مقابل الزمن t حيث تكون خطية في حالة تفاعل الرتبة الأولى . وإذا لم يكن نرسم العلاقة بين $x / (a-x)$ مقابل الزمن t فأن كانت خطية .. تدل علي أن التفاعل من الرتبة الثانية .

(2) الطريقة التفاضلية The Differential Method

من شكل (10) نجد أن الميل في النقطة الأولى المقابل للتركيز C_1 هو $-dC_1 / dt$ والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز C_2 هو $-dC_2 / dt$

* ويفرض أن رتبة التفاعل هي n .

فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة

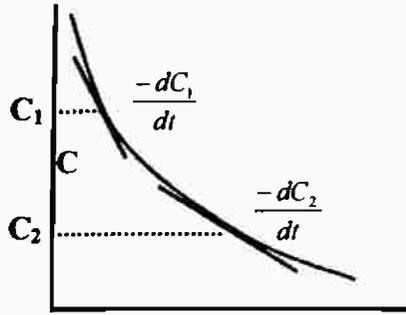
التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

$$-dC_1 / dt = kC_1^n \dots (a)$$

$$-dC_2 / dt = kC_2^n \dots (b)$$

وبقسمة المعادلتين نحصل علي :

$$\frac{(-dC_1 / dt)}{(-dC_2 / dt)} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n \dots (1)$$



شكل (10)

ومن هذه المعادلة نحصل علي n بعد إدخال قيمتي كل من الميل والتركيز فيها .

(3) طريقة التكامل (Method of Integration)

إذا كانت سرعة التفاعل تعتمد علي تركيزات المواد المتفاعلة كما في المعادلة العامة :

$$\text{Rate} = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فانه من الممكن اجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول علي أحدي المعادلات الحركية المذكورة سابقاً ، وذلك حسب نوع التفاعل . وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج

لتحديد أي من هذه المعادلات تنطبق تماماً مع النتائج العملية . كما يلي :

* نـفـرض أن التفاعل : $A + B \longrightarrow C$

تكون المعادلة الحركية لهذا التفاعل هي :

$$-dC_A/dt = kC_A^x \cdot C_B^y$$

الزمن بالدقائق time minutes	C_A	C_B	k					
			$x=0$ $y=0$	$x=1$ $y=0$ ($\times 10^3$)	$x=0$ $y=1$ ($\times 10^3$)	$x=2$ $y=0$ ($\times 10^4$)	$x=0$ $y=2$ ($\times 10^3$)	$x=1$ $y=1$ ($\times 10^3$)
0	22.55	11.53	-	-	-	-	-	-
30	17.54	6.52	0.167	8.39	19.00	4.21	2.22	0.963
63	14.96	3.94	0.121	6.5	17.05	3.57	2.65	0.960

يتضح من الجدول السابق أن القيم الثابتة لسرعة (ثابت السرعة) في حالة $x = 1$ و $y = 1$ أي أن التفاعل ثنائي الرتبة .

(4) طريقة فترة عمر النصف Method of Half – life

كما سبق معرفته من التغيرات المختلفة لقيمة $t_{1/2}$. إذا كانت كمية هذه القيمة تتناسب طردياً مع التركيز الأولي فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر - وإذا كانت لا تعتمد على التركيز الأولي فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولي - أما إذا كانت تتناسب عكسياً مع التركيز الأولي أو عكسياً مع مربع التركيز الأولي فإن التفاعل يكون ثنائي أو ثلاثي الرتبة أي :

رتبة التفاعل	0	1	2	3
فترة عمر النصف $t_{1/2}$	$\frac{a}{2k}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{2ka^2}$

وعلي هذا فإنه من الممكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

$$t^{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

فاذا كان التركيز الأولي في تجربتين مختلفتين هو a_1 ، a_2 والفترات المقابلة لعمر النصف هي $t^{1/2}$ ، $t'^{1/2}$ فانه يمكن كتابة :

$$\frac{t \frac{1}{2}}{t' \frac{1}{2}} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\text{Log } t \frac{1}{2} - \text{Log } t' \frac{1}{2}}{\text{Log } a_2 - \text{Log } a_1}$$

(5) طريقة العزل Method of Isolation

إذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك بإستعمال زيادة من تركيزه . وفي هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلي هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً في التفاعل التالي :



تكون معادلة السرعة كالاتي :

$$dx / dt = kC_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً B ، C بإستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كل من $C_B^{n_2}$ ، $C_C^{n_3}$ تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج في ثابت السرعة لتعطي ثابتاً جديداً k :

$$k' = kC_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

$$dx / dt = k C_A^{n_1} \quad \text{أي أن}$$

بمعني هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدى الطرق السابقة . وبتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول علي قيمة كل من الرتب n_2 ، n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالاتي :

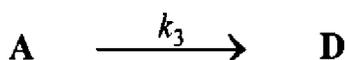
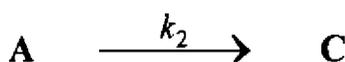
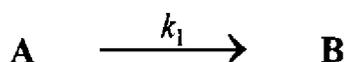
$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

