

حركية التفاعلات الكيميائية
(الجزء النظري)



منشورات جامعة حلب
كلية العلوم

حركية التفاعلات الكيميائية (الجزء النظري)

الدكتور
محمد نصوح علايا
أستاذ الكيمياء الفيزيائية

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية
٥١٤٣٣ - ٢٠١٢م

لطلاب السنة الرابعة
فرع الكيمياء البحتة

الفهرس

٩	مقدمة
١١	الفصل الأول: مفاهيم عامة للحركية الكيميائية
١١	١-١: موضوع الحركة الكيميائية
١٥	١-٢: تاريخ ظهور الحركة الكيميائية
١٨	١-٣: سرعة التفاعل
١٩	١-٤: مرتبة التفاعل
٢١	١-٥: ثابت السرعة
٢٢	١-٦: جزئية التفاعل
٢٣	١-٧: الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل
٢٩	الفصل الثاني: قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة (التامة)
٢٩	٢-١: قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى
٣٥	٢-٢: قوانين السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية
٤٩	٢-٣: قوانين السرعة لتفاعل المرتبة الثالثة
٥٦	٢-٤: قانون السرعة لتفاعل من المرتبة صفر
٦٠	٢-٥: قوانين السرعة للتفاعلات من المرتبة n
٦٢	٢-٦: قوانين السرعة لتفاعلات الحفز الذاتي
٦٦	٢-٧: الطرائق التجريبية لتحديد قوانين السرعات
٦٦	٢-٧-١: طريقة السرعات الأولية
٧٠	٢-٧-٢: الطريقة اللوغارتمية
٧٢	٢-٧-٣: طريقة أزمنة نصف التفاعل
٧٦	٢-٧-٤: طريقة العزل
٧٧	٢-٧-٥: طريقة نسب التفاعل
٧٩	٢-٧-٦: طريقة الخواص الجمعية
٨٣	٢-٨: تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل
٩٣	تمارين ومسائل
٩٧	الفصل الثالث: قوانين السرعة لبعض التفاعلات المعقدة
٩٧	٣-١: التفاعلات المتوازنة

- ٩٨ ٣-١-١: التفاعلات المتوازنة التوأمية
- ١٠٣ ٣-١-٢: التفاعلات المتوازنة المتنافسة
- ١٠٥ ٣-٢: التفاعلات المتتالية أو المتعاقبة
- ١٠٦ ٣-٢-١: التفاعلات المتتالية بمركب مرحلي واحد
- ١١٠ ٣-٢-٢: التفاعلات المتتالية مع مركبين مرحليين
- ١١٣ ٣-٢-٣: التفاعلات المتتالية بمركبين مرحليين متتاليين
- ١١٥ ٣-٣: التفاعلات العكسية
- ١١٥ ٣-٣-١: التفاعل العكسي من المرتبة الأولى
- ١٢٢ ٣-٣-٢: التفاعل المباشر من المرتبة الأولى والعكسي من المرتبة الثانية
- ١٢٤ ٣-٣-٣: التفاعل المباشر مرتبة ثانية والعكسي مرتبة أولى
- ١٢٥ ٣-٣-٤: التفاعلات العكسية من المرتبة الثانية
- ١٢٨ ٣-٤: حركة إزاحة صغيرة للتوازن - طرائق الاستراحة
- ١٢٩ ٣-٤-١: إزاحة توازن تفاعل عكسي من المرتبة الأولى
- ١٣١ ٣-٤-٢: التفاعل المباشر مرتبة أولى والعكسي مرتبة ثانية
- ١٣٢ ٣-٤-٣: التفاعل المباشر مرتبة ثانية والعكسي مرتبة أولى
- ١٣٤ ٣-٤-٤: التفاعل العكسي من المرتبة الثانية
- ١٣٥ ٣-٥: تقريب التوازن المسبق
- ١٣٧ ٣-٦: العلاقة بين ثابت توازن تفاعل وثوابت سرعته
- ١٣٩ تمارين ومسائل
- ١٤٣ الفصل الرابع: التفاعلات السلسلية وآلية التفاعلات
- ١٤٤ ٤-١: الآلية ثنائية الخطوة
- ١٤٦ ٤-٢: فرضية الحالة المستقرة
- ١٥١ ٤-٣: التفاعلات السلسلية
- ١٥٥ ٤-٣-١: تفكك الأسيت ألدهيد في الطور الغازي
- ١٥٨ ٤-٣-٢: تفكك بخار الايتانال بوجود بخار اليود
- ١٥٩ ٤-٣-٣: التحلل الحراري للايثان
- ١٦٠ ٤-٣-٤: تفاعلات الهالوجينات مع الهيدروجين
- ١٦٨ ٤-٣-٥: تفكك N_2O_5 الحراري
- ١٦٩ ٤-٤: التفاعلات الانفجارية

١٧٠	٤-٤-١: التفاعل بين الهيدروجين والأكسجين
١٧٧	٤-٤-٢: أكسدة الهيدروكربونات
١٧٩	٤-٥: تفاعلات البلمرة
١٨٣	٤-٦: العلاقات الحركية في الجمل التدفقية
١٨٦	٤-٧: بعض التقانات الخاصة لدراسة التفاعلات
١٨٧	٤-٧-١: التقانات التدفقية
١٨٩	٤-٧-٢: طرائق الاستراحة
١٩٠	٤-٧-٣: التحلل بالضوء الومضي
١٩٢	٤-٧-٤: تقنية أنبوب الصدمة
١٩٣	٤-٧-٥: طرائق الأثر
١٩٨	تمارين ومسائل
٢٠١	الفصل الخامس: نظريات الحركة الكيميائية
٢٠٢	٥-١: نظرية التصادمات
٢٠٣	٥-١-١: التصادم ما بين الجزيئات
٢٠٦	٥-١-٢: الكسر المنشط من الجزيئات
٢٠٨	٥-١-٣: ثابت السرعة وفقاً لنظرية التصادمات
٢١٦	٥-٢: تفكك الجزيئات أحادية الجزيئة
٢٢٢	٥-٣: نظرية المعقد الفعال
٢٢٣	٥-٣-١: مسار التفاعل والحالة الانتقالية
٢٢٧	٥-٣-٢: نظرية المعقد الفعال
٢٤٠	٥-٤: مقارنة بين نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعال
٢٤٧	٥-٥: التفاعلات ثلاثية الجزيئة
٢٥٠	٥-٦: تأثيرات النظر الحركية
٢٥٦	٥-٧: تفاعلات الاستبدال
٢٦٠	٥-٨: ديناميكية التصادمات الجزيئة
٢٦٨	تمارين ومسائل
٢٧١	الفصل السادس: التفاعلات العنصرية في المحاليل
٢٧١	٦-١: تأثير المحل في سرعة التفاعل
٢٧٧	٦-٢: اللقاءات والانتشار
٢٨٠	٦-٣: سرعة التفاعل الموجّه بالانتشار

٢٨٦	٦-٤: التفاعلات الموجّه بالتثبيط
٢٨٧	٦-٤-١: الضغط الداخلي
٢٩١	٦-٤-٢: التفاعلات بين الشوارد
٢٩٥	٦-٤-٣: تأثير القوة الأيونية
٢٩٨	٦-٤-٤: تأثير الضغط الهيدروستاتيكي
٣٠٦	تمارين ومسائل
٣٠٩	الفصل السابع: تمارين ومسائل محلولة
٣٥١	الملاحق
٣٥٣	دليل المصطلحات العلمية
٣٦٣	المراجع الأجنبية

مقدمة

تُعدّ الحركيّة الكيميائيّة جزءاً أساسياً في العلوم الكيميائيّة إذ تهتم في دراسة سرعات التفاعلات الكيميائيّة والعوامل المؤثرة فيها والطاقة اللازمة لحدوثها، بالإضافة إلى آليات هذه التفاعلات، كما تقدم الأسس النظرية لنظريات الحركيّة الكيميائيّة عند اقتراب الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً والتي تُمكن من حساب ثابت السرعة من الخواص البنيوية لهذه الأنواع. تقدم هذه الدراسات معلومات مهمة لاستيعاب العمليات الكيميائيّة المختلفة، من العمليات البسيطة والعمليات الكيميائيّة الحيويّة إلى العمليات الصناعيّة، وذلك لأنّها توضح التغيّرات التي تحدث نتيجة التآثيرات المتبادلة بين الأنواع المتفاعلة، وهذه بدورها تكون أساسية في وضع الشروط المثلى لحدوث التفاعلات الكيميائيّة. ساعد التقدم المذهل في التقانات والأجهزة في دراسة التفاعلات السريعة والمعقدة، ومكّن من وضع الأسس النظرية لفهم وتفسير سرعة التفاعلات وثابت السرعة. وُضع هذا الكتاب ليواكب التقدم العلمي في دراسة التفاعلات الكيميائيّة بشكل مستقل عن فروع الكيمياء الفيزيائيّة، وبما يتناسب مع المعلومات التي تلقاها الطالب في فروع الكيمياء الأخرى. يقع الكتاب في ستة فصول أساسية وبحيث تدرج في العرض من التفاعلات البسيطة إلى التفاعلات المعقدة. يتناول الفصل الأول مفاهيم عامة للحركيّة الكيميائيّة، وعُرض فيه موضوع الحركيّة الكيميائيّة وتاريخ ظهورها والتعاريف الأساسيّة، كما تطرّق إلى الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل.

عالج الفصل الثانی قوانین السرعة للتفاعلات التامة، والتي شملت قوانين السرعة لمختلف المراتب، وقوانين السرعة لتفاعلات الحفز الذاتي، بالإضافة إلى التعرّف على الطرائق التجريبية لتحديد قوانين السرعة، كما شمل تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائيّة.

تتناول الفصلان الثالث والرابع قوانين السرعة للتفاعلات المعقدة، وهي التفاعلات المتوازنة والمتتالية والعكوسية بمختلف أنواعها الرئيسية، وطرائق الاستراحة لتحديد ثابت السرعة من إزاحة التوازن، وكذلك التفاعلات السلسلية والانفجارية وآليات التفاعلات، وتفاعلات البلمرة، كما عُرضت بعض التقانات الخاصة لدراسة التفاعلات وإقرار الآلية.

بحث الفصل الخامس نظريات الحركة الكيميائية، وهي نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال وتفسيرها للتفاعلات أحادية وثلاثية الجزيئة، كما تمت مقارنة بين هاتين النظريتين. تناول هذا الفصل أيضاً تأثيرات النظير الحركية، ودراسة تفاعلات الاستبدال، وديناميكية التصادمات الجزيئية.

عالج الفصل السادس التفاعلات العنصرية في المحاليل، وشمل دراسة تأثير المُحل في سرعة التفاعل، واللقاءات والانتشار في محلول، وسرعة التفاعلات الموجهة بالانتشار والتشيط، وتأثير الضغط الداخلي والضغط الهيدروستاتيكي، والتفاعلات بين الشوارد وتأثير القوة الأيونية على سرعة التفاعل في محلول.

ركّزت خلال العرض على حل بعض الأمثلة والمسائل عند معالجة كل موضوع من مواضيع الكتاب ليدرك الطالب كيفية استخدام القوانين وتطبيقها واستنباط المعلومات الحركية منها، كما أضفت في نهاية كل فصل بعض التمارين والمسائل ليحاول الطالب حلها. وخصت الفصل السابع لحل بعض المسائل العامة التي تُمكن الطالب من استيعاب مواضيع الحركة الكيميائية الأساسية.

دُرست مواضيع الكتاب بلغة علمية سلسة بعيداً عن التعقيد، وخاصةً الرياضية منها، وبحيث يستطيع الطالب استيعاب المفاهيم الأساسية للحركة الكيميائية بكل يسر ولتكون له عوناً عند متابعة تحصيله العلمي. كما تم الاعتماد على أحدث المراجع العلمية المتخصصة في هذا المجال. ووضعت مواضيع الكتاب بحيث تتلاءم مع مفردات المقرر ومع الزمن المخصص له.

أملاً أن يفي هذا الكتاب بالغرض الموضوع من أجله، وأن يقدم مساهمةً علميةً متواضعة في بناء جيلٍ واعيٍّ مؤمنٍ بأتمته وتقدمها. كما أمل أن لا يبخل عليّ أحد في إبداء أية ملاحظة أو تصويب ليتم تداركها في المستقبل. وأخيراً أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم في إخراج الكتاب بشكله اللائق.

والله من وراء القصد

محمد نصوح عليا

حلب ٢٠١٢

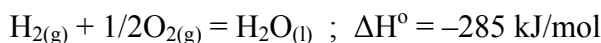
الفصل الأول

مفاهيم عامة للحركية الكيميائية

GENERAL IDEAS OF CHEMICAL KINETICS

1-1 موضوع الحركية الكيميائية: Subject of Chemical Kinetics

يبين الترموديناميك أنه عند حدوث تحوّل كيميائي يمكن بسهولة معرفة الطاقات المرافقة للتحوّل مثل انتالبية التحوّل والطاقة الحرة للتفاعل... الخ، وعندما تكون في تفاعل كيميائي طاقة النواتج أخفض من طاقة المواد المتفاعلة فإنّ التحوّل يمكن أن يحدث بصورة تلقائية، وبكلمة أخرى فإنّ تغيّرات الطاقة الحرة المرافقة لتفاعل يمكن أن تعطي دليلاً عن إمكانية حدوث التفاعل بصورة تلقائية، $\Delta G^0 < 0$ ، أو أن يكون متوازناً (عكسياً)، $\Delta G^0 = 0$ ، أو عدم إمكانية حدوثه عن الشروط المُعتبرة، $\Delta G^0 > 0$. هذا وإنّ جميع تغيّرات التوابع الترموديناميكية لتحوّل تتعلق فقط بالحالة البدائية (طاقة المواد المتفاعلة) والحالة النهائية (طاقة المواد الناتجة) للتفاعل الإجمالي وليس له علاقة بالطريق المسلك أو الزمن الذي يستغرقه التفاعل حتى يتم نحو التمام، فمثلاً إنّ التفاعل:



يترافق بتناقص كبير في الانتالبية وفي الطاقة الحرة $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$ ، ومن ثم من المفروض أن يحدث التفاعل بصورة تلقائية، غير أنّ التفاعل عند الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط النظامي لا يحدث ولو بعد عدة سنوات، أي أنّ التفاعل بطيء للغاية، إلا أنه يحدث بصورة انفجارية عند حدوث شرارة كهربائية أو وجود وسيط. وهذا يدل على أنّ التفاعل مُمكن ترموديناميكياً إلا أنه غير مُمكن حركياً وذلك لأنّ الطريق الذي ينقل المواد المتفاعلة إلى نواتج يحتاج إلى طاقة عالية غير متوفرة، حيث أنّ طاقة الروابط تبلغ 435 و 490 kJ/mol للهيدروجين والأكسجين على التوالي. لذلك يدخل الزمن كمتغيّر لوصف حالة الجملة في الحركية الكيميائية.

إنّ العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحوّل المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركية الكيميائية، والتي تهتم بتحديد سرعة التفاعل والشروط

التي تؤثر في هذه السرعة. ويمكن القول إنّ التفاعل الكيميائي هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء مثل الاصطناع الكيميائي والكيمياء التحليلية والترموديناميك الكيميائي والتقانة وغيرها، مع ملاحظة أنّ كلٍ من هذه الفروع يتناول التفاعل الكيميائي من وجهة نظر معيّنة. يعتبر الاصطناع الكيميائي التفاعل كطريقة لتحضير مختلف المواد الكيميائية، وتستخدم الكيمياء التحليلية التفاعلات للتعرف على المركبات الكيميائية، ويدرس الترموديناميك الكيميائي التوازن الكيميائي على أنه مصدر للعمل والحرارة... الخ. وكذلك فإنّ الحركة الكيميائية لها طريقتها الخاصة بالنسبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحوّل مع الزمن تبعاً لآلية معيّنة وبتراتيب تُميّز العملية. عند دراسة حركة العملية الكيميائية يجب الأخذ بالأمور التالية:

- إنّ التفاعل كعملية يحدث مع الزمن، وبالتالي يجب تحديد سرعته وتغيّرها مع سير العملية، والعلاقة بين السرعة وتراكيز المواد المتفاعلة، وكل ذلك يوصف بالعوامل الحركية.
- تأثير شروط التفاعل، مثل درجة الحرارة وأطوار المواد المتفاعلة والضغط والوسط (المحل) ووجود شوارد متعادلة... الخ في سرعة التفاعل والعوامل الحركية الأخرى للتفاعل. تمثل النتيجة النهائية لهذه الدراسات العلاقات التجريبية الكمية بين المميزات الحركية وشروط التفاعل.
- تدرس الحركية طرائق ضبط العملية الكيميائية باستخدام الحفازات والمبدئات والمرقيات والكوابح.
- تهتم الحركية ببيان آلية العملية الكيميائية، وإظهار المراحل العنصرية التي تتكوّن منها، وما هي المركبات المرحلية المتشكّلة فيها، أي بيان الطرائق التي تتحوّل فيها المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل، وما هي العوامل المسؤولة عن بنية النواتج. ونتيجة للدراسة الحركية تُركّب نسق آلية العملية ونحلّها ونقارن مع البيانات التجريبية، ويمكن أن نوجد تجارب اختباريه جديدة لتتطابق الآلية المفروضة مع البيانات التجريبية. تحدّد التفاعلات العنصرية تشكّل وتحوّل الأنواع المرحلية الفعّالة، مثل الجذور الحرة والشوارد والجذور الحرة الشاردية والمعقدات الجزيئية... الخ التي تشارك في كثير من العمليات الكيميائية المعقّدة.

