

أولاً: الكيمياء الحركية

الكيمياء الحركية

مقدمة :

الكيمياء الحركية هي فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآلياتها . وتختلف الكيمياء الحركية عن الديناميكا الحرارية في أن الأخيرة تختص فقط بدراسة الحالة الابتدائية والنهائية لأي نظام - وتهتم بدراسة علاقات الطاقة بين المواد المتفاعلة والناتج في أى تفاعل كيميائي - وهي لا تختص ببحث الميكانيكية التي يتحول بواسطتها النظام من حالة إلى أخرى ولا بالزمن اللازم لهذا التحول . والحركية الكيميائية مكملة للديناميكا الحرارية في إعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة اتزان وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من متفاعلات إلى نواتج .

وليست كل التفاعلات الكيميائية مناسبة لدراسة الحركية فمثلاً كثيراً من التفاعلات الأيونية مثل عمليات التعادل بين حامض قوى وقاعدة قوية تكون سريعة جداً وتعرف بالتفاعلات اللحظية Instantaneous Reactions ومن أمثلتها أيضاً تفاعلات الانفجار وبعض التفاعلات الأخرى مثل
$$N_2 O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$$
 تتم أيضاً بسرعة كبيرة جداً لدرجة لا يمكن معها تعيين سرعتها أو لابد من اتباع طرق معينة خاصة لتعيينها . وبعض التفاعلات الأخرى بطيئة جداً لدرجة أنه يلزم بعض الشهور أو السنوات لملاحظة أى تغير ملموس عند درجة الحرارة العادية ومن أمثلة هذه التفاعلات اتحاد الهيدروجين والأكسجين ليعطى الماء في غياب أى عامل مساعد . وتقع كل هذه التفاعلات الأخرى التي يمكن قياس سرعتها بسهولة بين هذين النوعين من التفاعلات وتشمل هذه المجموعة تفاعلات غازية كثيرة وتفاعلات في المحاليل تتضمن مواد عضوية وغير عضوية .

ولا يمكن حالياً التنبؤ بسرعة التفاعلات الكيميائية من الوجهة النظرية البحتة إلا في أبسط التفاعلات التي عرفت حتى الآن ولهذا فإنه يجب تعيين سرعة التفاعلات الكيميائية عملياً كل على حدة وغالباً ما تكون التفاعلات الكيميائية معقدة ، ويعتقد أن معظمها يتكون من سلسلة من التفاعلات الأولية البسيطة التي تكون في مجموعها التفاعل العام .. فمثلاً من المعروف أن تكون كلوريد الهيدروجين من الهيدروجين والكلور بالخطوات الأولية الآتية :



وعندما تؤخذ هذه الخطوات في مجموعها لأي تفاعل فإنها تعرف بميكانيكية التفاعل .

سرعة التفاعل :

يعبر عن سرعة أى تفاعل كيميائي بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل العام وتعرف السرعة بأنها « المعدل الزمني للتغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة » ففي التفاعل : $2 \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{A}_2\text{B}$ يعبر عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني لاختفاء المادة A ، كما يلي :

$$(1) \quad \text{المعدل الزمني لاختفاء المادة (A)} = \frac{-d c_A}{dt} = \dots\dots\dots (A)$$

حيث c_A تركيز المادة (A) في زمن قدره (t) وتعني الإشارة السالبة أن تركيز A يتناقص مع الزمن ويمكن التعبير عن السرعة أيضاً باختفاء المادة B :

$$(2) \quad \text{المعدل الزمني لاختفاء المادة (B)} = \frac{-d c_B}{dt} = \dots\dots\dots (B)$$

كما يمكن التعبير عن السرعة بمعلومية تكوين الناتج $A_2 B$ بواسطة :

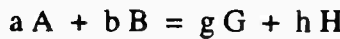
$$(3) \text{ سرعة تكوين } (A_2 B) = \dots\dots\dots + \frac{d c_{A_2 B}}{dt} \dots\dots\dots$$

حيث تعنى الإشارة الموجبة أن تركيز $A_2 B$ يزيد مع الزمن وتستعمل هذه المشتقات لأن سرعة التفاعلات غالباً ما تتغير مع الزمن واستعمال تركيز المادة بدلاً من كميتها في تعريف السرعة يجعلها من الخصائص التي لا تتأثر بحجم النظام (Intensive property) .

ويتضح من المثال السابق أن سرعات التفاعل المعبر عنها بالمعادلات 1, 2, 3 ليست متساوية لأن سرعة اختفاء المادة A هي ضعف سرعة اختفاء المادة B وكذلك ضعف سرعة تكوين الناتج $A_2 B$ ولهذا يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بواسطة أحد المشتقات المتكافئة الآتية :

$$(4) \dots\dots\dots - \frac{d c_A}{dt} = - \frac{2 d c_B}{dt} = \frac{2 d c_{A_2 B}}{dt}$$

ولهذا السبب فإنه من المهم أن تحدد المادة التي تؤخذ في الاعتبار عند التعبير عن السرعة التي قد تختلف من مادة إلى أخرى في نفس التفاعل ، وفي الحالة العامة يمكن كتابة المعادلة العامة التالية :



ومن السهل أن نستنتج :

$$(5) \dots\dots \frac{1}{a} \left(- \frac{d c_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(- \frac{d c_B}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d c_G}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d c_H}{dt} \right)$$

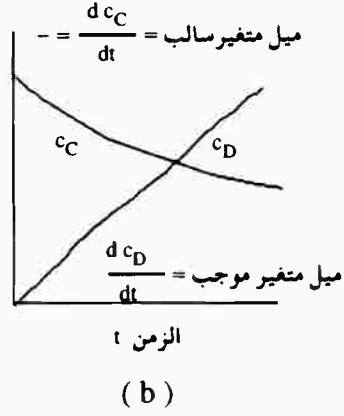
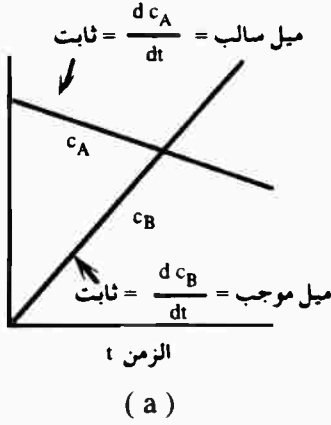
ويستحسن استعمال وحدات التركيز المكافئ بدلاً من التركيز الجزيجرامى في التعبير عن السرعة فإذا كانت x هي عدد المكافئات في اللتر التي تتفاعل في الزمن t فإن $\frac{d x}{d t}$ هي التعبير الأنسب .

وبجانب التغير في التركيز فإن هناك متغيرات أخرى يمكن استعمالها في

التعبير عن السرعة مثل الضغط في حالة التفاعلات الغازية والدوران الضوئي في حالة التفاعلات التي تتضمن مواداً نشطة ضوئياً وتعتمد هذه المتغيرات دائماً على تركيز المواد المتفاعلة اعتماداً خطياً في العادة ولهذا يمكن أن تعامل كأنها مكافئة للتركيز .

ويمكن تفهم معنى سرعة التفاعل بوضوح أكثر إذا درست بيانياً - نفرض أن العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والناجئة مع الزمن هي علاقة خطية بالنسبة لتفاعل مثل $A \longrightarrow B$ كما هو مبين بالشكل رقم (١) ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني للتغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الناجئة (وتساوى السرعتين $-\frac{dc_A}{dt}$ و $+\frac{dc_B}{dt}$) يميل كل من الخطين A و B على التوالي وبما أن العلاقة خطية فإن الميل يكون ثابتاً ولهذا فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على الزمن وحيث إن السرعات ثابتة لهذا التفاعل فإنها لا تعتمد أيضاً على تركيز المواد المتفاعلة والناجئة بالرغم من تغيرهما أثناء التفاعل وكما سنرى فيما بعد يعتبر هذا التفاعل من التفاعلات ذات الرتبة صفر .

وإذا اعتبرنا تفاعلاً آخر : $C \longrightarrow D$ لا تكون فيه العلاقة بين التركيز والزمن علاقة خطية بل في صورة منحنى كما هو مبين في شكل (١ b) ويلاحظ أن ميل المنحنى يتغير باستمرار مع الزمن وبما أن الميل يساوى السرعة فإن الأخيرة تتغير أيضاً مع الزمن ومع تركيز المواد المتفاعلة والناجئة وكما سنرى فيما بعد أن هذه التفاعلات ليست من رتبة الصفر .



شكل رقم (١)

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية على عدة عوامل أهمها ما يلي :

١ - **طبيعة المواد المتفاعلة** : تتغير السرعة من تفاعل إلى آخر تبعاً للحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة (غاز - سائل - صلب) ونوعها (أيون - جزئي متعادل - شق حر) وأيضاً تبعاً لتركيبها الكيميائي .

٢ - **درجة الحرارة** : تزداد سرعة التفاعل في معظم الأحيان بزيادة درجة الحرارة وقد وجد أنه في حالات كثيرة تتضاعف سرعة التفاعل مرتين أو ثلاث مرات لكل زيادة في درجة الحرارة قدرها ١٠ ° م .

٣ - **التركيز** : في معظم الحالات تكون سرعة التفاعل الكيميائي دالة لتركيز بعض أو كل المواد المشتركة في التفاعل (مواد متفاعلة وناجمة) ولكن في العادة المواد المتفاعلة فقط . والزيادة في تركيز المواد المتفاعلة عموماً تزيد من سرعة التفاعل ويجب أن نضع في الاعتبار أن سرعة أى تفاعل لا تظل ثابتة طوال سير التفاعل ولكنها تكون أعلى ما يمكن في البداية ثم تقل تدريجياً مع الزمن كلما استهلكت المواد المتفاعلة ومن الوجهة النظرية تحتاج سرعة التفاعل

إلى وقت لا نهائى لكى تصل إلى الصفر . وعملياً فإن السرعة تصبح أقل ما يمكن بعد فترة معينة عندها يصبح من المستحيل قياس سرعة التفاعل .

٤ - الضغط والحجم : عند دراسة التفاعلات الغازية نجد أنه من الممكن

تثبيت حجم النظام أو ضغطه ، وأبسط طريقة هى تثبيت النظام الغازى فى الوعاء الحاوى له ثم ندرس الزيادة فى الضغط مع الزمن وهى غالباً ما تكون دالة مباشرة للتغير فى التركيز مع الزمن . وفى التفاعلات التى تتم فى الأنظمة السائلة والصلبة يسهل التحكم فى الضغط .

٥ - العوامل المساعدة : يتأثر عدد كبير من التفاعلات بوجود كميات

صغيرة جداً من مواد لها القدرة على إسراع أو إبطاء سرعة هذه التفاعلات . وتسمى هذه المواد بالعوامل المساعدة وتعرف التفاعلات التى تتأثر بها بالتفاعلات المحفزة (Gatalyzed Reactions) ويطلق على هذه الظاهرة اسم الحفز . Catalysis

ويعرف العامل الحافز بأنه المادة التى تستعمل أثناء تفاعل كيميائياً ولكنها تسترد فى نهاية التفاعل دون أن تتأثر كيميائياً . أى أن العامل المساعد يتدخل فى التفاعل فى أحد مراحل المتوسطة فقط ولكنه يسترد فى النهاية كما كان . وإذا سبب العامل المساعد زيادة فى سرعة التفاعل فإنه يسمى عامل مساعد موجب وإذا سبب نقصاً فى السرعة فيعرف بالعامل المساعد السالب .

٦ - وسط التفاعل : يكون للوسط الذى يتم فيه التفاعل فى حالة

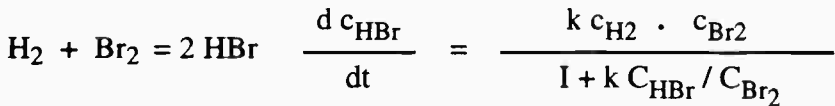
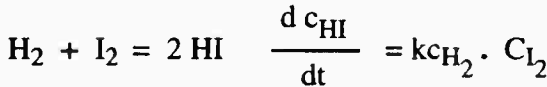
التفاعلات السائلة تأثيراً كبيراً على السرعة وقد وجد أن تغيير المذيب يمكن أن يغير من سرعة التفاعل السائل إلى عدة أضعافها ومن الأمثلة المشهورة لهذه الحالة تفاعل يوديد الإيثيل مع ثلاثى ميثيل أمين لتكوين ملح أمونيوم رباعى .

وجد أن سرعة التفاعل تزداد إلى 1000 ضعف إذا تغير المذيب من الهيكسان الحلقى إلى النيتروبنزين عند نفس الظروف .

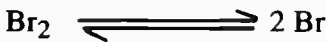
٧ - **السطح** : يطلق اصطلاح التفاعلات المتجانسة على كل التفاعلات التي تتم في حالة طبيعية واحدة (غازية أو سائلة) وهي عموماً حالة معظم التفاعلات البسيطة التي تتم في المحاليل - أما التفاعلات التي تتم فقط على سطح الانفصال بين حالتين مختلفتين فتسمى بالتفاعلات غير المتجانسة .

قانون السرعة : (Rate Expression)

تسمى العلاقة الأساسية بين السرعة والتركيز بقانون السرعة أو بالمعادلة الحركية وعموماً لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة لأي تفاعل بمجرد معرفة المعادلة الكيميائية الموزونة فمثلاً بالرغم من أن التفاعل بين الهيدروجين وكل من اليود أو البروم يتبع نفس المعادلات الكيميائية إلا أن قانون السرعة يختلف اختلافاً تاماً في الحالتين :



ويفسر هذا الاختلاف في معادلة السرعة بالاختلاف في ميكانيكية كل من التفاعلين - ففي حالة الهيدروجين واليود يتم التفاعل عن طريق صدمات ثنائية بين جزيء واحد من كل منهما أما في حالة الهيدروجين والبروم فإن التفاعل يتم بصورة معقدة تتضمن أولاً تفكك جزيئات البروم إلى ذرات يتبعها تفاعل بين هذه الذرات وبين الجزيئات كما يلي :



ويتضح من الأمثلة السابقة أنه لا يمكن التنبؤ بميكانيكية التفاعل اعتماداً على التفاعل الكلى فقط .

الطرق العملية لقياس سرعة التفاعل :

يمكن تعيين سرعة التفاعل بدراسة التركيز كدالة للزمن ويتم هذا عند درجة حرارة ثابتة حيث يحضر مخلوط التفاعل بتركيزات ابتدائية معينة ويوضع فى حمام دى درجة حرارة ثابتة وتقاس الزيادة فى تركيز المواد الناتجة أو النقص فى تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن باستعمال طريقة مناسبة ومن هذه النتائج يمكن استنتاج السلوك الحركى للتفاعل وكذلك قانون السرعة . ويمكن دراسة اعتماد السرعة على درجة الحرارة بإعادة العملية عدة مرات عند درجات حرارة مختلفة .

وهناك طريقتان لتعيين تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة وهما الطريقة الكيميائية والطريقة الطبيعية :

الطريقة الكيميائية : وتتضمن التعيين المباشر لتركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة باستعمال التحليل الحجمى أو الوزنى وتُفضل الأولى لسرعتها فتؤخذ عينات من التفاعل عند فترات زمنية معينة ثم يوقف التفاعل فى هذه العينات وتحلل لتعيين التركيز . وإيقاف التفاعل أو إبطاء سرعته إلى أدنى حد ممكن فى العينات المأخوذة عامل هام جداً فى دراسة السرعة . ويتم هذا بواسطة عمل تغير مفاجئ مثل خفض درجة الحرارة بتبريد العينة تبريداً سريعاً أو إزالة العامل المساعد أو إضافة مانع لحدوث التفاعل أو انتزاع مادة متفاعلة . فإذا كانت المادة المراد تعيين تركيزها قاعدية يمكن معايرتها بواسطة حامض قياسى وإذا كانت - المادة - كلوريد متأين يمكن معايرتها بمحلول نترات فضة قياسى وهكذا .

ومن مزايا الطريقة الكيميائية للتحليل أنها تعطى القيمة المطلقة للتركيز ولكنها ليست أحسن الطرق للحصول على نتائج دقيقة لأنها تخلط بمخلوط التفاعل وكذلك لأنها تستغرق وقتاً معيناً فى عملية إيقاف التفاعل فى العينة .

الطريقة الطبيعية : وتعتبر هذه الطرق كلما أمكن تطبيقها أكثر ملائمة من الطريقة الكيميائية لأنها تتجنب عيوب الطريقة الكيميائية . وفى الطريقة الطبيعية يدرس التفاعل باستعمال خاصية طبيعية معينة تتغير مع الزمن ويمكن بواسطتها حساب درجة التركيز .

فمثلاً فى التفاعلات الغازية المصحوبة بتغير فى الحجم فإن أنسب خاصية يمكن دراستها هى التغير فى الضغط عند ثبوت الحجم أو التغير فى الحجم عند ثبوت الضغط وتستعمل الطريقة الأخيرة أحياناً فى بعض الأنظمة السائلة المصحوبة بزيادة فى الحجم . وأيضاً إذا كانت المواد المتفاعلة أو الناتجة لها القدرة على أن تدير مستوى الضوء المستقطب أى إذا كانت المواد نشطة ضوئياً فإن التغير فى التركيز مع الزمن يمكن أن يدرس بقياس مدى التغير فى درجة النشاط الضوئى للمخلوط المتفاعل ومن الطرق الطبيعية الأخرى التى يمكن استعمالها التوصيل الكهربائى ، معامل الانكسار ، التصاعد الغازى ، التحليل الطبقي ، التحليل اللونى ، اللزوجة ، التشتت الضوئى ، الرسم القطبى ، الحساسية المغناطيسية ، الطيف الكتلى ، ثابت العزل .

وتمتاز الطريقة الطبيعية للتحليل بأنها سريعة بحيث يمكن بواسطتها تسجيل عدة قراءات عملية فى وقت محدود . وتؤخذ هذه القياسات عادة فى نفس الوعاء الحاوى للتفاعل بدون أخذ عينات وهكذا يمكن تجنب الخطأ فى قياس هذه العينات .

ومن عيوب هذه الطريقة أنها لا تعطى قيماً مباشرة للتركيز المطلق كما أن الأخطاء الناتجة من التفاعلات الجانبية المصاحبة للتفاعل الأساسى تظهر بوضوح فى هذه الطريقة .

رتبة وجزئية التفاعلات ، Order and Molecularity of Reactions

١ - رتبة التفاعل : يعبر عن التغير فى سرعة التفاعل مع التغير فى تركيز المواد المتفاعلة بواسطة قانون فعل الكتلة . وينص هذا القانون على أنه « تتناسب سرعة التفاعل فى أى لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أس يساوى عدد جزيئات كل مادة داخلية فى التفاعل فمثلاً بالنسبة للتفاعل :



تناسب سرعة التفاعل مع C_A ، وبالنسبة للتفاعلات :



تناسب سرعة التفاعل مع C_A^2 ، C_B ، C_A على التوالى .

وكذلك بالنسبة للتفاعلات :



تناسب السرعة مع C_A^2 ، C_B ، C_A على التوالى .

