

الباب الحادي عشر

عوامل الحفز بواسطة المبادلات الأيونية
Catalysis by ion Exchangers

العديد من التفاعلات الكيميائية سواء عضوية أو لا عضوية يمكن أن تحفز بواسطة المبادلات الأيونية. فمثلا لنموذج لتفاعل غاز محفز ألا وهو تحضير الأمونيا، تقطير الإليفيينات، الهدرجة، الإختزال مثل تحضير الأنيلين من نيتروبنزين، الأكسدة: تحضير ثالث أكسيد الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت. وفى تفاعلات السوائل والتي تشمل الإستر، تحلل الإستر، تحول السكروز إزالة هدرده الكحولات، هدرده مشتقات الأسيتلين، الألدول، الأسيتون وتكثيف نوفيناجال Knoevenagal. ومع ذلك معظم الأبحاث تناولت ذلك عمليا.

نظريات ثابتة عن العوامل المساعدة بواسطة المبادلات الأيونية لم تكن موجودة للآن.

عادة يمكن أن يفسر الحفز للسوائل بواسطة المبادلات الأيونية في جزئية نشاطية الحفز لأيونات العد، ويكون مماثل لحفز السطح المتجانس بواسطة إذابة الإليكتروليت. ونشاطية حفز المبادل الأيوني تتعلق مباشرة لصفات المبادل الأيوني. وتفاعلات الحفز في الغازات بواسطة المبادلات الأيونية ليست مماثلة في الحفز المتجانس وعلاقتها لصفات التبادل الأيوني للحفز ليست واضحة. وفى هذا الباب نؤكد العلاقة بين التبادل الأيوني والصفة الحفزية. وبالأحرى سوف نتناول بشيء من التفصيل حفز السوائل - سوائل.

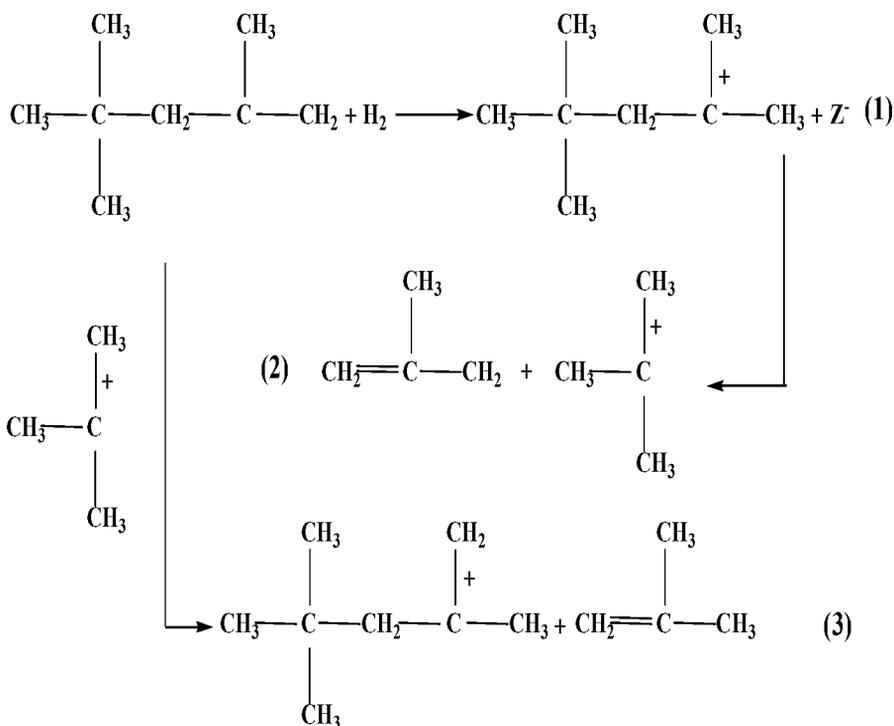
تفاعلات الغازات والأبخرة :

الحفز غير المتجانس لتفاعلات السطح - الغاز بواسطة الأصلاب يعتبر مجال مهم جدا. ويجرى التفاعل عند السطح الخارجي والداخلي لمسام العامل الحفاز حيث تنشط المواد المتفاعلة بواسطة الامتصاص. وطبقا للقاعدة أدخلت العوامل المساعدة بطريقة التتبع والخطأ والحفز المتجانس ما زال طريق واسع لمعرفته.

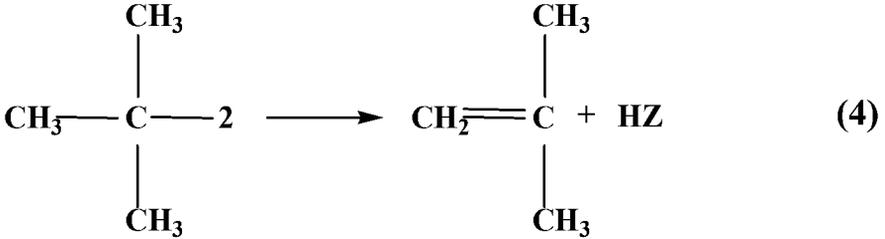
كما يوجد عدد لا بأس به للعوامل المساعدة منها الزيوليت ومواد أخرى لها صفة التبادل ومهما يكن العديد من الحالات ليست على طول واضحة سواء النشاطية الحفزية التي تعتبر متعلقة لقابلية عمل الحفز للمواد، تحت شروط مختلفة تماما.

في العديد من الحالات: نشاطية العنصر النشط هو المعدن، والتفاعل يتم على سطح المعدن. وعليه السطح الكبير هو الأعلى نشاطية لعملية الحفز. نماذج لأمثلة الحفز البلاتين الأسود، النيكل اللامع لأسطح كبيرة المساحة.

تفاعلات حفزية أخرى مثل تقطير أو تكسير الهيدرو كربونات وهدرية الإليفينات على مواد الزيوليت (Thomas). توماس (1947) اقترح التفاعل الآتي لتكسير داي أيزوبيوتيلين.

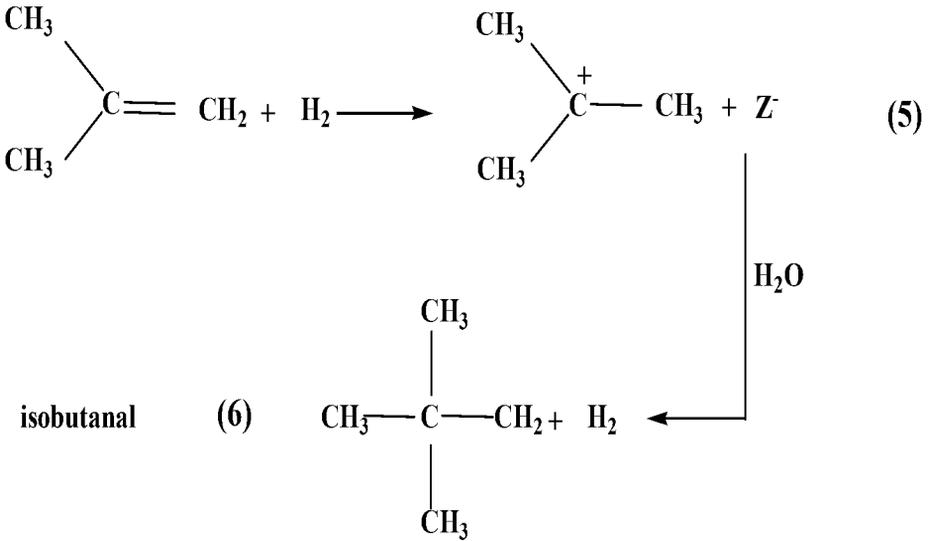


حيث (Z) - العامل الحفاز " سيليكات الألومنيوم " ، والخطوات (2)، (3) هما خطوتتا تكوين تفاعل السلسلة " Chain reaction " وتنتهي السلسلة على هذا النحو :



والخطوة (4) ينشط فيها العامل الحفاز مرة أخرى.

هدردة الأيزو أوليفين يمكن تفسيرها بواسطة ناشود (Nachood 1952) .



هذه التقنية تدخل في انتقال بروتون من الحفز إلى المواد المتفاعلة. وتصرف غير محدود لنشاط العامل الحفاز وسعة التبادل الأيوني. وعلى نحو آخر النشاطية الحفزية ليست مرتبطة بالحمض، فمثلا: زيوليت الفاناديوم، الصوديوم والنحاس وسيليكات الألومنيوم والرصاص أيضا لهم نشاطية حفز للتكسير.

وتتطلب كفاءة الحفز لتفاعلات الغاز مساحة كبيرة من سطح الحفاز وخصوصا الزيوليت والذي يستخدم بسبب فتحاته وتركيبه المسام.

كما أن راتنجات التبادل الأيوني بالمقارنة استخدامها قليل نظرا لتمامك الشبكة البلاستيكية وإقتراب المسام من بعضها.