التفاعلات المعقدة Complex Reactions

إن أغلب التفاعلات التي نراها لا تتم في مرحلة واحدة ، ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق علي هذه التفاعلات أنها معقدة . فإذا اشتملت ميكانيكية تفاعل ما علي تفاعلين يجريان علي إنفراد أو بالمشاركة ، فإن التفاعل الناتج يسمى بتفاعلات متوازية **Parallel Reactions** أو تفاعلات جانبية **Side Reactions** وإذا اشتملت علي سلسلة من الخطوات فإن التفاعل يسمى بتفاعلات متعاقبة **Consecutive Reactions** ، وغير ذلك فيما يلي :

(1) التفاعلات المتوازية Parallel Reactions

نفرض أن :



وبفرض أن A_0 هي التركيز المبدئي للمادة المتفاعلة .

$$dA / dt = k_1A + k_2A + k_3A$$

$$dA / dt = (k_1 + k_2 + k_3) A$$

$$= kA$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad \text{حيث أن}$$

$$\ln (A_0 / A) = kt \quad \text{وأن}$$

$$A = A_0 e^{-kt} \quad \text{أو أن}$$

$$dB / dt = k_1A = k_1A_0 e^{-kt}$$

$$[B] = \frac{-k_1A_0}{k_1} e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء تكامل بين A ، A_0 عند $t = 0$ نحصل علي :

$$[B] = [B]_0 + (k_1 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

$$[C] = [C]_0 + (k_2 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

وكذلك

$$[D] = [D]_0 + (k_3 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

فإذا كانت $[D]_0 = [C]_0 = [B]_0 = 0$ فالمعادلات تصبح :

$$[C] / [B] = k_2 / k_1 , \quad [D] / [B] = k_3 / k_1$$

$$[B] : [C] : [D] = k_1 : k_2 : k_3 \quad \text{أو أن}$$

Consecutive Reactions (2) التفاعلات المتتالية

ومنها تفاعلات الرتبة الأولى



ومنها تفاعلات : التحلل المائي - سلاسل النشاط الإشعاعي - تفاعل برمنجانات البوتاسيوم مع كبريتات المنجنيز وحامض الأكمساليك .

$$-dA / dt = -k_1 A \quad \dots\dots (1) \quad \text{أي أن :}$$

$$dB / dt = -k_1 A - k_2 B \quad \dots\dots (2)$$

$$dC / dt = -k_2 B \quad \dots\dots (3)$$

ومن حل المعادلة (1) نحصل علي

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad \dots\dots (4)$$

وبالتعويض بهذه العلاقة في المعادلة (2) نجد أن :

$$dB / dt = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B$$

وبتكامل هذه المعادلة وعلي فرض أن $B_0 = 0$ نجد أن

$$B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \dots\dots (5)$$

وبجمع المعادلات (1) ، (2) ، (3) ينتج أن

$$(dA / dt) + (dB / dt) + (dC / dt) = 0$$

وبفرض أن التفاعل يبدأ فقط بـ A_0 فإن

$$A + B + C = A_0$$

$$C = A_0 - A - B \quad \dots\dots (6)$$

وبالتعويض عن قيمة A من العلاقة (4) وعن B من العلاقة (5) في العلاقة (6) نجد أن :

$$C A_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \dots\dots (7)$$

(3) التفاعلات العكسية Reversible Reactions

التفاعلات العكسية من الرتبة الأولى :



$$-dA/dt = kA - k'B \quad \dots\dots (1)$$

فإذا أحتوي التفاعل في البداية علي A فقط فإن :

$$A - A = B \quad \dots\dots (2)$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نحصل علي :

$$-dA/dt = (k - k')A - kA \quad \dots\dots (3)$$

وبتكامل المعادلة السابقة نجد أن :

$$\ln \frac{kA_0}{(k + k')A + k'A_0} = (k + k')t \quad \dots\dots (4)$$

وعند حدوث الاتزان نجد أن $dA/dt = 0$

ويكون :

$$kAe = k'Be = k'(A_0 - A) \quad \dots\dots (5)$$

وبفرض أن (e) علي يمين التركيز A أو B يدل علي التركيز عند الاتزان .

وباعادة ترتيب العلاقة (5) نحصل علي :

$$Ae = \frac{k'}{k + k'} A_0$$

وبالتعويض عن قيمة Ae في المعادلة (4) نحصل علي :

$$\ln \left(\frac{A_0 - Ae}{A - Ae} \right) = (k + k')t$$

وهذه المعادلة تشبه معادلة الرتبة الأولى علي أساس أن $k + k'$ تساوي ثابت السرعة .

(4) التفاعلات المتسلسلة Chain Reactions

تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أي جسيم لا يؤدي فقط الي اشتراك هذا الجسيم في التفاعل ولكن يؤدي الي اشتراك جسيمات أخرى كثيرة في التفاعل . وفي هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة ، لكي تعطي خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة . ومثال ذلك



ويتميز فيه الخطوات التالية :

- (1) الشروع (Initiation) ، وتتمثل بالخطوة (a) .
- (2) الانتشار (Propagation) ، وتتمثل بالخطوة (b) ، (c) .
- (3) الانتهاء (Termination) ، وتتمثل بالخطوة (d) ، (e) .