- الواجب المهم في الحركة هو دراسة ووصف التفاعلات العنصرية المتضمنة للأنواع الكيميائية الفعالة، وهذه التفاعلات العنصرية التي تقوم بالتحوّل الكيميائي تكون متنوعة، ويمكن وصفها نظرياً بطرائق الميكانيك الكوانتي والإحصاء الرياضي.

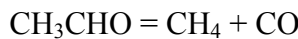
- تدرس الحركة العلاقة بين بنية جسيمة المادة المتفاعلة وفعاليتها، ففي معظم الحالات يبدأ التحوّل بعمليات فيزيائية تُنشط فيها جسيمات المواد المتفاعلة، وهذه العمليات غالباً ترافق العمليات الكيميائية وتُظهر نفسها عند شروط معينة مؤدية إلى تهيج أو اضطراب التوزّع الطاقوي للجسيمات، وتُدرس هذه العمليات في الحركة غير المتوازنة (nonequilibrium kinetics).

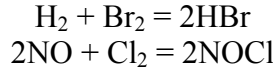
- إنّ التحولات الكيميائية في الشروط المخبرية والتكنولوجية غالباً ما ترافق مع انتقال الكتلة والحرارة، وتُدرس هذه في الحركة العينية (Macrokinetics) باستخدام الطرائق الرياضية للتحليل والوصف.

نجد مما تقدم أنّ موضوع الحركة الكيميائية هو دراسة مستقيضة للتفاعل الكيميائي: كيف يحدث مع الزمن، وتأثير الشروط، ووضع آلية التفاعل، وإيجاد العلاقة بين المميزات الحركية مع تركيب المواد المتفاعلة، وطاقمة العملية وفيزيائية تنشيط الجسيمات. لذلك نجد أنّ دراسة الحركة الكيميائية تشمل ثلاثة جوانب رئيسة مهمة وهي:

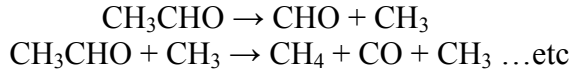
١- الجانب الأول: وهو العمل التجريبي ويتضمن تجهيز وإجراء التجارب واختيار الشروط المناسبة للتفاعل، وتحديد سرعة التفاعل، ووضع الشكل التجريبي لقانون السرعة، وتقدير ثابت السرعة أو ثوابت السرعة التي تتضمنها علاقة السرعة التجريبية، ثم تحديد تغيّر ثابت السرعة مع درجة الحرارة لتحديد الطاقة التنشيطية للتفاعل، ودراسة تأثير طبيعة الوسط والعوامل الأخرى المؤثرة في سرعة التفاعل.

٢- الجانب الثاني: وهو آلية التفاعل (reaction mechanism) إذ إنه يُعبّر عن التفاعل الكيميائي بمعادلة إجمالية تبيّن المواد المتفاعلة والنسب الستوكيومترية التي تتفاعل فيها المواد وكذلك نواتج التفاعل، مثل التفاعلات التالية:

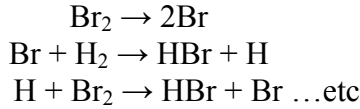




تتم معظم التفاعلات عن طريق سلسلة من المراحل المتتابعة تُعرف بالتفاعلات العنصرية (elementary reactions)، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة وتكون المرحلة الأبطأ هي المرحلة المحددة للسرعة (rate-determining step)، ويختلف عدد المراحل تبعاً للتفاعل، وتتضمن هذه المراحل جزيئة أو جزيئين أو أنواعاً كيميائية مرحلية غالباً الجذور الحرة والتي لا يمكن التحقق من وجودها دوماً. فمثلاً في تفاعل تفكك الايتانال يحدث التفاعل عن طريق تشكّل الجذور الحرة والتي تدخل في المراحل اللاحقة:

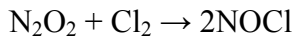
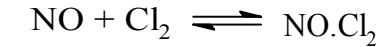


والتفاعل بين جزيئات الهيدروجين والبروم يحدث عن طريق تشكّل ذرات البروم أولاً وذرات الهيدروجين كمركبات مرحلية (جذور حرة):



إنّ تفصيل هذه الخطوات تشكّل الطريق إلى التفاعل الكلي وتُعرف بالآلية التفاعل. يستخدم عادةً قانون السرعة المعين تجريبياً وكذلك جميع المعلومات المتوفرة عن التحوّل الكيميائي لاستنتاج آلية التفاعل المنسجمة مع حركية التفاعل، وإذا لم تكن المركبات المرحلية معروفة تماماً، وهذا ما يكون غالباً، فإنّه يُفترض آلية التفاعل بحيث تُحقق قانون السرعة التجريبي.

يمكن أن تكون هناك أكثر من آلية قادرة على شرح البيانات الملاحظة تجريبياً، فمثلاً في تفاعل تشكّل كلوريد النتروزيل فُرضت الآليتان التاليتان:



وكلتاها تحققان قانون السرعة التجريبي:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

٣- الجانب الثالث هو إيجاد نظريات عامة تلقي ضوءاً على المبادئ العامة للفعالية، وتبيّن التفصيلات الحادثة عن الكيفية التي يحدث فيها التفاعل الكيميائي عندما تقترب الجزيئات أو الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً، وما هي المُتطلبات الخاصة التي يجب أن تمتلكها المواد المتفاعلة حتى تتفاعل، وكيف يحدث كسر وتشكّل الروابط، وكيف يمكن معرفة ثابت السرعة من الخواص الجزيئية والمُتطلبات الطاقية. وهذه النظريات لا يمكن وضعها عشوائياً وإنما من جمع نتائج عددٍ كبير من التجارب. وسنبحث في فصل لاحق نظريتين هامتين تفسران لنا كيف يحدث التفاعل الكيميائي، وهما نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال.

2-1- تاريخ ظهور الحركة الكيميائية:

History of the appearance of chemical kinetics

تُعَدّ الحركة الكيميائية من العلوم الشابة بالنسبة للعلوم الكيميائية الأخرى، حيث بدأت الدراسات الأولية لتحديد سرعة التفاعلات الكيميائية في مطلع القرن التاسع عشر، نذكر منها دراسة تينارد (Thenard, 1818) في سرعة تفكك الماء الأكسجيني بوجود القلويات، ودراسة كيرتزشهوف (Kirchhoff) في حلمة النشاء بوجود الحموض الممددة. نشر أول بحث في الدراسة الحركية عام 1850 من قبل العالم الألماني ويلهلمى (Wilhelmy) تحت عنوان " قانون فعل الحمض في سكر القصب" حيث وضع ولأول مرة علاقة تجريبية بين سرعة تفاعل حلمة سكر القصب إلى غلوكوز وفراكتوز بوجود الحمض بدلالة كمية المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل، وعبر عن ذلك بالعلاقة التالية: $-dZ/dt = MZS$ حيث تُمثّل Z كمية السكر المتفاعل وM كمية الحمض وS ثابت و t الزمن، وبيّن أنّ سرعة التفاعل في أي لحظة تتناسب مع تركيز السكر المتبقي في تلك اللحظة. نشر العالمان الفرنسيان بيرتوليه وجيلس (Berthelot and Gilles) في عام 1863 نتائج دراستهما لتفاعل الأسترة بين حمض الخل والايثانول، وبيّن أنّ التفاعل لا يكون تاماً وإنما متوازناً ووضعوا علاقة تجريبية لهذا التفاعل العكوسي، وبيّن أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع جداء تركيزي الحمض والغول، ودرسا بالتفصيل تأثير شروط التفاعل، درجة الحرارة والمُحل، في حدوث التفاعل.

أدخلت فكرة سرعة التحوّل الكيميائي على يد هاركورت وايسون (Harcourt and Esson) في الفترة 1865-1867 عند دراستهما تفاعل أكسدة حمض الأوكزاليك بواسطة برمنغنات البوتاسيوم، وكانا رائدان في وضع علاقات تصف تفاعلات المرتبة الأولى والمرتبة الثانية والتي تستخدم حالياً. وفي الفترة ذاتها استطاع العالمان السويديان **غولديبيرغ وفاغ** (Guldberg and Waage)، استناداً إلى أعمال **بيرتوليه وجيلس** بالإضافة إلى أعمالهما الرائدة، من وضع قانون فعل الكتلة للتفاعلات التي تحدث في اتجاه واحد وللتفاعلات العكسية، واستنتجا قانون السرعة بشكله العام من أجل تفاعل بين عدة مواد متفاعلة واعتمدوا في الاستنتاج على نظرية التصادمات الجزيئية.

تمت مساهمة كبيرة وهامة من قبل العالم الروسي **مينشوتكين** (Menshutkin) في عام 1877 عند دراسته بالتفصيل تفاعل تشكّل الإستيرات من مختلف الحموض والأغوال وحمهتها، وكان أول من أوضح مسألة اعتماد فعالية المواد المتفاعلة على طبيعتها الكيميائية. وعند دراسته في عام 1882 حلّمة خلّات تترت أميل اكتشف ظاهرة الوساطة الذاتية، وفي الفترة 1887-1890 درس تشكّل أملاح الأمونيوم الرباعية من الأمينات وهاليدات الألكيل ووجد تأثيراً كبيراً للمحل في سرعة التفاعل، وأوضح تأثير الوسط في سرعة التفاعلات في المحاليل، وفي عام 1888 أدخل **مينشوتكين** تعبير "الحركية الكيميائية".

نشر **فانت هوف** (Van't Hoff) عام 1884 كتاباً تحت عنوان "Etudes de dynamique chimique" وفيه عمم بيانات الدراسات الحركية وشرح القوانين الحركية للتحوّلات أحادية الجزيئة وثنائية الجزيئة، وتأثير الوسط في حدوث التفاعلات في المحاليل وظاهرةً أطلق عليها "عوامل الاضطراب" (perturbing factors)، ووضع الأسس العريضة لتأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل والتي تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

حيث تُمثّل k ثابت السرعة و T درجة الحرارة المطلقة و A و B ثوابت.

استطاع **أرينيوس** (Arrhenius) في عام 1889 نظرياً من تفسير تأثير درجة الحرارة على ثابت السرعة ووضع علاقته الشهيرة، والتي تستخدم حتى وقتنا الحالي، والتي تأخذ الشكل التالي:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

حيث تُمثل E_a الطاقة التنشيطية للجزيئات المتفاعلة و A ثابت والعامل الأسّي $e^{-E_a/RT}$ يُمثل الكسر من التصادمات الفعالة.

ركز الباحثون في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين انتباههم على دراسة التفاعلات متعدّدة المراحل، ففي عام 1887 استنتج **اوستفالد وكونوفالوف** (Ostwald and Konovalov) علاقة تصف حركيّة تفاعلات الحفز الذاتي، وقام **كيستيافسكي** (Kistiavski) في عام 1894 بوصف ودراسة التفاعلات العكوسية والتفاعلات المتتالية والتفاعلات المتوازية، وبعد ثلاث سنوات فرض **باخ وانكلر** (Bach and Engler) نظرية فوق الأكسيد للأكسدة وادخلا مفهوم النواتج المرحليّة الموسومة في عمليات الأكسدة، ودرس **شيلوف** (Shilov) حركيّة مختلف الأكسدة المترافقة وطوّر نظرية الترافق الذاتي.

يمكن القول وبشكل عام- إنّ الأسس الأساسية للحركيّة كجزء من الكيمياء، تُعنى بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية تحت شروط مختلفة وطبيعة مختلفة للمواد الكيميائية، وُجدت خلال النصف الثاني من القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين، وخلال هذه الفترة وُضعت قوانين الحركيّة لنوعين مهمين من التفاعلات وهي قوانين تصف حركيّة مختلف التفاعلات البسيطة (التامة) وقوانين التفاعلات المعقّدة، وتوضّحت الأفكار الهامة لثابت سرعة التفاعل والطاقة التنشيطية للتفاعل والمركبات المرحلية والتفاعلات الترافقية. طُورت في الجزء الأول من القرن العشرين الحركيّة الكيميائية في اتجاهات عدة وهي:

١- درست تفاعلات الطور الغازي ووضعت نظرياتها، نظرية التصادمات ونظرية السرعة المطلقة (المعقد الفعّال).

٢- اكتشفت مختلف التفاعلات السلسلية بدءاً من الطور الغازي وصولاً إلى الطور السائل والمحاليل ودرست بعناية.

٣- "درست مختلف التفاعلات العضوية في المحاليل.

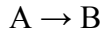
٤- "أصبحت العلاقات الحركية شائعة جداً لمقارنة البيانات الحركية.

٥- "استخدمت الحسابات الكيميائية الكوانتية بشكل واسع للدراسة النظرية للتفاعلات الكيميائية.

هذا وإن تطورت التقنيات الإلكترونية والطيفية وغيرها ساهم بشكل كبير في دراسة التفاعلات الصعبة الدراسة بالطرائق العادية مثل التفاعلات السريعة جداً والتفاعلات التي تتم عند الضغوط المرتفعة أو درجات الحرارة العالية.

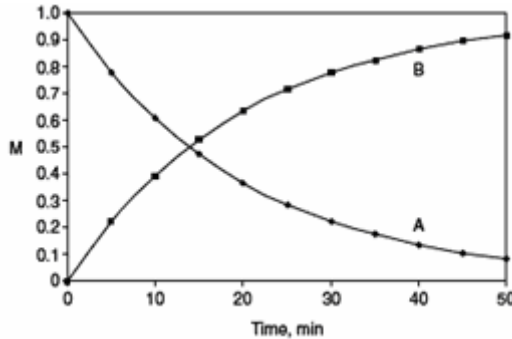
3-1- سرعة التفاعل: Rate of reaction

يُعبّر عن سرعة التفاعل الكيميائي كتغيّر في تركيز بعض الأنواع المتضمنة في التفاعل بدلالة الزمن، وهذا يعني أنّ واحدة سرعة التفاعل هي moles/l.s أو moles/l.min أو atm/s... الخ، والواحدة الشائعة هي M/s. فمن أجل التفاعل:



يمكن التعبير عن سرعته إما بدلالة اختفاء المادة A أو ظهور المادة B، وحيث أنّ تركيز A يتناقص مع الزمن بينما تركيز B يتزايد مع الزمن، كما في الشكل (1-1)، فإنّ سرعة التفاعل تكون:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (1-1)$$



الشكل (1-1) يبيّن تغيّر تركيز A و B مع الزمن.

تبيّن العلاقة (1-1) أنّ ميل المنحني عند أي زمن يكون مساوياً لسرعة التفاعل عند ذلك الزمن. ويلاحظ أنّ ميل المنحني الممثل لتغيّرات تركيز A أو B مع الزمن يكون في البداية كبيراً ويتناقص بالتدرّج مع الزمن. يدعى الميل عند الزمن $t = 0$

بالسرعة الابتدائية للتفاعل ويرمز لها بالرمز v_0 . إذا كان التفاعل من الشكل:

$$aA + bB + \dots = cC + dD + \dots \quad (2-1)$$

فإنه يُعبّر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \dots \quad (3-1)$$

تُدعى العلاقة الرياضية التي تربط بين التراكيز والزمن بقانون السرعة (rate law).

مثال: عبّر عن سرعة التفاعل التالي الذي يتم تحت حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة:



بدلالة تغيّر تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، ثم أوجد العلاقة بين سرعة التفاعل وتغيّر الضغط الكلي.

الحل: تُعطى علاقة سرعة التفاعل وفقاً للعلاقة (3-1) بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} \quad (i)$$

وبما أنّ المواد المتفاعلة والناتجة غازية فإننا نطبق معادلة الحالة لمزيج غازي:

$$P_t V = n_t RT \Rightarrow P_t = \frac{n_t}{V} RT \Rightarrow P_t = ([N_2O_5] + [NO_2] + [O_2]) RT \quad (ii)$$

حيث n_t/V ما هي إلا التركيز الكلي، وباشتقاق العلاقة (ii) بالنسبة إلى الزمن ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{dP_t}{dt} = \left(\frac{d[N_2O_5]}{dt} + \frac{d[NO_2]}{dt} + \frac{d[O_2]}{dt} \right) RT \quad (iii)$$

وبالتعويض عن مشتقات التراكيز وفقاً للعلاقة (i) نحصل على:

$$\frac{dP_t}{dt} = (-2v + 4v + v) RT = 3vRT$$

وتكون سرعة التفاعل بدلالة تغيّر الضغط الكلي هي:

$$v = \frac{1}{3RT} \frac{dP_t}{dt}$$

4-1- مرتبة التفاعل: Order of reaction

يُشار إلى الطريقة التي تتغيّر فيها سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، وخاصةً المواد المتفاعلة وهذا ما سنعمدّه دوماً إلا إذا أُشير إلى غير ذلك، بتعبير مرتبة التفاعل. فمن أجل التفاعل العام الممثل بالعلاقة (2-1) فإذا

وُجد تجريبياً أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع القوة x بالنسبة للمادة A ومع القوة y للمادة B ... الخ، تُدعى x بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A و y بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة B ... الخ، فإنّ قانون السرعة للتفاعل يكون:

$$v = k[A]^x[B]^y \dots \quad (4-1)$$

ويدعى مجموع القوى بالمرتبة الكلية للتفاعل:

$$n = x + y + \dots \quad (5-1)$$

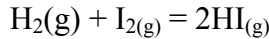
يمكن معرفة هذه القوى بدراسة التفاعل باستخدام تراكيز بدائية مختلفة للمواد A و B ، فإذا ضاعفنا التركيز البدائي للمادة A ونتاج عن ذلك تضاعف سرعة التفاعل فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A ، أما إذا أصبحت السرعة أربع أمثال فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A .