ويتضح مما سبق أن السرعة تختلف باختلاف نوع التفاعل وعدد الجزيئات الداخلية فيه عند ثبوت درجة الحرارة . وللتمييز بين هذه التفاعلات يستعمل الاصطلاح المعروف برتبة التفاعل وتعرف رتبة التفاعل الكيميائى أنها « مجموع الأسس التى ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة فى معادلة السرعة » أو « عدد الجزيئات أو الذرات التى تعتمد على تركيزها سرعة التفاعل » . فإذا كانت معادلة السرعة كالآتى :

$$- \frac{dc}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

حيث k ثابت فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمكونات المنفردة هي :

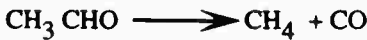
n_3, n_2, n_1 إلخ ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

وعلى هذا فإن التفاعل (a) يسمى تفاعلاً من الرتبة الأولى والتفاعلات (b) و (c) من الرتبة الثنائية والتفاعلات (d) و (e) من الرتبة الثالثة .

٢ - جزيئية التفاعل : تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات

الداخلية في الخطوة المؤدية للتفاعل . ويلاحظ في الأمثلة من (a) إلى (e) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل - فالتفاعل الأول عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية والتفاعلات الثانية والثالث عبارة عن تفاعلين من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية - أما التفاعلات الخامس والسادس فهي تفاعلات من الرتبة الثالثة وثلثية الجزيئية . وبالرغم من أن هذا التشابه يلاحظ في التفاعلات الكثيرة إلا أنه ليس قاعدة عامة . فمثلاً بالنسبة للتفاعلات الآتية :



نتوقع أن يكون التفاعل الأول من الرتبة الأولى والثاني من الرتبة الثالثة . ولكن حقيقة وجد أن التفاعلين هما من الرتبة الثانية . وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئته فإنه يجب التمييز بينهما وعلى هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية إلخ . إذا كانت عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هي جزئ واحد أو اثنين ... إلخ على التوالي . أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

أمثلة :

١ - تحليل الفوسجين :

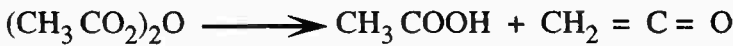


ويعبر عن السرعة بالمعادلة :

$$\text{Rate} = \frac{d x}{d t} = - k C_{\text{COCl}_2}$$

تناسب سرعة التفاعل مع تركيز الفوسجين مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادي الجزيئية لأنه يتضمن جزئ واحد فقط .

٢ - التحليل الحرارى لأندريد الخليك :



ومعادلة السرعة هي :

$$\text{Rate} = - k C_{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية .

٣ - تحليل خامس أكسيد النيتروجين :



$$\text{Rate} = - k C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية .

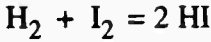
٤ - التميؤ القاعدي لأي استر كحلات الإيثيل مثلاً :



$$\text{Rate} = - k C_{\text{aster}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية .

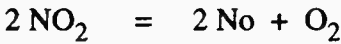
٥ - التفاعل بين اليود والأيدروجين :



$$\text{Rate} = -k C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}$$

وهذا التفاعل من الدرجة الثانية وثنائي الجزيئية .

٦ - تحلل فوق أكسيد النتروجين :



$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}_2}^2$$

والتفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية .

٧ - أكسدة أكسيد النيتريك : (عكس التفاعل السابق)



$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلثي الجزيئية .

٨ - التفاعل بين أكسيد النيتريك والبروم :

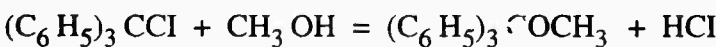


$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Br}}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلثي الجزيئية .

٩ - وكما ذكر من قبل فإنه لا يشترط أن تتساوى رتبة التفاعل والجزيئية .

ومن أمثلة ذلك تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول :



وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل

ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالآتي :

$$\text{Rate} = -k C_{(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CCl}} \cdot C_{\text{CH}_3 \text{OH}}^2$$

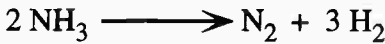
١٠- تحليل هيبوكلوريت البوتاسيوم :



والتفاعل من الرتبة الثانية وثلاثى الجزيئية .

$$\text{Rate} = -k C_{\text{KClO}}^2$$

١١- تحليل غاز الأمونيا فى وجود عامل مساعد (موليبدنيوم ساخن) :



التفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من الرتبة صفر وهذا سيوضح بالتفصيل فيما

بعد .

$$\text{Rate} = -k C_{\text{NH}_3}^2 = -k$$

١٢- تنطبق الحالة السابقة على التفاعل :



الذى يتم على سطح الذهب كعامل مساعد .

١٣- يمكن أن تكون رتبة التفاعل كسراً مثل التحلل الحرارى للإستالدهيد

فى الحالة الغازية عند درجة ٤٥٠ °م تحت ظروف معينة :

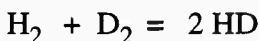


تفاعل أحادى الجزيئية ولكنه ليس من الرتبة صفر ووجد أن رتبة تساوى

: ٢ / ٣

$$\text{Rate} = -k C_{\text{CH}_3}^{3/2} \text{OHO}$$

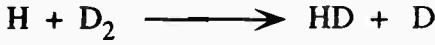
١٤- التفاعل بين الهيدروجين والديوتيريوم (الهيدروجين الثقيل) :



الذى يتم بميكانيكية الهيدروجين الذرى وتساوى الرتبة ٢ / ٣ :

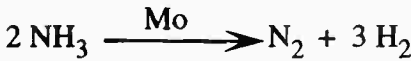
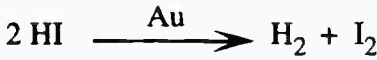
$$\text{Rate} = -k C_{\text{H}_2}^{1/2} C_{\text{D}_2}$$

أى أن التفاعل الكيميائى يكون كالاتى :



تفاعلات الرتبة صفر Zero - Order Reactions :

هى التفاعلات التى لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ومن أمثلتها تحلل يوديد الهيدروجين والأمونيا على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم على التوالى .



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح المعدن المستعمل كعامل مساعد والذى يحدث عليه التفاعل يتغطى تماماً بالجزيئات المتفاعلة . وعلى هذا فإن الزيادة فى ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أى تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أى أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر . وبالنسبة لمادة متفاعلة A مثلاً تكون معادلة التفاعل :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k C = k \dots\dots\dots (1)$$

حيث k هى ثابت السرعة للتفاعل ويجب ملاحظة أن سرعة التفاعل تظل ثابتة مع الزمن .

وأيضاً إذا كان تركيز المادة المتفاعلة كبيراً جداً لدرجة أن سير التفاعل لا يؤثر على تركيزها أى يستهلك منها كمية صغيرة جداً فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ففى هذه الحالة يمكن اعتبار أن تركيز المادة المتفاعلة يظل ثابتاً بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة تكون الناتج بمعادلة السرعة الآتية :

$$\frac{dx}{dt} = k \quad \dots\dots\dots (2)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (2) نجد أن :

$$X = k t + \Theta \quad \dots\dots\dots (3)$$

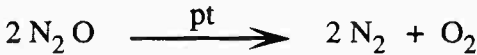
حيث Θ هي ثابت التكامل وبإجراء التكامل لنفس المعادلة بين الحدود .

$x =$ صفر عند زمن $t =$ صفر ، $x = \dots$ عند زمن مقداره t نحصل على :

$$X = k t \quad \dots\dots\dots (4)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة صفر يزداد تركيز الناتج مع الزمن ويجب ملاحظة أن وحدات ثابت السرعة k بالنسبة للتفاعلات من الرتبة صفر هى تركيز / زمن أى تساوى جزيغرام / لتر ثانية .

ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل أكسيد النيتروز على سطح البلاتين الساخن :



وكذلك الاتحاد الكيميائى الضوئى بين الهيدروجين والكلور فى وسط مائى .



وهى تفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من رتبة الصفر لأن الماء يكون مشبعاً بالغازات المتفاعلة .

تفاعلات الرتبة الأولى First - Order Reactions

وهى التفاعلات التى تعتمد فيها السرعة على تركيز مادة متفاعلة واحدة فقط ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادة A مرفوعاً إلى أس واحد وتكتب المعادلة الرياضية التي تمثل معدل اختفاء المادة A مع الزمن كالآتي :

$$- \frac{d c_A}{dt} = k c_A \dots\dots\dots (9)$$

حيث ثابت السرعة للتفاعل من الرتبة الأولى وهو يساوى سرعة التفاعل عندما يكون التركيز مساوياً للوحدة وحيث إن قيم كل من c_A ، $\frac{d c_A}{dt}$ لها وحدات تركيز / زمن ، تركيز على التوالي فإن $k - (d c_A / dt) / c_A$ فإن k فإن تكون وحداتها عبارة عن مقلوب الزمن . أى (زمن)^{-١} . وعلى هذا فإنه بالنسبة لتفاعلات الرتبة الأولى تكون k ثابت مميز للتفاعل ولا تعتمد على وحدات التركيز المستعملة .

وللحصول على تعبير يربط العلاقة بين تركيز المادة المتفاعلة والزمن يجب إجراء التكامل للمعادلة (9) والذي يتم بضرب الطرفين فى dt / c_A .

$$\int \frac{d c_A}{c_A} = - k \int dt \dots\dots\dots (10)$$

وتسمى هذه العملية بفصل المتغيرات لأن كلا من طرفي المعادلة (10) يحتوى على دوال لمتغير واحد وبإجراء التكامل :

$$\ln c_A = - k t + \Theta \dots\dots\dots (11)$$

حيث Θ هي ثابت التكامل وباستعمال اللوغاريتمات للأساس (١٠) نحصل على :

$$\log c_A = - \frac{k t}{2.303} + \frac{\Theta}{2.303} \dots\dots\dots (12)$$

وتعطى المعادلة (12) تركيز المادة عند زمن معين t ويمكن استبعاد ثابت التكامل إذا أجرينا التكامل بين الحدود c_{A1} عند زمن t_1 ، c_{A2} عند زمن t_2 أى أن تركيز A عند t_1 يكون c_{A1} وعند t_2 يكون c_{A2} ويعطى هذا التكامل المعادلة الآتية :

$$\left[\ln c_A \right]_{c_{A1}}^{c_{A2}} = - k \left[t \right]_{t_1}^{t_2}$$

$$\ln c_{A_2} - \ln c_{A_1} = k (t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = k (t_2 - t_1) \dots\dots\dots (13)$$

ويمكن تمثيل التركيز c_{A_1} عند زمن t_1 بالتركيز الابتدائي c_{A_0} عند زمن t صفر وكذلك التركيز c_{A_2} بالقيمة C_A المتبقية عند زمن $t_2 = t$ ، وتصبح المعادلة (13) كالآتي :

$$\ln \frac{c_{A_0}}{c_A} = kt \dots\dots\dots (14 - a)$$

$$\log \frac{c_{A_0}}{c_A} = \frac{k}{2.303} t \dots\dots\dots (14)$$

$$\log \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log C_A = - \frac{k}{2.303} + \log C_{A_0} \dots\dots\dots (14 - b)$$

ويمكن التعبير عن قانون السرعة بطريقة أخرى كالآتي :

إذا كانت a هي التركيز الابتدائي للمادة A ، X تركيز المادة المستهلكة عند زمن t فإن $(a - x)$ تمثل تركيز المادة A عند زمن t وبالتعويض في المعادلة (9) نحصل على :

$$- \frac{d(a - x)}{dt} = k(a - x) \dots\dots\dots (15)$$

$$- \frac{da}{dt} - (- \frac{dx}{dt}) = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (16)$$

وذلك لأن $\frac{da}{dt}$ تساوى صفراً حيث إن a ثابت ومن المعادلات (15) ، (16) .

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \dots\dots\dots (17)$$

وفي المعادلة (17) يلاحظ أن $\frac{dx}{dt}$ كمية موجبة لأن X تزداد مع الزمن . ويفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل للمعادلة (17) بين الحدود $X = 0$ عند زمن $t = 0$ ، $X = X$ ، $t = t$.

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

$$\left[-\ln(a-x) \right]_0^t = \left[kt \right]_0^t$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \dots\dots\dots (18-a)$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t \quad \dots\dots\dots (18)$$

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

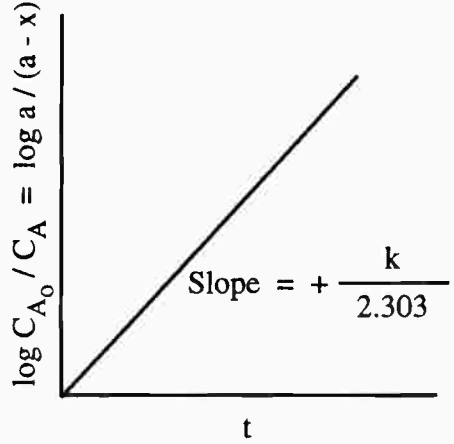
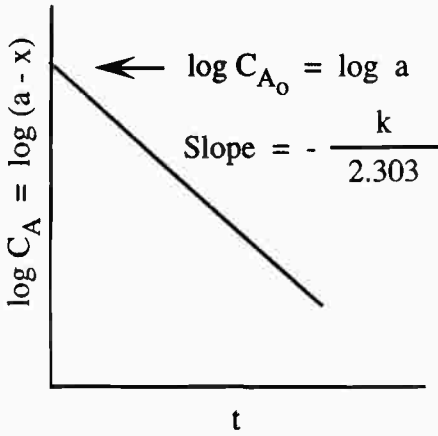
$$\log(a-x) = \frac{-k}{2.303} t + \log a \quad \dots\dots\dots (18-b)$$

والمعادلات (18-a) , (18-b) , تمثل كل منها المعادلة الحركية للتفاعل من الرتبة الأولى ويلاحظ أن المعادلات (18-a) , (18-b) مطابقة تماماً للمعادلات (14-b) , (14-a) على التوالي حيث إن $a = c_{A_0}$, $(a-x) = c_A$.

ويتضح من المعادلات (14-b) , (18-a) أن العلاقة البيانية بين $\log c_A$ أو $\log(a-x)$ والزمن تعطى خطاً مستقيماً له ميل سالب يساوى $-\frac{k}{2.303}$ أى أن k يمكن الحصول عليها من المعادلة :

$$k = -2.303 \times \text{Slope} \quad \dots\dots\dots (19)$$

ويعطى تقاطع هذا الخط مع المحور العادى (عند $t=0$ صفر) التركيز الأولي للمادة A أى C_{A_0} أو a كما هو مبين فى الشكل رقم (2) أى أنه للتعيين إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى أم لا ترسم العلاقة بين $\log C_A$ والزمن فإذا نتج خط مستقيم يمكن أن يكون التفاعل من الرتبة الأولى .



ويستنتج من المعادلات (14) ، (18) أن رسم العلاقة بين $\log \frac{C_{A_0}}{C_A}$ أو $\log \frac{a}{(a-x)}$ مع الزمن يعطى خطاً مستقيماً له ميل موجب يمر بنقطة الأصل . ويساوى هذا الميل $k / 2.303$ كما يتضح فى الشكل رقم (٣) .

فترة نصف العمر : Half Life Period

تعرف فترة نصف العمر لأى تفاعل بأنها « الزمن اللازم لكي ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية » أو « الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل » أى عندما تصبح $x = a/2$ وبالتالي عندما تصبح القيمة المتبقية $(a - x)$ تساوى $a/2$.

وبالتعويض عن x بالقيمة $a/2$ وعن t بالقيمة $t_{1/2}$ فى المعادلة (18) نحصل

$$t_{1/2} = \frac{I}{k} \ln \frac{a}{a - a/2} \quad \text{على :}$$

$$= \frac{I}{k} \ln 2 \quad \frac{2.303}{k} \log 2$$

$$= \frac{2.303}{k} \times 0.3010$$

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad \dots\dots\dots (20)$$

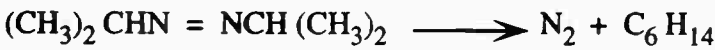
ومن الواضح أن هذا التعبير لا يحتوى على a أى أن فترة نصف العمر لأى تفاعل من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الأولى وبتعبير آخر فإن التفاعل من الدرجة الأولى يستغرق نفس الزمن لإتمام نصف التفاعل مهما كانت قيمة التركيز الأولى كبيرة أو صغيرة .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الأولى :

(أ) **تفاعلات غازية من الرتبة الأولى** : ومن أمثلتها التحلل الحرارى لأكسيد النيتريك وخامس أكسيد النتروجين والأثيرات الأليفاتية ومركبات الآزو والأمينات وبروميد الإيثيل وفيما يلى شرح لبعض هذه التفاعلات .

١ - التحلل الحرارى للأزوأيزوبروبان Azoisopropane :

يتحلل هذا المركب إلى الهكسان والنتروجين طبقاً للمعادلة :



بين درجات الحرارة ٢٥٠ ، ٢٩٠ م وتدرس سرعة التفاعل بقياسات الضغط والمعلومات الضرورية هنا هى الضغط الأولى للمادة المتفاعلة والضغط الكلى للنظام عند مراحل التحلل المختلفة ويمكن حساب ثابت السرعة كالاتى :
نفرض أن P_i هى الضغط الأولى للمادة المتفاعلة ، P هى الضغط الكلى ، P_A هى ضغط المادة المتفاعلة ، x هى النقص فى ضغط المادة المتفاعلة وكلها عند زمن t .
وعلى هذا فإن عند كل مرحلة من التفاعل :

$$P_A = P_i - x , P_{N_2} = P_{C_6 H_{14}} = x$$

ويكون الضغط الكلى للنظام :

$$P = P_A + P_{N_2} + P_{C_6 H_{14}}$$

$$= (P_i - x) + x + x$$

$$= P_i + x$$

ومن هذه المعادلة نجد أن : $x = P - P_i$

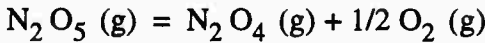
وبالتعويض بهذه القيمة عن x نحصل على :

$$\begin{aligned} P_A &= P_i - x \\ &= P_i - (P - P_i) \\ &= 2 P_i - P \end{aligned}$$

وحيث إن a في المعادلة (18 - a) تتناسب مع P_i ، كذلك $(a - x)$ تتناسب مع P_A يكون التعبير عن السرعة كالتالي :

$$\begin{aligned} k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{P_A} \\ &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{2 P_i - P} \end{aligned}$$

٢ - تحليل خامس أكسيد النتروجين :



الضغط الجزئي لخامس أكسيد النتروجين المتحلل (x) = ضعف الضغط الجزئي للأكسجين المتكون عند أى وقت معين ومع ملاحظة التعقيد الناتج من تحليل رابع أكسيد النتروجين المتكون :



يمكن حساب الضغط الجزئي للأكسجين من الضغط الكلي للنظام أثناء سير التفاعل . وبتطبيق المعادلة (18) يتضح أن ثابت السرعة لا تتغير قيمته تقريباً في الأزمنة المختلفة وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

(ب) تفاعلات الرتبة الأولى فى المحاليل :

هذه التفاعلات مثل تحلل خامس أكسيد النتروجين فى وجود رابع كلوريد الكربون كمذيب وتحلل حامض المالنوك وثلاثى كلورو الخليك فى المحاليل المائية وكذلك تفكك أملاح الديازونيوم فى الماء وفيما يلى سنورد شرحاً لبعض هذه التفاعلات .