تفاعلات السوائل والمذابات :

العديد من التفاعلات بين المحاليل والسوائل تمت تحت عوامل حفازة متجانسة بإذابة الإليكتروليرات، والعديد من تلك الحالات حيث الإليكتروليرت ربما يكون حمض أو قاعدة والعناصر النشطة للإليكتروليرت ألا وهو أيون H^+ أو OH^- فمثلا تحول السكرور وتحلل الإسترهما نموذج. وأيونات أخرى ربما تكون نشطة حفزيا، أيون Hg^{2+} - لمشتقات الأسيثلين (هدرده)، CN لتكثيف أيون البنزين Benzion .

ولقد وجد أن الإليكتروليرت يمكن استبداله بالمبادل الأيوني المحتوى على المجموعة النشطة الحفزية كأيون العد. والتفاعل الآن ربما يتم فى مسام المبادل حيث وجود العنصر النشط.

نفترض تحول الإستر، السكرور، هدرده مشتقات الأسيثلين، تكثيف أيون البنزين.

وتم اكتشاف المبادل كعامل حفز بواسطة تاك وسوشتنج Tacke and suchting حيث تبين أن السكرور قد تحول فى محلول مائى فى وجود زيوليرت فى الشكل H^+ . وقد أجريت تطبيقات عملية بواسطة I.C.Ferbnindustric خلال الحرب العالمية الثانية.

كما أن استخدام المبادل الأيوني له فائدة أكثر عن العوامل المساعدة الأخرى المتجانسة بواسطة الإليكتروليرت المذاب.

1. الحفاز من السهل إزالته بواسطة القشط أو الترشيح.

2. العمليات المستمرة فى الأعمدة ويمكن إعادة تنشيطه مرة أخرى.

3. غالبا نقاء المواد الناتج يكون عاليا ، حيث أن التفاعلات الجانبية ليست ذات معنى، ومن الممكن فصل النواتج أو المتفاعلات في الحال، التي لا يمكن الوصول إليها في حالة العوامل الأخرى المساعدة المتجانسة. كذلك الإختيارية.

وبالتالي يفضل المبادلات الأيونية كعوامل حفز وهذا بسبب التحركية العالية للمواد المتفاعلة والناتجة في مسام المبادل المنتفخ، كذلك الثباتية الكيميائية للراتجات فى معظم الأوساط. ولكن تعتبر محدودة الثباتية الحرارية عن اللاعضوية التي تصل فى بعض الأحيان K 800 وعند إجراء التجارب عند أقل من $120^{\circ}C$ تعتبر أكثر ملاءمة عن غيرها.

التقنية :

تحتوى مسامات المبادلات الأيونية المتصلة مباشرة بالمحلول على مذيبات ومذابات وأيون العد. الذى يعتبر حر ومماه وهو تحت تلك الظروف، وهو لا يختلف كثيرا عنه فى الوسط المتجانس. وبالتالي فمن المتوقع لأيون العد. والذي له دور فى المحاليل المتجانسة مساويا لما هو فى المبادلات الأيونية. هذا الإستنتاج يعتبر جيد، وذلك بواسطة الملاحظات العملية المؤكدة والتي تبين أن رتبة التفاعل الكلى هو مماثل لما فى الوسطين. وأيضا مماثلة فى طاقة التنشيط. والفروق الأساسية بين الحفزين. فمع الراتجات يتم الحدوث فى مسام السائل فقط ، ولهذا فإن مواد التفاعل يجب عليها الانتشار للوصول إلى بؤرة التفاعل وأما الناتج لابد وأن ينتشر مرة أخرى للخارج وثانيا شبكية المجموعة الثابتة ربما يكون لها تأثيرا على معدل التفاعل.

اختيارية الحفز :

المعظم لكل التفاعلات الكيميائية قد يصاحبها أو تتأثر بشدة من التفاعلات الجانبية. كما أن العديد من التفاعلات تحدث فى خطوات

متتابعة. وفى بعض التفاعلات الممتزجة ربما تحدث تفاعلات مختلفة، مما يؤدي إلى نواتج مختلفة.

وعموما المبادلات الأيونية الحفزية أكثر إختيارية حيث تميز بدقة بين جزيئات المواد المتفاعلة المختلفة. ومن المحتمل أن نشير إلى المبادلات الأيونية الحفزية التى بين الإليكتروليت المذاب وبين عوامل الحفز للخمائر الأكثر إختيارية على الإطلاق.

وإختيارية حفز المبادلات الأيونية تمتلك عدة أسباب مختلفة، بعض من تلك الأسباب واضحة والبعض الآخر ليست مفهومة للآن، وأمثلة بسيطة عملية يتم شرحها كما يلى :

الأيونات الصغيرة لها حرية الاختراق والسماحية داخل الراتنج بينما الجزيئات الكبيرة مستثاه من تلك الحرية، وبالتالي الإتصالية قليلة مع العناصر النشطة حفزيا. مثلا: إضافة العامل الحفاز إلى مخلوط لإستر أحادى وعديد الجزيئية، حيث يتم تحلل الأحادى وبدون هجوم يذكر للعديد الجزيئى. كذلك يمتص الجزيئات ذات السلسلة ويستثنى السلسلة المتشعبة. نوعية لتأثيرات أخرى لا نستطيع تفسيرها من ناحية حجم الجزيئات تأثير فراغات الشبكية (المنخل). فمثلا المبادل الأيونى يمكن استخدامه لحفز التكثيف للفيورفيورال " furfural " وتحت تلك الظروف من القواعد المذابة لتعطى Self-crotonization للالدهيد.

والإختيارية الحفزية للعوامل المساعدة للمبادلات الأيونية تؤدي إلى ناتج عال يمكن الحصول عليه عن ما هو بواسطة الإليكتروليت المذاب.

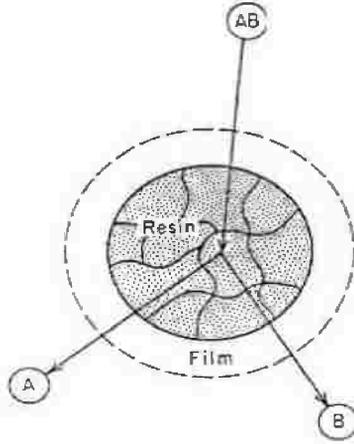
الحركية :

للتفادى الخلط، يجب إجراء خطوط واضحة بين الحركية الفعلية للتفاعل الكيمائى عند المجموعة النشطة المحفزة وإجمالى العملية الحركية والتى تشتمل على انتشار المواد المتفاعلة والمواد الناتجة إلى أو من الموقع النشط. وتعتمد الحركية للتفاعل الكيمائى على تقنية التفاعل وبالطبع يختلف من حالة لأخرى.

والقوانين الرياضية الخاضعة للحفز المتجانس سوف تؤخذ للحفز بواسطة المبادل الأيوني مع إضافات بسيطة. وعموما ما زال بعض النقاط الخلاف عليها سوف نقدمها باختصار.

خطوة معدل التفاعل :

لكي يتم حدوث التفاعل أولا، تهاجر جزيئات المواد المتفاعلة من المحلول إلى المبادل الأيوني ويجب أن نتفاعل معه ثابتا على نواتج التفاعل عليها أن تهاجر مرة أخرى إلى المحلول - شكل (1).



شكل (1): حفز كاتيونى $AB \rightarrow A+B$ انتقال AB من الوسط إلى الراتنج مارا بالفيلم حيث يتم التفاعل

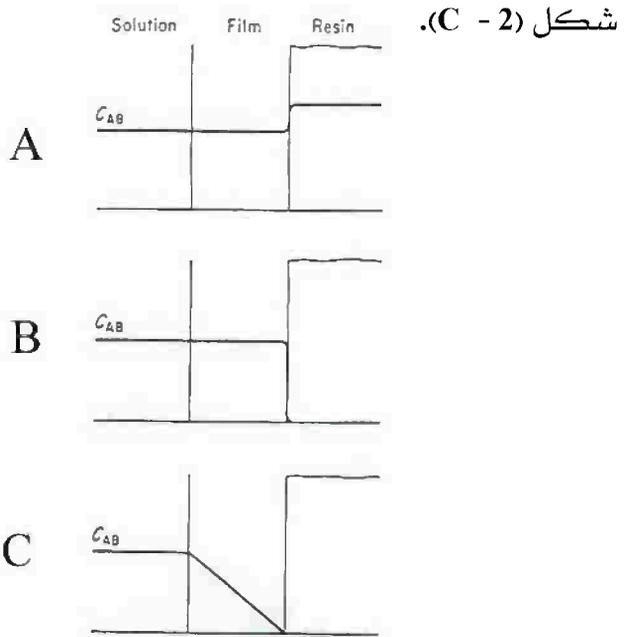
ولسوف نفترض أن عملية انتقال الكتلة من وسط المحلول تتأثر بالتقليب أو بمرور السائل ويعتبر مرحلة سريعة مقارنة بأي مرحلة أخرى من مراحل التفاعل، ولهذا فإن فروق التركيز في وسط المحلول لا بد وأن تتعادل بشكل واضح في الحال. لذا فإن جسيمات العامل الحفاز يطوق بسائل له سطح طبقة انتشار نيرنست، والمعروفة بالفيلم، حيث يكون حدوث انتقال الكتلة فقط بالانتشار. ولذا هناك ثلاثة ظواهر يمكن أن تؤثر في معدل عملية التفاعل الإجمالية.