عندما تكون $n = 1$ فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الأولى، كما في التفاعل:



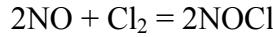
حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[N_2O_5]$

وإذا كانت $n = 2$ فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الثانية، كما في التفاعل:



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[H_2][I_2]$

وإذا كانت $n = 3$ فيكون التفاعل من المرتبة الثالثة، كما في التفاعل:



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[NO]^2[Cl_2]$ ، أي أنّ مرتبة التفاعل الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية وبالنسبة لغاز الكلور هي الأولى.

يجب التأكيد على أنّ مرتبة التفاعل مقدار تجريبي بحت ويمكن أن يكون عدداً صحيحاً أو كسرياً موجباً أو سالباً كما يمكن أن يكون صفراً. يمكن في بعض الأحيان أن يكون موافقاً للأمثال الستوكيومترية كما في تفاعل غاز الهيدروجين مع اليود، لكن بشكل عام يكون مختلفاً عن الأمثال الستوكيومترية.

تكون أحياناً العلاقة بين السرعة والتراكيز أشدّ تعقيداً مما هي ممثلة في الأمثلة السابقة، فمثلاً في التفاعل الغازي: $H_2 + Br_2 = 2HBr$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل:

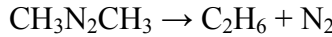
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k + [HBr]/[Br_2]} \quad (6-1)$$

وهذا يدل على أن التفاعل يتم بآلية معقدة، وهذا ما سنبحثه في الفصول اللاحقة.

5-1- ثابت السرعة: Rate constant

يُدعى الثابت k الذي يظهر في قانون السرعة بثابت السرعة، وإذا كانت علاقة السرعة بسيطة كما في العلاقة (4-1) فإنه يُدعى بمعامل السرعة أو السرعة النوعية للتفاعل، ويساوي عددياً قيمة سرعة التفاعل عندما تكون تراكيز كل المواد المتفاعلة مساوية M ، أي يساوي التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحدة الزمن في تفاعل ما وبحيث تكون جميع المواد المتفاعلة موجودة بتراكيز مساوية M . نلاحظ من العلاقة (4-1) أن واحدة ثابت السرعة تعتمد على مرتبة التفاعل، فمن أجل تفاعل من المرتبة n تكون واحدته $M^{1-n} \cdot s^{-1}$ إذا كانت واحدة التركيز M ، أما إذا كانت واحدة التركيز atm أو $Torr$ ، وذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات وعُبر عن قانون السرعة بدلالة الضغوط، فإن واحدة ثابت السرعة تكون $atm^{1-n} \cdot s^{-1}$ أو $Torr^{1-n} \cdot s^{-1}$. عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تكون واحدة ثابت السرعة مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} ، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإن واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1} \cdot s^{-1}$ أو $atm^{-1} \cdot s^{-1}$... الخ.

تكون قيمة ثابت السرعة من أجل تفاعل معين ثابتة ما دامت درجة الحرارة ثابتة، وتزداد قيمته بشكل كبير بازدياد درجة الحرارة، حيث تزداد قيمة k بشكل عام من 2-3 مرات عند ارتفاع درجة حرارة التفاعل $10^\circ C$ ، وسنعود لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في فقرات لاحقة. تُعدّ قيمة ثابت السرعة قياساً كمياً للفعالية الكيميائية، فمثلاً في التفاعل الغازي عند الدرجة $600 K$:



تكون قيمة ثابت السرعة $3.6 \times 10^{-4} s^{-1}$ وهذا يعني أنه من أجل $1 M$ من آزو الميثان يتفكك مقدار 3.6×10^{-4} مول في ثانية واحدة عند الدرجة $600 K$. إذا عبرنا عن الزمن بالدقيقة فإن ثابت السرعة يزداد بالعامل 60، وإذا عبرنا عن الزمن بالساعة فإن ثابت السرعة يزداد بالعامل 3600.

مثال: وُجد أنّ تفكك غاز N_2O عند الدرجة 986 K: $2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$ يتبع قانون سرعة من المرتبة الثانية، بحيث $k_C = 6.72 \times 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$ ، وبفرض أنّ التفاعل تام وأنّ الغازات تسلك سلوكاً مثالياً، أوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغوط.

الحل: بما أنّ التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ سرعته تكون:

$$v = k_C [N_2O]^2 \quad (i)$$

وتكون بدلالة الضغوط:

$$v = k_p (P_{N_2O})^2 \quad (ii)$$

ومن معادلة الغاز المثالي يكون:

$$P_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{V} RT = [N_2O]RT \Rightarrow [N_2O] = \frac{P_{N_2O}}{RT} \quad (iii)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$v = k_C \left(\frac{P_{N_2O}}{RT} \right)^2 = \frac{k_C}{(RT)^2} (P_{N_2O})^2 \quad (iv)$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أنّ:

$$k_p = \frac{k_C}{(RT)^2} = \frac{6.72 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}}{(0.0821 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K})^2 (986 \text{ K})^2} = 1.028 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{l} \cdot \text{atm}^2 \cdot \text{s}$$

1-6- جزيئية التفاعل : Molecularity of reaction

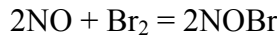
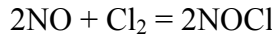
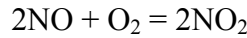
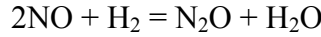
ذكرنا أنّ بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة مُتتابة، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أنّ السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحددة للسرعة، عندئذٍ تُعرّف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي تشارك في المرحلة المحددة للسرعة.

تفترض نظرية التصادمات أنّ التفاعل يتم نتيجة تصادم الأنواع الكيميائية مع بعضها، لذلك تُعرف جزيئية التفاعل تبعاً لها بأنها عدد الأنواع الكيميائية التي تصطم بعضها بعضاً في المكان نفسه وللحظة ذاتها وتؤدي إلى حدوث التحول الكيميائي. وتبعاً لنظرية المعقد الفعّال فإنّ جميع التفاعلات تتم عن طريق تشكل المعقد الفعّال من

الأنواع الكيميائية المتفاعلة عندئذٍ تُعرّف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية التي يتشكّل منها المعقد الفعّال.

تبعاً لما سبق نجد أنّ جزيئية التفاعل عبارة عن عدد صحيح نظري يعتمد على الآلية المفروضة أو الأنواع المتصادمة التي تؤدي إلى التفاعل أو التي تشارك في تشكل المعقد الفعّال، ويمكن القول إنّ التفاعل أحادي الجزيئية إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحددة للسرعة أو يتشكّل منها المعقد الفعّال، وإثّه ثنائي الجزيئية عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشاركان في الخطوة المحددة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكّل منها المعقد الفعّال، وإثّه ثلاثي الجزيئية عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو تتشكّل المعقد الفعّال، وهذه الحالة نادرة لأنّ احتمال الصدم الثلاثي أقل بكثير من احتمال الصدم الثنائي.

يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل وجزيئته متساوية كما في تفاعل تفكك N_2O_5 أحادي الجزيئية ومن المرتبة الأولى، وتفكك HI ثنائي الجزيئية ومن المرتبة الثانية، ويمكن أن تكون مختلفة كما في تفاعلات NO مع الهيدروجين أو الأكسجين أو الكلور أو البروم:



حيث تكون التفاعلات من المرتبة الثالثة حركياً ولكنها ثنائية الجزيئية إذ يشارك في الخطوة المحددة للسرعة المركب المرحلي وجزيئية متفاعلة.

1-7- الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

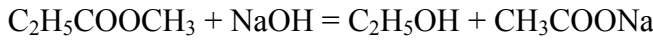
ذكرنا أنّه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتناقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأنّ سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند أيّة لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيّرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السرعة يجب أن نُحدّد أولاً منحني تغيّير تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن، وحيث إنّ التفاعلات الكيميائية تترافق بتأثيرات حرارية مما يغيّر من

درجة حرارة جملة التفاعل لذلك يجب أن تتم دراسة حركية التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يتم تحديد تغيّر تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل وبالتالي سرعة التفاعل بعدة طرائق، ونذكر من هذه الطرائق ما يلي:

1- طرائق أخذ العينات: Sampling methods

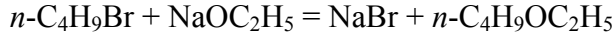
يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

أ- أخذ العينات من مزيج التفاعل: توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معيّنّة، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تُضاف إلى بعضها مع المزج الجيد وتُشغل الميقاتية، حيث تُعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بواسطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظم كميّة محدّدة من مزيج التفاعل، ويُجمّد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة، ثم يحلّل كيميائياً وغالباً بالطريقة الحجمية. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لدراسة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة. نذكر من الأمثلة المهمة تفاعل الحلمهة القلوية للاستيريات عند الدرجة 25°C :



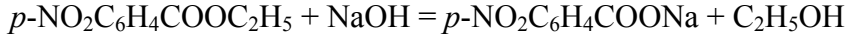
حيث يتتبع التفاعل بتتبع تغيّر تركيز NaOH، وذلك بأخذ كميّة محدّدة (5 mL) بواسطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معيّن (10 min) وتوضع في كميّة معيّنّة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرةً مع الحمض، ويُعاير الحمض المتبقي مع محلول قلوي قياسي (المعايرة العكسية) ويُحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل بسهولة بتطبيق قانون مور. تُكرر العملية بعد فترات زمنية محدّدة ويُحسب تركيز NaOH غير المتفاعل في كل مرة. ثم يُرسم منحنى تغيّر تركيز NaOH بدلالة الزمن.

ب- **طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method):** تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما (90 °C - 60). يُحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادية ثم يؤخذ منه كميات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنبوب)، وتُغلق الأنابيب بشكل جيد أو تُلحم، وتوضع في الحمام المُنظَّم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب ويبرد فجائياً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تُشغَل الميقاتية ويُعدُّ ذلك مبدأً للزمن، وتُعاير محتويات الأنبوب، ويُعدُّ التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي. بعد أزمنة مناسبة تُخرج الأنابيب بالتناوب ويُجمد التفاعل وتُعاير بالطريقة عينها كما في الأنبوب الأول، وتُحدَّد تغيّر التركيز بدلالة الزمن. نذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميد ن- بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي:



والذي يتم عند الدرجة 60 °C. حيث يُبرد الأنبوب في ماء مثلج ثم يُكسر في كمية من حمض الآزوت الممدد، ويُعاير البروميد الموجود في المزيج والناتج عن NaBr بنترات الفضة.

كما يمكن استخدام هذه الطريقة من أجل التفاعلات التي تتم عند الدرجة العادية، وفي هذه الحالة تُبرد الأنابيب بوضعها في مزيج من الأسيتون والثلج الجاف الذي يُعطي درجة حرارة 78 °C -، فيقف التفاعل تماماً، كما في التفاعل التالي:

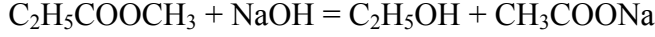


حيث تُكسر الأنابيب في كمية محدّدة من حمض كلور الماء معلوم النظامية، ويُعرف تركيز NaOH غير المتفاعل بالمعايرة العكسية، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغيّر تركيز NaOH المتبقي بدلالة الزمن.

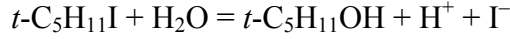
2- طرائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)

تُحدّد في هذه الطرائق التغيّر في خاصية فيزيائية مناسبة دون أخذ أية عيّنة من المزيج المتفاعل، ونذكر منها ما يلي:

أ- قياس الناقلية الكهربائية (conductometry): تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغييراً في عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى مختلفة كثيراً في الناقلية الكهربائية، حيث يمكن اعتبار الناقلية الكهربائية متناسبة مع درجة سير التفاعل وذلك عندما تكون المحاليل ممددة بشكل كافٍ. فمثلاً في تفاعل التصبن التالي الذي يتم عن الدرجة العادية:



تكون الناقلية الكهربائية في البداية عائدة إلى هيدروكسيد الصوديوم كامل التشرذم، وعند سير التفاعل تتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن إذ تستبدل الشاردة OH^- عالية الناقلية الكهربائية بشاردة الخلايا منخفضة الناقلية، وهكذا يمكن تتبع تغيير الناقلية الكهربائية (خاصة جمعية) لمزيج التفاعل بدلالة الزمن. بينما في تفاعل حلمة يوديد تريت- بنتيل:



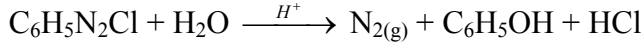
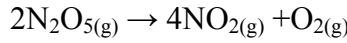
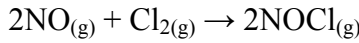
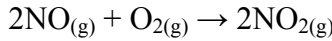
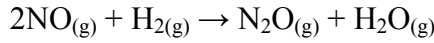
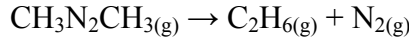
تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنه تنتج عن التفاعل الشوارد H^+ (عالية الناقلية) و I^- .

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن نجعل التفاعل يسير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن انجاز ذلك برفع درجة حرارة التفاعل، وذلك حتى نحصل على إسهام الناقلية الكهربائية للمواد الناتجة بالكامل. إذا كانت ناقلية مزيج التفاعل في بداية التفاعل $t = 0$ مساوية C_0 ، وفي اللحظة t مساوية C_t ، وفي نهاية التفاعل C_∞ ، فإن كمية التفاعل في اللحظة t تتناسب مع $C_t - C_0$ وكمية التفاعل الكلي تتناسب مع $C_\infty - C_0$ ، ومن ثم فإن الكسر من التفاعل عند اللحظة t يكون مساوياً: $(C_t - C_0) / (C_\infty - C_0)$.

ب- الطريقة الاستقطابية (Polarimetry): تُستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعالة ضوئياً. تقوم هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب لمزيج التفاعل. تتمتع هذه الطريقة بأهمية تاريخية إذ استخدمها ويلهلم عام 1850 لدراسة تفاعل حلمة السكرورز (يمين الدوران) في وسط حمضي إلى غلوكوز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). وحيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدّد زاوية الدوران

في اللحظة $t = 0$ ، α_0 ، وزاوية الدوران في اللحظة t ، α_t ، وزاوية الدوران عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)، α_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل في اللحظة t مساوياً إلى: $(\alpha_t - \alpha_0)/(\alpha_\infty - \alpha_0)$.

ج- قياس الضغط: تستخدم هذه الطريقة عند وجود غازات ويحدث تغيير في عدد المولات الغازية، عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة، كما في التفاعلات التالية:



وحيث إن الضغط خاصة جمعية فإنه يحدّد الضغط في اللحظة $t = 0$ ، P_0 ، وفي اللحظة t ، P_t ، وعند انتهاء التفاعل، P_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل مساوياً إلى:

$$(P_t - P_0)/(P_\infty - P_0)$$

تكمن أهمية استخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصة جمعية في كونه موجوداً في كل لحظة:

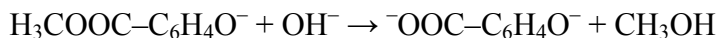
$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (7-1)$$

حيث تُمثّل P الخاصة الجمعية (ناقلية كهربائية أو زاوية الدوران أو الضغط) و $[A]$ تركيز المادة المتفاعلة، وهذه العلاقة عامة تُمكن من تحديد مرتبة التفاعل للتفاعلات التامة والتفاعلات العكسية حيث يكون $[A]_\infty = 0$ في التفاعلات التامة وتساوي التركيز التوازني للمادة A في العكسية، كما سنرى في فقرات لاحقة.

إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يمكن تتبع التفاعل بقياس تغيّرات الحجم.

د- الطرائق الطيفية (Spectrophotometry): تقوم هذه الطرائق على قياس شدة الضوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجية معيّنة. نحدّد أولاً الأطوال الموجية التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يمكن لكل من

المواد الداخلة والنااتجة، ونختار طول الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة المتفاعلة مع الزمن بينما تزداد الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة الناتجة. نذكر من الأمثلة على استخدام الطيفية تفاعل ميثيل سالييلات مع قلوي:



إذ إنّ الشكل الأساسي لميثيل سالييلات يمتص بقوة في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف، وتكون الامتصاصية عظمى عند طول الموجة 332 nm، بينما شاردة السالييلات الناتجة تكون امتصاصيتها العظمى عند طول الموجة 305 nm، وتكون امتصاصية الميثانول مهمة. يُمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332 nm، وبما أنّ الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنّه يُمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغيّر امتصاصية المادة المتفاعلة مع التركيز.