وهناك عدة طرق لخلق السلسلة أو الشروع منها :

(أ) الطاقة الحرارية .

(ب) الطاقة الضوئية الكيميائية : وجد في التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين

والكلور . أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي الي تفاعل جزيء واحد فقط بل

عدة جزيئات منهما .

(ج) إدخال أبخرة فلزية .

(د) تكوين الشقوق الحرة .

ويمكن إنهاء السلاسل ، اذا أوقفت أو كسرت احدي الحلقات ، أو اذا استهلكت

الجسيمات وذلك بإحدى الطرق :

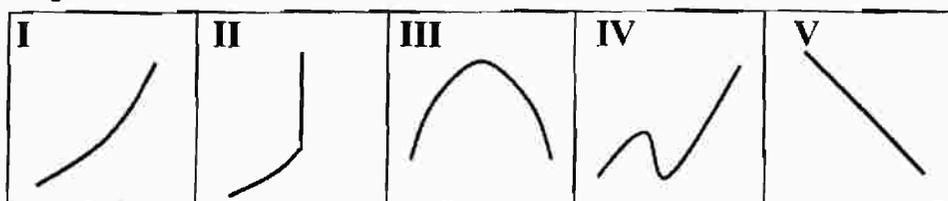
(1) تأثير الجدار : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضها عند الجار ويمثل هذا بخطوات الانهاء .

(2) وجود الموانع : اذ يمكن انهاء السلاسل بوجود بعض المواد الصلبة الخاملة كألياف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً ، وتعتبر هذه الظاهرة دليل قوي علي حدوث التفاعل المتسلسل .

تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل :

وجد عملياً أن الزيادة في درجة الحرارة غالباً تزيد من سرعة التفاعل دون تغير في رتبة التفاعل .

سرعة التفاعل



درجة الحرارة

شكل (11)

والشكل (11) يوضح التأثيرات المختلفة لدرجة الحرارة علي سرعة التفاعل ، ويمكن تفسير هذه الأشكال كما يلي :

(I) وهذا الشكل هو الشائع ، وتسمى هذه العلاقة بمعادلة أرهنيوس ، حيث أنه بزيادة درجة حرارة تفاعل كيميائي بمقدار 10 درجات مئوية تؤدي الي زيادة في سرعة التفاعل الي الضعف أو الي ثلاثة أمثال ما كانت عليها .

(II) وهذا الشكل خاص بتفاعلات الانفجار . ونري أن الزيادة العمودية في سرعة التفاعل تكون نتيجة لحدوث الانفجار في درجة الحرق ، وهذه الحالة عكس أرهنيوس .

(III) وهذا الشكل خاص بتفاعلات الهدرجة الحفزية وكذلك في تفاعلات الأنزيمات.

(IV) وهذا الشكل خاص بتفاعلات أكسدة الكربون الخاصة .

(V) وهذا الشكل يكون في تفاعل أكسيد النيتريك مع الأكسجين ، وأيضاً عكس أرهنيوس .

ولقد وجد أن علاقة لوغاريتم ثابت التفاعل $\log k$ مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ علاقة خطية ، وأن للمستقيم الناتج ميل سالب . والعلاقة البيانية هذه تكافئ معادلة أرهنيوس التالية :

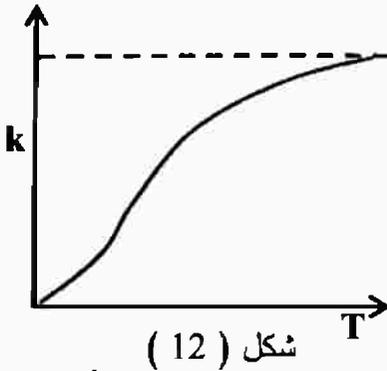
$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad \dots\dots (1)$$

حيث E_a هي طاقة تنشيط أرهنيوس . وبفرض أن تكون ثابتة ولا تتأثر بالتغير في درجة الحرارة . وبتكامل المعادلة نحصل على :

$$\ln k = - E_a / RT + \dots\dots (2)$$

أو أن :

$$k = Z e^{-E_a / RT} \quad \dots\dots (3)$$



شكل (12)

* وعند رسم العلاقة بين قيم ثابتت السرعة k مع درجة الحرارة T نجد أن قيم k تزداد تدريجياً ثم زيادة كبيرة . ثم تبدأ الزيادة في النقصان حتى تقترب قيم k من الخط المنقط الأفقي .

* ونجد أن العامل Z يعتمد هو الآخر على درجة الحرارة ، وبدا فإن من الأنسب كتابة المعادلة كما يلي :

$$k = AT^n e^{-E/RT} \quad \dots\dots (4)$$

وأن :

$$\ln k = - E / RT + n \ln T + \ln A \quad \dots\dots (5)$$

حيث A ثابت ، والقوة n تكتسب قيمة مختلفة حسب نوع التفاعل .