١ - تحلل البنزين ديازونيوم كلوريد فى الماء :

Benzene Diazonium Chloride

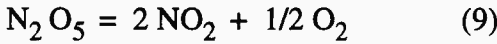
وهذا المركب $C_6H_5N = NCl$ يوجد فقط فى المحاليل المائية ويتحلل بالتسخين معطياً غاز النتروجين . ويؤخذ حجم النتروجين المتكون كمقياس للنقص فى تركيز المركب . يسخن محلول من هذا الملح بسرعة إلى الدرجة المطلوبة ثم يسمح للتفاعل أن يتم فى حمام دى درجة حرارة ثابتة . ويدرس التفاعل بقياس حجم النتروجين الناتج (V) بعد فترات زمنية مختلفة ولاستكمال النتائج المطلوبة بحسب التركيز الأولى (معبراً عنه بالسنتيمتر المكعب من غاز النتروجين ويرمز إليه بالرمز V_0) من كمية المادة الأصلية . وبحسب ثابت السرعة كالتالى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_0 - V}$$

ويحسب ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم من رسم $\log (V_0 - V)$ مع الزمن وعند درجة حرارة $50^\circ C$ وكمية من المادة المتفاعلة تكافئ ٥٨,٣ سنتيمتر مكعب من النتروجين تكون القيمة كالتالى :

$$\begin{aligned} k &= -2.303 \times (\text{Slope}) \\ &= -2.303 (-0.0303) \\ &= 0.0709 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

٢ - تحليل خامس أكسيد النتروجين في رابع كلوريد الكربون كمذيب:



ويذوب كل من خامس أكسيد النتروجين وفوق أكسيد النتروجين في رابع كلوريد الكربون ويستقر في المحلول بينما يتصاعد غاز الأكسجين الذي لا يذوب في هذا الوسط . ويقاس حجم الأكسجين المتكون عند فترات زمنية مختلفة ويؤخذ كمقياس لسير التفاعل .

وإذا سمح للتفاعل أن يستمر حتى يتوقف تصاعد الأكسجين أى حتى يتم التفاعل فإن الحجم الكلى V_{∞} لغاز الأكسجين عند نهاية التفاعل يتناسب مع عدد جزئيجرامات خامس أكسيد النتروجين الموجود . أى أن V_{∞} تكافئ a في المعادلة (a - 18) وبالمثل فإن حجم الأكسجين V_t والمقاس عند أى زمن t يتناسب مع عدد جزئيجرامات الأكسجين المتكون أى يكافئ x . وتبعاً لهذا فإن تركيز خامس أكسيد النتروجين المتبقى بعد زمن t أى $(a - x)$ يكافئ $(V_{\infty} - V_t)$.

وبالتعويض بهذه القيم يمكن حساب ثابت السرعة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

التفاعلات ذات الرتبة الثانية Second - Order Reactions :

هى تفاعلات تعتمد فيها السرعة على تركيزين ويوجد نوعان من هذه التفاعلات :

١ - النوع الأول : ويمثل بالمعادلة العامة :



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أمر واحد أى أن :

$$\text{Rate} \propto C_A C_B$$

٢ - النوع الثانى : ويمثل بالمعادلة العامة :



حيث تتناسب السرعة مع مربع تركيز المادة A ، أى أن :

$$\text{Rate} \propto C_A^2$$

وفيما يلى سنعتبر عن سرعة التفاعل فى كل من الحالتين بمعلومية تركيز المواد المتفاعلة فى زمن معين .



وتمثل سرعة التفاعل كما يلى :

$$-\frac{d C_A}{d t} = -\frac{d C_B}{d t} = \frac{d x}{d t}$$

حيث dx / dt هى سرعة التفاعل بالنسبة لاختفاء أى من A أو B وعلى هذا فإنه بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية تكون السرعة :

$$\frac{d x}{d t} = k (a - x) (b - x) \dots\dots\dots (21)$$

حيث a ، b فى التركيزات الأولية للمواد A ، B على التوالى ، x هى تركيز A أو B المتفاعلة فى زمن t ، k هى ثابت السرعة للتفاعل . ويمكن كتابة المعادلة (٢١) فى الصورة الآتية :

$$\frac{d x}{(a - x) (b - x)} = k d t \dots\dots\dots (22)$$

ولتسهيل عملية التكامل لهذه المعادلة نعبر عن الحاصل $x \frac{I}{(a - x)}$ بمجموع الحدين الآتيين :

$$\frac{I}{(a-x)(b-x)} = \frac{m}{(a-x)} + \frac{n}{(b-x)}$$

$$= \frac{(b-x)m + (a-x)n}{(a-x)(b-x)}$$

$$(b-x)m + (a-x)n = 1$$

$$\therefore mb - mx + na - nx = 1 \dots\dots\dots (23)$$

ويوضح معامل x = صفر

$$-m - n = 0$$

$$m = -n \dots\dots\dots (24)$$

ويوضح معامل x = صفر في المعادلة (23)

$$mb + na = 1$$

ومن المعادلات (24) ، (25) ينتج أن :

$$-nb + na = 1$$

$$n(a-b) = 1$$

$$n = \frac{1}{(a-b)}$$

$$m = -n = \frac{1}{(b-a)} \dots\dots\dots (26)$$

وبالتعويض في المعادلة (22) :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = dx \left(\frac{m}{a-x} + \frac{n}{b-x} \right) = kdt \dots (27)$$

وبالتعويض من (26) في (27)

$$\left[\frac{1}{(b-a)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)} \right] dx = kdt$$

$$\left[\frac{I}{(b-a)(a-x)} - \frac{I}{(a-b)(b-x)} \right] dx = kdt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = kdt \dots (28)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (28) بين الحدود $x = \text{صفر}$ عند $t = \text{صفر}$ ، x

$x = \text{عند } t$.

$$\int_0^x \frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = \int_0^t k dt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} - \ln(a-x) + \ln(b-x) \right]_0^t = k \left[t \right]_0^t$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} - \ln \frac{b}{a} \right] = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$$

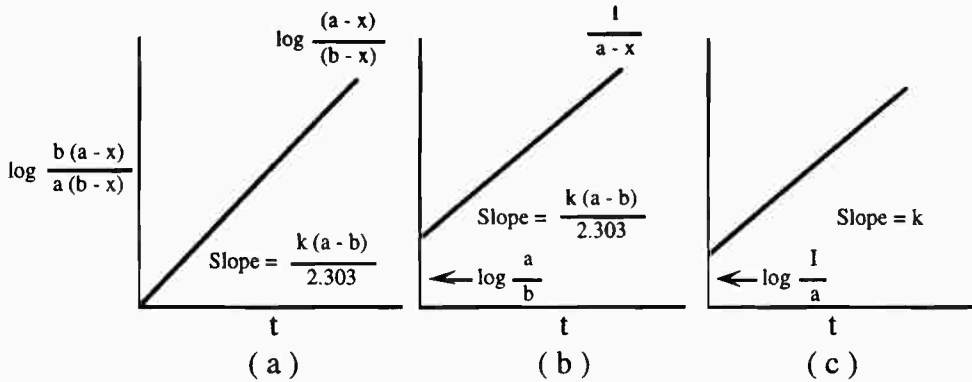
$$\frac{I}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$\frac{I}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{k}{2.303} t \dots (29)$$

وهذه هي المعادلة الحركية لتفاعل من الرتبة الثانية يتضمن مادتين مختلفتين

ويتضح منها أن رسم العلاقة بين $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ والزمن يعطى خطاً مستقيماً ماراً بنقطة الأصل .

وله ميل يساوى $\frac{k(a-b)}{2.303}$ كما هو مبين بالشكل رقم (٥) .



شكل (٥)

النوع الثانى :

عندما تكون المادتان A ، B موجودتين بنفس التركيز الأول أى $b = a$ أو
عندما تكون A ، B هما نفس المادة كما فى المعادلة العامة .



ويكون التعبير عن السرعة كالاتى :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad \dots\dots\dots (30)$$

وبفصل المتغيرات وإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

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

$$\left[\frac{I}{(a-x)} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(a-x)} - \frac{I}{a} = kt \quad \dots\dots\dots (31)$$

ويرسم $\frac{I}{(a-x)}$ مع الزمن تعطى خطاً مستقيماً له ميل يساوى k وتقاطع
يساوى $\frac{I}{a}$ كما هو مبين فى شكل : (5 - c) .

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية ،

يتضح من المعادلة رقم (31) أن وحدات k هى :

$$\text{ثابت السرعة } (k) = \frac{1}{\text{الزمن} \times \text{التركيز}}$$

وبالتعبير عن التركيز بالجزئى جرام فى اللتر والزمن بالثانية فإن :

$$k = 1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$$

أى أن القيمة العددية لثابت السرعة فى تفاعل من الرتبة الثانية تختلف عن
الرتبة الأولى فى أنها تعتمد على التركيز .

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية ،

لا يمكن تعيين فترة نصف العمر عندما تختلف تركيزات المواد A ، B لأن
كل منهما لها قيمة مختلفة من فترة نصف العمر ولكن يمكن تعيينها إذا كانت
التركيزات متساوية أو إذا كانت المادتان المتفاعلتان من نفس النوع وبالتعويض
عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ يمكن الحصول على فترة نصف العمر .

$$t_{1/2} = \frac{I}{k} \left(\frac{1}{a - \frac{a}{2}} - \frac{I}{a} \right) \\ = \frac{I}{k} \left(\frac{2}{a} - \frac{I}{k} \right) = \frac{I}{k a} \dots\dots\dots (32)$$

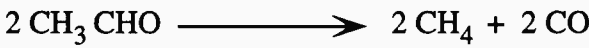
أى أنه فى تفاعلات الرتبة الثانية تتناسب فترة نصف العمر تناسباً عكسياً
مع التركيز الأول .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثانية : ومن أمثلتها التحلل

الحرارى لكل من يوديد الهيدروجين وثانى أكسيد النتروجين ، الأوزون ، أول أكسيد الكلور ، كلوريد النيتروزيل ، الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وكذلك اتحاد الهيدروجين واليود .

فمثلاً فى حالة تحلل الأسيتالدهيد :



حيث إنه فى هذا التفاعل يزداد الضغط عند ثبوت الحجم يمكن دراسة سرعة التفاعل بقياس الزيادة فى الضغط بمانومتر متصل بالوعاء الذى يحتوى التفاعل ويمكن حساب ثابت السرعة كالتأتى :

نفرض أن P_i هى الضغط الأولى للأسيتالدهيد ، x هى النقص فى ضغطه بعد الزمن t أى أن ضغط الأسيتالدهيد عند زمن t يساوى $(p_i - x)$ وعندما ينقص ضغط الأسيتالدهيد بالقيمة x فإن ضغط كل من الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بالقيمة x . ويعبر عن الضغط الكلى للنظام كالتأتى :

$$\begin{aligned} P &= P_{\text{CH}_3\text{CHO}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} \\ &= (P_i - x) + x + x = P_i + x \end{aligned}$$

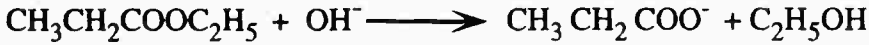
$$\therefore x = P - P_i \quad P_i - x = a - x \quad \therefore P_i = a$$

وبالتعويض فى (31) نحصل على :

$$\frac{I}{P_i - x} - \frac{I}{P_i} = kt$$

ومنها نحصل على قيمة k .

(ب) تفاعلات من الرتبة الثانية فى المحاليل : ومن أمثلتها التميؤ القاعدى للإسترات وتفاعل هاليدات الأكيل مع الأمينات واتحاد أيونات الأمونيوم والسيانات لتكوين اليوريا وكذلك أسترة الأحماض العضوية فمثلاً فى حالة تميؤ خلات الإيثيل بواسطة أيونات الأيدروكسيد .



ويحضر مخلوط التفاعل بخلط محاليل مائية معلومة التركيز من خلات الإيثيل وأيدروكسيد الباريوم لكى تعطى تركيزات أولية تساوى a من الإستر ، b من القاعدة - وتقاس سرعة التفاعل بأخذ عينات من المخلوط وتخفيفها بواسطة الماء البارد لإيقاف التفاعل ثم معايرتها بحامض قياسى ويتضح من المعادلة الكيميائية أن النقص فى تركيز الأيدروكسيد يمثل الكمية المتفاعلة x وبذلك يمكن تعيين كل من (a - x) ، (b - x) . وبالتعويض فى المعادلة (39) يمكن حساب قيمة k .

تفاعلات الرتبة الثالثة :

تعتمد سرعة التفاعل فى هذه الحالة على ثلاثة تركيزات ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :

$$\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow \text{Products}$$

ويوجد ثلاث حالات :

١ - عندما تكون المواد الثلاثة المتفاعلة فى تركيزات أولية مختلفة a , b , c . وإذا كانت الكمية المتفاعلة من كل منها هى x عند زمن t فإن معادلة السرعة تكون :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x) (c - x) \dots\dots\dots (33)$$

والصورة التكاملية لهذه المعادلة معقدة وتعطى فى النهاية النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(A-b)(b-c)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) (a-c) \left(\frac{b-x}{b} \right) (a-a) \left(\frac{c-x}{c} \right) (a-b) = kt$$

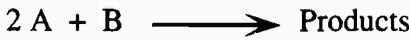
وفي الحالة البسيطة عندما يتساوى تركيزان من الثلاثة مثلاً a تساوى b فإن
المعادلة تصبح :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2 (c - x) \quad \dots\dots\dots (34)$$

وتعطى بعد التكامل النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(c - a)^2} \left[\frac{x (c - a)}{a (a - x)} + \ln \frac{c (a - x)}{a (c - x)} \right] = kt \quad \dots\dots (35)$$

٢ - عندما يتشابه جزيئان من الثلاثة كما في المعادلة :



وتكون التركيزات عند أى زمن هو $(a - 2x)$ ، $(b - x)$ وتصبح معادلة
السرعة :

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

وبإجراء التكامل نحصل على :

$$\frac{I}{(2b - a)^2} \left[\frac{2x (2b - a)}{a (a - 2x)} + \ln \frac{b (a - 2x)}{a (b - x)} \right] = kt \quad \dots\dots (36)$$

٣ - أبسط الحالات عندما تتفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة :



وهو نفس التفاعل الأول عندما تكون $a = b = c$ وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^3$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\int_0^x \frac{dx}{dt} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{I}{2(a-x)^2} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{2(a-x)^2} - \frac{I}{2a^2} = kt \quad \dots\dots\dots (37)$$

وهي معادلة السرعة لتفاعل بسيط من الرتبة الثالثة وبرسم العلاقة بين $\frac{I}{(a-x)^2}$

مع الزمن نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $2k$ وتقاطع يساوى $\frac{I}{a^2}$

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثالثة ،

ينتضح من المعادلة (37) أن وحدات ثابت السرعة هي :

$$\text{ثابت السرعة} = \frac{1}{\text{الزمن} \times (\text{التركيز})^2} = \frac{1}{\text{ثانية} \times (\text{تركيز})^2}$$

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة ،

إذا عوضنا فى المعادلة (37) عن قيمة (x) بالمقدار $\frac{a}{2}$ نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad \dots\dots\dots (38)$$

أى أن فترة نصف العمر لهذا التفاعل تتناسب عكسياً مع مربع التركيز الأولى .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثالثة ،

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثالثة ، لا يعرف على وجه

التأكيد إلا خمسة تفاعلات غازية متجانسة من الرتبة الثالثة وكلها تتضمن تفاعل أكسيد النيتريك مع أى من الكلور ، البروم ، الأكسجين والهيدروجين أو الديوتيريوم .

ففى حالة التفاعل مع الهيدروجين مثلاً :



وفى وجود زيادة من الهيدروجين يعطى ثابت السرعة بالمعادلة (36) وعند زمن t عندئذ تستهلك نصف كمية أكسيد النيتريك أى أن $(2x = \frac{a}{2})$ وتصبح هذه المعادلة كالآتى :

$$\frac{I}{(2b-a)^2} \left[\frac{2b-a}{a} + \ln \frac{2b}{4b-a} \right] = kt \dots (35)$$

(ب) تفاعلات من الرتبة الثالثة فى المحاليل : ومن أمثلتها أكسدة كبريتات الحديدوز فى الماء والتفاعل بين أيونات اليوديد والحديد فى المحاليل المائية والتفاعل بين كلوريد البينزويل والكحولات فى محلول الأثير وكذلك تحلل حامض الهيوبروموز فى درجة حموضة ثابتة.

فترة العمر الجزئية لأى تفاعل :

وهى الفترة الزمنية اللازمة لنسبة معينة من المادة المتفاعلة لكى تستهلك ومن أمثلتها فترة نصف العمر $t_{1/2}$ المذكورة سابقاً وهى الزمن اللازم لنصف كمية المادة المتفاعلة لكى تعطى النواتج وعندها يكون تركيز المادة المتفاعلة (x) مساوياً $\frac{a}{2}$ أى نصف التركيز الأصى - وكذلك فإن ثلاثة أرباع العمر لأى تفاعل هو الزمن $t_{3/4}$ اللازم لاستهلاك ثلاثة أرباع التركيز الأصى للمادة المتفاعلة . وفى هذه الحالة تكون $(x = \frac{3}{4}a)$ وتعتمد فترة العمر الجزئية لأى تفاعل على رتبته ، ولنفس الرتبة فإنها تعتمد على قيمة ثابت السرعة ولتوضيح ذلك تكتب قيمة نصف العمر للتفاعلات من الرتب المختلفة .

فى حالة تفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \dots (39)$$

وتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k a} \quad \dots\dots\dots (40)$$

وتفاعل من الرتبة الثالثة :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 k a^2} \quad \dots\dots\dots (41)$$

أى أن فترة نصف العمر هي خاصية مميزة لكل تفاعل ، فهي لا تعتمد على التركيز بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى وتناسب عكسياً مع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثانية وعكسياً أيضاً مع مربع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثالثة وعلى هذا فإنه يمكن كتابة معادلة عامة لتفاعل من الرتبة n كالآتي :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^n \quad \dots\dots\dots (42)$$

وبإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

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

$$\frac{I}{(n - 1)} \left[\frac{I}{(a - x)^{n-1}} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(n - 1)} \left[\frac{I}{(a - x)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt, n \neq 1 \dots\dots (43)$$

وتصلح هذه المعادلة لجميع الرتب ما عدا الرتبة الأولى لأن $(n - 1)$ تساوى صفراً . وبالتعويض عن n بالقيم صفر ، ٢ ، ٣ نحصل على التوالى على معادلات التفاعلات ذات رتبة الصفر والرتبة الثانية والثالثة المذكورة سابقاً .

وللحصول على معادلة عامة لفترة نصف العمر نعوض عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ في المعادلة (43) ينتج :

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{I}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt_{1/2} n \neq 1$$

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}} \right] = kt \frac{1}{2} n \neq 1 \quad \dots\dots\dots (44)$$

حيث تساوى ٢ أو ٣ لتفاعلات من الرتبة الثانية أو الثالثة على التوالي - وبالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة نحصل على فترة نصف العمر فى كل حالة . وبنفس الطريقة يمكن الحصول على أى فترة عمر جزئية .