هـ- **الطريقة الكمونية (Potentiometry):** تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة التفاعل بغمس مسرى بلاتيني والمسرى الشاهد في مزيج التفاعل، ويتتبع تغيّر القوة المحركة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم:



وحيث إنّ الناتج يحوي على الشاردة Br^- والتي يزداد تركيزها مع الزمن فإنّ القوة المحركة الكهربائية للخلية تعتمد فقط على $[\text{Br}^-]$.

يتغيّر كمون مسرى الهيدروجين والمسرى الزجاجي للمحاليل الممددة خطياً مع $\log [\text{H}^+]$ أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكتروليتية لقياس pH. لذلك يمكن تتبع سير التفاعلات التي تترافق بتغيّر في $[\text{H}^+]$ أو $[\text{OH}^-]$ بقياس تغيّرات pH المحلول مع الزمن.

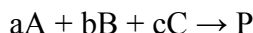
هناك طرائق أخرى نذكر منها قياس التمدد الحجمي، وخاصةً للمحاليل المركزة، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR)... الخ.

الفصل الثاني

قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة (النامة)

RATE LAWS OF SIMPLE (FORWARD) REACTIONS

تحدث التفاعلات الكيميائية نتيجة التفاعل بين المواد المتفاعلة لإعطاء المواد الناتجة (التفاعل المباشر) بسرعة محدّدة عند درجة حرارة معيَّنة، إلا أنّ المواد الناتجة يمكن أيضاً أن تتفاعل مع بعضها بعضاً لإعطاء المواد المتفاعلة الأصلية (التفاعل العكسي) وبسرعة محدّدة ويكون لدينا تفاعل عكوسي. إذا كانت سرعة التفاعل العكسي مهملة بالنسبة لسرعة التفاعل المباشر فنقول إنّ **التفاعل تام**، وتؤخذ في هذه الحالة سرعة التفاعل المباشر فقط. يُمثّل قانون السرعة لتفاعل من الشكل:



اصطلاحاً بعلاقة تفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = kf([A],[B],\dots) \quad (1-2)$$

سنهتم هنا بالميّزات الرياضية للتابع $f([A], [B], \dots)$ وتحويل العلاقة (1-2) إلى الشكل التكاملي، وسنعدّ الحالات البسيطة التي يُمثّل فيها قانون السرعة بالشكل التالي:

$$v = k[A]^x[B]^y[C]^z \quad (2-2)$$

حيث تُمثّل x و y و z المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد A و B و C على التوالي، ومجموعها يساوي المرتبة الكلية للتفاعل، $n = x + y + z$ ، و k ثابت سرعة التفاعل. وسنبدأ بالحالات الأكثر أهمية وهي تفاعلات المرتبة الأولى وتفاعلات المرتبة الثانية ومن ثم سننتقل إلى الحالات الأخرى.

2-1: قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى: The first-order rate law

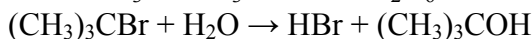
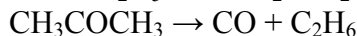
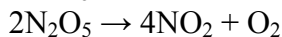
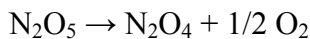
يحدث التفاعل حركياً من المرتبة الأولى إذا كانت سرعته تتعلق فقط بتركيز مادة واحدة، A ، مرفوع إلى قوة تساوي الواحد. يتم ذلك إذا كان هناك فقط مادة متفاعلة واحدة أو كان هناك مواد أخرى ولكن بتركيز عالٍ بالنسبة للمادة A أو أنّها لا

تؤثر في سرعة التفاعل، كما هي الحال في حلمة الإستيريات والأميدات وهاليدات الألكيل وغيرها حيث يكون تركيز الماء عالياً جداً بالنسبة للاستر أو الأميد أو الهاليد.

يُمثل التفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي:



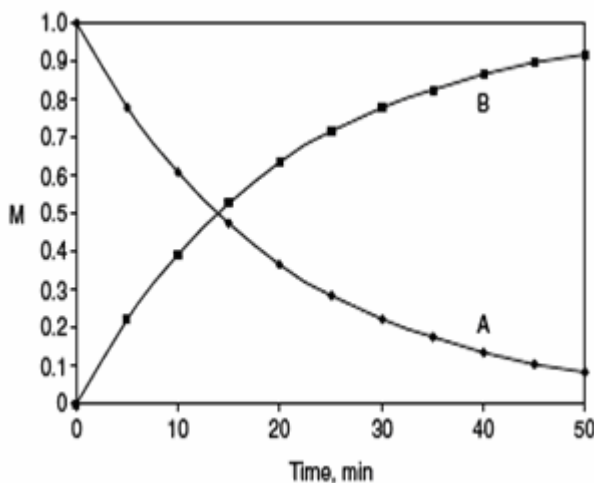
كما في التفاعلات التالية:



ويُعطي قانون السرعة بشكله التفاضلي بما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] = k_1(a - x) \quad (4-2)$$

حيث تُمثل x مقدار تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t أو تركيز المادة الناتجة B بعد مضي الزمن ذاته، و $[A]_0 = a$ التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، و k_1 ثابت سرعة التفاعل، ويبين الشكل (٢-١) تغيّر تركيز كلٍ من A و B مع الزمن.



الشكل (٢-١) يمثل تغيّر تركيز A و B مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى

عندما $k = 0.05 \text{ min}^{-1}$ و $[A]_0 = 1.0 \text{ M}$.

بعزل المتغيّرات في العلاقة (4-2) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt \quad \text{أو} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt \quad (5-2)$$

وبإجراء المكاملة نحصل على الآتي:

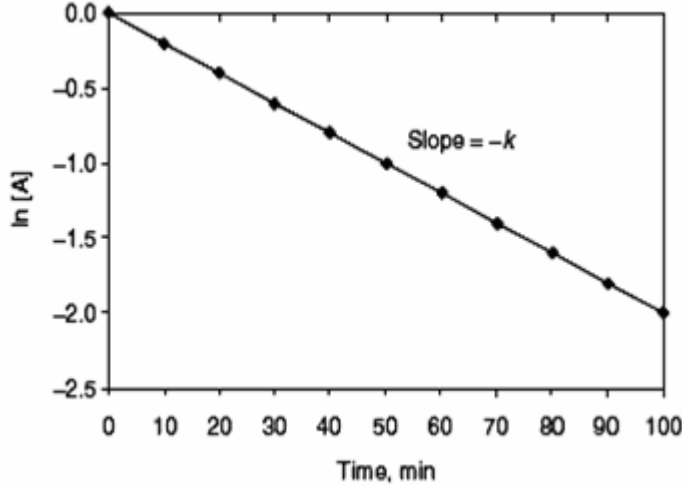
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t \quad (6-2)$$

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t \quad (7-2)$$

تُبيّن هاتان العلاقتان أنّ رسم $\ln [A]_0/[A]$ بدلالة الزمن تُعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي ثابت السرعة k_1 . تُكتب العلاقة (6-2) بالشكل التالي:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k_1 t \quad (8-2)$$

والتي تبين أنّ رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن t يعطي خطاً مستقيماً ميله $m = -k_1$ وتقاطعه $i = \ln [A]_0$ ، كما يوضّح الشكل (٢-٢)، ومن الميل يحسب k_1 .



الشكل (٢-٢) يمثّل تغيير $\ln [A]$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $[A]_0 = 1.0 \text{ M}$.

يمكن حساب $[A]$ عند أيّ زمن من العلاقة (7-2) بعد كتابتها بالشكل الآسي:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (9-2)$$

ومن ثم يكون تركيز المادة الناتجة هو:

$$x = [A]_0 - [A] = [B] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10-2)$$

تكون واحدة ثابت السرعة لتفاعل من المرتبة الأولى، كما توضح العلاقتان

(5-2) و(6-2)، هي مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} ، كما يتضح من العلاقة

(4-2) والتي تكتب بالشكل التالي:

$$k_1 = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} \quad (11-2)$$

أن ثابت السرعة يساوي النسبة التي تتفكك أو تتفاعل من المادة المتفاعلة في واحدة الزمن، أي أنه مقياس للفعالية الكيميائية.

يُميّز التفاعل الكيميائي بزمن مُميّز يدعى زمن نصف التفاعل أو حياة النصف (half-life) والذي يُرمز له بالرمز $t_{1/2}$ ويُعرّف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة، أي $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$. يلعب زمن حياة النصف في التفاعلات من المرتبة الأولى دوراً مهماً إذ يحدّد ثابت السرعة، فمن العلاقة (6-2) نجد بعد التعويض أن:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.69315}{k_1} \quad (12-2)$$

عندما يتناقص التركيز إلى الربع، $[A] = [A]_0/4$ ، يدعى الزمن الموافق بزمن ثلاث أرباع التفاعل ويرمز له بالرمز $t_{3/4}$ ، ويساوي من العلاقة (6-2) ما يلي:

$$t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = \frac{2 \ln 2}{k_1} = 2t_{1/2} \quad (13-2)$$

ومن ثم فإنّ: $t_{3/4} - t_{1/2} = t_{1/2}$ وكذلك عندما يتناقص التركيز إلى الثمن، $[A] = [A]_0/8$ فإنّ الزمن الموافق يكون $t_{7/8}$ ويكون:

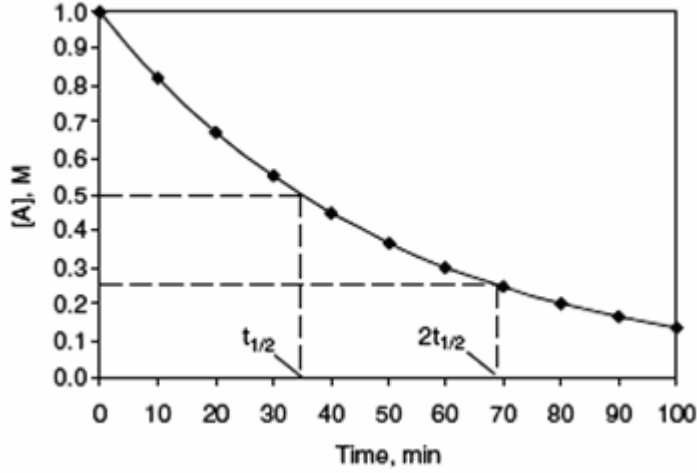
$$t_{7/8} = \frac{\ln 8}{k_1} = \frac{3 \ln 2}{k_1} = 3t_{1/2} \quad (14-2)$$

ومن ثم يكون $t_{7/8} - t_{3/4} = t_{1/2}$.

نلاحظ أنّه في تفاعلات المرتبة الأولى وعندما يتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى النصف بصورة متتالية فإنّ الفرق بين الأزمنة الموافقة يبقى ثابتاً ويساوي زمن حياة النصف، كما يوضح الشكل (3-2)، وأكثر من ذلك فإنّ زمن نصف التفاعل يكون مستقلاً عن التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

يمكن من العلاقة (9-2) تعريف زمن الاستراحة (relaxation time) τ بأنّه الزمن اللازم لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة بالمقدار $1/e$ من تركيزها الأولي، أي عندما $\tau = 1/k_1$ ، تؤول العلاقة (9-2) إلى ما يلي: $[A]/[A]_0 = 1/e$ ، ومن ثم فإنّه في

حالة التفاعلات من المرتبة الأولى يكون:



الشكل (٢-٣) تعيين أزمنة حياة النصف لتفاعل من المرتبة الأولى

عندما $[A]_0 = 1M$ و $k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$.

$$\tau = \frac{1}{k_1} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1.4427t_{1/2} \quad (15-2)$$

يستخدم قياس زمن الاستراحة عند إزاحة توازن تفاعل بصورة فجائية لتحديد ثوابت السرعة، وسنعود إليها عند التحدث عن التفاعلات العكسية.

مثال: وُجد أنّ التفاعل الغازي: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ من المرتبة الأولى، و يبلغ ثابت السرعة عند الدرجة 337.6 K المقدار $5.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ، فإذا كان الضغط البدائي لغاز N_2O_5 يساوي 0.5 atm، والمطلوب: أوجد الضغط الجزئي لغاز N_2O_5 بعد مضي زمنٍ وقدره $t = 60 \text{ s}$ بفرض أنّ التفاعل تام وأنّ التفكك يتم تحت حجم ثابت، ثم أوجد زمن نصف التفاعل و زمن الاستراحة.

الحل: نكتب من العلاقة (9-2) ما يلي:

$$P = P_0 e^{-k_1 t} = (0.5 \text{ atm}) \exp(-5.12 \times 10^{-3} \times 60) = 0.368 \text{ atm}$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0.69315}{k_1} = \frac{0.69315}{5.12 \times 10^{-3}} = 135.38 \text{ s}$$

ويكون زمن الاستراحة:

$$\tau = 1/k_1 = 195.31 \text{ s}$$

مسألة محلولة:

دُرس التفاعل: $X \rightarrow Y$ عند درجة حرارة معينة فحصل على النتائج التالية:

t, min	0	10	20	40	60	80	90
[X], M	0.500	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171

أثبت أن التفاعل حركياً من المرتبة الأولى حسابياً وبيانياً، ثم احسب زمن نصف التفاعل، والزمن اللازم حتى يتناقص تركيز X إلى 0.330 M.

الحل: إذا كان التفاعل يتبع حركية تفاعل من المرتبة الأولى فإن رسم $\ln [X]$ بدلالة t سيعطي خطاً مستقيماً ميله $m = -k_1$ ، أو رسم $\ln [X]_0/[X]$ سيعطي خطاً مستقيماً أيضاً يمر من المبدأ ميله $m = k_1$. أما حسابياً فنحسب k_1 من العلاقة (6-2):

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[X]_0}{[X]}$$

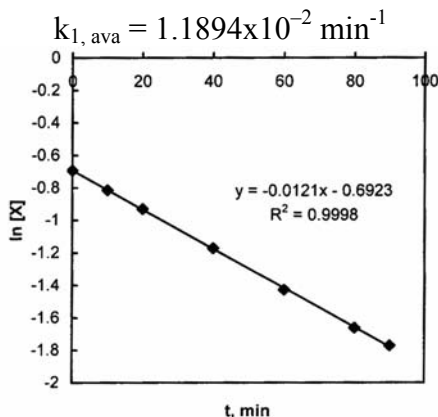
فاذا كان هناك ثبات في قيم k_1 فالتفاعل حركي من المرتبة الأولى. لذلك نحسب

$\ln [X]$ و $\ln [X]_0/[X]$ و k_1 من العلاقة السابقة، ويبين الجدول التالي نتائج الحساب.

t, min	10	20	40	60	80	90
[X], M	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171
$\ln [X]$	-0.8142	-0.9289	-1.1712	-1.4271	-1.6607	-1.7709
$\ln [X]_0/[X]$	0.12104	0.23572	0.4780	0.7340	0.9676	1.0729
k_1, min^{-1}	0.01210	0.01179	0.01195	0.01223	0.01210	0.01192

نلاحظ أن هناك ثبات في قيم k_1 فالتفاعل من المرتبة الأولى ويكون متوسط

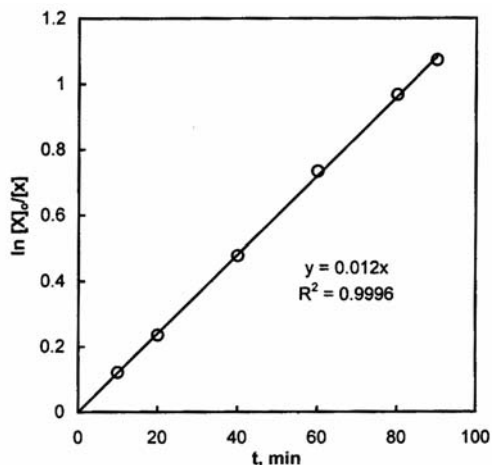
القيم هو:



الشكل (٤-٢) يبين رسم $\ln [X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

نرسم $\ln [X]$ بدلالة t و $\ln [X]_0/[X]$ بدلالة t ونوجد الميل في كل حالة. ويبيّن الشكلان (٢-٤) و (٢-٥) ذلك.

نلاحظ من الشكل (٢-٤) أنّ النقاط تقع على خطٍ مستقيم بمُعامل ارتباط $R^2 = 0.9998$ ، وميل الخط يساوي -0.0121 أي أنّ $k_1 = 0.0121 \text{ min}^{-1}$ ، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً.



الشكل (٢-٥) يبيّن رسم $\ln [X]_0/[X]$ بدلالة t للتفاعل المعطى.

يتضح من الشكل (٢-٥) أنّ النقاط تقع على خطٍ مستقيم بمُعامل ارتباط $R^2 = 0.9996$ ، وميل الخط يساوي 0.0120 ، أي أنّ $k_1 = 0.0120 \text{ min}^{-1}$ ، وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة حسابياً ومتطابقة مع القيمة المعيّنة من رسم $\ln [X]$ بدلالة t .

يكون زمن نصف التفاعل هو:

$$t_{1/2} = \frac{0.63915}{0.012} = 57.76 \text{ min}$$

ويكون الزمن اللازم حتى يصبح $[X] = 0.33 \text{ M}$ هو:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[X]_0}{[X]} = \frac{1}{0.012} \ln \frac{0.50}{0.33} = 34.63 \text{ min}$$

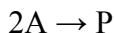
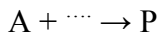
2-2: قوانين السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية: The second-order rate laws

تُعد تفاعلات المرتبة الثانية من أكثر الحالات في التفاعلات الكيميائية، وتصادف حالات متنوعة حيث يمكن أن يكون هناك مادة متفاعلة واحدة تؤثر في

حركية التفاعل أو مادتان متفاعلتان وفي هذه الحالة يمكن أن تكون الأمثال
الستيكيومترية متماثلة أو مختلفة، وسنعالج في هذه الفقرة أهم الحالات.