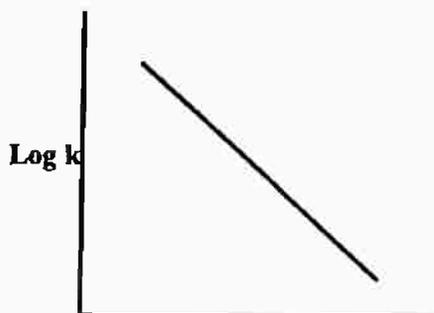
* ويمكن إيجاد العلاقة بين E_a و E . وذلك بتفاضل المعادلة (5) بالنسبة إلى درجة T . على فرض أن E مقداراً ثابتاً ، ومن ثم ربط العلاقة الناتجة بتلك الموجودة في المعادلة (1) حيث نحصل على :

$$E / RT^2 + n / T = E_a / RT^2 \quad \dots\dots (6)$$

وبذا يكون

$$E = E_a - n RT \quad \dots\dots (7)$$

فالفارق بين E , E_a هو المقدار nRT



شكل (13) $(1/T) k^{-1}$

* وعند تطبيق المعادلة (5) علي تفاعل ما عندما تكون $n = 0$ ، فان العلاقة بين قيم $\log k$ مع $1/T$ تكون عادة خط مستقيم ويمكن من هذه العلاقة الحصول علي قيمة كل من طاقة التنشيط E والثابت A والذي يسمى بالعامل السابق للمقدار الأسّي **Pre-exponential factor**

كما يلاحظ مثل هذا السلوك مع التفاعل الذي يتم في الحالة المتجانسة والغير متجانسة في وقت واحد . والتفاعل المتجانس يتم بطاقة تنشيط عالية وهي عادة تتم في درجات حرارة عالية ، أما التفاعل غير المتجانس فإنه يتم بطاقة تنشيط صغيرة ، ويتم عند درجات حرارة منخفضة .

تفسير سرعة التفاعل الكيميائي

أولاً : نظرية التصادم Collision Theory

حسب هذه النظرية نجد أن التفاعل يحدث نتيجة لتصادم الجزيئات المتفاعلة مع بعضها وتبعاً لذلك فإن سرعة التفاعل تتناسب مع عدد التصادمات في وحدة الزمن . ونجد أن التفاعل : $A + B \longrightarrow$ ناتج وعند تقدير سرعة هذا التفاعل لابد من حساب عدد التصادمات التي تحدث في وحدة الحجم التي تضم n_A من جزيئات المادة A و n_B من جزيئات المادة المتفاعلة B . ومن المعروف أن نظرية التصادم تستخدم عادة لتفسير التفاعلات الغازية . وقد سبق معرفة عدد التصادمات Z_{II} التي تحدث في السم³ باستخدام العلاقة :

$$Z_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U' (n)^2$$

حيث n عدد الجزيئات في السم³ ، U معدل السرعة ، σ قطر الجزيئ . وللتبسيط نفرض أن A ، B لهما نفس الوزن الجزيئي والقطر الجزيئي . وبذا يمكن حساب عدد التصادمات في السم³ كما يلي :

$$Z_{II} = \frac{1}{2} \pi \sigma^2 U (n_A + n_B)^2$$

والمقدار Z_{II} يشمل ثلاثة أنواع من التصادمات :

(أ) اصطدامات تحدث بين جزيئات A وعددها Z_{AA}

(ب) اصطدامات تحدث بين جزيئات B وعددها Z_{BB}

(ج) اصطدامات تحدث بين B ، A وعددها Z_{AB}

* ولتعيين سرعة التفاعل لابد من تعيين عدد التصادمات Z_{AB} . ولذا يجب طرح

Z_{AA} و Z_{BB} من المجموع الكلي للتصادمات Z_{II} أي :

$$Z_{AB} = Z_{II} - (Z_{AA} + Z_{BB})$$

$$Z_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U (n_A + n_B)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U (n_A)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U (n_B)^2$$

$$= \sqrt{2} \pi \sigma^2 U n_A n_B$$

وعند التعويض عن قيمة \bar{u} نجد أن :

$$Z_{AB} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 U n_A n_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

حيث M الوزن الجزيئي ، σ قطر التصادم بين A ، B

وطبقاً لنظرية التصادم فإن سرعة التفاعل تعطي بالعلاقة :

سرعة التفاعل = (عدد التصادمات في الثانية) (كسر التصادمات المسبب للتفاعل)

وكسر التصادمات $(\Delta n / n)$ هو الذي يزود التفاعل بالطاقة اللازمة لإعادة ترتيب

الذرات والإلكترونات تمهيداً لتكوين ناتج التفاعل وهذا الكسر هو :

$$\Delta n / n = e^{-E/RT}$$

اذن سرعة التفاعل تكون كما يلي :

$$- dn_A / dt = - dn_B / dt = (Z_{AB}) (e^{-E/RT})$$

وأن :

$$= (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{\mu M}} \dot{n}_A \dot{n}_B e^{-E/RT}$$