أ - انتشار المواد المتفاعلة والنتيجة خلال الفيلم.

ب- انتشار المواد المتفاعلة والنتيجة داخل الشكل البنائي للحفاز.

ج- التفاعل الكيميائي الفيلمي على المواقع النشطة. والقاعدة المقدمة طبقا لخطوة معدل التفاعل تلك التي تعين المعدل الإجمالي، والتي تعتبر غير ملائمة مهما يكن لهذه الحالة، بسبب الخطوات والتي ليست بالضرورة في خطوات متتابعة التسلسل.

أ- الحالات المحدودة والمدروسة من حيث واحد من ثلاث عمليات مذكورة سابقا يجب أن يكون واحد منهم بطيئا عن الاثني الآخرين. فلو أن الانتشار بالفيلم هو الأكثر بطئا عن التفاعل الكيميائي، لذا فإنه من الواضح هو معدل التحكم في التفاعل. ومن هنا فكل جزيئات التفاعل تتفاعل طالما أنهم وصلوا سطح جسيم العامل الحفاز-



شكل (2): شكل تخطيطي يبين تركيز المواد المتفاعلة لمرتبة أولى وهو تفاعل لا انعكاسي بمعدل تحكم

بواسطة تفاعل داخلي (A) تفاعل سطح (B) تفاعل انتشار فيلم (C)

ولو أن التفاعل الكيميائي هو الأكثر بطئا عن عمليات انتشار، وامتصاص متزن للمتفاعلات، ومثبته في كل مكان للجسيم الحفزي، ومن هنا الانتشار هو الأسرع تماما للشروع لاختفاء المتفاعلات

الكيميائية - شكل (A-2) ومعدل التفاعل الإجمالي هو المحكم بواسطة المعدل للتفاعلات الكيمياء على كل مساحة الجسم الحفزي. ولو أن الانتشار داخل الجسم هو الأبطأ عن التفاعل الكيميائي، ويتم تفاعل الجزيئات التفاعل قبل أخذهم فترة زمن للنفاذ لداخل مسامات الجسم، وفي هذه الحالة الأخيرة حيث التفاعل يحدث فقط على السطح الشبكي والمعدل سيحكم إما بواسطة الانتشار أو التفاعلات الكيميائية على السطح - شكل (B -2) وأي من الاثنين للعمليات هو الأدنى. فالانتشار - داخل الجسم يمكن أن يؤثر على معدل التفاعل الإجمالي. ولكن ليست مطلقة لخطوة معدل التحكم الوحيدة. ومعدل التفاعل الإجمالي يحكم بواسطة :

أ - انتشار بالفيلم.

ب - تفاعلات كيميائية خلال الجسم.

ج - تفاعلات كيميائية على سطح الجسم.

وتنشأ الحالة الوسطية من معدل خطوات مستقلة وقابلة للمقارنة، وغالبا المعدل الإجمالي يحكم بواسطة ربط التفاعل داخل الجسم والانتشار داخل الجسم.

ولا يعتمد معدل التفاعل الداخلي الكيميائي على حجم الراتنج، بينما معدلات كلا من الانتشار بالفيلم وتفاعل السطح تتناسب طرديا مع مساحة سطح الراتنج، حيث الأجسام الصغيرة تؤكد تحكم التفاعل الداخلي. وكما أن الراتنج الأقل تشابكا يكون الانتفاخ فيه أكبر.

وتبعا لذلك فالسعة الحجمية وكذلك معدل التفاعل الداخلي أبطأ وأيضا التحركية داخل الجسم، بينما معدل الانتشار داخل الجسم عال- وبالتالي درجة التشابك تعزز عملية تحكم التفاعل الداخلي. وأما الانتشار بالفيلم حددته بوضوح مع معدل تحكم لو أن الانتشار بالفيلم أقل عن تفاعل السطح. هذا الوضع يعتبر حالة خاصة ويمكن أن ينشأ

فقط لو التفاعل الكيميائي سريعا. كما أن التقليل المستمر والزوجة العالية لهما تأثيرا على الانتشار بالفيلم. وبالتالي فإن طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي عالية عنها في حالة الانتشار. أي أن الارتفاع لدرجة الحرارة تسرع التفاعل الكيميائي عن عمليات الانتشار. وعليه الارتفاع في درجة الحرارة يعزز الانتشار داخل الجسم والانتشار بالفيلم.

معدل التفاعل وأداء الحفز :

حساب المعدل لكل عمليات الأنظمة المختلفة يمكن تقديره، متى يكون قانون معدل التفاعل الكيميائي والبيانات الأخرى من معامل الانتشار للنواتج والمتفاعلات.. معلوماً، كما أن عملية الحسابات بالمقارنة بسيطة لو التفاعل مثلا من الدرجة الأولى وغير انعكاسي .



$$-\frac{dQ_{AB}}{dt} = K [Q_{AB}] \quad - 8$$

Q_{AB} - كمية المتفاعلات بالمول، t - الزمن، K - ثابت معدل التفاعل. وسوف نناقش نظامين لنموذجين أحدهما بواسطة النقع والآخر بعملية مستمرة مستخدما عمود حفز. وتلخص المناقشة وصفا للعمليات ذات الرتبة التالية كما يلي :

تحكم تفاعل داخلي، واتزان لمواد التفاعل AB بين الراتج والمحلل ويظل ثابت خلال التفاعل، إذا :

$$\bar{C}_{AB} = \lambda'_{AB} C_{AB} \quad - 9$$

وهنا يظل معامل التوزيع المولاري λ'_{AB} لمواد المتفاعلات " ثابت "، ويحدث التفاعل الكيميائي فقط خلال الراتج، وتركيز المواد المتفاعلة في الراتج موحد. وبالتالي يكتب قانون المعدل كما يلي :

$$dQ_{AB}/dt = K \bar{Q}_{AB} = K \lambda'_{AB} C_{AB} \bar{V} \quad - 10$$

\bar{V} - الحجم الكلي للحفز، \bar{K} - ثابت المعدل، Q_{AB} - الكمية الإجمالية لمواد التفاعل $Q_{AB} = Q'_{AB} + \bar{Q}_{AB}$ كمية المواد في الحفز، Q_{AB}

في المحلول الوسط . ويجب أن تحل المعادلة تحت ظروف مبدئية مناسبة و حدود معلومة.

طريقة النقع (الدفعة الواحدة):

المواد المتزنة لمواد التفاعل في عملية النقع من حيث الكمية الابتدائية

لمواد التفاعل Q_{AB} وحجم المحلول V هو :

$$\text{at } t = 0 \quad \bar{Q}_{AB}^- = Q_{AB}^0 \quad - 11$$

$$\begin{aligned} \text{at } t > 0 \quad \bar{Q}_{AB} &= C_{AB}(t) V + \bar{C}_{AB}(t) \bar{V} = \\ &= C_{AB}(t) [V + \lambda'_{AB} \bar{V}] \quad - 12 \end{aligned}$$

وبتكامل المعادلة :

$$- d\bar{Q}_{AB} / dt = \bar{K} \bar{\lambda}_{AB} C_{AB} \bar{V}$$

$$\bar{Q}_{AB}(t) = Q_{AB}^0 \exp\left(-\frac{\bar{K} \lambda'_{AB} \bar{V}}{V + \lambda'_{AB} \bar{V}} t\right) \quad - 13$$

$$\bar{Q}_{AB}(t) = (Q_A^0 + Q_{AB}^0 - \bar{Q}_{AB}(t)) \quad - 14$$

$$C_{AB}(t) = \frac{Q_{AB}^0}{V + \lambda'_{AB} \bar{V}} \exp\left(-\frac{\bar{K} \lambda_{AB} \bar{V}}{V + \lambda_{AB} \bar{V}} t\right) \quad - 15$$

$$C_A(t) = \frac{Q_A^0(t)}{V + \lambda'_{AB} \bar{V}} \quad - 16$$

فترة عمر النصف لهذا التفاعل:

$$t_{1/2} = 0.69 \frac{V + \lambda_{AB} \bar{V}}{\bar{K} \lambda'_{AB} \bar{V}} \quad - 17$$

ما هو الزمن المطلوب للحصول على 99% تحول $Q_{AB}^0 / Q_{AB} = 0.01$

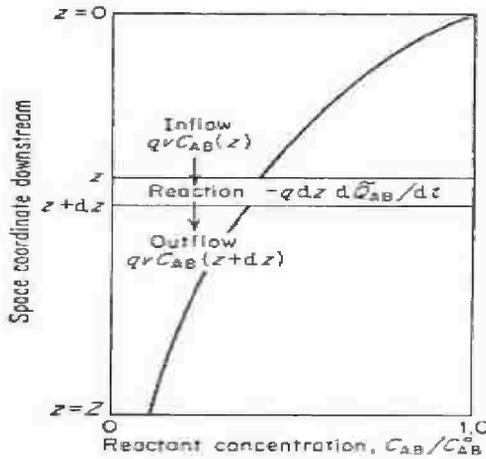
لمحلول سكرورز 100 ml بواسطة 5 cm^3 من مبادل كاتيوني بمعدل 7 $\lambda'_{AB} = 1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ، مطبقا للمعادلة (13)

$$(t) = m 0.01 \frac{V + \lambda'_{BB} \bar{V}}{\bar{K} \lambda'_{AB} \bar{V}} = 1.38 \times 10^4 \text{ Sec}$$

عمل العمود :

ويمكن إجراء التفاعل لعملية مستمرة، حيث يمرر المحلول خلال كمية محددة من العامل الحفاز في عمود. وتتم حالة الثبات للحبيبات، بشرط تركيبة المحلول المناسب من فوهة العمود ومعدل الانسياب من فتحة الصنبور ثابتة، بحيث تركيز المحلول في أي منطقة من سطح العمود ثابت (تركيز المحلول في جميع طبقات سطح العمود)، وكذلك. وبتوازن المواد عند أي مرحلة من مراحل السطح هي $Z + NZ$ ، حيث Z - الفراغ المحوري في اتجاه محور العمود) والذي يمكن وضعه بمساواة السائل المار الداخل سالب السائل المار خارج العمود، الكمية التي تتفاعل مع سطح المبادل، مهملا الانتشار الطولي وتأثير الحرارة.