2-2-1: تفاعل المرتبة الثانية لمادة متفاعلة واحدة:

يمكن أن يكون التفاعل من أحد النموذجين التاليين:



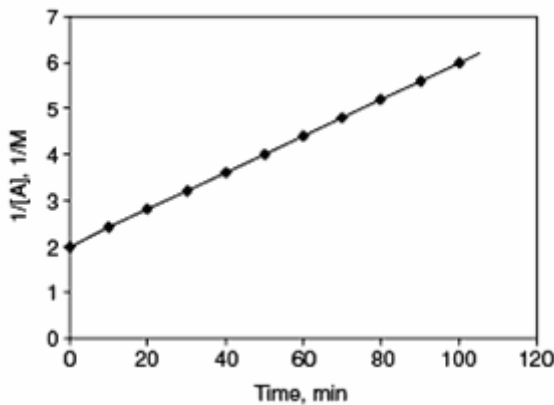
أ- يُعبّر عن سرعة التفاعل في النموذج الأول بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2 \quad (16-2)$$

حيث تُمثّل x مقدار ما يُستهلك من المادة المتفاعلة أو تركيز المادة الناتجة في اللحظة t ، و k_2 ثابت سرعة التفاعل. يُلاحظ من العلاقة السابقة أنّ واحدة ثابت السرعة هي (تركيز)⁻¹ (زمن)⁻¹ إذا قُدّر التركيز بوحدة M والزمن بالثانية فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1}.s^{-1}$ ، أما إذا عبّر عن التركيز في حالة الغازات بالجو أو Torr (مم زئبقي) فإنّ واحدة ثابت السرعة تكون $atm^{-1}.s^{-1}$ أو $Torr^{-1}.s^{-1}$.

نحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيرات وإجراء المكاملة:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt &\Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int_0^t dt \Rightarrow \\ k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} &\Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} \end{aligned} \quad (17-2)$$



الشكل (٦-٢) يمثّل تغيّر $1/[A]$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية

عندما $[A]_o = 0.5 M$ و $k_2 = 0.04 M^{-1}.min^{-1}$

توضح هذه العلاقة أن رسم $1/[A]$ بدلالة الزمن تعطي خطاً مستقيماً ميله $m = k_2$ وتقاطعه $i = 1/[A]_0$ ، كما في الشكل (٦-٢).

يكون زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$ وبالتعويض في العلاقة (17-2) نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0} \quad (18-2)$$

يتبين من هذه العلاقة أن حياة النصف لتفاعل من المرتبة الثانية تتناسب دوماً عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

عندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الربع، أي $[A] = [A]_0/4$ ، يكون الزمن الموافق $t_{3/4}$ ، وبالتعويض في العلاقة (17-2) يكون:

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{4}} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow \frac{3}{[A]_0} = k_2 t_{3/4} \Rightarrow t_{3/4} = \frac{3}{k_2 [A]_0} \quad (19-2)$$

ومن ثم يكون الفرق:

$$t_{3/4} - t_{1/2} = \frac{3}{k_2 [A]_0} - \frac{1}{k_2 [A]_0} = \frac{2}{k_2 [A]_0} = 2t_{1/2} \quad (20-2)$$

وعندما يتناقص التركيز البدائي للمادة المتفاعلة إلى الثمن، أي $[A] = [A]_0/8$ ، يكون الزمن الموافق $t_{7/8}$ ، وبالتعويض في العلاقة (17-2) يكون:

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{8}} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t_{7/8} \Rightarrow t_{7/8} = \frac{7}{k_2 [A]_0} \quad (21-2)$$

ومن ثم يكون الفرق $t_{7/8} - t_{3/4}$:

$$t_{7/8} - t_{3/4} = \frac{7}{k_2 [A]_0} - \frac{3}{k_2 [A]_0} = \frac{4}{k_2 [A]_0} = 4t_{1/2} \quad (22-2)$$

نجد أنه في حالة التفاعل من المرتبة الثانية، وعندما لا يوجد إلا مادة متفاعلة واحدة، فإن تناقص التركيز البدائي إلى النصف بصورة متتالية يؤدي إلى تضاعف الفروقات بين الأزمنة الموافق.

مسألة محلولة: دُرس التفاعل الغازي عند الدرجة 20°C:



فوجد أنه يتبع حركة تفاعل من المرتبة الثانية، وعندما كان $[\text{NO}_3]_0 = 0.05 \text{ M}$ لوحظ أنه يصبح $[\text{NO}_3] = 0.0358 \text{ M}$ بعد مضي 60 min والمطلوب:

أ- أوجد k_2 وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

ب- أوجد الزمن اللازم حتى يتناقص تركيز NO_3 إلى 1/16 من تركيزه الأصلي.

ج- إذا تضاعف التركيز البدائي لغاز NO_3 فما هو $t_{1/2}$ في هذه الحالة؟ ثم أوجد $[\text{NO}_2]$ و $[\text{NO}_3]$ بعد مضي 145 min.

الحل:

أ- نستطيع أن نكتب من العلاقة (17-2) ما يلي:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{1}{60 \times 60} \left(\frac{1}{0.0358} - \frac{1}{0.05} \right) = 2.2036 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ويكون زمن حياة النصف من العلاقة (18-2):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0} = \frac{1}{2.2036 \times 10^{-3} \times 0.05} = 9076 \text{ s}$$

ب- نستطيع أن نكتب من العلاقة (17-2) عندما يكون $[A] = [A]_0/16$ والموافق للزمن $t_{15/16}$ ما يلي:

$$t_{15/16} = \frac{1}{k_2} \left(\frac{1}{[A]_0/16} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{15}{k_2 [A]_0} = 15 t_{1/2}$$

$$t_{15/16} = 15 \times 9076 = 136140 \text{ s}$$

ج- يتضح من علاقة زمن نصف التفاعل أنه عند درجة حرارة ثابتة، لا يتغير k_2 ، ولكنه يتناسب عكساً مع التركيز البدائي، ومن ثم فإنه عندما يتضاعف التركيز البدائي يتناقص $t_{1/2}$ إلى النصف، أي أن:

$$(t_{1/2})_{0.1} = \frac{1}{k_2 [A]_0} = \frac{(t_{1/2})_{0.05}}{2} = 4538 \text{ s}$$

حساب تركيز NO_3 بعد مضي 145 min نعود إلى العلاقة (17-2) ونكتب منها ما يلي:

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_o} = 2.2036 \times 10^{-3} \times 145 \times 60 + \frac{1}{0.1} = 29.17132$$

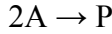
ومن ثم يكون [A] بعد مضي 145 min هو:

$$[A]_{145} = 1/29.17132 = 0.03428 \text{ M}$$

وبما أنّ $[\text{NO}_2] = [\text{NO}_3]_o - [\text{NO}_3]$ فإنّ $[\text{NO}_2]$ بعد مضي 145 min هو:

$$[\text{NO}_2]_{145} = 0.1 - 0.03428 = 0.06572 \text{ M}$$

ب- إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية من الشكل التالي:



فإنّه يعبّر عن سرعته بشكلها التفاضلي بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 [A]^2 = k_2 (a - 2x)^2 \quad (23-2)$$

ونحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيرات وإجراء المكاملة:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2 dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = 2k_2 \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$2k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = 2k_2 t + \frac{1}{[A]_o} \quad (24-2)$$

تبيّن هذه العلاقة أنّ رسم $1/[A]$ بدلالة الزمن تعطي خطاً مستقيماً ميله

$m = 2k_2$. وتعطى أزمنة التفاعل $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$ بالعلاقات التالية:

$$t_{7/8} = \frac{7}{2k_2 [A]_o} \quad \text{و} \quad t_{3/4} = \frac{3}{2k_2 [A]_o} \quad \text{و} \quad t_{1/2} = \frac{1}{2k_2 [A]_o} \quad (25-2)$$

2-2-2: تفاعل المرتبة الثانية لمادتين متفاعلتين:

نميّز في هذه الحالة نوعين من التفاعلات، تكون في النوع الأول الأمثال

الستيكيومترية متماثلة وفي النوع الثاني لا تكون الأمثال الستيكيومترية متماثلة.

أ- الأمثال الستيكيومترية متماثلة: يمثّل التفاعل بالشكل التالي:



تعطى علاقة السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A][B] \quad (26-2)$$

أو بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (27-2)$$

حيث تُمثّل $a = [A]_0$ و $b = [B]_0$ و $x = [P]$ في اللحظة t . وهنا نَميّز الحالتين التاليتين:
 ١- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، أي $[A]_0 = [B]_0$ فإنّ العلاقة (26-2) تُؤوّل إلى العلاقة (16-2)، أي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2 \quad (16-2)$$

ويعطى تكاملها بالعلاقة (17-2)، أي:

$$k_2t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2t + \frac{1}{[A]_0} \quad (17-2)$$

٢- إذا كانت التراكيز البدائية غير متساوية، أي $[A]_0 \neq [B]_0$ ، فإنّ العلاقة (27-2) تكتب بعد عزل المتغيّرات بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2dt \quad (28-2)$$

وتُكامل بالتجزئة كما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \left(\frac{\alpha}{(a-x)} + \frac{\beta}{(b-x)} \right) dx = \left(\frac{\alpha(b-x) + \beta(a-x)}{(a-x)(b-x)} \right) dx \\ \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)} \right) dx \end{aligned} \quad (29-2)$$

حيث $\alpha = -\beta = 1/(b-a)$ ، وبالتعويض في العلاقة (28-2) والمكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$\begin{aligned} k_2 \int_0^t dt &= \frac{1}{b-a} \int \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right] dx = -\frac{1}{(a-b)} \int \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx \\ k_2t &= \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \end{aligned} \quad (30-2)$$

أو

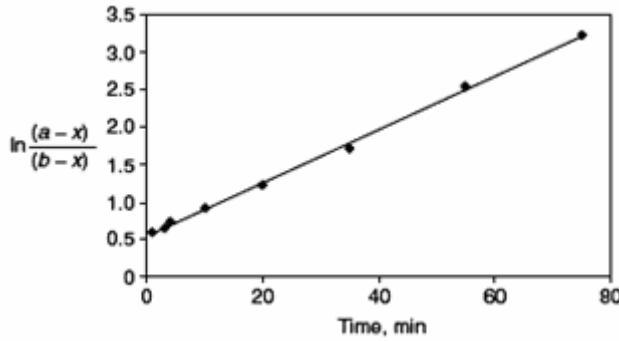
$$k_2t = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} \quad (31-2)$$

يمكن ترتيب العلاقة (30-2) فنحصل على ما يلي:

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)k_2t + \ln \frac{a}{b} \quad (32-2)$$

توضح هذه العلاقة أنه إذا كان التفاعل يتبع حركية تفاعل من المرتبة الثانية عند الشروط السابقة فإن رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً ميله $m = (a-b)k_2$ وتقاطعته $i = \ln(a/b)$ ، ومن الميل يُحسب k_2 . نذكر من الأمثلة الهامة عن هذه الحالة حلقة حممة خلات الميثيل في وسط قلوي (تفاعل التصبن)، فعندما تمزج المواد المتفاعلة عند الدرجة 30°C ويحدث تكون الترايز بعد المزج هي: $a = 0.010\text{ M}$ و $b = 0.00582\text{ M}$ للستر والهيدروكسيد على التوالي، وجد أن رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن يعطي خطاً مستقيماً كما في الشكل (٧-٢)، ويكون الميل $m = 0.0356$ ومن ثم فإن قيمة ثابت السرعة:

$$k_2 = m/(a-b) = 0.0356/(0.1 - 0.058) = 8.47\text{ M}^{-1}.\text{min}^{-1} = 0.141\text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$$



الشكل (٧-٢) يبين دراسة حركية تفاعل حلقة حممة خلات الميثيل في وسط قلوي.

ب- الأمثال الستيكومترية غير متماثلة:

إذا أخذنا تفاعلاً من المرتبة الثانية من الشكل التالي:



فإن علاقة السرعة التفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B] \quad (34-2)$$

وإذا كانت التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة في اللحظة $t = 0$ هي: $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ ، فإنه بعد مضي زمن t يُستهلك من المادة A المقدار αx ومن المادة B المقدار βx ويصبح تركيزها $(a - \alpha x)$ و $(b - \beta x)$ على التوالي، وتؤول العلاقة (34-2) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - \alpha x)(b - \beta x) \quad (35-2)$$

وهنا نُميّز الحالتين التاليتين:

١- إذا مُزجت المواد المتفاعلة بحيث تكون نسبة التراكيز البدائية تحقق العلاقة التالية:

$$\frac{[A]_o}{[B]_o} = \frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta} \quad (36-2)$$

نلاحظ أنّ العلاقة (34-2) أو (35-2) تحوي على المتغيرين [A] و [B]، ويمكن

التعبير عنهما بدلالة متغير واحد وهو x، حيث:

$$x = \frac{[A]_o - [A]}{\alpha} = \frac{[B]_o - [B]}{\beta} \quad (37-2)$$

تؤول العلاقة (35-2) إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \alpha \beta \left(\frac{a}{\alpha} - x \right) \left(\frac{b}{\beta} - x \right)$$

وبالأخذ بالعلاقة (36-2) تؤول العلاقة السابقة إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \alpha \beta \left(\frac{a}{\alpha} - x \right)^2 \quad (38-2)$$

وبعزل المتغيرات ينتج لدينا:

$$k_2 \alpha \beta dt = \frac{dx}{\left(\frac{a}{\alpha} - x \right)^2} \quad (39-2)$$

ويعطي تكاملها ما يلي:

$$k_2 \alpha \beta t = \frac{1}{\frac{a}{\alpha} - x} - \frac{1}{\frac{a}{\alpha}} \Rightarrow k_2 \alpha \beta t = \frac{\alpha}{a - \alpha x} - \frac{\alpha}{a}$$

$$k_2 \beta t = \frac{1}{(a - \alpha x)} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \quad (40-2)$$

يُعطي زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$ ،

بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\beta k_2 a} = \frac{1}{\beta k_2 [A]_0} \quad (41-2)$$

٢- إذا مُزجت المواد المتفاعلة بحيث تكون تراكيزها الأولية لا تتناسب مع الأمثال الستوكيومترية، فإنَّ العلاقة (35-2) تكتب في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a - \alpha x)(b - \beta x)} \quad (42-2)$$

وبتجزئة الطرف الأيمن من هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{(a - \alpha x)(b - \beta x)} = \frac{G}{(a - \alpha x)} + \frac{H}{(b - \beta x)} \quad (43-2)$$

وبإصلاح الطرف الأيمن ينتج لدينا:

$$\frac{1}{(a - \alpha x)(b - \beta x)} = \frac{1}{(\alpha b - \beta a)} \left[\frac{\alpha}{(a - \alpha x)} - \frac{\beta}{(b - \beta x)} \right] \quad (44-2)$$

حيث:

$$G = \frac{\alpha}{(\alpha b - \beta a)} = \frac{\alpha}{(\alpha [B]_0 - \beta [A]_0)}$$

$$H = -\frac{\beta}{(\alpha b - \beta a)} = -\frac{\beta}{(\alpha [B]_0 - \beta [A]_0)}$$

وبتعويض العلاقة (44-2) في العلاقة (42-2) والمكاملة ينتج لدينا:

$$k_2 t = \frac{1}{(\alpha b - \beta a)} \ln \frac{a(b - \beta x)}{b(a - \alpha x)} \quad (45-2)$$

أو

$$k_2 t = \frac{1}{(\alpha [B]_0 - \beta [A]_0)} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} \quad (46-2)$$

تستنتج علاقة زمن نصف التفاعل من العلاقة (45-2) أو من العلاقة (46-2)

وذلك بعزل t فتصبح بالشكل التالي:

$$t = \frac{1}{(\alpha b - \beta a) k_2} \ln \frac{a(b - \beta x)}{b(a - \alpha x)} \quad (47-2)$$

ويكون زمن نصف التفاعل بالنسبة للمادة A بوضع $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$, أي:

$$(a - \alpha x) = \frac{a}{2} \Rightarrow \frac{a}{2} = \alpha x \Rightarrow x = \frac{a}{2\alpha}$$

وبالتعويض في العلاقة (47-2) ينتج لدينا:

$$t_{1/2,A} = \frac{1}{(\alpha b - \beta a)k_2} \ln \frac{a(b - \beta a / 2\alpha)}{b(a - \alpha a / 2\alpha)} \quad (48-2)$$

وبعد الاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2,A} = \frac{1}{(\alpha b - \beta a)k_2} \ln \frac{2b - a\beta / \alpha}{b} \quad (49-2)$$

يكون زمن نصف التفاعل بالنسبة للمادة B، أي $[B] = [B]/2$ عندما $t = t_{1/2}$

وينتج بعد معرفة X:

$$(b - \beta x) = \frac{b}{2} \Rightarrow \frac{b}{2} = \beta x \Rightarrow x = \frac{b}{2\beta}$$

وبالتعويض في العلاقة (45-2) والاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2,B} = \frac{1}{(\alpha b - \beta a)k_2} \ln \frac{a}{2a - \alpha b / \beta} \quad (50-2)$$

إذا كانت الأمثال الستيكويومترية متساوية، أي $\beta = \alpha$ ، فإن العلاقة (49-2) تؤول

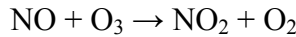
إلى ما يلي:

$$t_{1/2,A} = \frac{1}{\alpha(b-a)k_2} \ln \frac{2b-a}{b} \quad (51-2)$$

والعلاقة (60-2) تؤول إلى:

$$t_{1/2,B} = \frac{1}{\alpha(b-a)k_2} \ln \frac{a}{2a-b} \quad (52-2)$$

مثال: يُعتقد أن تخريب طبقة الأوزون في الجو يمكن أن يتضمن التفاعل التالي:



بحيث تكون المرتبة الجزئية لكل مادة متفاعلة هي المرتبة الأولى، ووُجد عند الدرجة

298 K أن $k_2 = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية وتبلغ $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ، $[\text{NO}]_0 = [\text{O}_3]_0$ ، فأوجد

تراكيز $[\text{NO}]$ و $[\text{O}_3]$ بعد مضي زمن قدره $t = 2 \text{ s}$ ، ثم أوجد زمن نصف

التفاعل .