حيث μM الكتلة المختزلة حيث

$$M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

وهذا في حالة اختلاف الوزن الجزيئي وقطر التصادم لكلاً من B, A .
* ويمكن التعبير عن السرعة بدلالة تغيرات التراكيز المولارية C_B, C_A وحيث أن

$$C = \frac{10^3 \dot{n}}{N} \text{ ، حيث } N \text{ عدد أفوجادروفان :}$$

$$\dot{n} = \frac{N}{10^3} C \text{ ، } d\dot{n} = \frac{N}{10^3} dc$$

أو أن :

$$-dC_A / dt = -dC_B / dt = \frac{\sqrt{\pi}(A+B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \frac{RT}{\mu M} C_A C_B e^{-E/RT}$$

وهذه المعادلة توضح معادلة السرعة لتفاعل ثنائي الجزيئة بين B, A .

* وعند تفسير ثابت السرعة k بدلالة العلاقة :

$$-dC_A / dt = -dC_B / dt = kC_A C_B$$

فإن :

$$k = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}} e^{-E/RT}$$

وعند مقارنة هذه المعادلة بمعادلة أرهينوس . يتضح أن قيمة ثابت Z كما في المعادلة التالية :

$$Z = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}}$$

وبذا يصبح في الإمكان إيجاد قيمة Z من نظرية التصادم اعتماداً على قيم

$$M = M_A = M_B \text{ ، } \sigma_A = \sigma_B = \sigma \text{ ، ولو فرضنا أن } \mu M, \sigma_B, \sigma_A$$

فإن :

$$Z = \frac{4\sigma^2 N}{10^3} \sqrt{\frac{8RT}{M}}$$

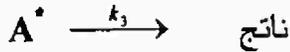
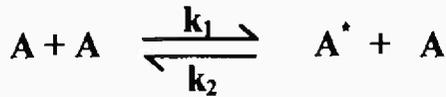
وإذا استخدمت قيمة 3.5 \AA لقطر التصادم 6 وكان $M = 50$ فإن قيمة Z تبلغ $6.6 \times 10^9 \sqrt{T}$. وهذه القيمة قابلة للمقارنة مع القيم المحسوبة وفق معادلة أرهينوس.

نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى :

لتفسير تفاعل الرتبة الأولى في ضوء نظرية التصادم ، نطرح في هذا الموضوع

نظرية لندمان Lindemann's Theory

نفرض التفاعل الغازي التالي :



وتفسير هذه المعادلات في ضوء نظرية التصادم . نجد حدوث تصادمات بين كل جزيئين علي الأقل A مع A ، وينتج من ذلك جزيئات A^* التي تملك الطاقة الكافية لتكوين ناتج التفاعل . حيث الخطوة الأولى التي لها ثابت سرعة k_1 تعبر عن تصادم A مع A لتكوين الجزيء A^* النشط ، أما الجزيء A الناتج فلا يملك مثل هذه الطاقة . وهناك احتمال لتصادم الجزيء A مع الجزيء A^* النشط ليفقد طاقته الإضافية في التفاعل الثاني . حيث ثابت السرعة k_2 قد وضع للتفاعل العكسي . ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_2 [A^*][A] - k_3 [A^*]$$

$$k_1 [A]^2 - k_2 [A^*][A] - k_3 [A^*] = 0$$

$$k_1 [A]^2 = [A^*] (k_2 [A] + k_3) \quad \text{أو أن}$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

ونقاس سرعة التفاعل (7) بدلالة الخطوة الثالثة التي تساهم فيها جزئيات A وحدها بحيث أن :

$$V = k_3 [A^*] = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

وحيث أن التفاعل في الحالة الغازية . فهذا يدل علي أن ضغط الغاز المتفاعل يتغير ولذا سندرس الحالتين :

أ - الضغوط العالية :-

بزيادة تركيز أو ضغط الغاز في درجة حرارة معينة يزداد عدد التصادمات بين الجزيئات ويزداد احتمال فقد الجزيء A^* الغني بالطاقة لطاقته نتيجة اصطدامه بالجزيئات A ، وبذا تكون السرعة في الاتجاه الثاني أكبر من سرعة التفاعل في الخطوة الثالثة . وبذا يكون المقدار $k_2 [A]$ في مقام معادلة السرعة أكبر من المقدار k_3 وبذا يمكن إهمال k_3 من المعادلة وتصبح معادلة السرعة كما يلي :

$$V = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A]} = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2} \right) [A]$$

$$V = k [A] \quad \text{أو أن :}$$

حيث $k = k_3 k_1 / k_2$ وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى في حالة الضغوط أو التراكيز العالية

ب - الضغوط المنخفضة :-

أما الضغوط أو التراكيز المنخفضة ، فإنه يقل احتمال فقد الجزيئات A لطاقتها الزائدة ، ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثة . ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثة . ويمكن حذف المقدار $k_2 [A]$ من مقام معادلة السرعة قياساً بالمقدار k_3 وتصبح المعادلة :

$$V = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3} = k_1 [A]^2$$

وبذا يكون التفاعل من الرتبة الثانية .