طرق تعيين رتبة التفاعل :

بعد الحصول على النتائج التى تبين التغير فى التركيز مع الزمن فإن الخطوة التالية هى تعيين رتبة التفاعل بالنسبة لكل المكونات - وفيما يلى نلخص الطرق العملية المستعملة لتعيين رتبة التفاعل :

١ - طريقة التكامل : (Method of Integration)

إذا كانت تعتمد سرعة التفاعل على تركيزات المواد المتفاعلة كما فى المعادلة العامة التالية :

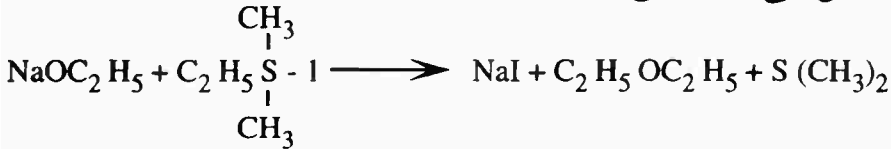
$$\text{Rate} = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فإنه من الممكن إجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول على إحدى المعادلات الحركية المذكورة سابقاً وذلك حسب نوع التفاعل وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج لتحديد أى من هذه المعادلات تنطبق انطباقاً كاملاً مع النتائج المستخلصة عملياً ويتم هذا بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) حدودياً : تعوض النتائج العملية للتركيز مع الزمن فى المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب المختلفة وذلك للحصول على ثابت السرعة،

والمعادلة التي تعطى قيماً ثابتة لهذا الثابت على مدى فترة زمنية معينة تكون هي معادلة الحركة لهذا التفاعل وتمثل رتبته الحقيقية .

مثال في التفاعل :



إذا كانت A تمثل NaOC_2H_5 ، B تمثل $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SI}$ فإن المعادلة الحركية تكون كالآتي :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k C_A^x C_B^y$$

(ب) بيانياً ، وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين التركيز والزمن بيانياً ، فإذا رسم لوغاريتم التركيز مع الزمن وأعطى خطاً مستقيماً فإن التفاعل يعتبر من الدرجة الأولى وبالمثل بالنسبة للتفاعلات التي تتضمن نفس التركيز الأولى من المواد المتفاعلة فإن الحصول على خط مستقيم برسم (التركيز)^{-١} ، (التركيز)^{-٢} مع الزمن يعنى أن التفاعل ثنائي الرتبة أو ثلاثي الرتبة على التوالي .

ومن مميزات طريقة التكامل أنه من الممكن حساب رتبة التفاعل بإجراء تجربة واحدة فقط .

٢ - طريقة فترة العمر الجزئية : (Method of Fractional - Lives)

الزمن اللازم لإتمام كسر معين من المواد المتفاعلة (النصف مثلاً) يعتمد على التركيز الأولى للمواد المتفاعلة بطريقة تختلف باختلاف رتبة التفاعل . ومن المعروف أن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ هي الزمن اللازم لاستهلاك نصف المواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن هذا الزمن لا يساوى نصف الزمن اللازم لإتمام التفاعل وهو زمن لا نهائى إلا في حالة التفاعلات ذات رتبة الصفر .

وكما سبق معرفته من التغييرات المختلفة لقيمة $t_{1/2}$ ، إذا كانت هذه القيمة تتناسب طردياً مع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من رتبة الصفر - وإذا كانت لا تعتمد على التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولى - أما إذا كانت فترة نصف العمر تتناسب عكسياً مع التركيز الأولى أو عكسياً مع مربع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون ثنائياً أو ثلاثي الرتبة على الترتيب كما يتضح مما يلي :

فترة نصف العمر	$\frac{a}{2k}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{2kn^2}$
رتبة التفاعل	0	1	2	3

وعلى هذا فإنه من الممكن كتابة المعادلة العامة التالية :

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

فإذا كان التركيز الأولى في تجربتين مختلفتين هو a , $\acute{a}$ والفترات المقابلة لنصف العمر هي $t_{1/2}$, $t'_{1/2}$ فإنه يمكن كتابة :

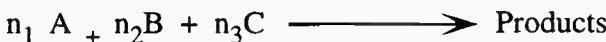
$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{\acute{a}}{a} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t'_{1/2}}{\log \acute{a} - \log a} \quad \dots\dots\dots (45)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى فترة عمر جزئية .

٣ - 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 باستعمال زيادة من تركيزه . وفى هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً فى التفاعل التالى :



تكون معادلة السرعة كالآتى :

$$\frac{dx}{dt} = K C_A^{n1} \cdot C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً B ، C ، باستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كلاً من C_C^{n3} ، C_B^{n2} تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج فى ثابت السرعة لتعطى ثابتاً جديداً k' :

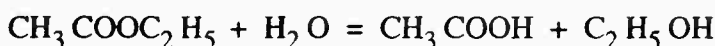
$$k' = k C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

$$\frac{dx}{dt} = k' C_A^{n1} \quad \text{أى أن:}$$

وبمعنى هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدى الطرق السابقة . وتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول على قيمة كل من الرتب n_2 ، n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالآتى :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

مثال : التحلل المائى للإسترات فى وسط حامضى :



ويعبر عن معادلة السرعة كالآتى :

$$= k C_{\text{ester}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

وإذا كان تركيز الماء (مذيب) موجوداً فى زيادة كبيرة بالنسبة للإستر نحصل على :

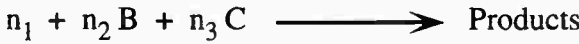
$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot C_{\text{ester}}$$

حيث k' تساوى $k C_{\text{H}_2\text{O}}$.

ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى .

٤ - طريقة التفاضل : Differential Method

فى هذه الطريقة التى استعملها فانت هوف لا نتعامل مع المعادلات التكاملية ولكن مع صورها التفاضلية مباشرة ومن الضرورى فى هذه الحالة الحصول على التغيير فى التركيز مع التركيز الأولى وليس مع الزمن . ففى التفاعل :



$$\frac{dx}{dt} = k_c A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

فإذا كانت التركيزات الأولية للمواد A , B , C هى a , b , c على التوالى فإن :

$$\frac{dx}{dt} = k_a \quad n_1 \quad b^{n_2} \quad c^{n_3} = k_a n_1 \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3}$$

وإذا أجرينا تجربتين ثبتنا فيهما كل من a , c وغيرنا b من b₁ إلى b₂ نحصل على :

$$(dx/dt)_1 = (k_a n_1 c^{n_3}) b_1^{n_2}$$

$$(dx/dt)_2 = (k_a n_1 c^{n_3}) b_2^{n_2}$$

وبقسمة المعادلتين :

$$\frac{(dx/dt)_1}{(dx/dt)_2} = \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^{n_2}$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على قيمة n₂ :

$$n_2 = \frac{\log (dx/dt)_1 - \log (dx/dt)_2}{\log b_1 - \log b_2}$$

وتؤخذ قيمة المثبت (dx/dt) بأنها تساوى النسبة بين الفروق المحددة المقابلة

لها (x / t) وبنفس الطريقة بتغيير التركيز الأولى للمادتين الأخرتين

يمكن تعيين كل من n_a , n_c وتكون الرتبة الكلية للتفاعل :

$$n = n_a + n_b + n_c$$

مثال : عند اختزال أكسيد النيتريك بواسطة الأيدروجين وجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ تساوى ١,٥ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان الضغط الأول ٣٥٩ مم ، ٠,٢٥ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان الضغط الأول ١٥٢ مم وذلك بتثبيت الضغط الأول للأيدروجين . وفي تجربة أخرى ثبت ضغط أكسيد النيتريك ووجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ - تساوى ١,٦ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان ضغط الأيدروجين يساوى ٢٨٦ مم و ٠,٧٥ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان ضغط الهيدروجين يساوى ١٤٧ مم ، أوجد رتبة هذا التفاعل :

الحل

$$\begin{aligned}n_1 &= \frac{\log (- dp/dt)_1 - \log (- dp/dt)_2}{\log p_1 - \log p_2} \\&= \frac{\log 1.5 - \log 0.25}{\log 359 - \log 152} = 2.07 \\n_2 &= \frac{\log 1.6 - \log 0.75}{\log 289 - \log 1.7} = 1.1 \\n &= n_1 + n_2 = 2.07 + 1.1 = 3.17\end{aligned}$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثالثة .

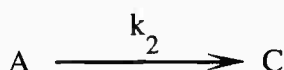
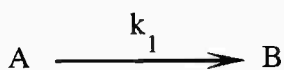
التفاعلات المعقدة

(Complex Reactions)

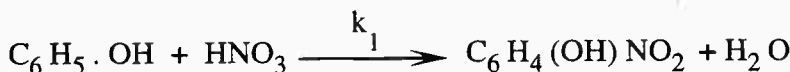
لوحظ أن معظم التفاعلات التي تحدث في الطبيعة أو في المعمل لا تتم ببساطة في مرحلة واحدة ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق على هذه التفاعلات أنها معقدة أو متزامنة . وهي تتميز بحدوث عدة تفاعلات في نفس الزمن . وتأخذ التفاعلات المعقدة صوراً مختلفة تعرف بأسماء خاصة مثل التفاعلات المتوازية ، التفاعلات المتتابعة والتفاعلات العكسية ، التفاعلات المتسلسلة ، التفاعلات المتنافسة ، التفاعلات الازدواجية وبعض أنواع التفاعلات المتساعدة وفيما يلي سندرس بعض هذه التفاعلات بالتفصيل .

التفاعلات المتوازية : (Parallel Reactions)

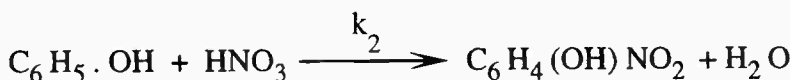
يمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :



في هذه التفاعلات نجد أن المواد المتفاعلة بدلاً من أن تمر في طريق واحد معطية نواتج معينة فإنها تتبع طريقاً آخر أو أكثر لتعطي نواتج أخرى مختلفة فمثلاً عند تفاعل حامض النيتريك مع الفينول يتكون كل من الأرتونيتروفينول والبارانيتروفينول في نفس الوقت كما في التفاعل المتوازي الآتي :



أرثو - نيترو فينول



بارا - نيترو فينول

فإذا كانت التركيزات الأولية للفينول وحامض النيتريك هي a , b على التوالي ، x هي الكمية المتفاعلة عند أى زمن فإن سرعة تكون الأثر - نيترو فينول تساوى :

$$\frac{\text{أثر - نيترو فينول}}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) \quad \dots\dots\dots (46)$$

وبالنسبة لتكون البارا نيترو فينول :

$$= k_2 (a - x) (b - x) \quad \dots\dots\dots (47)$$

ويتضح أن سرعة اختفاء المواد المتفاعلة أى dx/dt تساوى مجموع المعادلتين (٤٦) ، (٤٧) :

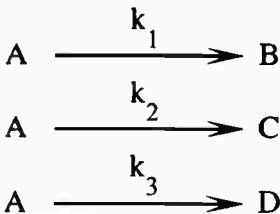
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (a - x) (b - x) \quad \dots\dots\dots (48)$$

بقسمة (٤٦) على (٤٧) نحصل على :

$$\frac{\text{أثر - نيترو فينول}}{\text{بارا - نيترو فينول}} = \frac{k_1(a - x) (b - x)}{k_2(a - x) (b - x)} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots (49)$$

أى أنه بمعرفة سرعة اختفاء المواد المتفاعلة يمكن معرفة مجموع ثوابت السرعة $(k_1 + k_2)$ وكذلك بمعرفة سرعة تكون النواتج يمكن الحصول على النسبة k_1 / k_2 . ومن هاتين العلاقتين يمكن تعيين كل من ثوابت السرعة، k_2 k_1 على انفراد .

وإذا تضمن التفاعل المتوازي ثلاثة تفاعلات متزامنة كما يلي :



فإنه يمكن كتابة معادلة السرعة كما يلي :

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_A = (k_1 + k_2 + k_3) C_A = k C_A$$

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

وكما هو معروف في تفاعلات الدرجة الأولى فإن :

$$\ln (C_{A0} / C_A) = kt$$

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad \text{أى أن :}$$

حيث C_{A0} هي التركيز الأولى للمادة A وهكذا فإن التفاعل يعتبر ببساطة من الدرجة الأولى بالنسبة للمادة A وكذلك :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A0} e^{-kt}$$

وبإجراء التكامل :

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k} e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء التكامل بين الحدود C_A, C_{A0} عند t صفر نحصل على :

$$C_B = C_{B0} + (k_1 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt})$$

$$C_C = C_{C0} + (k_2 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt}) \quad \text{وكذلك :}$$

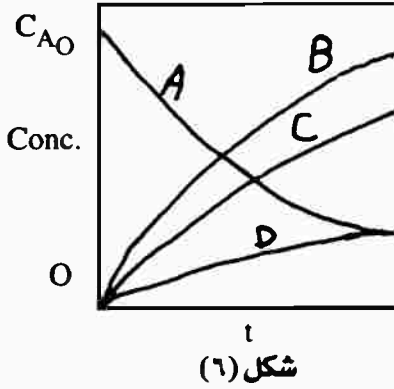
$$C_D = C_{D0} + (k_3 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt})$$

وإذا كانت $C_{B0} = C_{D0} = 0$ تصبح المعادلات بسيطة ويستنتج أن :

$$C_C / C_B = k_2 / k_1, \quad C_D / C_B = k_3 / k_1$$

$$C_B : C_C : C_D = k_1 : k_2 : k_3 \quad \text{أى أن :}$$

وتكون النواتج فى نسبة ثابتة لبعضها غير معتمدة على الزمن أو التركيز



شكل (٦)

الأولى للمادة المتفاعلة . ويمكن تمثيل التغير فى تركيز المواد A, B, C, D مع الزمن بيانياً فى شكل (٦) . ولكن برسم العلاقة بين التركيز والكمية $(1 - e^{-kt})$ تصبح المنحنيات خطوطاً مستقيمة ويجب ملاحظة أن كل المواد لها فترة نصف العمر (وفترة نصف النمو

بالنسبة للمواد B, C, D) والتي يعبر عنها بالمعادلة $t_{1/2} = \frac{I}{k} \ln 2$ بالرغم من أن ثوابت السرعة بالنسبة لهم مختلفة وتوجد أمثلة كثيرة التفاعلات المتوازية وخاصة فى الكيمياء العضوية . ويسمى التفاعل الذى يعطى أكبر كمية من النواتج بالتفاعل الأساسى بينما تعرف التفاعلات الأخرى التى تعطى كميات أقل بالتفاعلات الجانبية .

التفاعلات المتتالية : (Consecutive Reactions)



حيث ينتقل التفاعل من المواد الأولية إلى النواتج خلال مرحلة متوسطة أو أكثر . وكل مرحلة فى هذه التفاعلات لها سرعة معينة وثابت سرعة معين ومن المعروف أنه فى أى مجموعة من التفاعلات التى تتم بسرعات مختلفة فإن أبطأ هذه التفاعلات هو الذى يتحكم فى سرعة التفاعل الكلى .

والتحليل الرياضى للتفاعلات المتتالية معقدة جداً إلا فى أبسط الحالات مثل المعادلة (50) حيث يتكون التفاعل من مرحلتين من الرتبة الأولى ولهما ثوابت سرعة k_1, k_2 .

إذا كانت a هي التركيز الأولي للمادة A ، x هي الكمية المتحللة في الزمن t ، y هي تركيز المادة C المتكونة في نفس الزمن وعلى هذا فإن :

$$C_A = (a - x) , C_C = y , C_B = x - y$$

وذلك لأن التركيز الكلي للمادة B المتكونة هو x والتي منها تحللت كمية y لتعطي المادة C . ويستنتج من هذا أن سرعة اختفاء المادة A هي :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A = k_1 (a - x) \quad \text{.....} \quad (51)$$

بينما يعبر عن سرعة تحلل المادة B وهي نفس سرعة تكون المادة C بالمعادلة :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 C_B = k_2 (x - y) \quad \text{.....} \quad (52)$$

ولإيجاد التغير في تركيز كل من C, B, A مع الزمن نجرى التكامل للمعادلة (51) ثم نوجد قيمة x ونعوض بها في المعادلة (52) ثم نجرى التكامل للمعادلة الأخيرة .

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A \quad \text{سرعة اختفاء المادة } A \text{ هي :}$$

وبإجراء التكامل :

$$C_A = a e^{-k_1 t} \quad \text{.....} \quad (53)$$

سرعة تكون المادة C هي :

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

سرعة تجمع المادة B هي :

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= - \frac{dc_C}{dt} - \frac{dc_C}{dt} \\ &= k_1 C_A - k_2 C_B \end{aligned}$$

ومن المعادلة (53)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 a e^{-k_1 t}$$

ويضرب كل من الطرفين في $e^{k_2 t}$:

$$e^{k_2 t} \left(\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B \right) = k_1 a e^{(k_2 - k_1) t}$$

ويساوى الطرف الأيسر من هذه المعادلة : $\frac{dC_B}{dt} e^{k_2 t}$

$$\therefore e^{k_2 t} = k_1 a e^{(k_2 - k_1) t}$$

وبفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^{C_B} dC_B e^{k_2 t} = \int_0^t k_1 a e^{(k_2 - k_1) t} dt$$

$$\left[C_B e^{k_2 t} \right]_0^{C_B} = \left[e^{(k_2 - k_1) t} \right]_0^t$$

$$C_B e^{k_2 t} = \left[e^{(k_2 - k_1) t} - 1 \right]$$

بقسمة الطرفين على $e^{k_2 t}$ نحصل على :

$$\begin{aligned} C_B &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} \\ &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots\dots\dots (54) \end{aligned}$$

ومن المعادلات (53) ، (54) يمكن تعيين قيمة C_C ، حيث إن :

$$a = C_A + C_B + C_C$$

وتكون النتيجة كالآتى :

$$C_C = \frac{a}{k_2 - k_1} \left[(k_2 - k_1 e^{-k_1 t}) - (k_1 - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \dots\dots (55)$$

وبمعرفة كل من k_1 ، k_2 يمكن تعيين قيم C_A ، C_B ، C_C لأى تركيز أولى معين (a) عند أزمنة مختلفة . ووجد أن C_A تقل مع الزمن لأنها تتحلل باستمرار بينما يزداد تركيز المادة C مع الزمن لأنها تتكون باستمرار من المادة B ولا بد فى النهاية أن يصل تركيزها إلى قيمة التركيز الأولى للمادة A أى (a) .