ب- إذا كانت التركيز البدائية $[NO]_0 = 1 \times 10^{-6} M$ و $[O_3]_0 = 0.5 \times 10^{-6} M$ ، فأوجد تركيز كلٍ من المواد المتفاعلة المتبقية بعد مضي $t = 3.5 s$.

الحل:

أ- بما أنّ التراكيز البدائية متساوية فنُطبق في هذه الحالة علاقة السرعة بالشكل التكاملي التالي:

$$k_2 t = \frac{1}{[NO]} - \frac{1}{[NO]_0}$$

وبالتعويض بعد العزل نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k_2 t = \frac{1}{1 \times 10^{-6}} + 1.3 \times 10^6 \times 3.5 = 3.6 \times 10^6 M^{-1}$$

ومن ثم فإنّ تراكيز المواد المتفاعلة المتبقية هي:

$$[NO] = [O_3] = \frac{1}{3.6 \times 10^6} = 2.8 \times 10^{-7} M$$

ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [NO]_0} = \frac{1}{1.3 \times 10^6 \times 1 \times 10^{-6}} = 0.769 s$$

ب- تُكتب العلاقة (2-14) بعد ملاحظة أنّ الأمثال الستكيومترية متساوية، $\alpha = \beta = 1$ ، وباعتبار أنّ $[A]_0 = [O_3]_0 = a$ و $[B]_0 = [NO]_0 = b$ ، بالشكل التالي:

$$\frac{b-x}{a-x} = \frac{b}{a} \exp\{k_2 t(b-a)\}$$

وبعد الترتيب والعزل نحصل على ما يلي:

$$x = \frac{b(e^{k_2 t(b-a)} - 1)}{\frac{b}{a} e^{k_2 t(b-a)} - 1}$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$x = \frac{1 \times 10^{-6} (e^{1.3 \times 10^6 \times 3.5 (1 \times 10^{-6} - 0.5 \times 10^{-6})} - 1)}{\frac{1 \times 10^{-6}}{0.5 \times 10^{-6}} e^{1.3 \times 10^6 \times 3.5 (1 \times 10^{-6} - 0.5 \times 10^{-6})} - 1} = 4.73 \times 10^{-7} M$$

وبالتالي يكون تركيز الأوزون بعد مضي $3.5 s$ هو:

$$[O_3] = a - x = 5 \times 10^{-7} - 4.73 \times 10^{-7} = 0.27 \times 10^{-7} \text{ M}$$

ويكون تركيز NO بعد مضي 3.5 s مساوياً:

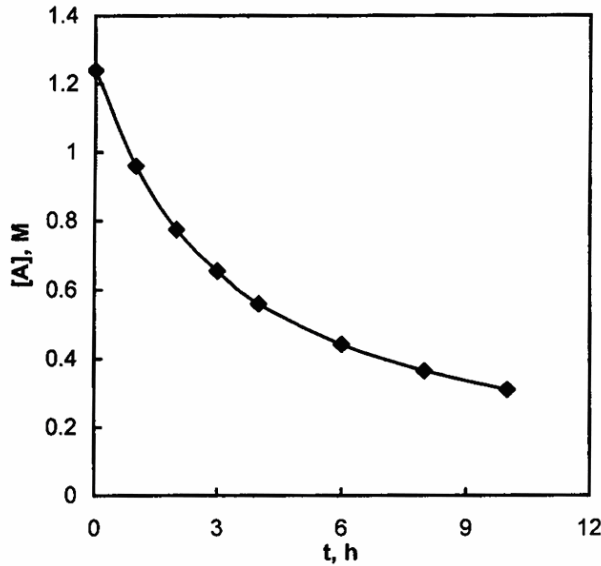
$$[NO] = b - x = 1 \times 10^{-6} - 0.473 \times 10^{-6} = 0.527 \times 10^{-6} \text{ M}$$

مسألة محلولة: حُصل من أجل التفاعل $A \rightarrow P$ والذي يتم عند درجة حرارة ثابتة على البيانات التالية:

t, h	[A], M	t, h	[A], M
0	1.240	4	0.560
1	0.960	6	0.442
2	0.775	8	0.365
3	0.655	10	0.310

والمطلوب: اختبر بيانياً وحسابياً هل التفاعل من المرتبة صفر أم من المرتبة أولى أم من المرتبة ثانية؟ وفي ضوء ذلك، احسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$.

الحل: إذا كان التفاعل حركياً من المرتبة صفر فإن رسم [A] بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي $m = -k_0$ ، أو تُطبق العلاقة: $[A] = [A]_0 - k_0 t$ ونحسب k_0 عند مختلف الأزمنة فإذا كان التفاعل من المرتبة صفر فإنّه يجب أن يكون هناك ثبات في قيم k_0 عند مختلف الأزمنة، ويبين الشكل (٨-٢) والعمود الثالث من الجدول التالي نتائج الحساب.



الشكل (٨-٢) تغيرات [A] بدلالة الزمن.

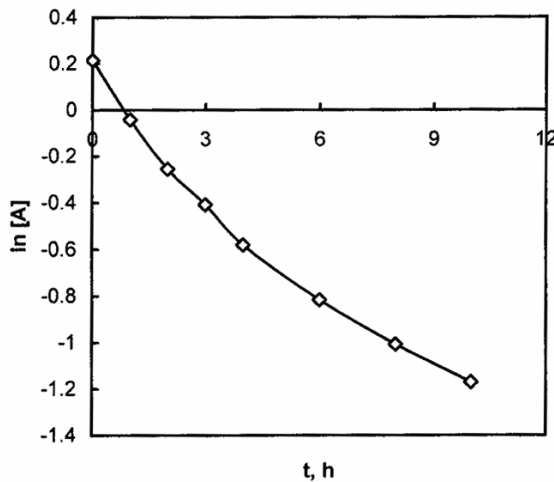
نلاحظ مباشرة من هذا الشكل أنّ العلاقة ليست خطية وكذلك ليس هناك ثبات في قيم k_0 فالنفاعل لا يخضع لحركية تفاعل من المرتبة صفر.

t, h	[A], M	k_0 , M/h	Ln [A]	k_1 , h ⁻¹	1/[A]	k_2 , M ⁻¹ h ⁻¹
0	1.240	---	0.2151	---	0.8065	---
1	0.960	0.280	-0.0408	0.2539	1.0417	0.2352
2	0.775	0.2325	-0.2549	0.2350	1.2903	0.2419
3	0.655	0.1950	-0.4080	0.2127	1.5267	0.2401
4	0.560	0.1700	-0.5798	0.1983	1.7757	0.2448
6	0.442	0.1330	-0.8165	0.1719	2.2624	0.2427
8	0.365	0.1094	-1.0079	0.1529	2.7397	0.2417
10	0.310	0.0930	-1.1712	0.1386	3.2258	0.2419

إذا كان التفاعل حركياً من المرتبة الأولى فإنّ رسم $\ln [A]$ أو $\ln [A]_0/[A]$ بدلالة الزمن ستعطي خطاً مستقيماً، أو تُطبق العلاقة التكاملية لتفاعل المرتبة الأولى ونحسب k_1 من العلاقة التالية:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (i)$$

يبين الشكل (٩-٢) أنّ رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن لا يعطي خطاً مستقيماً وبالتالي فإنّ التفاعل لا يخضع لحركية تفاعل من المرتبة الأولى، ويتضح ذلك جلياً من قيم k_1 والموضحة في العمود الخامس من الجدول السابق حيث نلاحظ عدم ثبات هذه القيم.



الشكل (٩-٢) تغيّرات $\ln [A]$ بدلالة الزمن.

إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإن رسم $1/[A]$ بدلالة الزمن ستعطي خطاً مستقيماً ميله $m = k_2$ ، أو نحسب ثابت السرعة من العلاقة التالية:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (ii)$$

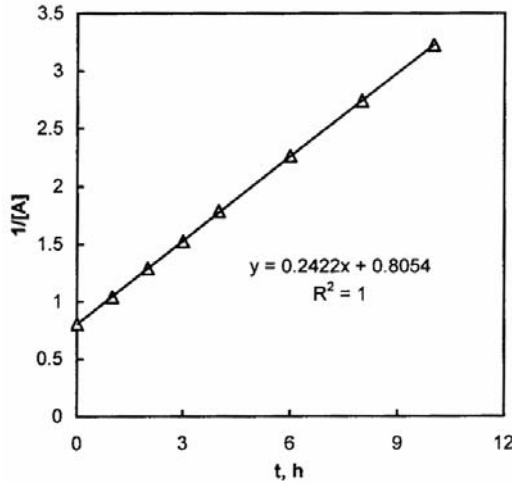
يبين الشكل (٢-١٠) أنّ العلاقة بين $1/[A]$ والزمن تكون خطية، وكذلك هناك ثبات في قيم k_2 والموضحة في العمود الأخير من الجدول السابق، أي أنّ التفاعل يخضع لحركيّة تفاعل من المرتبة الثانية.

ويكون ثابت السرعة مساوياً لميل الخط المستقيم، أي:

$$k_2 = 0.2422 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

وهذه القيمة تكون قريبة جداً من المتوسط الحسابي للقيم المبينة في العمود الأخير:

$$k_{\text{ava}} = 0.2426 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$



الشكل (٢-١٠) تغيّرات $1/[A]$ بدلالة الزمن.

يكون زمن نصف التفاعل الموافق:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0} = \frac{1}{0.2422 \times 1.24} = 3.33 \text{ h}$$

ويكون $t_{3/4}$ من علاقة تفاعل المرتبة الثانية، العلاقة (ii):

$$t_{3/4} = \frac{3}{k_2[A]_0} = \frac{3}{0.2422 \times 1.24} = 9.99 \text{ h}$$

ويكون الفرق بينهما هو: $t_{3/4} - t_{1/2} = 6.66 \text{ h}$ وهو ضعف زمن نصف التفاعل.

يبين الجدول (٢-١) البيانات الحركية لبعض تفاعلات المرتبة الثانية.

الجدول (٢-١) البيانات الحركية لبعض تفاعلات المرتبة الثانية.

التفاعل	الطور	T, °C	k ₂ , M ⁻¹ .s ⁻¹
2NOBr → 2NO + Br ₂	غازي	10	0.80
2NO ₂ → 2NO + O ₂	غازي	300	0.54
H ₂ + I ₂ → 2HI	غازي	400	2.42x10 ⁻²
D ₂ + HCl → DH + DCl	غازي	600	0.141
I + I → I ₂	غازي	23	7.0x10 ⁹
I + I → I ₂	هكسان	50	18x10 ⁹
CH ₃ Cl + CH ₃ O ⁻ → CH ₃ COCH ₃ + Cl ⁻	ميتانول	20	2.29x10 ⁻⁶
CH ₃ Br + CH ₃ O ⁻ → CH ₃ COCH ₃ + Br ⁻	ميتانول	20	9.23x10 ⁻⁵
H ⁺ + OH ⁻ → H ₂ O	ماء	25	1.5x10 ¹¹

2-3: قوانين السرعة لتفاعل المرتبة الثالثة: **The third-order rate laws**

يكون التفاعل حركياً من المرتبة الثالثة عندما تكون المرتبة الكلية للتفاعل n = 3، وهذه الحالة نادرة نسبياً بالمقارنة مع تفاعلات المرتبة الأولى والثانية. يأخذ قانون السرعة أحد الأشكال التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B]$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A][B][C]$$

وتكون واحدة ثابتة السرعة في جميع الحالات M⁻².s⁻¹ أو atm⁻².s⁻¹، ويمكن أن تكون الأمثال الستيكويومترية متساوية أو غير متساوية.

2-3-1: الأمثال الستيكويومترية متساوية:

إذا كان التفاعل من الشكل العام التالي:



فإنّ قانون السرعة بشكله التفاضلي يعطى بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A][B][C] \quad (53-2)$$

وهنا نصادف الحالات التالية:

أ- إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$ ، فإنّ العلاقة (53-2) تؤول إلى الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3 \quad (54-2)$$

ويكون تكاملها عندما يتغيّر التركيز من $[A]_0$ في اللحظة $t = 0$ إلى $[A]$ في اللحظة t كما يلي:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 dt &\Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 \int_0^t dt \Rightarrow \\ \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_3 t &\Rightarrow \frac{1}{[A]^2} = 2k_3 t + \frac{1}{[A]_0^2} \end{aligned} \quad (55-2)$$

توضح هذه العلاقة أنّه إذا كان التفاعل حركياً من المرتبة الثالثة عند الشروط المذكورة فإنّ رسم $1/[A]^2$ بدلالة t يعطي خطاً مستقيماً ميله $m = 2k_3$ وتقاطعه $i = 1/[A]_0^2$.

عند استهلاك نصف المادة المتفاعلة، $[A] = [A]_0/2$ فإنّ $t = t_{1/2}$ ، وبالتعويض في العلاقة (55-2) ينتج لدينا:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_3} \left(\frac{4}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = \frac{3}{2k_3[A]_0^2} \quad (56-2)$$

تدل هذه العلاقة على أنّ حياة النصف لتفاعل المرتبة الثالثة عند الشروط المعتبرة تتناسب عكساً مع $[A]_0^2$.

وعندما يُستهلك ثلاثة أرباع المادة المتفاعلة، $[A] = [A]_0/4$ ، فإنّ $t = t_{3/4}$ ، وبالتعويض في العلاقة (55-2) نحصل على ما يلي:

$$t_{3/4} = \frac{1}{2k_3} \left(\frac{16}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = \frac{15}{2k_3[A]_0^2} = 5t_{1/2} \quad (57-2)$$

عندما يصبح $[A] = [A]_0/8$ يكون $t = t_{7/8}$ ويعطى بالعلاقة التالية:

$$t_{7/8} = \frac{1}{2k_3} \left(\frac{64}{[A]_o^2} - \frac{1}{[A]_o^2} \right) = \frac{63}{2k_3[A]_o^2} = 21t_{1/2} \quad (58-2)$$

تكون الفروقات بينها:

$$t_{3/4} - t_{1/2} = 5t_{1/2} - t_{1/2} = 4t_{1/2}$$

$$t_{7/8} - t_{3/4} = 21t_{1/2} - 5t_{1/2} = 16t_{1/2}$$

أي أنها تتضاعف **بالعامل 4**. نُذَكِّرُ أَنَّهُ فِي تفاعلات المرتبة الأولى تكون الفروقات ثابتة وتساوي $t_{1/2}$ وفي المرتبة الثانية تتضاعف **بالعامل 2**.