ثانياً : نظرية المعقد النشط Activated Complex Theory

يمكن تلخيص هذه النظرية كما يلي :

(1) المواد المتفاعلة لا بد أن تمر بحالة تحول أو انتقال **Transition State** قبل تكوينها لنواتج التفاعل . وبذا يتكون مركب وسط عند هذه الحالة يسمى بالمعقد النشط .

(2) المركب الوسط أو المعقد النشط ، يكون عادة أقل استقراراً من المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل ، أي أن طاقته تكون أعلى من طاقة المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل

(3) يوجد هناك اتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد النشط من جهة ، وبين المعقد النشط ونواتج التفاعل من جهة أخرى .

وعندما نفرض أن المواد المتفاعلة هي جزيئات **A** , **B** وأن المعقد النشط في التفاعل هو **X*** . ويمكن التعبير عن الاتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد النشط بالمعادلة التالية:



$$K^* = \frac{C_{X^*}}{C_A C_B} \quad \text{..... (1)}$$

حيث C_A , C_B , C_{X^*} هي التراكيز المولارية للمعقد النشط وللمادتين المتفاعلتين ويمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$C_{X^*} = K^* C_A C_B \quad \text{..... (2)}$$

وحيث أن ثابت الاتزان K^* يعطي بالعلاقة :

$$K^* = \frac{Q_{X^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \text{..... (3)}$$

حيث **Q** هي دالة التجزئة **Partition function** و Q_A , Q_B , Q_{X^*} هي دوال التجزئة للمعقد النشط والمادتين المتفاعلتين **A** , **B** و E_0 طاقة الصفر وبالتعويض

عن قيمة K^* في المعادلة (2) نجد أن

$$C_X^* = C_A C_B \frac{Q_X^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (4)$$

وتفترض نظرية المعقد النشط أن درجة واحدة من درجات الحرية الاهتزازية للمعقد النشط تختلف عن غيرها من حيث أنها اهتزازات غير شديدة وأنها قد تؤدي الي تحطيم المعقد النشط لغرض تكوين ناتج التفاعل . وعند التعبير عن دالة التجزئة لهذه الدرجة من الحرية الاهتزازية بـ qV فإن قيمة هذه الدلالة عندما يصبح الاهتزاز (V) صغيراً جداً :

$$qV = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - (1 - \frac{h\nu}{kT})} = \frac{kT}{h\nu} \dots (5)$$

ويمكن التعبير عن المقدار Q_X^* كما يلي :

$$Q_X^* = (Q^*) (qV)_{V \rightarrow 0} \dots (6)$$

باعتبار أن المقدار $(qV)_{V \rightarrow 0}$ تمثل درجة الحرية الاهتزازية المسببة للتفاعل .

$$Q_X^* = (Q^*) \frac{kT}{h\nu} \dots (7)$$

وبالتعويض عن قيمة Q_X^* في المعادلة (4) نجد أن

$$C_X^* = C_A C_B \left(\frac{kT}{h\nu} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (8)$$

وبالنسبة للاتزان الذي يحدث بين المعقد النشط X^* وناتج التفاعل كما يلي :



يمكن الحصول علي سرعة التفاعل بدلالة حاصل ضرب تركيز (C_X^*) المعقد النشط وتردد الاهتزاز المسبب للتفاعل (V) كما في :

$$\text{السرعة} = v C_X^*$$

$$= v C_A C_B \left(\frac{kT}{h v} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots \dots (9)$$

$$= C_A C_B \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots \dots (10)$$

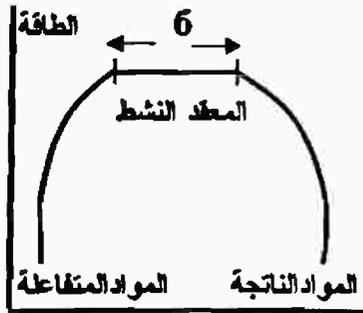
وباعتبار التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين A , B فإن :

$$\text{السرعة} = k C_A C_B \dots \dots (11)$$

وبمقارنة المعادلتين (10) و (11) نحصل علي :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots \dots (12)$$

* وهناك تفسير آخر لحدوث التفاعل نتيجة لتفكك المعقد النشط لتكوين النواتج . وهذا يعني أن المسؤول عن تفكك المعقد النشط وتكوين النواتج هو احدى درجات الحرية الانتقالية في المعقد النشط .