شكل (3).



شكل (3): حالة الثبات المحوري لتركيز مواد التفاعل في العمليات المستمرة في وجود حفاز ثابت وبتوازن المواد في سطح الحبيبات

$$- d \bar{Q}_{AB} / dt = \bar{K} \bar{Q}_{AB} \quad (10) \text{ للحصول على المعادلة}$$

$$qvC_{AB}(Z) - qvC_{AB}(Z+dZ) = qdZ \left(1 - \beta \bar{K} \lambda_{AB} C_{AB} \right) \quad -18$$

الكمية المتفاعلة الخارج الداخل

حيث q - مقطع عرضي العمود، V - حجم المحلول المار الخطي (الحجم الكلي لكل وحدة زمن لكل وحدة وزن لمقطع عرضي)، β - حجم فراغ الكسر بين الحبيبات - وهذا يعطى :

$$dC_{AB} / dZ = -\bar{K}\lambda'_{AB} C_{AB}(Z) \frac{1+\beta}{v} \quad - 19$$

بتكامل هذه المعادلة مع الظروف الابتدائية:

$$Z = 0, \quad C_{AB} = C_{AB}^0 \quad - 20$$

تعطى شكل مقطع التركيز المحوري لمواد التفاعل في العمود:

$$C_{AB}(Z) = C_{AB}^0 \exp \quad - 21$$

وكذلك العلاقة المقابلة للناتج A هي :

$$-K\lambda''_{AB} \left(\frac{1-\beta}{v} Z \right)$$

$$C_A(Z) = C_A^0 + C_{AB}^0 [1 - \exp$$

وعلاقة مشابهة للعنصر β ، وتركيز المحلول المار من آخر العمود

الذي يعين من العلاقة 21، 22. وذلك باستبدال (z) بالطول (Z) للعمود.

مثال: نفترض واحد لتر من محلول السكروز تحول بنسبة 99٪ أي

أن $[C_{AB}(Z) / C_{AB}^0 = 0.01]$ لعمود نصف قطره الداخلي $d = 2 \text{ cm}$

وبطول $Z = 20 \text{ cm}$ - (مملوء بمبادل كاتيوني حبيبات ناعمة)، افترض

أن ثابت المعدل أو معامل التوزيع، والحجم الفراغي الكسرى للحبيبات

هو $\bar{K} = 7 \times 10^{-3} \text{ Sec}^{-1}$ ، $\lambda'_{AB} = 1$ ، $\beta = 0.4$ وأقصى سماحية

لمعدل مرور يمكن حسابها إذا من المعادلة (21) كما يلي :

$$v = m(0.01) K' \lambda_{AB} (1-\beta) Z = 0.38 \text{ Cm} / \text{Sec} \quad \times 10^3 \text{ Sec}^{-1}$$

وبالتالي تتطلب التجربة :

$$t = \frac{V}{qv} = \frac{1000}{3.14 \times 0.38} = 838.08 \text{ Sec}$$

هذه القيمة تجريبية مقربة ، حيث يوجد بعض التأثيرات التي ستناقش فيما بعد.

الانتشار الطولي وتأثير الحرارة :

في المعالجة السابقة، تأثير الحرارة إنما تأتي من خروج حرارة لحرارة تم تجاهله، والانتشار الطولي غير مهم عادة، وتأثير يمكن أخذه في الحسبان المشتمل في الجزء الثاني من المعادلة (16) في ائزان المواد. ويمكن أن نلاحظ أن التأثير يمكن إهماله لو افترضنا أن :

$$\epsilon = \left[K' \lambda_{AB} (1 - \beta) BD_{AB} / V^2 \sqrt{2} \right] \ll 1$$

وتكون الظروف أيضا ملائمة. ويمكن إجراء تصحيحات تقريبية لأجل الانتشار الطولي يمكن إجراء في المعادلات 21 ، 22 وذلك بضرب الأس في المقدار (1 - ϵ)

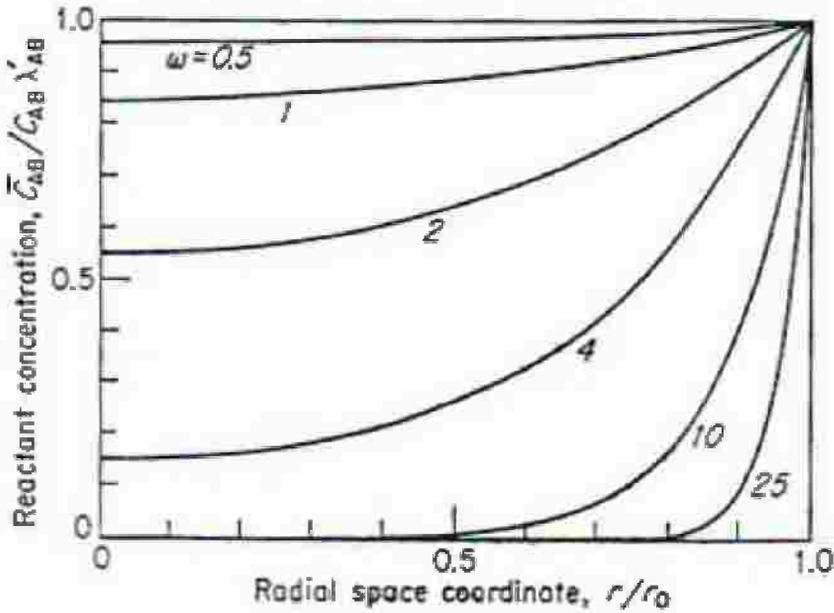
تأثير الحرارة :

بالنسبة لحرارة سطح بسيط من الحجم حيث الحرارة الطاردة قليلة مع المحيط، ولهذا فإن التجربة تعتبر أساسا فجائية وارتفاع الحرارة الفجائي تحسب من حرارة التفاعل. وكان التقريب يعطينا حساب لأعمدة صغيرة تعمل عند حرارة المحلول. وأعمدة ضخمة تعمل عند حرارة عالية فجائية وعند حرارة عالية فثابت المعدل K هو بالطبع عال . وفى عملية النقع مع محلول أكثر حجما عن حجم الراتنج، ربما له تأثير على أداء العمود. ومقدار هذا التأثير يمكن تعيينه بواسطة القياسات. زمن الحث (induction Time) .

تأثير الانتشار داخل الجسيم :

من المعلوم بأن الانتشار البطيء داخل الحبيبات يختزل معدل التفاعل الكلى، وخصوصا لو كانت جزيئات المواد المتفاعلة كبيرة، وبالتالي له تحركية بطيئة داخل الحبيبات. وفى مثل تلك الحالات لا يتحقق ائزان للامتزاز لمواد التفاعل.

وبالتالي أيضا جزء حقيقي لمواد التفاعل التي تتفاعل قبل وصولها إلى مركز عامل الحفز - شكل (4).



شكل (4): شكل تخطيطي حالة ثبات التركيز الشبه دائري لمواد التفاعل داخل جسيم الحفز، المحسوب للرتبة الأولى، التفاعل اللانعكاسي. المنحنيات المختلفة لقيم مختلفة لنموذج ثيل (w)

فالعامل الحفز ليس مهماً كلياً، حيث الأيونات النشطة في مراكز الحبيبات. لإدراك جزء من المادة المتفاعلة، وبالتالي تصبح مهمة. وعليه يحدث التفاعل عند منطقة رقيقة على سطح الجسيم.

والاشتقاق الرياضي هو لجسيمات كروية ذات حجم موحد وبالنسبة للشكل غير المنتظم. فالحل بالأحرى يعتبر تقريبا صحيح. لو تم أخذ r_0 نصف القطر هو المتوسط لجميع الحبيبات.