ب- إذا كان $[A]_o = [C]_o \neq [B]_o$ ، أو كانت المرتبة الجزئية بالنسبة لإحدى المواد المتفاعلة الأولى وبالنسبة للمادة الأخرى من المرتبة الثانية، فإنَّ العلاقة (53-2) تصبح بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B] \quad (59-2)$$

أو بالشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^2(b-x) \quad (60-2)$$

حيث تُمثِّل $a = [A]_o$ و $b = [B]_o$ مقدار ما يُستهلك من كلٍ منهما في اللحظة t أو مقدار ما يتشكَّل من الناتج في اللحظة نفسها. لإجراء المكاملة نجري التجزئة التالية:

$$k_3 dt = \frac{dx}{(a-x)^2(b-x)} = \frac{1}{(a-b)^2} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right] dx - \frac{1}{(a-b)} \frac{dx}{(a-x)^2}$$

ويكون بالتالي:

$$k_3 \int_0^t dt = \frac{1}{(a-b)^2} \int_0^x \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right] dx - \frac{1}{(a-b)} \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} \Rightarrow$$

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - \frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \quad (61-2)$$

أو

$$k_3 t = \frac{1}{([B]_o - [A]_o)^2} \ln \frac{[B]_o[A]}{[A]_o[B]} + \frac{1}{[B]_o - [A]_o} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \right) \quad (62-2)$$

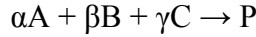
ج- إذا كان $[A]_o \neq [B]_o \neq [C]_o$ فإنَّ مكاملة العلاقة (63-2) بالتجزئة يعطي:

$$k_3 t = \frac{1}{LMN} \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^M \left(\frac{[B]}{[B]_0} \right)^N \left(\frac{[C]}{[C]_0} \right)^L \quad (63-2)$$

حيث $N = [C]_0 - [A]_0$ و $M = [B]_0 - [C]_0$ و $L = [A]_0 - [B]_0$

2-3-2: الأمثال الستيكيمترية غير متساوية:

يمثل التفاعل بالشكل العام التالي:



حيث $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ، يُعطى قانون السرعة التفاضلي بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = k_3 [A][B][C] \quad (64-2)$$

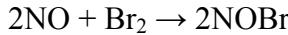
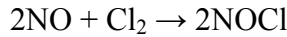
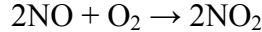
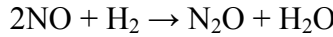
إذا كانت التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة هي على التوالي: $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ و $[C]_0 = c$ ، فإنه بعد مضي زمن قدره t يتشكل من الناتج x مول/ليتر، و $[P] = x$ و $[A] = (a - \alpha x)$ ، وتصبح تراكيز المواد المتفاعلة على التوالي: $[B] = (b - \beta x)$ و $[C] = (c - \gamma x)$ ، وتؤول علاقة السرعة التفاضلية إلى الشكل التالي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3 (a - \alpha x)(b - \beta x)(c - \gamma x) \quad (65-2)$$

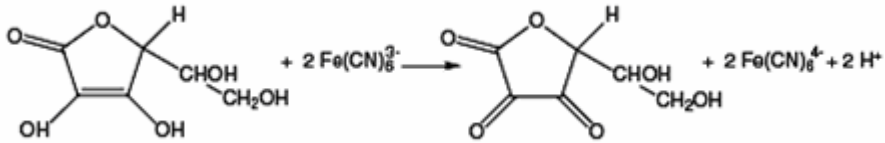
يمكن مكملة هذه العلاقة بالتجزئة بسهولة والحصول على العلاقة التكاملية المطلوبة، لكن أمثال هذه الحالة نادرة جداً، ونذكر من الحالات المهمة عن هذه الحالة التفاعلات من الشكل التالي:



كما في تفاعلات NO التالية:



وتفاعل فيتامين C (حمض أسكوربيك) مع هكساسيانو فرات III:



تكون علاقة السرعة التفاضلية، من العلاقة (65-2)، هي من الشكل:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3(a-2x)^2(b-x) \quad (66-2)$$

وتكامل بالتجزئة كما يلي:

$$\begin{aligned} k_3 dt &= \frac{dx}{(a-2x)^2(b-x)} = \frac{1}{(2b-a)} \left[\frac{2}{(a-2x)} - \frac{1}{(b-x)} \right] \frac{dx}{(a-2x)} \\ k_3 \int_0^t dt &= \int_0^x \frac{1}{(2b-a)} \left[\frac{2}{(a-2x)^2} - \frac{1}{(b-x)(a-2x)} \right] dx \Rightarrow \\ k_3 t &= \frac{1}{(2b-a)} \left[\frac{1}{(a-2x)} - \frac{1}{a} \right] + \frac{1}{(2b-a)^2} \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \quad (67-2) \end{aligned}$$

أو بالشكل التالي:

$$k_3 t = \frac{1}{(2[B]_o - [A]_o)} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \right) + \frac{1}{(2[B]_o - [A]_o)^2} \ln \frac{[B]_o[A]}{[A]_o[B]} \quad (68-2)$$

تُبسّط العلاقات التكاملية بشكل كبير إذا اختيرت الشروط البدائية بدقة، فمثلاً إذا

أخذنا $[A]_o = 2[B]_o$ فإنّ العلاقة (66-2) تُختزل إلى الشكل البسيط التالي:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = 4k_3[B]^3 \quad (69-2)$$

وهي تماثل العلاقة (54-2) مع ظهور العامل 4 في الطرف الأيمن، ويكون تكاملها:

$$\frac{1}{[B]^2} - \frac{1}{[B]_o^2} = 8k_3 t \Rightarrow \frac{1}{[B]^2} = 8k_3 t + \frac{1}{[B]_o^2} \quad (70-2)$$

عندما يكون تركيز إحدى المواد المتفاعلة كبيراً بالنسبة للمادة الأخرى، أي

يكون مقدار ما يُستهلك منها صغيراً جداً بحيث يمكن إهماله واعتبار أنّ تركيزها يبقى

ثابتاً طيلة سير التفاعل، فإنّ مرتبة التفاعل تنخفض بمقدار المرتبة الجزئية لهذه المادة.

فمثلاً في الحالة الممثلة بالعلاقة (59-2) التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B] \quad (59-2)$$

إذا أخذنا التركيز البدائي للمادة A كبيراً بالنسبة لتركيز المادة B فإنّ العلاقة

(59-2) تصبح بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k_3[A]_o^2[B] = k_{app}[B] \quad (71-2)$$

وتمثل هذه العلاقة تفاعلاً من المرتبة الأولى الظاهرية، حيث $k_{app} = k_3[A]_o^2$ والذي يتعلق بالتركيز البدائي للمادة A، وتكاملها يكون:

$$k_{app} t = \ln \frac{[B]_o}{[B]}$$

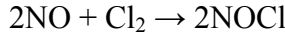
أما إذا أخذنا التركيز البدائي للمادة B كبيراً فإنّ العلاقة (2-59) تصبح بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2[B]_o = k'_{app}[A]^2 \quad (72-2)$$

وتمثل هذه العلاقة تفاعلاً من المرتبة الثانية الظاهرية، حيث $k'_{app} = k_3[B]_o$ والذي يتعلق بالتركيز البدائي للمادة B، وتكاملها يكون:

$$k'_{app} t = \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_o^2}$$

مثال: يتم اصطناع كلور النتروزيل عند الدرجة 20°C وفي حجم ثابت وفق التفاعل:



درّس هذا التفاعل عند الشروط التالية: $P_{\text{NO},o} = 220 \text{ Torr}$ و $P_{\text{Cl}_2,o} = 110 \text{ Torr}$ و $P_{\text{NOCl},o} = 471.7 \text{ Torr}$ وتتبع التفاعل بقياس الضغط الكلي، فحصل على النتائج التالية:

t, min	0	3	7	13	22	40	70
P_t , Torr	801.7	780	767.2	755.4	745.3	734.1	724.6

والمطلوب: تأكد بيانياً وحسابياً من أنّ التفاعل حركياً من المرتبة الثالثة وحيث:

$$v = k_3 P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Cl}_2}$$

ثم أوجد k_3 و $t_{1/2}$.

الحل: نكتب علاقة السرعة التفاضلية بالشكل التالي:

$$v = -\frac{dP_{\text{Cl}_2}}{dt} = k_3 P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Cl}_2} \quad (i)$$

وحيث إنّ $P_{\text{NO},o} = 2P_{\text{Cl}_2,o}$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل:

$$v = -\frac{dP_{\text{Cl}_2}}{dt} = k_3 P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Cl}_2} = 4k_3 P_{\text{Cl}_2}^3$$

ويكون تكاملها:

$$\frac{1}{P_{Cl_2}^2} = 8k_3t + \frac{1}{P_{Cl_2,0}^2} \quad (ii)$$

للتحقق بيانياً من أنّ التفاعل المدروس من المرتبة الثالثة ويطابق العلاقة المعطاة فإنّ الرسم البياني للمقدار $1/P_{Cl_2}^2$ بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطاً مستقيماً لا يمر من المبدأ وميله $m = 8k_3$ ، أما حسابياً فنحذف k_3 من العلاقة السابقة والتي تؤول إلى الشكل التالي:

$$k_3 = \frac{1}{8t} \left(\frac{1}{P_{Cl_2}^2} - \frac{1}{P_{Cl_2,0}^2} \right) \quad (iii)$$

ونحسب k_3 من أجل جميع القيم وعند مختلف الأزمنة فإذا كان هناك ثبات في قيم k_3 فالتفاعل من المرتبة الثالثة وفق العلاقة المعطاة. لهذا يجب حساب ضغط الكلور عند كل الأزمنة، ويتم ذلك كما يلي:

يكون الضغط الكلي المعين تجريبياً هو مجموع الضغوط الجزئية، أي:

$$P_t = P_{NO} + P_{Cl_2} + P_{NOCl} \quad (iv)$$

وحيث إنّه عند كل زمن يكون:

$$P_{NOCl} = P_{NOCl,0} + 2x \text{ و } P_{Cl_2} = P_{Cl_2,0} - x \text{ و } P_{NO} = P_{NO,0} - 2x$$

وبالتعويض في العلاقة (iv) ينتج لدينا:

$$P_t = P_0 - x \Rightarrow x = P_0 - P_t \quad (v)$$

حيث يمثل x مقدار تناقص ضغط الكلور عند الزمن t و P_0 الضغط البدائي للمزيج ويساوي:

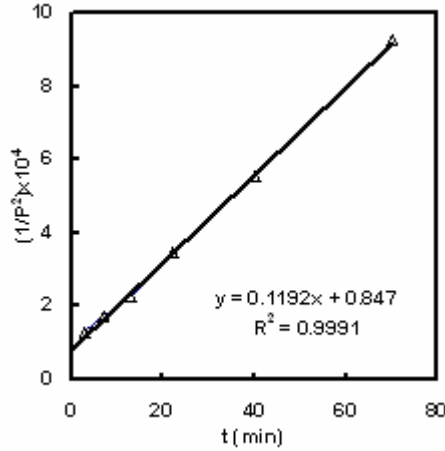
$$P_0 = 220 + 110 + 471.7 = 801.7 \text{ Torr}$$

نحسب x من العلاقة (v) ومن ثم نحسب $P_{Cl_2} = P_{Cl_2,0} - x$ و $1/P_{Cl_2}^2$ ، كما في

الجدول التالي:

t, min	3	7	13	22	40	70
x, Torr	21.7	34.5	46.3	56.4	67.6	77.1
P_{Cl_2} , Torr	88.3	75.5	63.7	53.6	42.4	32.9
$(1/P_{Cl_2}^2) \times 10^4$	1.282	1.754	2.460	3.481	5.562	9.239
$k_3, \text{Torr}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \times 10^6$	1.9	1.57	1.65	1.51	1.48	1.50

نرسم $1/P_{Cl_2}^2$ بدلالة الزمن فنحصل على الشكل التالي:



الشكل (١١-٢) يبيّن حركيّة تفاعل تشكّل كلوريد النتروزيل وفقاً لتفاعل المرتبة الثالثة.

نلاحظ من هذا الرسم أنّ النقاط تقع على خط مستقيم ميله $m = 1.184 \times 10^{-5}$ ، وهذا دليل على أنّ التفاعل من المرتبة الثالثة وفقاً للعلاقة (i)، ومن الميل يحسب k_3 :

$$m = \frac{1}{8k_3} \Rightarrow k_3 = \frac{m}{8} = 1.48 \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

أما حسابياً فيُحسب k_3 من العلاقة (iii) عند كل الأزمنة، كما في السطر الأخير من الجدول السابق، ونلاحظ أنّ هناك ثبات في قيم k_3 فالتفاعل من المرتبة الثالثة، ويكون المتوسط الحسابي هو:

$$k_{3, \text{ava}} = 1.60 \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

ونلاحظ أنّ هناك تقارب كبير بين القيمة البيانية والقيمة الحسابية.

يحسب زمن نصف التفاعل بالنسبة للكلور من العلاقة (iii):

$$t_{1/2, Cl_2} = \frac{3}{8k_3 P_{Cl_2,0}^2} = \frac{3}{8(1.6 \times 10^{-6})(110)^2} = 19.37 \text{ min}$$

2-4: قانون السرعة لتفاعل من المرتبة صفر: The zero-order rate law

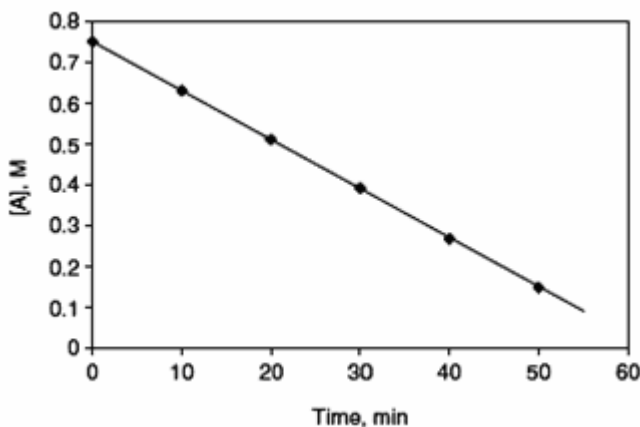
ذكرنا فيما سبق أنّ سرعة التفاعلات الكيميائية تتعلق بتركيز المادة أو المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل، إلا أنّه وجد في بعض التفاعلات لا تتعلق سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، تدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات المرتبة صفر، ويعبّر عن

سرعة التفاعل التفاضلية بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_o[A]^o = k_o \quad (73-2)$$

ويعطي تكاملها علاقة السرعة بشكلها التكاملي:

$$-d[A] = k_o dt \Rightarrow -\int_{[A]_o}^{[A]} d[A] = k_o \int_0^t dt \Rightarrow [A]_o - [A] = k_o t \Rightarrow [A] = [A]_o - k_o t \quad (74-2)$$



الشكل (٢-١٢) يبين تغير [A] بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة صفر،

$$\text{عندما } [A]_o = 0.75 \text{ M و } k_o = 0.012 \text{ M.min}^{-1}$$

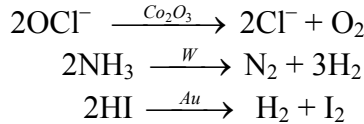
أي أنّ التمثيل البياني لتغير [A] بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً كما في الشكل (٢-١٢)، وميل هذا المستقيم يساوي السرعة بالقيمة المطلقة أو ثابت السرعة، $m = -k_o$ ، وتكون وحدة ثابت السرعة من وحدة السرعة أي M.s^{-1} أو atm.s^{-1} .

ويكون زمن نصف التفاعل، $[A] = [A]_o/2$ عندما $t = t_{1/2}$ ، هو:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k_o} \quad (75-2)$$

يُلاحظ من الشكل (٢-١٢) أنّ السرعة تكون ثابتة طوال سير التفاعل إلا أنّها تنعدم مباشرةً عندما تنتهي المادة المتفاعلة، وهذا صعب التصوّر، أي هناك ظواهر أخرى ليست كيميائية تؤثر في سرعة هذه التفاعلات، لذلك تدعى هذه التفاعلات بصحة أكبر بتفاعلات المرتبة صفر الكاذبة أو الظاهرية (pseudo zero-order). يمكن إيضاح ذلك بالأمتثلة التالية:

أ- تُبدي بعض التفاعلات الحفزية غير المتجانسة وعندما يكون تركيز أو ضغط المواد المتفاعلة كبيراً، كما في تفاعل تفكك OCI^- على سطح أكسيد الكوبالت، وتفاعلات التفكك الحراري الحفزي للأمونيا على سطح التنغستين أو غاز يوديد الهيدروجين على سطح الذهب:



حيث تحدث التفاعلات على المراكز الفعالة الموجودة على سطح الحفاز الصلب، إذ تَمَثَّرُ المادة المتفاعلة على هذه المراكز، وعندما يكون تركيزها أو ضغطها مرتفعاً فإنَّ جميع المراكز تكون مشغولة بالمادة المتفاعلة وعند حدوث التفكك فإنَّها تعوِّض مباشرة من عمق الطور، والتفاعل في هذه الحالة يكون مستقلاً عند تركيز المادة المتفاعلة أو ضغطها ويكون التفاعل ظاهرياً من المرتبة صفر، والذي يؤثر هنا المساحة السطحية النوعية للحفاز، حيث تُعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = k\theta S = kS \quad (76-2)$$

حيث تُمثِّل θ الكسر المغطى من السطح، وعند الإشباع أو التركيز المرتفع تكون $\theta = 1$ والتفاعل من المرتبة الصفر الظاهرية. لكن عندما يقترب التفاعل من التمام أي عندما يصبح التركيز أو الضغط منخفضاً فإنَّ المراكز الفعالة على سطح الحفاز الصلب لا تكون جميعها مشغولة، وعندها تكون $\theta \propto [A]$ ويصبح التفاعل من المرتبة الأولى إذ إنَّ السرعة تتناسب مع التركيز أو الضغط. تُشابه هذه الحالة تماماً التفاعلات التي تتم في المحاليل مثل تفاعلات الحلمهة والتي تُعَدُّ أنَّ تركيز الماء يبقى ثابتاً طيلة التفاعل بالرغم من أنَّ جزءاً منه يتفاعل إلا أنَّ هذا الجزء يكون صغيراً جداً بالنسبة للجزء المتبقي وتكون مرتبة التفاعل بالنسبة للماء هي صفراً.

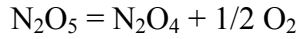
ب- يحدث في بعض التفاعلات الكيمياءضوئية وعندما يكون التركيز مرتفعاً أن يمتص الشعاع الوارد على المادة المتفاعلة بالكامل، لذلك لا تعتمد سرعة التفاعل على التركيز ومن ثم ستكون مرتبة التفاعل ظاهرياً من المرتبة صفر. يجب التنويه إلى أنَّ قانون السرعة في التفاعلات الكيمياءضوئية يُعطى بالعلاقة التالية:

$$v = I_{\text{abs}}\Phi \quad (77-2)$$

حيث تُمثّل I_{abs} شدة الضوء الممتص ويعبّر عنها بكوننا الضوء لكل واحدة حجم خلال ثانية، و Φ المرود الكوانتي للتفاعل وهو يساوي نسبة عدد الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة.