شكل (14)

ويبين الشكل (14) أن جميع المعقدات التي تتكون علي مدي البعد δ هي معقدات منشطة . ويمكن التعبير عن دالة التجزئة الانتقالية (q_T) لحركة دقيقة كتلتها m علي بعد δ بالعلاقة :

$$q_T = (2\pi m \cdot kT)^{1/2} \delta / h \dots \dots (13)$$

ويعوض عن المقدار $\frac{kT}{h}$ المسؤول عن حدوث التفاعل في المقدار (8) بالمقدار الموجود في المعادلة (13) فتكون :

$$C_X^* = C_A C_B \left(\frac{2\pi m \cdot kT}{n} \right)^{1/2} \delta \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots \quad (14)$$

والمقدار المذكور في المعادلة (14) يشتمل علي جميع المعقدات التي تتحرك في الاتجاهين ومعدل السرعة (\bar{X}) التي تتحرك بها رقائق المعقد النشط باتجاه تكوين ناتج التفاعل هو :

$$(\bar{X}) = \left(\frac{kT}{2M m_x} \right)^{1/2} \dots \quad (15)$$

والتردد (V) الذي تتفكك به المعقدات الواقعة ضمن المدى δ يهبطي كما يلي :

$$V = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \dots \quad (16)$$

ولما كانت سرعة التفاعل معطاه بالمعادلة :

$$C_X^* = V \text{ السرعة}$$

وبالتعويض عن C_X^* من المعادلة (14) وعن V بالمعادلة (16) نحصل علي :

$$= C_A C_B \frac{(2\pi m \cdot kT)^{1/2}}{n} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots \quad (14)$$

أي أن

$$\text{السرعة} = C_A C_B \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}$$

وهذه النتيجة هي نفسها التي حصلنا عليها في المعادلة (9)

الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل

نفرض أن هناك اتزان بين المواد المتفاعلة A , B والمعقد النشط X كما يلي:



فيكون ثابت الاتزان كما يلي :

$$K^* = \frac{C_{X^*}}{C_A C_B} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots \quad (2)$$

ويكون ثابت السرعة للتفاعل هو :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \dots\dots (3)$$

ويمكن ربط المعادلتين السابقتين كما يلي :

$$k = \frac{kT}{h} K^* \quad \dots\dots (4)$$

وأن :

$$\ln k = \ln k/h + \ln T + \ln K^* \quad \dots\dots (5)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT} \quad \dots\dots (6)$$

وبما أن :

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta E^*}{RT^2} \quad \dots\dots (7)$$

حيث ΔE^* تعبر عن تغير الطاقة بين المعقد النشط والمواد المتفاعلة وعليه فإن :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^*}{RT^2} \quad \dots\dots (8)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta E^*}{RT^2} \quad \dots\dots (9)$$

وبمقارنة المعادلة (9) بالمعادلة التالية :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{nRT + E_0}{RT^2} \quad \dots\dots (10)$$

نحصل على :

$$E = RT + \Delta E^* \quad \dots\dots (11)$$

ومن علاقات الديناميكا الحرارية فإن :

$$\Delta H^* = \Delta E^* + P \Delta V^* \quad \dots\dots (12)$$

أو أن :

$$\Delta E^* = \Delta H^* - P \Delta V \quad \dots\dots (13)$$

حيث ΔH^* التغير في المحتوى الحراري وبالتعويض بـ المعادلة (13) في المعادلة

(11) يكون :

$$\Delta F = -P + \Delta H - P \Delta V^* \quad \text{..... (14)}$$

$$\Delta H^* = E - RT + P \Delta V^* \quad \text{..... (15)}$$

والمقدار ΔV^* يعبر عن التغير في الحجم الذي يصاحب تكوين المعقد النشط . فإذا كان التفاعل يشتمل علي مادة متفاعلة واحدة ، فإن التغير في المقدار ΔV^* يساوي الصفر بالنظر لعدم وجود تغير في عدد الجزيئات عند تكوين المعقد النشط وعليه فالمعادلة (15) تصبح كما يلي :

$$\Delta H^* = E - RT \quad \text{..... (16)}$$

ولما كانت المعادلة (4) هي :

$$K = \frac{kT}{h} K^*$$

فإن العلاقة التيرموديناميكية بين تغير الطاقة الحرة ΔG^* في عملية تكوين المعقد المنشط والمقدار K^* معطي بـ :

$$K^* = e^{-\Delta G^* / RT} \quad \text{..... (17)}$$

ولذا فإن

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^* / RT} \quad \text{..... (18)}$$

$$\Delta G^* = -\Delta H - T \Delta S \quad \text{ومن العلاقة}$$

نحصل علي :

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT} \quad \text{..... (19)}$$

وبالتعويض عن $-\Delta H^*$ من المعادلة (16) فإن :

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-(E-RT)/RT} \quad \text{..... (20)}$$

$$k = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-E/RT} \dots\dots (21)$$

$$k = A e^{-E/RT} \dots\dots (22)$$

حيث أن :

$$A = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R}$$

ويسمى ΔS^* بأنثروبي التشيط **Entropy of Activation**

" أمثلة محلولة "

(1) اذا علم أن ثابت التحلل المنع للراديو هو 1.25×10^{-4} عندما كان الزمن مقاساً بالدقائق ، ما هو الكسر من المادة الأصلية الذي يتبقى بعد 5.33 يوماً .