فتغير التركيز مع الزمن. مع الرتبة الأولى، لتفاعل لا انعكاسي واتزان للمواد المتفاعل هو:

$$\frac{d\bar{C}_{AB}}{dt} = \bar{D}_{AB} \text{div grad } \bar{C}_{AB} - \bar{K} \bar{C}_{AB} \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_{AB}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}_{AB}}{\partial r} \right) \quad - 23$$

$$- \bar{K} \bar{C}_{AB}$$

$$\frac{d\bar{C}_A}{dt} = \bar{D}_A \text{div grad } \bar{C}_A + \bar{K} \bar{C}_{AB} - \bar{D}_A \left(\frac{d\bar{C}_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\bar{C}_A}{dr} \right) - \bar{K} \bar{C}_A \quad - 24$$

$$r = r_o \quad \bar{C}_{AB}(r_o, t) \equiv \lambda'_{AB} C_{AB}(t) \quad - 25$$

$$\bar{C}_{AB}(r_o, t) \equiv \lambda_{AB} C_{AB}(t) \quad - 26$$

حيث r_o - نصف قطر الحبيبية.

والمعادلات من 23 وحتى 26 - يجب حلها تحت ظروف تقريبية.

طريقة الدفعة الواحدة (النقع): شروط الحدود (25) ، (26) ليست

ثابتة لذا نجد تركيز المحلول دالة للزمن. ويعين الزمن المعتمد بواسطة

اتزان المواد عند السطح الفاصل.

$$-V \frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{3\bar{V}}{r_o} \bar{D}_{AB} \left(\frac{d\bar{C}_{AB}}{dr} \right)_{r=r_o} \quad - 27$$

$$-V \frac{dC_A}{dt} = \frac{3\bar{V}}{r_o} \bar{D}_A \left(\frac{d\bar{C}_A}{dr} \right)_{r=r_o}$$

وعند ظروف ابتدائية لا وجود لمواد ناتجة تصبح :

$$t = 0 \quad r \leq r_o \quad \bar{C}_{AB}(r, 0) = 0 \quad \bar{C}_A(r, 0) = 0 \quad - 28$$

$$r \geq r_o \quad C_{AB}(0) = 0 \quad C^o_{AB}, \bar{C}_A(0) = C^o_A$$

ويمكن الحصول على الحل البسيط لو أخذنا التفاعل على أنه عملية

شبه مستقرة وهذا يعني أن التغير في المحلول بطيء مقارنة لمتوسط الزمن

المفقود لجزيئات التفاعل في الراتج. لو حجم المحلول: الراتج عال نسبيا ،

الظروف ملائمة عند كل الأزمنة. وفي هذه الحالة.

$$\bar{Q}_{AB}(t) \ll Q_{AB}(t) \quad - 29$$

وعليه يمكن حساب المعدل كدالة لتركيز المحلول فقط لتركيز

الحالة الشبه مستقرة ويعين الزمن بعد ذلك بربط اتزان - المواد للمعدل

مع التركيز للوسط.

ويلاحظ تساوى المعادلتين (23، 24) في حالة شبه الاستقرار لجزئين على يمين المعادلة في القيمة ومتعاكسة في الإشارة. فمع هذه الظروف. والحل (23، 24) تعطيان الشكل العام للمواد المتفاعلة.

$$\bar{C}_{AB}(r,t) = C_{AB}(t) \lambda'_{AB} \frac{r_o \sinh \left[r \left(\bar{K} / \bar{D}_{AB} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{r_o \sinh \left[r_o \left(\bar{K} / \bar{D}_{AB} \right)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad - 30$$

" Dimensionless Parameter " تتضمن هذه المعادلة حد لا بعد له

$$w \equiv r_o \left(\frac{\bar{K}}{\bar{D}_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad - 31$$

وتعرف هذه المعادلة بنموذج ثييل Thiele modulu وهذه المعادلة المشتقة للمواد المخترقة لجدار الحبيبة إلى داخل مسام الحبيبة الموحدة المقطع العرضي (موحدة الأبعاد). فأعلى قيمة لنتاج نموذج ثييل في المحتوى الأقل للراتنج.

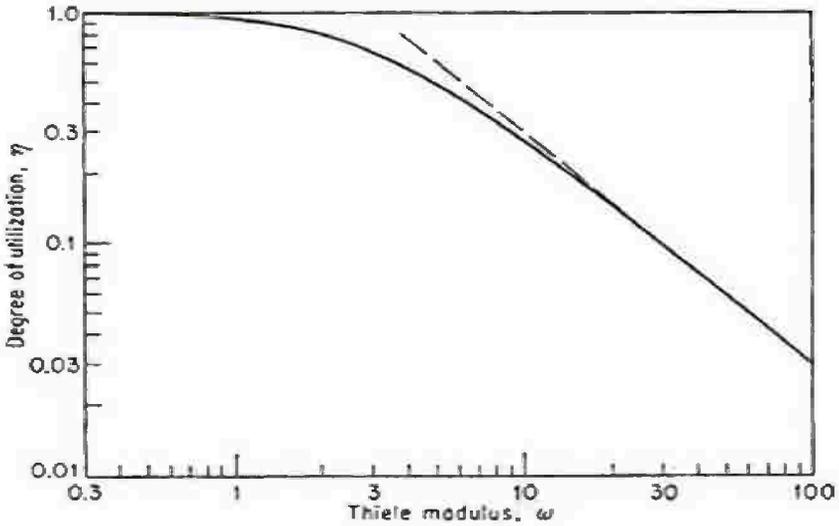
والمعدل الإجمالي للتفاعل للحادث لكل وحدة زمن يمكن تعيينه من المعادلة 30، وقانون الرتبة الأولى، بالتكامل على r نحصل على :

$$-d \frac{\bar{Q}_{AB}}{dt} = K' \lambda'_{AB} C_{AB}(t) \bar{V} \eta \quad - 32$$

$$\eta = \frac{3}{w} \left(\frac{1}{\tanh w} - \frac{1}{w} \right) \quad -33$$

علما بأن (31، 33) هما معادلتان للشكل الهندسي الكروي.

بمقارنة المعدل في غياب حدود الانتشار (10) تبين إن المعدل في الانتشار المحدود صغير بالعامل (η) والذي يعرف بدرجة استفادة العامل الحفاز وهذا العامل هو دالة لنموذج ثييل فقط وهو يعتمد علي نموذج ثييل في الشكل (5).



شكل (5): درجة الاستفادة الحفزية كدالة لنموذج ثييل ومحسوبة لرتبة أولى، تفاعل لا إنعكاسي،

والخط المنقط هو للعلاقة $\eta = \frac{3}{w}$ ، الذي يقرب لأعلى قيمة لنموذج ثييل

وبالنسبة $w > 15$ فالمعادلة (33) تختزل إلى :

$$\eta \cong \frac{3}{w} \quad - 34$$

وبالتالي تتناسب درجة الاستفادة تحت ظروف مماثلة أخرى تناسباً عكسياً لنصف القطر، وعليه فإن معدل التفاعل الكلي يصبح معتمداً على المساحة الإجمالية للحبيبات.

وبتكامل المعادلة (32) تحت ظروف المعادلة (11)، (12) سوف تؤدي إلى علاقات مماثلة للمعادلات (13، 16) فيما عدا ظهور (t, η) بدلا من (t) فقط

$$\left(-\frac{\bar{K} \lambda'_{AB} \bar{V}}{V + \lambda'_{AB} \bar{V}} \eta t \right) \quad - 35$$

$$\bar{Q}_{AB}(t) = Q_{AB}^0 \exp$$

وتكون فترة نصف العمر طبقاً لذلك بالعامل $\frac{1}{\eta}$.

$$t0.5 = 0.69 \frac{V + \lambda'_{AB} \bar{V}}{K \lambda_{AB} \bar{V} \eta} \quad - 36$$

مثال:

نفترض أن سكرورز تحول في وجود راتج شبكي 20 ($r_0 = 0.04 \text{Cm}$) وكان معامل الانتشار في المبادل هو $\bar{D}_{AB} = 2 \times 10^6 \text{Cm}^2/\text{Sec}$ ، ونموذج ثيل $w = r_0 (\bar{K} / \bar{D}_{AB}) = 2.37$ ودرجة الاستفادة η المأخوذة من المرجعية 0.75، وزمن الوصول لتحول 99% طول بالعامل $1/\eta$ وهو أكبر من 5 hr والحساب الرياضي أكثر تعقيدا، والمعادلة (29) ليست ملائمة والحل الأكثر خصوصية والمشتقة بواسطة سميث وأموندس Smith and Amondson:

$$C_A(t) = \frac{C_{AB}^o}{1 + \alpha} + \alpha C_{AB}^o \Delta \left[\sum_{n=1}^{\infty} E_n \frac{Q(\bar{w}_n)}{P(\bar{w}_n) X_n} \exp^{(P_n, vt)} \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \frac{W_n^2 [T(\bar{w}_n) \text{Sin} \bar{v}_n + \delta(\bar{v}_n)]}{\delta(\bar{v}_n) Y_n} \exp^{(P_n, vt)} \right] \quad - 37$$