أما المادة فإن تركيزها يزداد أولاً . ولكن عندما تتراكم فإن سرعة تحللها تصبح أكبر من سرعة تكوينها ولهذا فإن تركيزها يمر بنهاية عظمى ثم يقل فى النهاية إلى الصفر ويمكن الحصول على - النهاية العظمى بإجراء التفاضل للمعادلة (54) بالنسبة للزمن والمساواة بالصفر - فتكون النتيجة كالآتى :

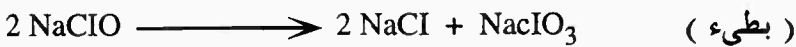
$$C_{B_{\max}} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \frac{k_2}{k_1 - k_2} \dots\dots\dots (56)$$

أمثلة للتفاعلات المتتابة :

من أمثلة هذه التفاعلات التى تمر بمرحلتين وثابتى سرعة مختلفين ، تحلل هيوكلوريت الصوديوم فى محلول قلوئى :



وبالرغم من أن المتوقع أن يكون التفاعل الثلاثى الرتبة إلا أنه فى الحقيقة من الرتبة الثانية وذلك لأن التفاعل يمر فى مرحلتين :

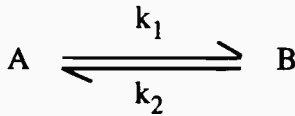


وتكون الخطوة الأولى هى المتحكممة فى السرعة لأنها الخطوة الأبطأ ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائى الحامضى لكل من سكسينات الإيثيل وطرطرات

الإيثيل حيث تكون قيمة k_2 ضعف قيمة k_1 وتكون التفاعلات من الرتبة الأولى. ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائي الحامضي لثلاثي خلات الجلسرين وتكون فيها الثلاثة مراحل بالنسب $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 2 : 3$ وتصبح العملية أيضاً من الرتبة الأولى .

التفاعلات العكسية : (Reversible Reactions)

في هذه التفاعلات تدخل النواتج في تفاعل مضاد للتفاعل الأمامي الذي تزداد سرعته بتراكم النواتج حتى تصبح مساوية لسرعة التفاعل الخلفي . وفي هذه اللحظة تصبح السرعة الكلية مساوية للصفر ويكون النظام في حالة اتزان . وأبسط حالات التفاعلات العكسية عندما يكون كل من التفاعل الطردى والعكسى من الرتبة الأولى كما يلي :



وإذا كان التركيز الأولي للمادة A عند البداية يساوى a وبعد الزمن t تكون تركيزات كل من A, B مساوية للقيم $(a - x)$ على التوالي حيث x هي الكمية المتحللة من A أو المتكونة من B وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x \quad \dots\dots\dots (57)$$

حيث k_1, k_2 هما ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسى على الترتيب . وعند الاتزان تتساوى هاتين السرعتين :

$$k_1 (a - x_e) = k_2 x_e \quad \dots\dots\dots (58)$$

حيث x_e هي كمية A المتحللة أو B المتكونة عند الاتزان :

$$\therefore k_2 = k_1 \frac{a - x_e}{x_e} \quad \dots\dots\dots (59)$$

$$k_2 + k_1 = \frac{k_1 a}{x_e} \quad \dots\dots\dots (60)$$

وبتعويض (59) في (57) نحصل على :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 (a - x) - k_1 x \left(\frac{a - x_e}{x_e} \right) \\ &= k_1 a - k_1 x - k_1 \frac{xa}{x_e} + k_1 x \\ &= k_1 a \left(1 - \frac{x}{x_e} \right) \\ &= \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \quad \dots\dots\dots (61)\end{aligned}$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\begin{aligned}\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} &= \int_0^t k_1 a \frac{dt}{x_e} \\ - \left[\ln (x_e - x) \right]_0^x &= \frac{k_1 a}{x_e} \left[t \right]_0^t \\ \ln \frac{x_e}{x_e - x} &= \left(\frac{k_1 a}{x_e} \right) t \quad \dots\dots\dots (62)\end{aligned}$$

وبتعويض المعادلة (62) في (60) نحصل على :

$$\begin{aligned}\ln \frac{x_e}{x_e - x} &= (k_2 + k_1) t \\ \therefore k_2 = k_1 &= \frac{I}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad \dots\dots\dots (63)\end{aligned}$$

وهي نفس صورة معادلة تفاعل من الرتبة الأولى . أى أن التفاعل العكسى من الرتبة الأولى يمكن معاملته لو كان غير عكسى مع استبدال a بالقيمة x_e ومن المعروف أن ثابت الاتزان K لأى تفاعل عكسى هى النسبة بين ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسى :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots (64)$$

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

وجد عملياً أن الزيادة في درجة الحرارة غالباً تزيد من سرعة التفاعل دون تغيير في رتبة التفاعل فمثلاً إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى عند درجة حرارة T_1 فإن ازدياد الدرجة إلى T_2 يزيد في السرعة ويظل التفاعل من الرتبة الأولى . ويعبر عن تأثير درجة الحرارة على السرعة للتفاعل بالصورة الآتية :

معامل درجة الحرارة : (The Temperature Coefficients)

تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى زيادة كبيرة في السرعة وبالتالي في ثابت السرعة ، والاستثناء الوحيد لهذه القاعدة هو التفاعل :



الذى يظهر معامل سالباً صغيراً لدرجة الحرارة أى أن السرعة تقل قليلاً بازدياد درجة الحرارة ومعامل درجة الحرارة هو في الواقع تعبير تقريبي وينص على أن زيادة في درجة الحرارة قدرها 10°C تزيد سرعة التفاعل مرتين إلى ثلاث مرات :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \text{ to } 3$$

حيث k_t هي ثابت السرعة عند الدرجة t° ، k_{t+10} هي نفس الثابت عند 10°C أعلى وقد لوحظت هذه الزيادة الكبيرة في سرعة التفاعل في التفاعلات الغازية والسائلة فمثلاً في حالة التحلل الغازي للإستيلدهيد فإن زيادة قدرها 162°C تزيد من سرعة التفاعل 450 مرة . وهذا المعامل ليس دقيقاً لأنه ينقص بزيادة درجة الحرارة فإذا كانت قيمته 3 مثلاً عند الارتفاع من $30 - 40^\circ \text{C}$ تصبح قيمته أقل بكثير عند الارتفاع من $300 - 310^\circ \text{C}$:

$$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 3 , \quad \frac{k_{310}}{k_{300}} < 3$$

معادلة أرهينيوس : (The Arrhenius Equation)

لاحظ أرهينيوس أن التمثيل البياني للعلاقة بين ثابت السرعة k ودرجة الحرارة T تعطى خطاً مستقيماً إذا رسم لوغاريتم ثابت السرعة مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة ويعبر عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية :

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad \dots\dots\dots (65)$$

حيث B, A هما ثوابت بدائية موجبة ويمكن الحصول على قيمتهما من تقاطع وميل الخط المستقيم على التوالى ويمكن التعبير عن المعادلة (٦٥) بالصورة الآتية :

$$k = A e^{-B/T} \quad \dots\dots\dots (66)$$

ويتضح أن ثابت السرعة يزداد فى صورة منحنى مع درجة الحرارة وقد فسر أرهينيوس هذه المعادلة فى الصورة التالية :

$$k = A e^{-E/RT} \quad \dots\dots\dots (67)$$

حيث E هى طاقة التنشيط للتفاعل ، A تعرف بمعامل أرهينيوس ، R هو الثابت العام للغازات . تسمى معادلة (67) بمعادلة أرهينيوس بأخذ اللوغاريتمات لهذه المعادلة نحصل على :

$$\ln k = \frac{E}{RT} + \ln A \quad \dots\dots\dots (68)$$

$$\ln k = \frac{E}{2.303} + R t + \log A \quad \dots\dots\dots (69)$$

بتشابه هذه المعادلة مع المعادلة الأولى (65) وتساوى القيم $(-E/2.303 R)$ ميل الخط المستقيم الناتج من رسم $\log k$ مع $1/T$ كما أن القيمة $\log A$ تساوى تقاطع هذا الخط كما يتضح من شكل (٨) ويلاحظ أن وحدات A هى نفس وحدات k وعلى هذا فهى تعتمد على رتبة التفاعل كما يلاحظ أن E لها قيمة موجبة دائماً لأن ميل الخط المستقيم سالب دائماً :

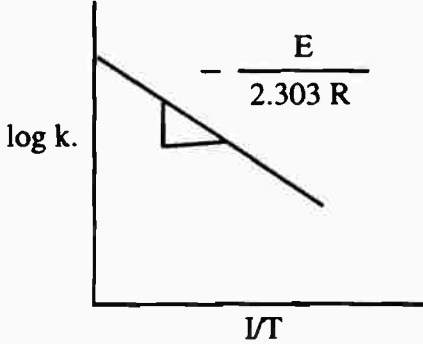
$$E = -2.303 R \times \text{الميل}$$

وبإجراء التفاضل للمعادلة (68) بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على : $\frac{E}{R T^2}$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta E}{R T^2} \dots\dots\dots (70)$$

بفصل المتغيرات وإجراء التكامل

بين الحدود نحصل على :



$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{R T^2} dT$$

وبفرض أن E لا تتغير مع T نحصل

على :

(أ) شكل

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

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \dots\dots\dots (71)$$

ويتضح من المعادلة (71) أنه بمعرفة قيمتين لثابت السرعة عند درجتى حرارة

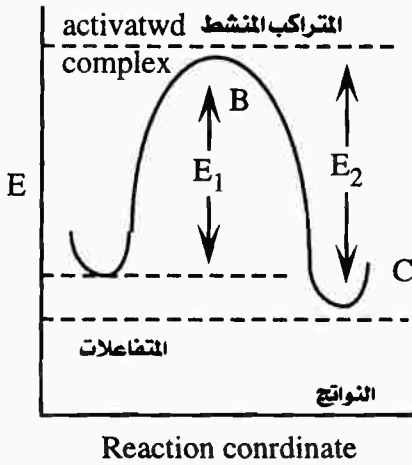
مختلفتين يمكن تعيين قيمة ΔE .

طاقة التنشيط والمتراكب المنشط :

(Energy of Activation and the Activated Complex)

يتضح من المعادلة (67) أنه عند درجة حرارة معينة كلما زادت قيمة طاقة التنشيط (E) كلما قلت قيمة ثابت السرعة وبالتالي تقل سرعة التفاعل . أى أن التفاعلات السريعة لها قيمة منخفضة لطاقة التنشيط والتفاعلات البطيئة لها قيمة عالية من هذه الطاقة وقد أدت هذه النتيجة إلى أن يفترض أرهينيوس أن التفاعلات التى تتضمن جزأين أو أكثر لا تتم إلا بعد اصطدام هذه الجزيئات ببعضها . ولكن بمقارنة سرعة التفاعل المحسوبة على هذا الأساس بواسطة النظرية الحركية مع سرعة التفاعل المقاسة عملياً وجد أن الأولى تزيد كثيراً عن

الأخيرة حوالي (١٠) ^٨ مرة - وقد استنتج أرهينيوس من هذا الاختلاف أن الجزيئات لا بد أن تنشط قبل أن تتفاعل عند الاصطدام . وعلى هذا الأساس فإن المواد المتفاعلة لا تعطى النواتج مباشرة ولكنها لا بد أن تعبر أولاً حاجزاً من الطاقة



شكل (٩)

ولا بد أن يكون لها طاقة كافية لتجعلها قادرة على هذا العبور . ويتضح هذا من الشكل رقم (٩) حيث تمثل A طاقة المواد المتفاعلة ، C طاقة النواتج ، B الحد الأدنى للطاقة الذي يجب أن تمتلكه المواد المتفاعلة لكي يتم التفاعل وتسمى الجزيئات في الحالة B بالجزيئات المنشطة وبما أن الجزيئات لا بد أن تنشط قبل إتمام التفاعل فإن التفاعل لا يمر مباشرة من A إلى C ولكي يمر في الطريق ABC .

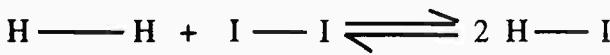
وبمعنى آخر فإن الجزيئات لا بد أن تتسلق أولاً حاجز الطاقة ثم تنزل منه لتعطى النواتج وتسمى الطاقة التي تمتصها المواد المتفاعلة عند A لكي تصبح منشطة بطاقة التنشيط للتفاعل $A \rightarrow C$ وتساوى قيمتها $E_1 = E_B - E_A$ أى الفرق في الطاقة بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة وكذلك فإن طاقة التنشيط للتفاعل العكسى $C \rightarrow A$ تساوى : $E_2 = E_B - E_C$ ويعبر عن الفرق E كما يلي :

$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 \\ &= (E_B - E_A) - (E_B - E_C) \\ &= E_C - E_A \end{aligned} \quad (72)$$

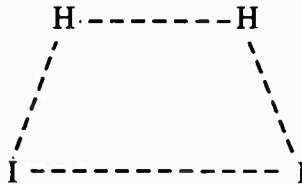
ولكن E هى الفرق فى الطاقة بين النواتج والمواد المتفاعلة وتمثل حرارة التفاعل عند حجم ثابت .

طبيعة المتراكب المنشط ، (Nature of the Activated Complex)

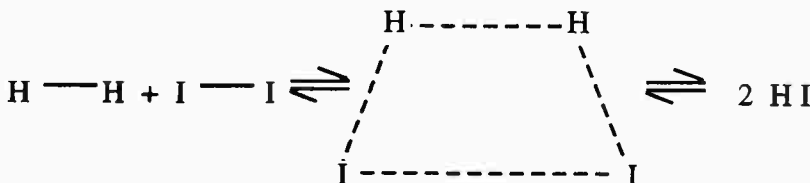
يتضح مما سبق أن المتراكب المنشط ليس مجرد جزيء عادى ولكنه متراكب من اثنين أو أكثر من الجزيئات المتفاعلة وهو ليس مجرد مركب متوسط ولكنه عبارة عن جزيء تكون الروابط بين الذرات فيه باستمرار فى عملية تكون وتكسير أى أن الروابط ليست محددة تماماً كما هو الحال فى جزيئات المواد المتفاعلة والنواتج . فمثلاً التفاعل الآتى :



الذى وجد أنه من الرتبة الثانية . ولكى يتفاعل الهيدروجين واليود لتكوين يوديد الهيدروجين لابد أن تصطدم جزيئات الهيدروجين واليود أولاً . ويمتلك كسر معين فقط من الصدمات كمية كافية من الطاقة التى تؤدى إلى تكوين المتراكب المنشط الذى يمكن تمثيله كما يلى :



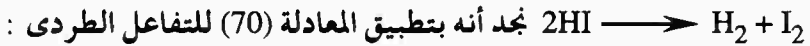
حيث تمثل الخطوط المتقطعة طبيعة الروابط غير المحددة وهناك احتمالان لهذا المتراكب أولهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتى هيدروجين ويود وينتج جزيء HI وثانيهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتى هيدروجين وذرتى يود لتكوين المواد المتفاعلة مرة أخرى كما يلى :



ويلاحظ أن كلاً من الهيدروجين واليود فى التفاعل الطردى ويوديد الهيدروجين فى التفاعل العكسى لابد أن يمرروا خلال المتراكب المنشط لكى يتم التفاعل .

وعموماً فإن المتراكب المنشط يمكن اعتباره حاجزاً للطاقة يجب أن يقهر لكى يتم التفاعل والطريقة الوحيدة لحدوث هذا أن تحصل الجزيئات المتفاعلة على طاقة التنشيط الضرورية لكى تصل إلى هذا الحاجز .

يمكن استعمال الاعتبارات السابقة مع معادلة أرهينيوس للحصول على العلاقة بين ثابت الاتزان ودرجة الحرارة وعلى هذا ففى التفاعل العكسى



$$\frac{d \ln k_f}{dt} = \frac{E_2}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (73)$$

وبالنسبة للتفاعل العكسى :

$$\frac{d \ln k_r}{dt} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (74)$$

حيث E_1 , E_f هما ثابت السرعة وطاقة التنشيط للتفاعل الطردى على التوالى ، E_2 , E_r هما نفس الكميات للتفاعل العكسى ويطرح (74) من (73) نحصل على :

$$\frac{d \ln (k_r / k_f)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (75)$$

وعند الاتزان تتساوى سرعة التفاعل الطردى والعكسى $R_f = R_r$

$$R_f = k_f \left[\text{H}_2 \right] \left[\text{I}_2 \right]$$

$$R_r = k_r \left[\text{HI} \right]^2$$

وعند الاتزان :

$$k_f = \left[\text{H}_2 \right]_{\text{eq}} \left[\text{I} \right]_{\text{eq}} = k_r \left[\text{HI} \right]_{\text{eq}}^2 \quad \dots\dots (76)$$

حيث (eq) تعنى اتزان .

ومن المعادلة (76) يتضح أن :

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq} [I_2]_{eq}} = K_C \quad \dots\dots\dots (77)$$

حيث k_c هي ثابت الاتزان ويساوى $\frac{k_f}{k_r}$ بالتعويض فى المعادلة (75) نحصل على :

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (78)$$

$$= \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (79)$$

وإذا كانت K_{C1} , K_{C2} هما ثابتا الاتزان عند درجات الحرارة T_1 , T_2 على التوالى وبإجراء التكامل للمعادلة (79) بفرض أن E لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

$$\log \left(\frac{K_{C2}}{K_{C1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\log \left(\frac{K_{C2}}{K_{C1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \dots\dots (80)$$

وبالرغم من أن نظرية أرهينيوس أضافت إيضاحات كثيرة للعمليات التى تحدث فى التفاعل الكيميائى إلا أنها كانت بداية فقط وكان لابد من تحسينها لكى تعطى نتائج أفضل .

نظرية الاصطدام في سرعة التفاعلات

(The Collision Theory of Reaction Rates)

تختص هذه النظرية بمحاولة تفسير حركية التفاعلات بمعلومية السلوك الجزيئي للأنظمة المتفاعلة وسنبحث هذه النظرية فيما يلي أولاً بالنسبة للتفاعلات الجزيئية ثم بالنسبة لأحادية وثلاثية الجزيئية على التوالي .

نظرية الاصطدام للتفاعلات أحادية الجزيئية :

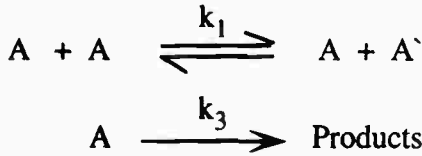
(The Collision Theory of Unimolecular Reactions)

وضع لندمان سنة ١٩٢٣ تفسيراً لنظرية الاصطدام في حالة التفاعلات أحادية الجزيئية عندما كان من المعتقد أن كل حالات الاصطدام لا تحدث إلا في التفاعلات ثنائية الجزيئية . وقد بنى لندمان نظريته كما يلي : إذا كان لدينا وعاء يحتوى على تفاعل يتضمن جزيئات من المادة A فإن الجزيئات تصطدم ببعضها في صورة مستمرة ونتيجة لهذا تصبح بعض الجزيئات منشطة ويجب ملاحظة أن الجزيئات المنشطة في هذه الحالة هي جزيئات منفردة وليست متراكبات منشطة مكونة من جزيئين أو أكثر .

وتؤدي هذه الحالة الزائدة في الطاقة الممتصة بواسطة الجزيئات المنشطة إلى كسر الروابط داخل هذه الجزيئات وبالتالي تتحلل إلى النواتج . وقد افترض لندمان أن هناك فترة زمنية محددة بين عملية التنشيط بواسطة الاصطدام وعملية كسر الروابط .

أى أن الجزيئات المنشطة لا تتحلل في الحال ولكنها تظل في الحالة المنشطة لفترة زمنية معينة . ونتيجة لهذا يصبح من الممكن للجزيئات المنشطة أن تصبح غير منشطة مرة أخرى عن طريق الاصطدام بجزيئات أقل طاقة وعلى هذا فإنه يوجد طريقان تستهلك بواسطتهما الجزيئات المنشطة أولهما عن طريق

الاصطدام بالجزيئات الأقل نشاطاً حيث تصبح جزيئات عادية واثنيهما عن طريق التحلل الذى يؤدي إلى النواتج ويمكن تمثيل هذه الصورة كما يلي :



حيث A^* هي الجزيئات المنشطة ، k_1 ، k_2 ، k_3 هم ثوابت تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط والتحلل على التوالي . ويلاحظ أن تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط هي تفاعلات ثنائية الجزيئية بينما تفاعل التنشيط أحادى الجزيئية .