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

$$1.25 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{5.33 \times 24 \times 60} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

$$\text{Log} \frac{a}{a-x} = 0.3 \quad \therefore \frac{a}{a-x} = 1.9955$$

$$a = 1.995 \quad a - 1.995 x$$

$$X = \frac{0.995}{1.995} \quad a = 50 \%$$

(2) اثبت أن الزمن اللازم لإتمام 99.9 % من أي تفاعل من الرتبة الأولى يساوي 10 أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحل

$$t = \frac{2.303}{k} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

عند نصف التفاعل تكون : $X = \frac{a}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} \quad X = \frac{99.9}{100} a$$

بالنسبة لإتمام 99.9 % من التفاعل تكون :

$$t_{99.9} = \frac{2.303}{k} \quad \text{Log} \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \text{Log} \frac{a}{\frac{0.1a}{100}}$$

$$\frac{2.303}{k} \quad \text{Log } 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 = \frac{6.9}{k}$$

$$\frac{t 199.9}{t \frac{1}{2}} = \frac{6.9}{0.69} = 10$$

(3) اذا علمت أن فترة نصف العمر للراديوم هي 3.85 يوماً ، أوجد النسبة التي تتبقي بعد 40 يوماً .

الحل

$$k = \frac{0.69}{t \frac{1}{2}} = \frac{0.69}{3.85} \quad \text{day}^{-1}$$

$$= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \quad \text{Log } \frac{a}{a-x}$$

$$\text{Log } \frac{a}{a-x} = 3.125$$

$$\frac{a}{a-x} = 2054 \quad X = \frac{2054}{2055} a$$

(4) اذا سخن فوق أكسيد النتروجين فانه يحلل ، وعند ضغوط ، وليه مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

Press (mm)	360	290	278	139	114	52.5
t ½ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هي رتبة التفاعل

الحل

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى . بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t \frac{1}{2} = \frac{1}{ka} \quad , \quad k = \frac{1}{t \frac{1}{2} a}$$

$$k = \frac{1}{360 \times 212} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

$$= \frac{1}{278 \times 300} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

$$= \frac{1}{114 \times 490} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة k ثابتة .

(5) إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النيتروجين يساوي $10^{-5} \times 3.46$ دقيقة 100 عند درجة 25 م ويساوي $10^{-3} \times 4.87$ دقيقة . عند درجة 65 م . أحسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل .

الحل

$$\text{Log } k_2 / k_1 = \frac{E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\text{Log } \frac{4.87 \times 10^{-3}}{3.46 \times 10^{-5}} = \frac{E}{2.303 \times 2} = \frac{338 - 298}{338 \times 298}$$

$$E = 25 \text{ K . cal / mol .}$$

" الأسئلة "

- 1- أكتب مذكرات مختصرة عن :
 - أ - سرعة التفاعل .
 - ب- رتبة التفاعل .
 - ج - جزيئية التفاعل .
- 2- إستنتج ثابت سرعة التفاعل من الرتبة صفر ؟
- 3- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الأولي ؟
- 4- بين كيف يمكن الاستدلال علي تفاعل ما من الرتبة الأولي ؟
- 5- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الثانية عندما يكون $a = b$.
وكذلك أوجد فترة نصف العمر لهذه التفاعلات ؟
- 6- وضح كيف يمكن الحصول علي معادلة ثابت سرعة التفاعلات من الرتبة الثالثة
عندما $a = b = c$ ؟
- 7- أذكر الطرق المختلفة لإيجاد رتبة التفاعل ؟
- 8- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتوازية ؟
- 9- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتتالية ؟
- 10- إستنتج ثابت سرعة التفاعلات التالية :
 - أ - التفاعلات العكسية .
 - ب - التفاعلات المتسلسلة .
- 11- إشرح بالرسم تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل ؟
- 12- بين بالتفصيل نظرية التصادم لتفسير سرعة التفاعل الكيميائي ؟
- 13- تكلم عن نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولي ؟
- 14- أذكر مع الشرح نظرية المعقد النشط ؟
- 15- إشرح بالتفصيل الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل ؟
- 16- التميؤ القاعدي لخلات الايثيل ثنائي الرتبة وله ثابت سرعة يساوي
 $k = 6.51 \text{ mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$. فإذا كان التركيز الأولي لكل من القاعدة وخلات

الإيثيل هو 0.01 جزيغرام / لتر . إحسب تركيز خلات الإيثيل المتبقية بعد 20 دقيقة .

17- في تفاعل ثنائي الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوي 25 كيلو سعر / جزيغرام . إحسب الكسر من الجزيئات المؤثرة في إتمام التفاعل عند 300[°] مطلقة ، طبقاً لنظرية الاصطدام .

18- وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى عند درجة 40[°] م يساوي ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة 10[°] م . إحسب طاقة التنشيط للتفاعل .

19- اذا كان تحلل أحد المواد المشعة صناعياً ينبع قانوناً من الرتبة الأولى ، وله فترة نصف عمر تساوي 154 دقيقة ، بعد كم من الزمن يتحلل 80% من المادة الأصلية .

20- عند درجة 25[°] م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد النتروجين هي 5.7 ساعة ولا تعتمد علي التركيز الأولي . إحسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الزمن اللازم لاستهلاك 90% من المادة المتفاعلة .