حيث:

$$T(\bar{w}_n) = [w_a^2 + \Delta] (1 - \bar{D}_{AB} / \bar{D}_B), E_n = [w_n^2 (1 - \bar{D}_{AB} / \bar{D}_A) + \Delta]^{-1} \\ X_n = [w_a^2 + \alpha(1 - \alpha)], F_n = [w_n^2 (1 - \bar{D}_{AB} / \bar{D}_A) + \Delta]^{-1} \\ Y_n = (w_a^2 + \Delta)^2 + \alpha w_n^2 (1 + \alpha) + 3\alpha \Delta Y_n \\ S(\bar{v}_n) = [\bar{v}_n^2 + 3\alpha] \text{Sin} \bar{v}_n - 3\alpha \bar{v}_n \text{Cos} \bar{v}_n \\ P(\bar{w}_n) = [w_a^2 - \Delta - 3\alpha] (\text{Sin} \bar{w}_n + 3\alpha \bar{w}_n \text{Cos} \bar{w}_n) \\ Q(\bar{w}_n) = \left(\frac{-w_n^2 \bar{D}_{AB}}{\bar{D}_A} \frac{\Delta \bar{D}_{AB}}{\bar{D}_A} - 3\alpha \right) \text{Sin} \bar{w}_n + 3\alpha \bar{w}_n \text{Cos} \bar{w}_n \\ \alpha = \frac{\bar{V}}{V}, \quad \Delta = \frac{\bar{K} r_0^2}{\bar{D}_{AB}}$$

$$P_{n,w} = \frac{\bar{D}_{AB} W_n^2}{r_o^2 - k^-} , \quad P_{n,v} = \frac{\bar{D}_{AB} V_n}{r_o^2}$$

وعلاقة الجمع تمتد على كل $\bar{W}_n, \bar{V}_n, W_n, V_n$ حيث \bar{W}_n, \bar{V}_n جذور لا نهائية للمعادلات.

$$(\hat{v} \ 3 \ \alpha \sin 3\alpha \cos \alpha - \alpha^2 - 2 \ \alpha \sin \alpha + 2\alpha w \cos w = 0$$

And

$$W_n^- = r_o \left[-(P_{n,v} + \bar{K}) / \bar{D}_{AB} \right]^{1/2}, \bar{v}_n = r_o (-P_{n,w} / \bar{D}_{AB})^{1/2}$$

ولقد افترض أن معامل التوزيع $\lambda'_{AB}, \lambda'_A$ مساويا للوحدة.

أداء العمود: في أداء العمود يمكن أخذ العلاقة (30) التي تعطي حالة

الثبات، شكل التركيز داخل الراتج، الزمن ما عدا أن المتغير Z (المسافة من مدخل العمود) يظهر بدلا من الزمن. وحالة الثبات عند كل سطح يتأتى بعلاقة مماثلة للمعادلة (32) والتركيز المناسب يمكن اشتقاقه كما في حالة التحكم الداخلي للتفاعل المعادلات 18 وحتى 22 والفرق الوحيد في الحسابات والنتائج ($Z\eta$) بدلا من (Z) ،

$$\left(-\bar{K} \lambda'_{AB} \frac{1-\beta}{v} \eta Z \right)$$

$$C_{AB}(Z) = C_{AB}^o \exp - 38$$

$$C_A(Z) = C_A^o + C_{AB}^o \left[1 - \exp^{(-K' \lambda'_{AB} \frac{1-\beta}{v} \eta Z)} \right] - 39$$

وللوصول لدرجة تحويل خاصة. فأقصى معدل انسياب مسموح به يكون صغير بالعامل η عن ما هو في غياب الانتشار المحدود.

تأثير الحرارة :

من المفهوم أن حرارة الحث سريعة وكافية لمنع ارتفاع حرارة الحبيبات بسبب خروج حرارة التفاعل، وهذا الافتراض ضروريا ليس

فعالاً. فالحرارة في مركز الحبيبة ربما عالية حقيقة عن السطح. وعموماً طرق تقريبية بسيطة أدخلت على أن تأثير الحرارة مؤثرة داخل الجسم في حالتي عملية النقع والعمود. وفي عمل العمل يمكن أن نصل إلى أن تأثير الحرارة الزائدة في الحبيبة التي تزيد من حركة أيونات العد داخل الحبيبة.

تحكم تفاعل السطح :

والمعالجة في هذا الجزء (المعادلات 35 ، 37 ← 39) تعتبر ملائمة غالباً عندما يكون انتشار الجسيم بطيء، بمعنى أن مواد التفاعل لا تنفذ عند الطبقة الرفيعة حول العامل الحفاز، ومهما يكن والمعادلات واهية في الحالة المحدودة من حيث أن جزيئات المواد المتفاعلة تبعد تماماً من الراتج بناءً على فعل المناخل عند هذه الحالة $\lambda'_{AB} = 0$ ، $\bar{D}_{AB} = t$ بمعنى لا يوجد تفاعل يذكر طبقاً للمعادلات، هذه النتيجة نجدها حقيقة، من حيث أن الجسيم يحاط بواسطة سحابة لأيون العد ليست كلها داخل الراتج. وهذا ضمنياً مفهوم. وبالتالي التفاعل يتم حدوثه مع السحابة الخارجية وربما تتعرض بحرية ثابتة.

ومعدل التفاعل على السطح، والسحابة الأيونية على السطح إذا تتناسب طردياً لمجموع المساحة الكلية للسطح F، ويميز بواسطة ثابت المعدل K.

$$-\frac{dQ_{AB}}{dt} = K_S C_{AB} F = \frac{3 K_S C_{AB} \bar{V}}{r_0} \quad - 40$$

هذه المعادلة يمكن استخدامها بدلاً من (10) لحساب أداء العمود والنقع، والاشتقاقات مثل المعادلات 13 وحتى 22. فبالنسبة للنقع (الدفعة الواحدة).

$$C_{AB}(t) = C_{AB}^0 \exp\left(-\frac{3 K_S \bar{V}}{r_0 V} t\right) \quad - 41$$

$$C_A(t) = C_A^o + C_{AB}^o \left[(1 - \exp^{(-\frac{3K_s \bar{V}}{r_o V} t)}) \right] \quad - 42$$

$$t_{1/2} = 0.23 \frac{r_o V}{K_s \bar{V}} \quad - 43$$

C_i^o - التركيز الابتدائي للعناصر .
وبالنسبة لأداء العمود :

$$C_{AB}(z) = C_{AB}^o \exp^{(-3K_s \frac{1-\beta}{t r_o} z)} \quad - 44$$

$$C_A(z) = C_A^o + C_{AB}^o \left[1 - \exp^{-\frac{(3K_s (1-\beta) z)}{v r_o}} \right] \quad - 45$$

ولقد نتوقع أن ثابت المعدل K - يتناسب طرديا لسعة التبادل الأيوني (لكل وحدة حجم) وإمكانية الامتزاز لجزيئات مواد التفاعل.

تحكم انتشار الفيلم :

من الواضح أن معدل التفاعل يتأتى من نواتج الفيض للمواد التي تعبر الفيلم ومساحة السطح الكلية لجسيمات العامل الحفاز، وأن تركيز مواد التفاعل على السطح بصفر، بمعنى التفاعل يتم عند وصول الجزيء لسطح الحفاز. ويعالج السطح على أنه مستو (وهذا مسموح لسماك صغير جدا عن نصف قطر الحبيبة) ونحصل على فيض متفاعلات كما يلي :

$$J_{AB} = \frac{D_{AB} C_{AB}}{\delta} \quad - 46$$

وبالنسبة لكل المتفاعلات (المعدل) :

$$-\frac{dQ_{AB}}{dt} = J_{AB} F \frac{3 \bar{D}_{AB} C_{AB} \bar{V}}{\delta r_o} \quad - 47$$

حيث J_{AB} - فيض المواد المتفاعلة، δ - سمك الفيلم، F - إجمالي السطح للحفاز. والمعادلة 47، يمكن أن تستخدم لحساب أداء العامل الحفاز في الطريقتين النقع، العمود. والاشتقاق يتم مثلما سبق ذكره.

بالنسبة للنقع (الدفعة الواحدة) :

$$C_{AB}(t) = C_{AB}^o \exp \left(-\frac{3 D_{AB} \bar{V}}{\delta r_o V} t \right) \quad - 48$$

$$C_A(t) = C_A^o - C_{AB}^o \left[1 - \exp \left(-\frac{3 D_{AB} \bar{V}}{\delta r_o V} t \right) \right] \quad - 49$$

$$t_{1/2} = 0.23 \frac{\delta r_o V}{D_{AB} \bar{V}} \quad - 50$$

وبالنسبة للعمود :

$$C_{AB}(z) = C_{AB}^o + \exp \left(-\frac{3 D_{AB} (1-\beta)}{\delta r_o V} Z \right) \quad - 51$$

$$C_A(z) = C_A^o - C_{AB}^o \left[1 - \exp \left(-\frac{3 D_{AB} (1-\beta)}{\delta r_o V} Z \right) \right] \quad - 52$$

مثال: فترة نصف العمر لبعض المركبات العضوية:

وجدت $D_{AB} = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ في 100 مل من محلول.