ويمكن كتابة سرعة اختفاء المادة A كما يلي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A^2 - K_2 C_A C^*_A \dots\dots\dots (86)$$

وذلك لأن A تفقد في التفاعل الطردى وتكون في التفاعل العكسى وحساب تركيز الجزيئات النشطة نتبع الطريقة التالية :

فى بداية التفاعل يزداد تركيز (A) بسرعة ولكن بمجرد أن تتكون تبدأ فى التفاعل . ونتيجة لهذا فإن بعد فترة زمنية قصيرة جداً تصبح السرعة التى تتكون بها A^* مساوية للسرعة التى تستهلك بها . وهكذا فإن تركيز الجزيئات المنشطة يصبح صغيراً جداً وتكون قيمته ثابتة تقريباً بعد فترة صغيرة جداً وبالتالي نحصل على الشرط الآتى :

$$\frac{dC^*_A}{dt} = 0 \dots\dots\dots (87)$$

أى أن :

$$\frac{dC^*_A}{dt} = 0 = K_1 C_A - K_2 C_A C^*_A - K_3 C^*_A \dots\dots\dots (88)$$

وذلك لأن A^* تتكون من التفاعل الثنائى الجزيئية الأمامى وتستهلك فى

التفاعل ثنائي الجزيئية الخلفى وكذلك فى تفاعل التحلل أحادى الجزيئية ومن المعادلة (98) نحصل على :

$$C_A = \frac{K_1 C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \dots\dots\dots (89)$$

وبالتعويض فى (86) نحصل على :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \dots\dots\dots (90)$$

وعند الضغوط العالية يكون تركيز جزيئات الغاز عالية نسبياً وتكون للجزيئات المنشطة فرصة للاصطدام مع بعضها (وبالتالي تصبح غير منشطة) أكبر من فرصتها للتحلل معطية النواتج . وهذا يعنى أن تفاعل عدم التنشيط يحدث بسرعة أكبر من تفاعل التحلل أى أن $K_2 C_A$ تكون أكبر بكثير من K_3 وعلى هذا فيمكن إهمال K_3 بالنسبة إلى $K_2 C_A$ فى المعادلة (90) وتصبح النتيجة :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_2 C_A} = K' C_A \dots\dots\dots (91)$$

حيث k' تساوى $K_1 K_2 / K_3$ وهذا يعنى أن سرعة التفاعل تصبح من الرتبة الأولى بالنسبة لتركيز المادة المتفاعلة عند الضغوط العالية كما لوحظ عليها .

وفى الضغوط المنخفضة تكون هناك جزيئات غازية أقل فى الوعاء . وبالتالي فإن أى جزيئات منشطة تجد فرصة أقل للاصطدام . وهذا يعنى أن الجزيئات المنشطة ستظل على حالتها لفترة أطول قبل أن تفقد طاقتها مرة أخرى بواسطة الاصطدام . أى أنه ستكون هناك فرصة أكبر للتحلل أى أنه فى حالة الضغوط المنخفضة تصبح سرعة التحلل أكبر بكثير من سرعة عدم التنشيط وتكون أكبر بكثير من $K_2 C_A$ والتى يمكن إهمالها وتصبح المعادلة (90) كما يلى :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_3} = K_1 C_A^2 \dots\dots\dots (92)$$

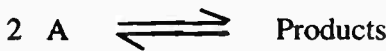
ويتضح من هذه المعادلة أن التفاعل أصبح ثنائي الرتبة عند الضغوط المنخفضة وهذا التغير من الرتبة الأولى إلى الثانية بانخفاض الضغط ثبت حدوثه عملياً في تفاعلات غازية كثيرة وهكذا فإن نظرية لندمان للاصطدام قد نجحت في تفسير النتائج العملية وأعطت حلاً معقولاً لحركية التفاعل .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثنائية الجزيئية :

(Collision Theory of Bimolecular Reactions)

تهدف هذه النظرية إلى حساب سرعة التفاعل بمعلومية عدد الصدمات الجزيئية وطبقاً لهذه النظرية فإنه لكي يتفاعل جزيئان لابد أن يصطدما ببعضهما وثنائياً أن يمتلكا عند الاصطدام طاقة كافية لكي يصبحا منشطين ومعنى هذا أنه من بين كل الصدمات الحادثة نجد أن الصدمات المثمرة هي فقط تلك التى تتضمن جزيئات منشطة ويوجد شرط ثالث للصدمة لكي تؤدي إلى التفاعل وهذا الشرط هو أن تكون الجزيئات موجهة بطريقة معينة عند لحظة الاصطدام وذلك حتى يتم تنظيم الذرات بأدنى طاقة وبأسرع وقت .

نفترض الآن حالة اصطدام بين جزيئين متشابهين فى التفاعل الثنائى الجزيئية الآتى :



ويعبر عن سرعة هذا التفاعل بمعلومية اختفاء المادة A كما يلي :

$$- \frac{dC_A}{dt} = K C_A^2$$

فإذا كانت z هى عدد الجزيئات المصطدمة فى السنتيمتر المكعب فى الثانية لكل جزيغرام فى اللتر من المادة المتفاعلة ، وإذا كانت q هى الكسر المنشط من هذه الجزيئات فإن ثابت السرعة للتفاعل معبراً عنه بالجزيئات فى كل سنتيمتر مكعب فى الثانية الواحدة يكون كما يلي :

$$K = Zq \text{ ثانية / سم}^3 \text{ جزئ} \quad \dots\dots\dots (81)$$

وبالنسبة للتفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية يمكن حساب كل من q , Z بواسطة نظرية الحركة للغازات وتأخذ كل منهما القيم الآتية :

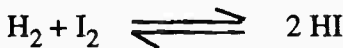
(أ) **بالنسبة لقيمة Z :**

$$Z = 0.921 \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \quad \dots\dots\dots (82)$$

وذلك بالنسبة لجزيئين من نفس النوع . أما بالنسبة لجزيئين مختلفين تكون Z كالآتى :

$$Z = n_1 n_2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8 \pi RT (M_2 + M_1)}{M_1 M_2}} \quad (83)$$

حيث $\sigma_1 + \sigma_2$ هما الأقطار الجزيئية للجزيئين ، M_1 , M_2 هما وزنيهما الجزيئى ، n_1 , n_2 هما عدد الجزيئات من كل نوع فى كل سنتيمتر مكعب عند درجة الحرارة T . وتستخدم المعادلة (82) عندما تكون الجزيئات المتفاعلة كلها متشابهة كما فى التفاعل $2 HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ (82) . أما المعادلة (83) فتستخدم عندما يختلف الجزيئين كما فى التفاعل :



(ب) **بالنسبة لقيمة q :**

وتحسب أيضاً من نظرية الحركة للغازات وتساوى قيمتها كما يلى :

$$q = \frac{n_1}{n} = e^{-E/RT} = \frac{\text{عدد الجزيئات النشطة}}{\text{العدد الكلى للجزيئات}}$$

وذلك لأن q تمثل النسبة بين عدد الجزيئات النشطة n^* والعدد الكلى للجزيئات n فى السنتيمتر المكعب .

وبالتعويض فى المعادلة (81) نحصل على :

$$K = Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (84)$$

حيث تأخذ Z القيمة المعطاة بالمعادلة (82) في حالة الجزيئات المتشابهة والمعادلة (83) في حالة الجزيئات المختلفة .

وقد ثبتت صحة نظرية الاصطدام في التفاعلات ثنائية الجزيئية في حالات كثيرة حيث لوحظ التوافق بين السرعة المحسوبة والمقاسة عملياً كما في حالة تحلل يوديد الهيدروجين وكثير من التفاعلات ثنائية الجزيئية في المحاليل . وبالرغم من هذا فإنه توجد حالات كثيرة كانت فيها السرعة المحسوبة أعلى بكثير من السرعة المقاسة (١٠٩ مرة) وفي هذه الحالات تكتب المعادلة (84) كالآتي :

$$K = PZ e^{-E/RT} \dots\dots\dots (85)$$

وتسمى P بعامل الاحتمال وهو يمثل الفرق بين القيمة المحسوبة والمقاسة لثابت السرعة وتأخذ P قيمة تتراوح بين الوحدة في الحالات التي تتبع نظرية الاصطدام إلى حوالي ١٠-٩ في الحالات الأخرى . ومن عيوب نظرية الاصطدام أنها لا تدخل في الاعتبار إنتروبيا التنشيط وهي كمية مهمة جداً .

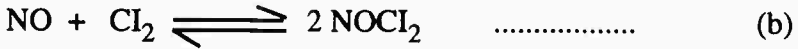
نظرية الاصطدام للتفاعلات ثلاثية الجزيئية ،

(Kinetic Theory of Termolecular Reactions)

تشير هذه النظرية إلى أن حدوث صدمات بين ثلاثة أجسام في نفس اللحظة ليست كبيرة الاحتمال وتبعاً لذلك لا يمكن تفسير ميكانيكية التفاعلات ثلاثية الرتبة على هذا الأساس . وقد اتضح أن هذه التفاعلات في الحالة الغازية يمكن تفسيرها على أساس التفاعلات ثنائية الجزيئية فمثلاً في التفاعل بين أكسيد النيتريك والكلور .



وضعت الميكانيكية التالية لتفسيره :



ومجموع الخطوتين الأخيرتين يعطى التفاعل الكلى (a) وتمثل الخطوة (b) انزاناً له ثابت k يساوى :

$$k = \frac{C_{\text{NOCl}_2}}{C_{\text{NO}} C_{\text{Cl}_2}}$$

أى أن :

$$C_{\text{NOCl}_2} = K C_{\text{NO}} C_{\text{Cl}_2} \quad \text{.....} \quad (93)$$

وتعطى سرعة تكون النتائج من الخطوة (c) بالمعادلة الآتية :

$$= K' C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{NOCl}_2} \quad \text{.....} \quad (94)$$

وبتعويض معادلة (93) فى (94) نحصل على :

$$= K' K C_{\text{No}}^2 \cdot C_{\text{Cl}} \quad \text{.....} \quad (95)$$

وفى معادلة تفاعل من الرتبة الثالثة حيث k تساوى k' . وبنفس الطريقة يمكن تفسير باقى التفاعلات الغازية من الرتبة الثالثة والتى تتضمن أكسيد النيتريك .

التفاعلات المتسلسلة : (Chain Reactions)

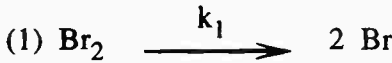
تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أى جسيم لا يؤدى فقط إلى اشتراط هذا الجسيم فى التفاعل ولكن يؤدى إلى اشتراك جسيمات أخرى كثيرة فى التفاعل . وفى هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة (التى قد تكون ذرات أو شقوق حرة أو أيونات أو جزيئات مثارة) لكى تعطى خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة

وبتعبير آخر فإن التفاعل المتسلسل هو الذى تتفاعل فيه نواتج الخطوة الأولى مع المادة الأصلية ثم تتفاعل نواتج هذه الخطوة الثانية مرة أخرى مع المادة الأصلية وهكذا لتعطى فى النهاية سلسلة من التفاعلات المتكررة ويتم خلق هذه السلسلة (أى تكون الجسيمات المنشطة بواسطة طرق مختلفة) .

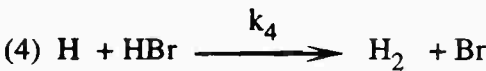
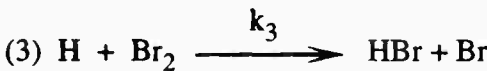
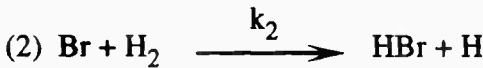
وفى سنة ١٩٠٦ وجد لندمان التفاعل بين الهيدروجين والبروم لتكوين بروميد الهيدروجين لا يمكن تفسير حركيته على أسس بسيطة بل يمثل بالمعادلة التالية :

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{K C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k' C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

وقد فسر بولانى هذه المعادلة سنة ١٩٢٠ على أسس ميكانيكية تتضمن فى الخطوة الأولى منها تفكك جزيئات البروم إلى ذرات البروم :



يتبعها الخطوات التالية :



يمر هذا التفاعل المتسلسل فى سلسلة من المراحل المتتابعة والتي تخلق بواسطة خطوة أولية مناسبة . ففى هذا التفاعل كما أيضاً فى تفاعل الهيدروجين والكلور المماثل تكون الخطوة الأولى هى ظهور ذرات البروم والكلور . وتسمى هذه الخطوة خلق السلسلة .

طرق خلق السلسلة : (Initiation of Chains)

ويمكن خلق السلاسل بالطرق الآتية :

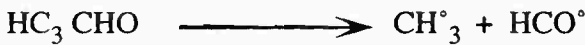
١ - **الطاقة الحرارية** : إذا سخن الكلور مثلاً بشدة فإنه يتفكك إلى ذرات الكلور وبهذا يمكنه خلق تفاعل الهيدروجين والكلور .

٢ - **الطاقة الضوئية الكيميائية** : وجد في التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين والكلور أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي إلى تفاعل جزيء واحد فقط من كل من الهيدروجين والكلور ولكن يؤدي إلى تفاعل جزيئات عديدة منهما .

٣ - **إدخال أبخرة فلزية** : مثل بخار الصوديوم الذي ينتج ذرات حسب التفاعل التالي :



٤ - **تكون الشقوق الحرة** : مثل $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $\text{HC}_3\text{CO}^\bullet$ وهذه الشقوق بعد تكوينها تتفاعل مع الجزيئات ولكنها تسترد بعد ذلك لتحافظ على استمرار السلسلة مثلاً :



أو في وجود الأكسجين مثلاً :



وكذلك أيضاً :

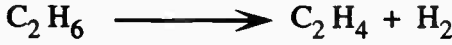


٥ - **على جدران الوعاء الحاوي** : كما في حالة التفاعلات المتسلسلة :



التفاعلات المتسلسلة المتضمنة شقوقاً حرة :

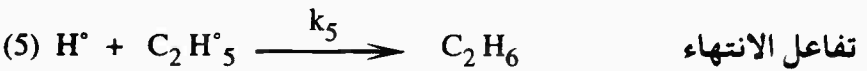
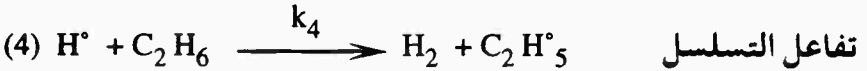
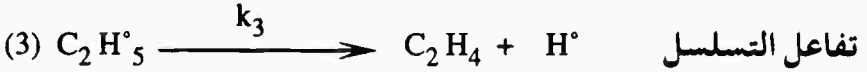
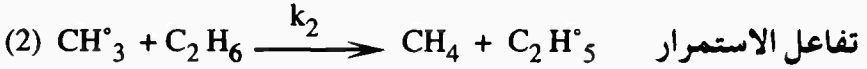
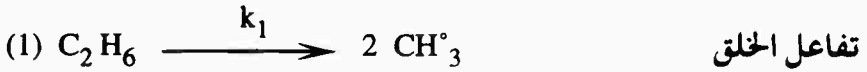
مثال لهذه الحالة هو التحلل الغازى للإيثان :



وقد وجد عملياً أنه تفاعل من الرتبة الأولى أى أن :

$$-\frac{d\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} = K \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} \dots\dots\dots (96)$$

ونتيجة لاكتشاف الشقوق الحرة فى هذا التفاعل وضعت الميكانيكية التالية لتفسر النتائج الملاحظة .

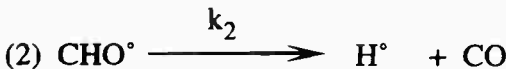
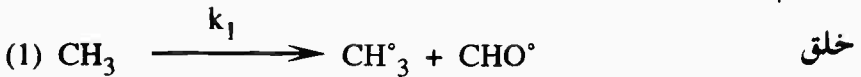


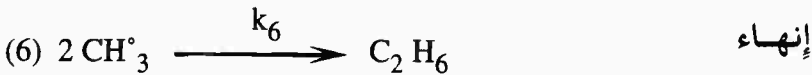
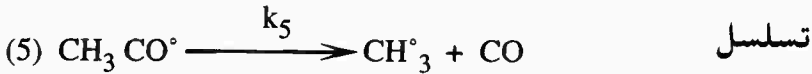
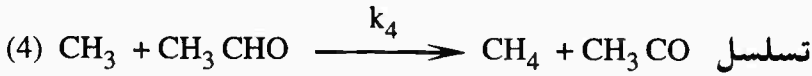
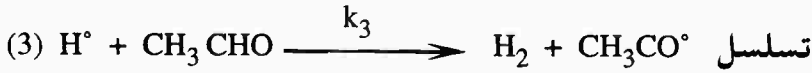
وتؤدى هذه الميكانيكية إلى المعادلة (96) وفيها قيمة k كما يلى :

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{2 k_5} \right)^{1/2}$$

مثال آخر : هو التفاعل الضوئى للإستيتالدهيد عند درجة حرارة أعلى من

٣٠٠° م :





وقد وجد أن السرعة الكلية للتفاعل تساوى سرعة الخطوة (٤) أو (٥)

$$\text{السرعة} = k_4 (k_1 / k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

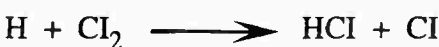
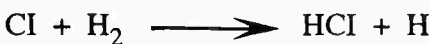
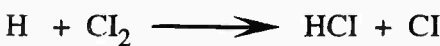
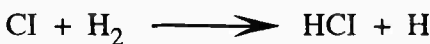
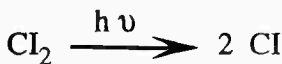
$$= k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

وتتفق هذه النتيجة مع الرتبة ٣ / ٢ التى وجدت عملياً .

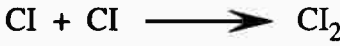
طرق إنهاء السلاسل :

يستمر التفاعل المتسلسل حتى تستهلك كل المواد ويمكن أيضاً أن تنتهى السلسلة إذا أوقفت أو كسرت إحدى الحلقات أو إذا استهلكت الجسيمات المنشطة بإحدى الطرق الآتية :

١ - **تأثير الجدار** : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضها عند الجدار ويمثل هذا بخطوات الإنهاء فى كل من المثالين السابقين . وكذلك فى تفاعل الاتحاد الضوئى بين الهيدروجين والكلور :

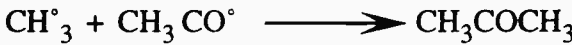
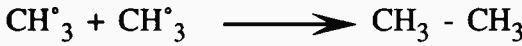
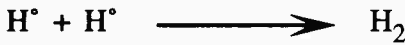


وتنتهى السلسلة بالتفاعلات الآتية التى تتضمن اتحاد الذرات .



ويمكن أيضاً إنهاء التفاعل الضوئى للإستالدهيد المذكور سابقاً بالطرق

الآتية :



وتفاعلات الانتهاء هذه طاردة للحرارة بدرجة كبيرة ولا بد من وجود مادة

ثالثة (الجدار) لكى تمتص الحرارة الناتجة .