حجم عامل حفز 40 ، $r_o = 0.0 \text{ Cm}$ ، $\delta = 5 \times 10^{-3} \text{ Cm}$

كما هو محسوب من المعادلة 50 حوالي 1.5 Min ، وفترة نصف العمر

المحسوبة لتحكم انتشار الفيلم كانت بالأحرى قصيرة، بمعنى انتشار

الفيلم عملية سريعة نسبيا. كما أن تحكم انتشار الفيلم هو ظاهرة

حقيقية.

برهنة عملية :

معظم الدراسات العملية مقاسه عمليا عن النظريات الموضوعية.

واعتماد معدل التفاعل لمختلف المتغيرات لم يبحث بالقدر الكافي لترسيخ

تقنية تحكم المعدل، ومحاولات حديثة لتفسير نتائج عملية شوهدت

بفكرة خاطئة، كما أجرى بحث بواسطة سميث وأمنسون مفصل عن

تحلل فورمات ميثيل في وجود راتنج كاتيوني وحصل على نتائج موافقة

ومرضية بالمعادلات (37، 39) وبرهنة غير غامضة مقصورة لتحكم الفيلم أو تفاعل السطح لم يسجل بعد منذ فترة.

الرتبة وطاقة التنشيط لكل العمليات الكلية :

نفترض الحالة العامة للتفاعل الكيميائي الآتي :



والمعدل إذا :

$$- d C_M / dt = K C_M^m C_N^n \quad - 54$$

والرتبة الحركية للتفاعل السابق هو (m + n +) وتكون

طاقة التنشيط E ، التي تعين المعدل المعتمد على الحرارة بالعلاقة :

$$-\frac{d m k}{dt} = \frac{E}{R T^2} \quad - 55$$

ففي عامل الحفز غير المتجانس، المعدل الكلي مخلوط، ربما يتبع قانون المعدل كما في (54)، والطاقة الظاهرية (55)، ومهما يكن فإن رتبة التفاعل وطاقة التنشيط لكل عمليات التفاعل ربما تختلف عن تلك بالنسبة للتفاعل الكلي عند المواقع النشطة لعامل الحفز. وعموما وجود أمور ممكنة تؤدي لمثل تلك الانحرافات وهي :

أولاً: أن كل العمليات الداخلة بالانتشار بإضافة التفاعل الكيميائي.

ثانياً: تراكيز المتفاعلات في منطقة التفاعل (مسام الناتج) يمكن

أن تختلف عن ما هو في المحلول.

أولاً: الحالة البسيطة للرتبة الأولى تفاعل لا انعكاسي، هنا كل

العمليات رتبة أولى دائماً، حاملاً شكل وهيئة خطوة معدل التحكم.

وبالتالي يتبع عدة قوانين مختلفة المعدل. وعموما تدخل كل تراكيز

المواد C_{AB} لأول فترة وطاقة التنشيط الظاهرية تختلف عن التفاعل

الكيميائي لو أن العمليات متأثرة بواسطة الانتشار. وبالنسبة للفيلم من 2

← 5 سعر حراري كبير لكل مول في المحاليل المائية، وطاقة التنشيط

داخل الحبيبات تتراوح ما بين 3 وحتى 10 سعر حراري. ومع زيادة الحرارة

يزداد معدل التفاعل أكثر من معدل الانتشار أي أن نموذج ثييل يصبح الاستفادة للعامل الحفاز أصغر، وفي الحالة المحدودة للانتشار (W)15) وطاقة التنشيط تصل للمعنى الحسابي لكلا التفاعل والانتشار.

$$E_{app} \approx \frac{1}{2} (E_r + E_{diff}) \quad (W)15) \quad - 56$$

والمعادلة 56 يمكن اشتقاقها كما يلي. ثابت المعدل الظاهري يعين بالطبع مع المعادلة 54 ، 61 المعينة من قانون المعدل (32) .

$$K_{app} = \frac{\bar{K} \lambda_{AB} \bar{V} \eta}{V} \quad - 57$$

استبدل η بمعاونة للمعادلة 34 ، 31 لنحصل على :

$$K_{app} = \frac{3\lambda'_{AB} \bar{V}}{roV} (\bar{K} \bar{D} AB)^{1/2} \quad (W)15) \quad - 58$$

وعند التفاضل :

$$\frac{d m K_{app}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{d m \bar{K}}{dt} + \frac{d m \bar{D}_{AB}}{dt} \right) \quad (W)15) - 59$$

بفاعلية التعاريف :

$$E_{app} = RT^2 (d m K_{app} / dt)$$

$$E_r = RT^2 (d m \bar{K} / dt)$$

$$E_{diff} = RT^2 (d m \bar{D} / dt)$$

والمعادلات من 59 ، 55 تعتبر متكافئة.

ومع تفاعلات أخرى أعلى من الرتبة الأولى، محدود الانتشار يمكن أن تؤثر ليست فقط في الطاقة التنشيطية ولكن أيضا لرتبة كل العمليات. وانتقال الكتلة بواسطة الانتشار تتناسب مع تدرج التركيز. إذا الانتشار سيتبع مبدئيا حركية الرتبة الأولى. ومع التحكم التام للانتشار بالفيلم، فكل عمليات التفاعل عادة رتبة أولى، وغالبا لو تم

التفاعل بأكثر من تفاعل لواحد، ففي الحالة الأخيرة فالمعدل إذا يحكم بواسطة الفيض للمواد المتفاعلة بتركيز مخفضة في المحلول أو بأقل تحركية، ويكون رتبة أولى في هذا التفاعل ومستقل عن تركيز لتفاعلات أخرى. ومع انتشار محدود داخلي - أعنى داخل الجسيم، فالرتبة الحركية لكل العمليات تتأتى بين رتبة أولى وبين التفاعل الكيميائي. ويمكن أن نرى مع انتشار محدد قوى، فكل معدل العمليات تصل الرتبة $(N + 1) / 2$ حيث N - رتبة للتفاعل الكيميائي. وبالنسبة لتفاعلات محددة الانتشار داخل الجسيم لرتبة أعلى فمدى الانتشار المحدود وكذلك الرتبة لكل العمليات تعتمد على تركيز المتفاعلات في المحلول، ومن هنا فإن معدل التفاعل الكيميائي يتناسب طردياً لتركيز المواد. إذا الانتشار المحدود يعتبر خطير عند التراكيز العالية. والحد المناسب للابعدى والذي يمكن اتخاذه كنموذج ثييل ويعين مدى الانتشار هو :

$$w = r_0 \left[\frac{K^- (C\lambda')^{n-1}}{D} \right]^{1/2} \quad - 60$$

حيث n - رتبة التفاعل، C ، λ' ، D - المواد المتفاعلة وهذه الحدود تقل مع نقص C أي مع تقدم التحول أي النقص في تركيز المتفاعلات مع الزمن.

مقارنة العامل الحفاز في الحفز المتجانس وغير المتجانس :

تفاعل السطح السائل بواسطة المبادلات الأيونية يمكن أن نقارنه بواسطة الإليكتروليت الذائب وبنفس أيونات العد النشطة للعامل الحفاز، مثل تلك المقارنة تعتبر هامة حيث أنها تساعد لإعطاء الضوء ليس فقط على سلوك العامل الحفاز للمبادلات الأيونية غير المتجانسة، ولكن أيضاً على هيئة التفاعلات المحفزة. وفي هذا الجزء يوجد تفسيران. اشتقا من تلك المقارنة وكلاهما ما زالاً بالأحرى كنوع من التفكير، وما زالت توجد أعمالاً أخرى كثيرة في هذا المجال.

والفرق بين عامل الحفز المتجانس وغير المتجانس في ظاهرة الانتشار تم مناقشته سابقا. وكذلك المعدل تم مقارنته مسبقا في كليهما. وعموما يوجد فرق في معدل التفاعل، وغالبا عندما تكون كمية العامل الحفاز (في أيونات العد) واحدة في كلا الحالتين. وتوجد دراسة من هاممت Hammett على إيجاد كفاءة العامل الحفاز (النسبة لمعدل التفاعل في كلا الحالتين) مع الكمية المكافئة للعامل الحفاز، والرتبة الأولى للتفاعل اللا انعكاسي .