٢ - **وجود الموانع** (Inhibitors) : يمكن إنهاء السلاسل بوجود بعض

المواد الصلبة الخاملة كالكأف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً وتعتبر هذه الظاهرة دليلاً قوياً على حدوث التفاعل المتسلسل .

٣ - **ملاحظة أيضاً** وجود تأثير مانع لبعض المركبات على تفاعلات

متسلسلة كثيرة فمثلاً فى الأكسدة الذاتية لكبريتيت الصوديوم يتوقف التفاعل باستعمال الهيدروكينون كذلك يمكن منع تحلل فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة الأسيتانيليد . ويمكن للأكسجين فى تفاعل الهيدروجين والكلور أن يزيل ذرات الهيدروجين معطياً فوق أكسيد الهيدروجين وكذلك يستطيع أن يزيل ذرات الكلور مكوناً ClO . وتعمل بعض المواد التى تحتوى على النتروجين مثل الأمونيا أو الزلال على إزالة ذرات الكلور لكى تتفاعل معها بنفسها وهكذا تنتهى السلسلة .

التفاعلات في المحاليل (Reaction in Solution)

صحة نظرية الاصطدام البسيطة :

من المعروف عملياً أن معظم التفاعلات المعروفة تتم في الحالة السائلة أو في المحاليل . وحيث إنه يمكن حساب عدد الاصطدام z في المعادلة $(k = ze^{-E/RT})$ بسهولة باستعمال الأقطار الجزيئية المشتقة من قياسات اللزوجة أو بأى طريقة أخرى كما يمكن تعيين E من التغير في سرعة التفاعل مع درجة الحرارة يصبح من المستطاع اختيار صحة نظرية الاصطدام البسيطة ومدى انطباق النتائج المحسوبة بالمقاسة عملياً . وقد وجد هذا التطابق في حالات كثيرة في تفاعلات غازية وفي المحاليل . ولكنه توجد عدة أمثلة سميت بالتفاعلات « البطيئة » حيث وجد أن سرعة التفاعل في المحاليل أبطأ بكثير مما كنا نتوقع فمثلاً التفاعل بين يوديدات الألكيل والأمينات الثلاثية تكون سرعته أقل بمقدار 10^{-1} من القيمة المحسوبة . وقد كان من المعتقد أولاً أن بطء تفاعلات كثيرة في المحاليل سببه أن الجزيئات النشطة تفقد طاقتها عن طريق الاصطدام بجزيئات المذيب ولكن ثبت أن معظم هذه التفاعلات تتم بنفس البطء أو أبطأ في الحالة الغازية وللتغلب على هذه الصعوبة حورت المعادلة السابقة لتصبح :

$$k = p Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (97)$$

حيث p تسمى عامل الاحتمال وهى عبارة عن مقياس لانحراف التفاعل الحقيقى عن السلوك المثالى الذى تتطلبه نظرية الاصطدام البسيطة وللتفاعلات « البطيئة » تكون قيمة p صغيرة $(10^{-1} - 10^{-8})$ ولكن هذا التعديل ليس كافياً خاصة أن بعض التفاعلات (الأيونية بالذات) لها p أكبر من الوحدة .

نظرية الاصطدام في المحاليل :

نتيجة لتطبيق نظرية الاصطدام على التفاعلات في المحاليل مثل التحلل المائي الأميدات والأسترات في المحاليل المائية وتكوين أملاح الأمونيوم الرباعية من الميتا - البارا - نيتروكلوريد البنزيل في محلول البنزين لوحظ أن السرعة المقاسة أبطأ بكثير من المحسوبة نظرياً .

وعلى أساس المعادلة (97) بفرض أن عدد الاصطدام Z لتفاعل ثنائي الجزيئية له نفس القيمة في الحالة الغازية في المحاليل فقد وجد أن قيمة عامل الاحتمال P تقل قيمته إلى $(10^{-5} - 10^{-8})$ في الوقت الذي كان يعتقد أنه يساوي الوحدة في كل التفاعلات ثنائية الجزيئية . وعلى هذا فإن القيمة الصغيرة لثابت الاحتمال في المحاليل فسرت على أساس تأثير المذيب . ولكنه وجد أن هناك حالات كثيرة لها قيمة منخفضة من P في المحاليل وفي الحالة الغازية أيضاً . ولهذا فإنه قد يبدو أنه ليس هناك فرق كبير بين التفاعل في المحلول والتفاعل بين نفس المواد في الحالة الغازية . ولكن لا يجب أن يفهم من هذا أن المذيب ليس له أى تأثير ، لأن له في الواقع دوراً كبيراً وهاماً . ويمكن القول إن عدم التنشيط الناتج من اصطدام الجزيئات المنشطة مع جزيئات المذيب يتكافأ تماماً مع عدد مساو من الصدمات المنشطة .

نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات في المحاليل :

(Theory of Absolute Reaction Rates in Solution)

تختص نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات بإيجاد طريقة مطلقة لحساب سرعة التفاعل وتنص هذه النظرية على أنه في التفاعل العام التالي :



حيث $M^{\ddagger}$ هي المتراكب المنشط فإن ثابت السرعة $k^{\ddagger}$ يعطى بالمعادلة :

$$k^{\ddagger} = \frac{KT}{h} k^{\ddagger} \dots \dots \dots (98)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان : h هي ثابت بلانك ، $k^\ddagger$ هي ثابت الاتزان للتفاعل العكسى بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن $k^\ddagger$ في هذه المعادلة ليس هو ثابت الاتزان الحقيقى (أى الديناميكى الحرارى) ولكنه ثابت الاتزان الذى يتضمن التركيزات ولذلك يمكن كتابة المعادلة (98) كما يلى :

$$k^\ddagger = \frac{KT}{h} \frac{C_M^\ddagger}{C_A C_B} \dots\dots\dots (99)$$

حيث الكميات C تمثل التركيزات . ويعرف ثابت الاتزان الحقيقى كما يلى :

$$k_O^\ddagger = \frac{a_M^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{C_M^\ddagger}{C_A C_B} \times \frac{f_M^\ddagger}{f_A f_B} \dots\dots\dots (100)$$

حيث تستعمل درجات النشاط a بدلاً من التركيزات ، ومعروف أن العلاقة

$$a = Cf$$

بينهما كالتى :

حيث f هي معامل النشاط ومن المعادلات (99, 100) يمكن كتابة :

$$k^\ddagger = \left(\frac{KT}{h} k_O^\ddagger \right) \dots\dots\dots (101)$$

وهى الصيغة العامة لمعادلة ثابت السرعة . وبالنسبة لنظام غازى مثالى فإن معاملات النشاط تساوى الوحدة وتصبح المعادلة (101) مماثلة للمعادلة (98) .
وتحت هذه الظروف يمكن تمثيل ثابت السرعة الذى يساوى بالقيمة وعلى هذا

تصبح المعادلة (101) كالتى :

$$K^\ddagger = K_O \frac{f_A f_B}{f_M^\ddagger} \dots\dots\dots (102)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى تفاعل فى أى وسط حيث K_O هي ثابت السرعة فى الحالة المثالية (أى غاز عند ضغط منخفض جداً أو محلول مخفف جداً) فى هذه الحالة تساوى معاملات النشاط الوحدة وتصبح : $K^\ddagger = K_O$.

مقارنة سرعة التفاعلات في الحالة الغازية وفي المحاليل ،

في معظم التفاعلات الغازية عند الضغوط المتوسطة تكون معاملات النشاط قريبة من الوحدة لأن الانحراف عن الحالة المثالية ليس كبيراً ويصبح من الممكن تمثيل ثابت السرعة k_g لتفادى غازي بالقيمة k_0 . وإذا كانت k_s هي ثابت السرعة لنفس التفاعل في المحلول تصبح المعادلة (102) كالآتي :

$$k_s = k_0 \frac{f_A f_B}{f_M^\#} \dots\dots\dots (103)$$

وعلى هذا فإن النسبة بين ثابتي السرعة لأي تفاعل في المحلول وفي الحالة الغازية تكون كالآتي :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A f_B}{f_M^\#} \dots\dots\dots (104)$$

وإذا كانت سرعتان متساويتين فإن الطرف الأيمن للمعادلة (104) الذي يعرف بعامل النشاط الحركي يساوي الوحدة أما بالنسبة للتفاعل أحادي الجزيئية تكون المعادلة كالآتي :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A}{f_M^\#} \dots\dots\dots (105)$$

وإذا كانت المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط لهم تركيب متشابه فإن f_M يكونان متساويين تقريباً وتصبح سرعة التفاعل في المحلول مساوية لسرعته في الحالة الغازية . ولا توجد طريقة بسيطة لتقدير معاملات النشاط ولكن يمكن الحصول على قيم تقريبية من قياسات الإذابة على الغازات ، حيث يتضح أن f تكون قيمتها في حدود ٢١٠ لمواد كثيرة ويتضح من المعادلة (105) أنه في حالة التفاعلات ثنائية الجزيئية k_s تساوي تقريباً $100 k_g$. بينما في حالة التفاعلات الأحادية الجزيئية فإن $k_s = k_g$ تقريباً .

ويتضح مما سبق أن ثابت السرعة لتفاعل غازي أحادي الجزيئية لا يختلف كثيراً عنه في المحلول . ومن أمثلة ذلك تحلل خامس أكسيد النتروجين في الحالة

الغازية وفى عدة مذيبات . كذلك تحلل كل من أول أكسيد الكلور ، والأوزون المتصاعد بالكلور والتحلل الحرارى ليوديد الإيثيلين وكلها فى محلول رابع كلوريد الكربون . ويجب مراعاة صحة هذه النتيجة فقط فى الحالات التى لا يحدث فيها أى تفاعل بين المادة المتفاعلة والمذيب السائل . فإذا حدث هذا التفاعل فإن معامل النشاط يتغير بالدرجة التى يسبب معها اختلاف سرعة التفاعل فى المحلول عنها فى الحالة الغازية .

اعتبارات عامة لتأثير المذيب :

بالرغم من التعقيد الملاحظ فى دراسة تأثير المذيب فإن القواعد العامة التالية تعطى صورة لهذا التأثير :

١ - المذيبات القطبية تسرع التفاعلات التى ينتج عنها مواد قطبية وتبطئ التفاعلات التى ينتج عنها مواد غير قطبية فمثلاً فى التفاعلات بين ثلاثى إيثيل أمين ويوديد الإيثيل يكون الناتج عبارة عن ملح ، أى مادة أكثر قطبية من المواد المتفاعلة - وعلى هذا فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة قطبية المذيبات أما فى تفاعل أستلة الكحول فإن المادة المتكونة أقل قطبية من المواد المتفاعلة وتبعاً لذلك تقل السرعة بزيادة قطبية المذيب .

٢ - إذا كان الفرق فى القطبية بين المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط صغيراً فلا تتأثر سرعة التفاعل بنوع المذيب كما فى حالة تحلل خامس أكسيد النتروجين .

٣ - تفاعل المذيب مع المواد المتفاعلة (ظاهرة التذوب) له تأثير كبير على سرعة التفاعل من المعروف أن التذوب يقلل طاقة الوضع للمادة المتذوبة بكمية تساوى طاقة التذوب فإذا كانت إحدى أو كل المواد المتفاعلة متذوبة بينما المتراكب المنشط ليس كذلك فإن النقص فى طاقة الوضع بالنسبة للأول يسبب زيادة فى طاقة التنشيط للتفاعل وبالتالي نقصاً فى سرعة

التفاعل أما إذا كان المتراكب المنشط متذبذباً بينما المواد المتفاعلة ليست كذلك فإن طاقة الوضع للمتراكب المنشط تقل وبالتالي تقل طاقة التنشيط للتفاعل وتزداد سرعتها . أما إذا كانت كل من المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط متذبذباً فإنه لن يكون هناك تأثير كبير لنوع المذيب على سرعة التفاعل .

تأثير الأملاح على التفاعلات الأيونية :

(Primary Salt Effect in Ionio Reactions)

تتأثر ثوابت السرعة للتفاعلات بين الأيونات بالقوة الأيونية للمحلول . ويتوقف نوع هذا التأثير على شحنات الأيونات المتفاعلة . وقد وضع برونستد نظرية توضح هذا التأثير : إذا تفاعلت مادتا A , B مكونة متراكب غير ثابت AB الذى يتحلل معطياً النواتج :



فإنه من الممكن وضع معادلة حركية مبنية على سرعة تحلل المتراكب على أساس أنها الخطوة المتحكممة فى السرعة :

$$\frac{d x}{d t} = k C_{AB} \quad \dots\dots\dots (106)$$

ويمكن الحصول على الكمية C_{AB} من ثابت الاتزان K لتكوينها :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \times \frac{f_{AB}}{f_A f_B} \quad \dots\dots\dots (107)$$

$$C_{AB} = K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{d x}{d t} = K K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_O C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \quad \dots\dots\dots (108)$$

حيث يشمل الثابت k_O كلاً من ثابت السرعة K وثابت الاتزان k ويسمى الكسر الذى $f_A f_B / f_{AB}$ يتضمن معاملات النشاط بعامل النشاط الحركى . وعند تخفيف ما لا نهاية يساوى هذا العامل الوحدة وتصبح k_O فى المعادلة (103) هى ثابت السرعة فى هذا المحلول . والفرق بين هذا الثابت والثابت المقاس فى محلول ذى تركيز معين يعتمد على التغيير فى عامل النشاط الحركى مع التركيز . ومن معادلات (106) (108) نحصل على :

$$k = k_O \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \dots\dots\dots (109)$$

وهذه المعادلة مماثلة للمعادلة (103) وبأخذ اللوغاريتمات :

$$\log k = \log k_O + \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \dots\dots\dots (110)$$

ويمكن حساب عامل النشاط الحركى فى المحاليل المخففة باستعمال قانون ديبي - هيكال الذى ينص على أن معامل النشاط لأى أيون يعطى بالمعادلة التالية :

$$-\log f = 0.5 Z^2 \sqrt{\mu} \dots\dots\dots (111)$$

حيث Z هى شحنة الأيون ، μ هى القوة الأيونية والتعويض فى عامل النشاط الحركى نحصل على :

$$\begin{aligned} \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} &= \log f_A + \log f_B - \log f_{AB} \\ &= 0.5 (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2) \sqrt{\mu} \dots\dots (112) \end{aligned}$$

وحيث إن تكافؤ المتراكب المنشط لابد أن يساوى مجموع تكافؤات المواد المتفاعلة :

$$Z_A + Z_B = Z_{AB}, \therefore Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2 = -2 Z_A Z_B$$

$$\therefore \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} = Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

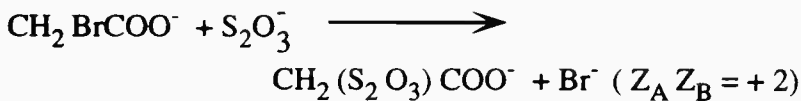
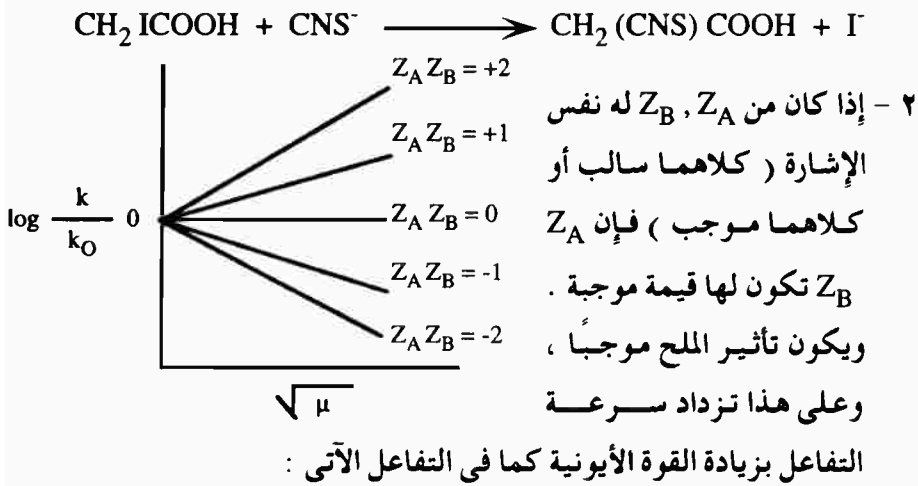
وبالتعويض فى (110) نحصل على :

$$\log k = \log k_O + Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

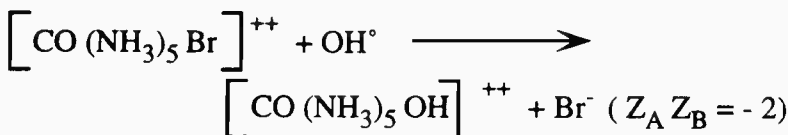
$$\log \frac{k}{k_0} = Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad \dots\dots\dots (113)$$

أى أنه برسم العلاقة البيانية بين $\log k$ أو $\log k/k_0$ مع $\sqrt{\mu}$ نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $Z_A Z_B$ أى يعتمد فقط على حاصل ضرب شحنات الأيونات المتفاعلة . ويوجد ثلاث حالات :

١ - إذا كان أحد المادتين المتفاعلتين أو كلاهما جزئى متعادل ($Z = \text{صفر}$) تكون $Z_A Z_B = \text{صفر}$. أى أن تأثير الملح يكون صفراً ، ونحصل على خط مستقيم له ميل يساوى الصفر كما فى التفاعل .



٣ - إذا كانت إشارات Z_A, Z_B مختلفة فإن الحاصل $Z_A Z_B$ يكون سالباً وعلى هذا يكون تأثير الملح سالباً وتقل k كلما ازدادت القوة الأيونية كما فى التفاعل الآتى :



أمثلة محلولة

١ - إذا علم أن ثابت التحلل المشع للراديوم هو 1.25×10^{-4} عندما كان الزمن مقاساً بالدقائق . ما هو الكسر من المادة الأصلية الذى يتبقى بعد ٥,٣٣ يوماً ؟

الحل

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

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

$$\log \frac{a}{a-x} = 0.3$$

$$\frac{a}{a-x} = 1.995$$

$$a = 10995 a - 1.995 x$$

$$x = \frac{0.995}{1.995} a = 50\%$$

٢ - أثبت أن الزمن اللازم لإتمام ٩٩,٩٪ من أى تفاعل من الرتبة الأولى يساوى ١٠ أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحل

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

$$x = \frac{a}{2} \quad \text{عند نصف التفاعل تكون :}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

$$x = \frac{99.9}{100} a$$

بالنسبة لإتمام ٩٩,٩٪ من التفاعل تكون :

$$\begin{aligned}t_{99.9} &= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a} \\&= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{\frac{0.1 a}{100}} \\&= \frac{2.303}{k} \log 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 \\&= \frac{6.9}{k} \\ \frac{t_{99.9}}{t_{1/2}} &= \frac{6.9}{0.69} = 10\end{aligned}$$

٣ - إذا علمت أن فترة نصف العمر للرااديوم هي ٣,٨٥ يوماً . أوجد النسبة التي تبقى بعد ٤٠ يوماً ؟

الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{0.69}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{3.85} \text{ day}^{-1} \\&= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{a - x} \\ \log \frac{a}{a - x} &= 3.125 \\ \frac{a}{a - x} &= \therefore X = \frac{2054}{2055} a\end{aligned}$$

٤ - أخذت ٢ مل من محلول خلاات الميثيل فى حامض الأيدروكلوريك المخفف فى فترات زمنية مختلفة ثم عوירת بواسطة محلول أيدروكسيد الباريوم . من النتائج التالية احسب ثابت السرعة للتحلل المائى

الحامضى خللات الميثيل ؟

t (min)	0	20	76	119	00
ml Ba (OH) ₂	19.24	20.37	24.20	26.60	42.03

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = \frac{2.303}{20} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 20.37}$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{119} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 26.60} = 3.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

حيث إن قيمة k ثابتة ، يكون التفاعل من الرتبة الأولى .