ربما يساعد كمثال بسيط: والمعدل للحفز المتجانسة بالإليكتروليت المذيب هو :

$$-\left(\frac{dQ_{AB}}{dt}\right)_{\text{hom}} = K Q_{AB} \quad - 8$$

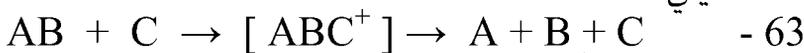
والمعدل الكلى للحفز غير المتجانس بالمبادل الأيوني يمكن أن يكتب كالاتي :

$$-\left(\frac{dQ_{AB}}{dt}\right) = K_{\text{het}} Q_{AB} \quad - 61$$

حيث أن K_{het} مستقلة بشرط أن يكون التفاعل رتبة أولى في أنظمة الحفز غير المتجانس. والكفاءة المقدمة من هاممت.

$$q = \frac{K_{\text{het}}}{K} \quad - 62$$

وبالطبع، كلا الثوابت (معدل سرعة التفاعل) دوال لكمية العامل الحفزي والمعادلة الخاصة بالكفاءة تطبق عندما تكون كمية العامل الحفاز (أيونات العد) أو السعة بالمكافئ في كلا المعادلتين واحدة. والتفسير المهم للكفاءة يمكن أن يتأتى بواسطة هاممت، وثم تقريبا بواسطة إيرنج للمعدل وهذه النظرية تقترح وجود متراكب نشط وحالة انتقالية كوسط للتفاعل. وبالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى يمكن أن يكتب كما يلي :



حيث المتراكب $[M^+] = [ABC^+]$ ، C - العامل الحفاز.

$$\frac{m M^{\ddagger}}{m_{AB} m_{cat}} = K^{\ddagger} \quad - 64$$

ومعدل التفاعل كما هو مبين يتناسب مع تركيز المتراكب النشط، وطبقا لتلك النظرية عامل التناسب هو عام بمعنى لكل التفاعلات واحد. وبالتالي كفاءة الحفز للمبادل الأيوني ستصبح :

$$q = \frac{K_{het}^{\ddagger}}{K_{hen}^{\ddagger}} \quad - 65$$

في نفس الوقت، علاقات الشيروديناميكا.

$$\Delta \Delta G^{++} = \Delta G_{het}^{\ddagger} - \Delta G_{hom}^{\ddagger} = \Delta \Delta H^{\ddagger} - T \Delta \Delta S^{\ddagger}$$

$$= -RT \ln q \quad - 66$$

$$\Delta \Delta S^{\ddagger} = S_{het}^{\ddagger} - S_{hom}^{\ddagger} = R \frac{d(Tmq')}{dt} \quad - 67$$

حيث الرموز ΔG^{\ddagger} ، ΔH^{\ddagger} ، ΔS^{\ddagger} عبارة عن التغير في جيبس- الطاقة الحرة (الطاقة الحرة لجيبس) والإنتالبي والإنتروبي القياسية على الترتيب التي تصاحب المتراكب النشط. وتبعاً لها تمت أن $\Delta \Delta S^{\ddagger}$ غالباً عامل مهم في تعيين الكفاءة، وافترضه هو أن التكوين للمتراكب النشط في المبادل الأيوني والمواد المتفاعلة قد تعانى فقد بعض درجات الحرية في الداخل. وجزيئات المتفاعلات مع عديد من درجات التحررية تمتلك إنتروبي أكثر في الفقد. ولأجل ذلك $\Delta \Delta S^{\ddagger}$ تصبح أكثر سالبة. وبالتالي تكون الكفاءة صغيرة، ومعامل الحرارة سالبة، بمعنى أن طاقة التنشيط للحفز غير المتجانس أقل عن الحفز المتجانس. هذا التأثير ربما يكون غير موجود، لو التفاعلات الحادثة بين مواد المتفاعلات والمذيب ذات معنى - مثلاً: مع مواد متفاعلة قطبية ومذيب قطبي، تلك التفاعلات الداخلية تحدث اختزال في درجة التحرر الداخلية لمواد التفاعل. وبالتالي ΔS^{\ddagger} تكون صغيرة، ومحتوى إنتروبي هاممت موافق مع معظم الملاحظات العملية لتحلل الإستر.

والفكرة الأساسية هي أن التفاعلات في نظام غير المتجانس يحدث فقط في مسام العامل الحفز (وعموماً التفاعل ليس داخل فقط ولكن

على سطح الحفاز بدليل وجود بعض المجموعات الثابتة على السطح).
ومسام السائل تعتبر سطح سائل متجانس من حيث تركيز المواد
المتفاعلة والنواتج، وربما تكون مختلفة من تلك عند الاتزان مع الحفز،
والحفز غير المتجانس يمكن وصفه كما يلي :

$$-\left(\frac{d\bar{Q}_{AB}}{dt}\right)_{het} = K^- Q_{AB}^- \quad - 10$$

هذه المعادلة تختلف عن (61) وهو أن المعدل يتناسب مع كمية المواد
المتفاعلة مع العامل الحفز، وثابت المعدل في كلا المعادلتين (8 ، 10) من
المفترض مع تركيز العامل الحفز في السطح.

$$K = K^- m_{cat} , \quad K^- = \bar{K}^1 m_{cat} \quad - 68$$

حيث \bar{K}^1 K^- ثوابت المعدل النوعي، وهما لا يعتمدا على تركيز
الحفز. ومع كميات مكافئة من العوامل الحفازة المتجانسة وغير
المتجانسة نحصل على الكفاءة من المعادلات 61 ، 62 ، 8 ، 10 ، 28 ، 68 .

$$q = \frac{\bar{K}^1}{K^-} \lambda_{AB} \quad - 69$$

حيث المعامل $m_{AB}^- / m_{AB} = \lambda_{AB}$ معامل التوزيع المولاري للمواد
المتفاعلة. وبالتالي فإن كفاءة حفز المبادل الأيوني يتناسب مع معامل
التوزيع للمواد المتفاعلة. ويكون عامل الحفز غير المتجانس مؤثرا عندما
يمتص المواد المتفاعلة بشدة. ولهذا فإن تركيزه الموضعي عال حيث وجود
أيون الحفز. والثوابت سوف يختلفا واحدا عن الآخر.

والمعادلة (69) يمكن أن تشتق بافتراض بسيط وسريان مفعول المعادلة
(68)، وتأثير معامل النشاطية على معدل التفاعل والتي يفترض إهمالها
وتعتبر مهمة عند الاشتغال لمعامل النشاطية، وعموما خارج قسمة
 \bar{K}^1 / K^- يمكن التعبير عنه كما يلي :

$$\bar{K}^1 / K^- = \frac{K_{het}^\ddagger}{K_{hom}^\ddagger} \left(\frac{\bar{\alpha}_{AB} \alpha_{Cat}}{\alpha M^\ddagger} \right)_{het} \left(\frac{Y_M^\ddagger}{Y_{AB} Y_{Cat}} \right) \quad - 70$$

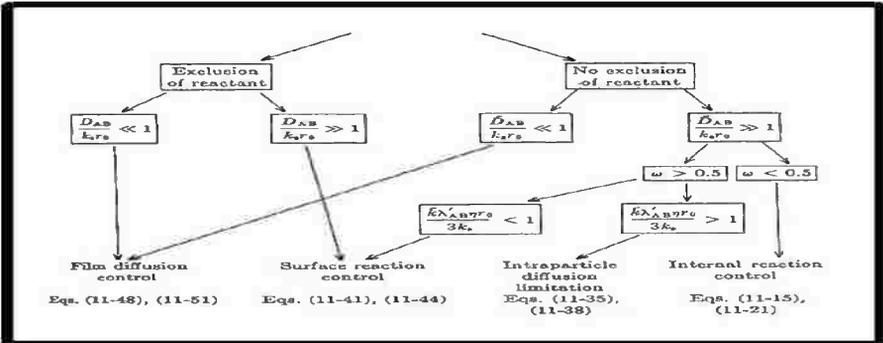
حيث $\frac{a M^{\neq}}{a_{AB} a_{Cat}} = K^{\neq}$ ثابت الاتزان الثيرموديناميكي الفعلي للنشاطية، a_j - نشاطية

العناصر (i) ، Y_i - معامل النشاطية المولارية للعناصر (i)

التنبؤ بخطوة معدل التعيين ومعدل التفاعل :

يمكن التنبؤ بخطوة معدل التعيين من معرفة عدة أمور هي: رتبة التفاعل، معامل الانتشار، معامل التوزيع، ثابت المعدل، عند الحل الرياضي للمعدل على الأقل في المتناول.

أولاً: تقنية معدل التحكم يجب أن يكون معيناً من عدة طرق. أحد تلك الطرق في الجدول (1) فالتفاعل في الجسم يمكن أن يقسم إلى عدة أجزاء عندما جزيئات المتفاعل تبعد عن العامل الحفزي، مثلاً بواسطة أثر فعل النخل أو الفصل. كذلك الانتشار بالفيلم يمكن تبعد وذلك بالاهتزاز ماذا كان انتشار الفيلم سريعاً أم بطيئاً عن تفاعل السطح، فلو أن المواد المتفاعلة لم تبعد وتتحكم الانتشار بالفيلم موجود أو أستبعد فإن نموذج ثيل (للحدود المناظرة لتفاعل غير الرتبة الأولى فتكون المعادلة 60 هي المطلوبة. فعند $W < 0.5$ فيكون التفاعل الداخلي هو المتحكم. وعندما W عالية فيكون العكس مع الانتشار بالفيلم. فالحدود أو المعيار كما في الجدول (1) لتفاعل رتبة أولى غير انعكاسي، ويمكن اشتقاقه من قوانين المعدل 10، 40، 47 - جدول (2).



جدول (2) تنبؤات نظرية لمعدل خطوة التعيين