٥ - إذا سخن حامض المالنوك فإنه يتحلل إلى حامض الخليك وثانى أكسيد الكربون وقد عينت سرعة التحلل عند درجة ١٣٦ ° م بقياس الزيادة فى الضغط الناتجة فى وعاء مغلق - من النتائج التالية احسب سرعة التفاعل :

t (min)	10	15	20	35	56	64	00
Press. (mm)	37	53	67	108	155	171	312

أوجد أيضاً الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية حامض المالنوك ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t} = \frac{2.303}{t_1 - t_2} \log \frac{P_{\infty} - P_{t_1}}{P_{\infty} - P_{t_2}}$$

$$= \frac{2.303}{5} \log \frac{312 - 37}{312 - 53} = 0.0112 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{0.0119} = 58.2 \text{ min}$$

٦ - فى تحليل خامس أكسيد النتروجين فى محلول رابع كلوريد الكربون عند درجة ٤٠ °م عيئت سرعة التفاعل بقياس كمية التحلل معبراً عنها بواسطة حجم الأكسجين الناتج فى فترات زمنية مختلفة كما يلى :

t (sec)	600	1200	1800	2400	3000	00
O ₂ (ml)	6.3	11.4	15.53	18.90	21.7	34.75

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى . عين ثابت السرعة واذكر الوحدات .
ما هو الزمن اللازم لإغلال التركيز إلى نصف قيمته الأصلية ؟

الحل

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

$$= \frac{2.303}{1200} \log \frac{34.75}{34.75 - 11.4} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{2400} \log \frac{34.75}{34.75 - 18.90} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

وحيث إن k ثابتة فالتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69 \times 10^4}{3.3} = 2090 \text{ sec.}$$

٧ - فى التحلل الغازى للإستالدهيد اتبع التفاعل بقياس الزيادة فى

الضغط P فى وعاء مغلق . وكانت النتائج كما يلى :

t (sec)	42	105	242	340	480
P (mm)	34	74	134	194	244

فإذا كان الضغط الأولى داخل الوعاء يساوى ٣٦٣ مم زئبق ، اثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية ؟

الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{t} \left(\frac{a}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\&= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{363-34} - \frac{1}{363} \right) \\&= \frac{1}{42} \times 0.003 = 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{105} \left(\frac{1}{363-74} - \frac{1}{363} \right) \\&= 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

حيث إن ثابت السرعة له قيمة ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثانية .

٨ - فى تحليل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة ثانى أكسيد المنجنيز ، كانت حجوم برمنجنات البوتاسيوم المكافئة لعينة ثابتة من المخلوط بعد أزمنة مختلفة من بدء التفاعل كما يلى :

t (min)	0	10	20
v (ml)	22.8	13.8	8.25

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$V_O = a , V_t = a - x$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{10} \log \frac{22.8}{13.8} \\&= 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{22.8}{8.26} = 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثانية وذلك لثبوت قيمة k .

٩ - فى تحول السكرورز إلى جلو كوز وفركتوز بواسطة حامض مخفف ، كانت زوايا الدوران عند الأزمنة المختلفة كما يلى :

t (min)	0	30	9	150	330	630	00
Θ	46.75	41	30.75	22	2.75	-10	-18.75

أوجد سرعة التفاعل وفترة نصف العمر ؟

الحل

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{\Theta_0 - P_{\infty}}{\Theta_t - \Theta_{\infty}} \\
 &= \frac{2.303}{30} \log \frac{46.75 - (-18.75)}{41 - (-18.75)} \\
 &= 3.05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \\
 &= \frac{2.303}{30} \log \frac{65.50}{59.75} \\
 k &= \frac{2.303}{90} \log \frac{65.5}{30.75 - (-18.75)} \\
 &= \log \frac{65.5}{49.5} \\
 &= 3.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}
 \end{aligned}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى .

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{3} \times 10^{-3} = 23 \text{ min}$$

١٠ - عند تحليل غاز معين ، كانت النسبة المئوية للتحلل عند الأزمنة المختلفة

كما يلى :

t (min)	15	30	53	65	80	100	120
% تحلل	16.5	32	50	57	65	73	78

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{2.303}{30 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 32}$$
$$= 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{2.303}{53 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 50} = 1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

١١- إذا سخن فوق أكسيد النتروجين فإنه يتحلل . وعند ضغوط أولية

مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

Press. (mm)	360	290	278	139	114	52.5
$t_{1/2}$ (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 .

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

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

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

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

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

١٢- فى تحليل خامس أكسيد النتروجين عند درجة ٧٦٠ °م نحصل على

النتائج التالية لفترات نصف العمر مع الضغط الأولى :

الضغط الأولى (mm)	290	360
$t_{1/2}$ (sec)	16.5	50

احسب رتبة التفاعل وفترة نصف العمر؟

الحل

حيث إن قيمة $t_{1/2}$ ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{ka} \quad (P = a)$$

$$k = \frac{1}{255 \times 290} = 0.000131 \quad \text{sec}^{-1} \quad \text{min}^{-1}$$
$$= \frac{10^4}{212 \times 360} = 0.000135 \quad \text{sec}^{-1} \quad \text{min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{790 \times 1.3} = 98.9 \quad \text{sec}$$

١٣- عند تفاعل كميات جزيئية متساوية من البروم وحمض الفيوماريك

فى محلول مائى كانت سرعة التفاعل dc / dt - تساوى ٠.١٠٦ , وحدة
عندما كان تركيز المواد المتفاعلة يساوى ٨,٣٧ بنفس الوحدات ،
وعندما قل التركيز إلى ٣,٦٦ وحدة أصبحت سرعة التفاعل ٠.٠٢٢ ,
بنفس الوحدات . ما هى رتبة التفاعل ؟

الحل

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.0022}{\log 8.37 - \log 3.66} = 2$$

- ١٤- لوحظ في تفاعل معين ثنائي الجزيئية فيه ($a = b = 1 \text{ mole/L}$) أنه يلزم ١٠ دقائق لكي يتم ١٠٪ من التفاعل . كم من الوقت يلزم لكي يتم ٥٪ من التفاعل ؟

الحل

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{t} \right) = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{100-10} - \frac{1}{100} \right)$$
$$= \frac{1}{10} \left(\frac{10-9}{900} \right) = \frac{1}{9000} \text{ min}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$
$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{\frac{1}{9000} \times 100} = 90 \text{ min}$$

- ١٥- إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين يساوي $3,46 \times 10^{-5}$ دقيقة^{-١} عند درجة ٢٥°م يساوي $4,87 \times 10^{-3}$ دقيقة^{-١} عند درجة ٦٥°م ، احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل ؟

الحل

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$
$$\log \frac{4.87 \times 10^{-3}}{4.87 \times 10^{-5}} = \frac{\Delta E}{2.303 \times 2} \left(\frac{338 - 298}{338 \times 298} \right)$$
$$\Delta E = 25 \text{ k cal / mole.}$$

- ١٦- خلطت كمية من مادة A مع كمية مكافئة لها من مادة B وبعد ١٠٠ ثانية تفاعلت نصف كمية المادة A الأصلية . ما هو مقدار المادة المتفاعلة من A في ٢٠٠ ثانية إذا كان التفاعل بالنسبة لها :
- (أ) من الرتبة الأولى ؟ (ب) من الرتبة الثانية ؟

الحل

(أ) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = 100$$

$$k = \frac{0.693}{100} = 0.0069 \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{\log \frac{a}{a-x}}{2.303} = 0.0069$$
$$= \frac{2.303}{200} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{0.0069 \times 200}{2.303} = 0.599$$

$$\therefore \frac{a}{a-x} = 3.972$$

$$\therefore 3.972 a - 3.972 x = a$$

$$\therefore 2.972 a = 3.972 x$$

$$x = \frac{2.972}{3.972} a$$

(ب) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية ؟

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = 100 = \frac{1}{0.0069 a}$$

$$a = \frac{1}{0.69} = 1.44$$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = 0.0069 \times 200$$

$$= \frac{1}{1.44 - x} - \frac{1}{1.44}$$

$$1.38 = \frac{1}{1.44 - x} - 0.69$$

$$1.38 + 0.69 = \frac{1}{1.44 - x} = 2.07$$

$$(2.07 \times 1.44) - 2.07 x = 1$$

$$x = \frac{1}{ka} \quad \therefore x/a = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44}$$

$$x = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44} a$$

١٧- إذا كان تردد الاصطدام بين ذرات الصوديوم وفلوريد الميثيل أقل من 10^{-6} عند درجة 500°م . احسب الحد الأدنى لطاقة التنشيط للتفاعل؟

الحل

$$10^{-6} = e^{-E/RT} = e^{-E/RT \times 773}$$

$$\ln 10^{-6} = -E/2.303$$

$$-6 \times 2.303 = -E/2.303$$

$$E = 6 \times 2.303 \times 2 \times 775 \text{ cal / mole.}$$

١٨- إذا علم أن تفاعل معين ينتهى 20% منه بعد 15 دقيقة من البداية عند درجة 40°م وتنتهى نفس النسبة من التفاعل بعد 3 دقائق عند درجة 60°م . احسب طاقة التنشيط للتفاعل؟

الحل

إذا كانت السرعة فى الحالة الأولى R_1 وفى الثانية R_2 فإن النسبة بينهما تكون :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\% \text{ الانتهاء } / t_1}{\% \text{ الانتهاء } / t_2} = \frac{20/15}{20/3} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_1}{R_2} = 0.2$$

$$\log 0.2 = \frac{-E}{2.303} \left(\frac{333 - 313}{313 \times 333} \right)$$

$$- 0.699 \times 4.606 = \frac{-E \times 20}{104229}$$

$$\Delta E = \frac{0.699 \times 4.606 \times 104229}{20} = 1679 \text{ cal / mole}$$

١٩- بتحليل الأوزين بالتسخين إلى الزرنيخ الصلب والهيدروجين يمكن تتبع سرعة التفاعل بقياس الضغط عن ثبوت الحجم عند درجة ٣١٠ م° كما يلي :

t (hours)	0	5.5	65	00
p (mm)	733.3	805.8	818.1	853.3

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$= P_{\infty} - P_0 = a \quad \text{التركيز الأولي}$$

$$= P_{\infty} - P_t = a - x = t \quad \text{التركيز عند زمن}$$

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

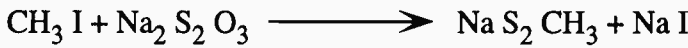
$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t}$$

$$= \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى لأن قيمة k ثابتة .

٢٠- عيئت سرعة التفاعل :



بمعايرة ١٠ مل من مخلوط التفاعل عند ٢٥°م بواسطة ٠.١ , محلول يود .

وكانت النتائج كالآتى :

t (min)	0	4.75	10	20	35	55	00
I ₂ (ml)	35.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1

ما هى السرعة النوعية للتفاعل (ثابت السرعة) ؟

الحل

يتضح من المعادلة أن التفاعل من الرتبة الثانية . يقيس محلول اليود

الكمية المتبقية من ثيوكبريتات الصوديوم أى (a - x) .

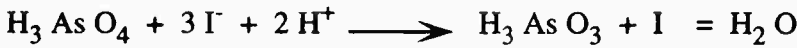
$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\ &= \frac{1}{4.75} \left(\frac{1}{30.5} - \frac{1}{35.35} \right) \\ &= 9.1 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ &= \frac{1}{10} \left(\frac{1}{27} - \frac{1}{35.35} \right) \\ &= 9.4 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

مسائل عامة

١ - عند تحليل مادة معينة كان التركيز الأولي ٠,١ , جزي جرام / لتر ووجد أن ١ / ٤ هذه الكمية تبقى بعد ساعة من البداية احسب الكسر من المادة الأصلية الذي يتفاعل في ١٥ دقيقة إذا علمت أن التفاعل من الرتبة الثانية وكان التركيز الأولي ٠,٥ , جزي جرام / لتر؟

٢ - التحلل المائي القاعدي لخلات الإيثيل ثنائي الرتبة وله ثابت سرعة يساوي $k = 6.5 \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$ فإذا كان التركيز الأولي لكل من القاعدة وخلات الإيثيل هو ٠,١ , جزي جرام / لتر . احسب تركيز خلالات الإيثيل المتبقية بعد ٢٠ دقيقة؟

٣ - بالنسبة للتفاعل :



كانت السرعات الأولية المقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلي :

السرعة الأولية	$\text{C}_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$	C_{H^+}	C_{I^-}
2.8×10^{-7}	0.01	0.2	0.1
5.6×10^{-7}	0.01	0.4	0.1
5.6×10^{-7}	0.02	0.2	0.1
2.8×10^{-7}	0.02	0.4	0.05
3.7×10^{-7}	0.08	.1	0.3
1.9×10^{-7}	0.04	0.1	0."

أوجد قانون السرعة لهذا التفاعل؟

٤ - وجد أن تحلل مادة معينة يتبع تفاعلاً من الرتبة الأولى فإذا كان تحلل ٢٠٪ من المادة الأصلية يستغرق ١٥ دقيقة فاحسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الوقت اللازم لكي يتبقى ١٠٪ من المادة الأصلية غير متفاعل .

(جـ) والوقت اللازم لاستهلاك الـ ٢٠٪ الثانية من المادة الأصلية .

٥ - إذا كانت فترات نصف العمر لأحد التفاعلات مقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلي :

التركيز الأولي (mole/l)	0.01	0.03	0.05
$t_{1/2}$	200	200	40

أوجد رتبة التفاعل وثابت السرعة ؟

٦ - عند تحليل الإيثيل أمين :



عند درجة ٥٠٠°م كانت النتائج كما يلي :

t (sec)	0	60	360	600	1200	1500
الضغط الكلى (mm)	55	60	79	89	102	105

ما هي رتبة التفاعل وما هو ثابت السرعة ؟

٧ - في تفاعل ثنائي الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوى ٢٥ ك سعر / جزيبرام .

احسب الكسر من الجزيئيات المؤثرة في إتمام التفاعل عند ٣٠٠°م

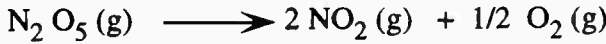
مطلقة ، طبقاً لنظرية الاصطدام ؟

٨ - وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى عند درجة ٤٠°م

يساوى ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة ١٠°م - احسب طاقة التنشيط

للتفاعل ؟

٩ - وجد أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين :



يمثل بالمعادلة :

$$k = 3.3 \times 10^{13} e^{-24700/RT} \text{ sec}^{-1}$$

احسب $t_{2/3}$ لهذا التفاعل عند درجة ٥٠٠ ° مطلقة؟

١٠ - إذا كانت ثوابت السرعة لتحلل $\text{N}_2 \text{O}_5$ هي :

٤,٣٠ × ١٠^{-٥} ثانية^{-١} عند ٣٠٠ ° مطلقة ، ٦,٩٧ × ١٠^{-٢} ثانية^{-١}

عند درجة ٥٠٠ ° مطلقة فأوجد :

(أ) طاقة التنشيط . (ب) عامل التردد A . (ج) إنتروبيا التنشيط .

١١ - إذا كان تحلل أحد المواد المشعة الصناعية يتبع قانوناً من الرتبة الأولى ،

وله فترة نصف عمر تساوى ١٥ دقيقة . بعد كم من الزمن يتحلل

٨٠ ٪ من المادة الأصلية ؟

١٢ - بتحلل أكسيد الإيثيلين في الحالة الغازية إلى الميثان وأول أكسيد

الكربون عند درجة ٤١٤,٥ ° م يعطى النتائج الآتية :

t (min)	0	5	7	9	18
الضغط (mm)	116.51	122.56	125.72	128.74	141.37

اثبت أن التحلل يتبع قانوناً من الرتبة الأولى ، واحسب ثابت السرعة

للتفاعل ؟

١٣ - عند درجة ٢٥ ° م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد

النتروجين هي ٥,٧ ساعة ولا تعتمد على التركيز الأولى . احسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الزمن اللازم لاستهلاك ٩٠ ٪ من المادة المتفاعلة .

١٤- يعطى الجدول الآتى نتائج التفاعل بين CH_3I ، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ عند درجة ٢٥°م بوحدة تركيز معينة :

t (min)	0	4.75	10	20	35	00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	35.35	30.5	27.0	23.2	30.3	17.1
CH_3I	18.25	13.4	9.9	6.1	3.2	0

اثبت أن التفاعل ثنائى الرتبة واحسب ثابت السرعة ؟

١٥- وجد أن سرعة تفاعل معين أحادى الرتبة تساوى $٢,٣ \times ١٠^{-٥}$ دقيقة^{-١} ، $٣,٠٧ \times ١٠^{-٣}$ عند الدرجات ١٨٤° ، ٢٣٧°م على التوالى . احسب طاقة التنشيط وثابت السرعة عند درجة ٣٠٧°م ؟

١٦- فى التحلل المائى لحامض السلفاميك وجد أن $k = 1.16 \times 10^{-3}$ (جزيغرام / لتر) ^{-١} ثانية^{-١} ، $E = 30.500$ سعر / جزيغرام . احسب :
(أ) $F^\ddagger$. (ب) $H^\ddagger$. (ج) $S^\ddagger$ لهذا التفاعل .

١٧- درست سرعة التحلل الحرارى للأثير فى الحالة الغازية بقياس الزيادة فى الضغط :
 $(\text{CH}_3)_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$
ويحتوى الجدول الآتى على بعض القياسات عند درجة ٥٠٤°م وضغط أولى مقداره ٣١٢ مم :

الزمن t (sec)	390	777	1195	3155	00
الزيادة فى الضغط (mm)	96	176	250	467	619

احسب رتبة التفاعل وكذلك ثابت السرعة ؟

١٨- فى تفاعل غازى بين مادتين A ، B استعمل زيادة كبيرة فى تركيز A . وكانت فترة نصف العمر عند ضغوط أولية مختلفة عند درجة ٥٠°م كما يلى :

P_A (mm)	500	125	250	250
P_B (mm)	10	15	10	20
$t_{1/2}$ (min)	80	213	160	80

(أ) اثبت أن معادلة السرعة كما يلي : $\text{السرعة} = k P_A P$

(ب) احسب ثابت السرعة بوحدات تركيز جزي جرام / لتر ووحدات زمن بالثانية ؟

١٩ - في التفاعل المتجانس لتحويل المادة A إلى المادة B عند درجة ٦٥°م كانت فترات نصف العمر للضغوط الأولية المختلفة كما يلي :

P (mm)	50	100	200	400
$t_{1/2}$ (sec)	648	450	313	222

عين رتبة التفاعل ؟