بالرغم من أنّ سرعة التفاعل، كما تُظهر العلاقة (2-77)، لا تتعلق بالتركيز إلا أنّها تعتمد على I_{abs} ، وعند التراكيز المنخفضة فإنّ I_{abs} تتناسب مع تركيز المادة المتفاعلة، $[A]$ ، ومن ثمّ فإنّ قانون السرعة عندئذٍ سيتحول إلى المرتبة الأولى.

ج- يحدث في بعض التفاعلات تغيير في الطور وتفاعل تفكك في آن واحد، كما في تفكك N_2O_5 الصلب عند الدرجة $32.4^\circ C$ ، إذ يبلغ ضغط بخار خامس أكسيد ثنائي الأزوت عند الدرجة $32.4^\circ C$ المقدار 1 atm فيتصدد الأكسيد، وعند هذه الشروط يبدأ البخار بالتفكك وفق التفاعل:



تتعلق سرعة التفاعل بضغط بخار N_2O_5 ولكن بما أنّ سرعة تصعده تكون أكبر من سرعة تفكك البخار فإنّ ضغط بخار N_2O_5 يبقى ثابتاً ومساوياً لضغط بخار الصلب، أي أنّ التفاعل يحافظ على القيمة عينها طوال التفاعل، وبالتالي يكون التفاعل من المرتبة صفر ظاهرياً.

مثال: تخضع مادة عند درجة حرارة معيّنة إلى تفاعل من المرتبة صفر، وعندما كان تركيزها البدائي $[A]_0 = 1 \text{ M}$ كانت قيمة ثابت السرعة $k = 0.015 \text{ M.s}^{-1}$. اوجد تركيز A بعد مضي زمن قدره 5 s ، وكم يتطلب التفاعل زمناً حتى يحدث بصورة كاملة، واحسب زمن حياة النصف للتفاعل.

الحل: بما أنّ التفاعل من المرتبة صفر فإنّه وفق العلاقة (2-74) يكون:

$$[A]_0 - [A] = k_0 t \Rightarrow [A] = [A]_0 - k_0 t$$

$$[A] = 1.0 - 0.015 \times 5 = 0.925 \text{ M}$$

عند حدوث التفاعل بصورة تامة تُستهلك المادة A بصورة كاملة، $[A] = 0$

وبالتالي يكون:

$$[A]_0 = k t \Rightarrow t = [A]_0 / k = 1 / 0.015 = 66.667 \text{ s}$$

يكون زمن نصف التفاعل من العلاقة (2-75) هو:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k_o} = \frac{1}{2 \times 0.015} = 33.33s$$

2-5: قوانين السرعة للتفاعلات من المرتبة n: The nth- order rate laws

درسنا في الحالات السابقة قوانين السرعة للتفاعلات الكيميائية وذكرنا أنّ سرعة التفاعلات تتعلق بتركيز المواد المتفاعلة تبعاً لمرتبة التفاعل والأمثال الستوكيومترية. الآن إذا كان لدينا تفاعل ما وكانت الأمثال الستوكيومترية متساوية والتركيز البدائية للمواد المتفاعلة أيضاً متساوية فإنّ علاقة السرعة التفاضلية يمكن التعبير عنها بالعلاقة البسيطة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (78-2)$$

حيث تُمثّل n المرتبة الكليّة للتفاعل. يكون تكامل هذه العلاقة بشرط أن يكون $n \neq 1$ بالشكل التالي:

$$-\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt \Rightarrow$$

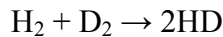
$$kt = \frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right) \quad (79-2)$$

تُعَدُّ هذه العلاقة عامة وتُطبّق على أيّ تفاعل مهما كانت مرتبته عدداً صحيحاً عدا المرتبة الأولى، $n = 1$ ، أو كسرياً أو سالباً.

ناقشنا في الحالات السابقة علاقات السرعة عندما تكون المرتبة عدداً صحيحاً مثل المرتبة الثانية والثالثة والمرتبة صفر، ولم نناقش الحالات التي تكون المرتبة كسرية. يمكن بسهولة استنتاج علاقة السرعة عندما تكون المرتبة كسرية بدءاً من العلاقة (79-2)، فعندما تكون المرتبة 1/2 تؤوّل العلاقة (79-2) إلى الشكل التالي:

$$k_{1/2}t = 2 \left([A]_o^{1/2} - [A]^{1/2} \right) \quad (80-2)$$

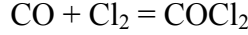
وعندما تكون $n = 3/2$ كما في التفاعل:



تؤوّل العلاقة (79-2) إلى الشكل التالي:

$$k_{3/2}t = 2 \left(\frac{1}{[A]^{1/2}} - \frac{1}{[A]_o^{1/2}} \right) \quad (81-2)$$

وعندما تكون $n = 5/2$ كما في تفاعل تشكل الفوسجين:



تؤول العلاقة (79-2) إلى الشكل التالي:

$$k_{5/2}t = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{[A]^{3/2}} - \frac{1}{[A]_o^{3/2}} \right) \quad (82-2)$$

يمكن استنتاج علاقة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ أو أي زمن ومن أجل أي مرتبة عدا $n = 1$ من العلاقة (79-2)، وذلك بالتعويض عن $[A]$ الموافق فيها، فمثلاً من أجل $t_{1/2}$ يكون $[A] = [A]_o/2$ وبالتعويض في العلاقة (79-2) نحصل على ما يلي:

$$k_n t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)} \left(\frac{2^{n-1}}{[A]_o^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right)$$

وبالاختصار نحصل على ما يلي:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \quad (83-2)$$

أما من أجل $t_{1/4}$ فيكون $[A] = 3[A]_o/4$ وبالتعويض في العلاقة (79-2) نحصل على ما يلي:

$$t_{1/4} = \frac{(4/3)^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \quad (84-2)$$

وأما من أجل $t_{1/3}$ فيكون $[A] = 2[A]_o/3$ وبالتعويض في العلاقة (79-2) نحصل على ما يلي:

$$t_{1/3} = \frac{(3/2)^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \quad (85-2)$$

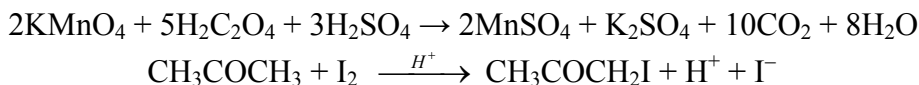
وأما من أجل $t_{3/4}$ يكون $[A] = [A]_o/4$ وبالتعويض في العلاقة (79-2) نحصل على ما يلي:

$$t_{3/4} = \frac{4^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \quad (86-2)$$

تُعدّ العلاقات (83-2) و (84-2) و (85-2) و (86-2) علاقات عامة وتصلح لكلّ التفاعلات مهما كانت المرتبة عدا المرتبة الأولى، ونلاحظ من هذه العلاقات أنّ $t_{1/2}$ و $t_{1/4}$ و $t_{1/3}$ و $t_{3/4}$ تتناسب مع $[A]_o^{1-n}$.

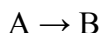
2-6: قوانين السرعة لتفاعلات الحفز الذاتي: The autocatalysis rate laws

لوحظ في بعض التفاعلات المعيّنة بأن سرعة التفاعل تزداد أثناء سير التفاعل. تحدث أمثال هذه الحالات عندما يعمل الناتج حفازاً للتفاعل، أو عندما يتم التفاعل بوجود حفاز والذي ينتج عن التفاعل فيزداد تركيزه أثناء سير التفاعل، كما في تفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع حمض الحماض بوجود حمض الكبريت حيث تلعب الشاردة الناتجة Mn^{2+} دور الحفاز، وكذلك في تفاعل يوددة الأسيتون بوجود حمض (حفز حمضي خاص) حيث ينتج عن التفاعل حمض يود الماء كامل التشرذم فيزداد تركيز H^+ فتزداد سرعة التفاعل، وكذلك في تفاعلات حلمهة الأميدات في وسط حمضي وغيرها من التفاعلات. تُدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات الحفز الذاتي.



يمكن استنتاج قانون السرعة لهذه التفاعلات بسهولة، لنأخذ تفاعل المرتبة

الأولى بالنسبة للمادة A والذي يحفز بالناتج B.



تزداد سرعة التفاعل نتيجة تشكل B وسينحرف رسم تفاعل من المرتبة الأولى

عن الخطية، مع ازدياد ميل الخط كما يتضح من الشكل (١٣-٢).

يمكن وصف الجملة السابقة رياضياً بقانون السرعة التالي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (87-2)$$

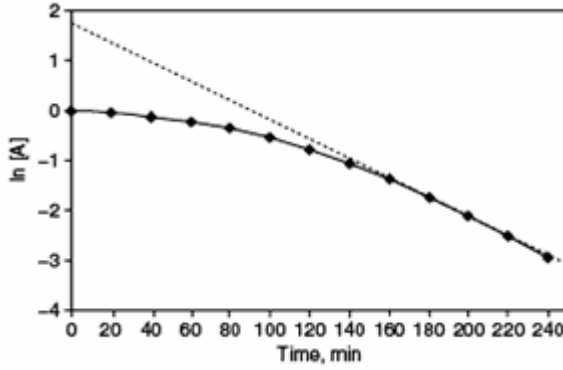
وحيث إن الأمثال الستوكيومترية متساوية فإن تركيز A المتفاعلة بعد مضي الزمن t

يساوي مقدار ازدياد تركيز B الناتجة في الزمن عينه، أي:

$$x = [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 \quad (88-2)$$

فإذا كان $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ فإن العلاقة (87-2) تؤول إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \quad (89-2)$$



الشكل (٢-١٣) يبيّن رسم $\ln [A]$ بدلالة t لعملية الحفز الذاتي $A \rightarrow B$ ،
عندما $k = 0.02 \text{ min}^{-1}$ و $[A]_0 = 1 \text{ M}$

ويكون تكاملها بالتجزئة كما يلي:

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

$$k \int_0^t dt = \frac{1}{(a+b)} \int_0^x \left[\frac{1}{(b+x)} + \frac{1}{(a-x)} \right] dx \Rightarrow$$

$$kt = \frac{1}{(a+b)} \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \quad (90-2)$$

أو بالشكل التالي:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} \quad (91-2)$$

وهي علاقة تفاعل من المرتبة الثانية حيث وحدة k هي $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

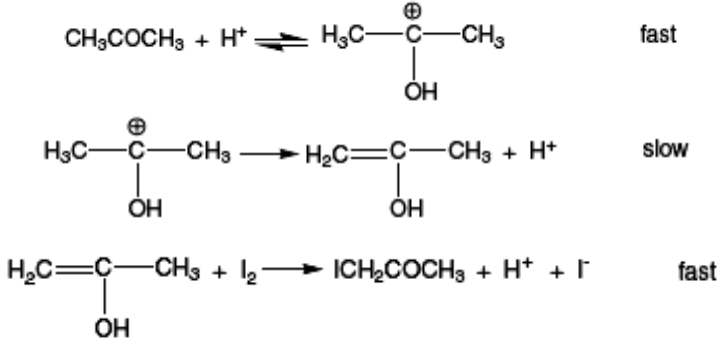
إذا تم التفاعل بوجود حفاز مثل H^+ ، كما في تفاعل يوددة الأسيتون وحلمهة الأميدات وغيرها، فإنّ تركيز H^+ بعد مضي زمن t يصبح $[\text{H}^+] = c + x$ ، على اعتبار أنّ $[\text{H}^+]_0 = c$ ، وتُعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c+x) \quad (92-2)$$

حيث تكون مرتبة التفاعل بالنسبة لليود صفراً، وهذه العلاقة مماثلة للعلاقة (89-2)، ويُعطى تكاملها بالتجزئة ما يلي:

$$kt = \frac{1}{(a+c)} \ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)} \quad (93-2)$$

تكون آلية تفاعل يوددة الأسيتون هي التالية:



لاحظ أنّ اليود يدخل في المرحلة السريعة بينما الحفاز والأسيتون في المرحلة البطيئة (مجموع الخطوتين الأولى والثانية).

يمكن إيجاد علاقة تعطي تركيز الحفاز B أو H^+ كتابع للزمن من العلاقة (91-2) والتي تكتب بالشكل الآسي كما يلي:

$$\frac{[A]_o[B]}{[B]_o[A]} = e^{([A]_o+[B]_o)kt} \quad (94-2)$$

ونكتب من العلاقة (88-2) ما يلي:

$$[A] = [A]_o + [B]_o - [B]$$

وبالتعويض في العلاقة (94-2) نحصل على ما يلي:

$$\frac{[A]_o[B]}{[B]_o + [A]_o - [B]} = [B]_o e^{([A]_o+[B]_o)kt}$$

وبالإصلاح والترتيب ينتج لدينا:

$$[A]_o[B] = [A]_o[B]_o e^{([A]_o+[B]_o)kt} + [B]_o^2 e^{([A]_o+[B]_o)kt} - [B][B]_o e^{([A]_o+[B]_o)kt}$$

ويعزل [B] نحصل على ما يلي:

$$[B] = \frac{[A]_o[B]_o e^{([A]_o+[B]_o)kt} + [B]_o^2 e^{([A]_o+[B]_o)kt}}{[B]_o e^{([A]_o+[B]_o)kt} + [A]_o}$$

وبتقسيم الصورة والمخرج على الحد $[B]_o e^{([A]_o+[B]_o)kt}$ نحصل على العلاقة التالية:

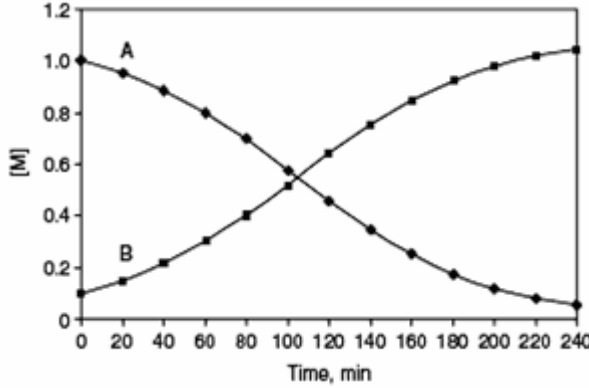
$$[B] = \frac{[A]_o + [B]_o}{1 + \frac{[A]_o}{[B]_o} e^{-([A]_o+[B]_o)kt}} \quad (95-2)$$

يمكن أيضاً الحصول على علاقة تربط بين [A] والزمن بتعويض [B] وفق

العلاقة (88-2) في العلاقة (94-2) فنحصل على ما يلي:

$$[A] = \frac{[A]_o + [B]_o}{1 + \frac{[B]_o}{[A]_o} e^{([A]_o + [B]_o)kt}} \quad (96-2)$$

تُمثل العلاقات (95-2) و (96-2) من أجل التفاعل الحفزي $A \rightarrow B$ بيانياً، فمثلاً عندما يكون $[A]_o = 1 \text{ M}$ و $[B]_o = 0.1 \text{ M}$ و $k = 0.02 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ينتج لدينا الشكل (٢-١٤)، والذي يكون ذو طبيعة سيكمودية (Sigmoidal) المميّزة للتفاعل الحفزي.



الشكل (٢-١٤) يبين تغيرات [A] و [B] للتفاعل الحفزي $A \rightarrow B$
 $k = 0.02 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ و $[B]_o = 0.1 \text{ M}$ و $[A]_o = 1 \text{ M}$

تقترح هذه المنحنيات أنّ السرعة تسير نحو نهاية عظمى عند تركيز معيّن للمادة A وبعدها تتناقص السرعة بتناقص تركيز A.

يجب التنويه إلى أنّ رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن، الشكل (٢-١٣)، يبدي سلوك تفاعل من المرتبة الأولى عند أزمنة طويلة بالرغم من أنّ الرسم منحنيّاً، ويمكن تقدير k من البيانات عند أزمنة طويلة للتفاعل، كما يظهر في الشكل (٢-١٣)، حيث يكون ميل الخط المنقط $m = -k([A]_o + [B]_o)$.

2-7: الطرائق التجريبية لتحديد قوانين السرعات:

Experimental methods used for determining the rate laws

تناولنا في الفقرات السابقة قوانين السرعة للتفاعلات التامة وذلك بافتراض المرتبة والشروط المستخدمة، ورأينا كيف نستخدم الأشكال التكاملية لهذه القوانين للتحقق من مرتبة التفاعل وإيجاد ثابت السرعة. ولكن يحدث تجريبياً العكس تماماً إذ لا بد من إيجاد

المراتب الجزيئية والمرتبة الكلية للتفاعل المدروس ومن ثم نوجد ثابت السرعة. سنتناول في هذه الفقرة أهم الطرائق التجريبية المتبعة لتعيين مرتبة التفاعل وقانون السرعة.

1-7-2: طريقة السرعات الأولية: The initial rate method

يتم في هذه الطريقة مقارنة النتائج مباشرةً مع قوانين السرعة التفاضلية، وتمتاز هذه الطريقة بميزتين: الأولى ليس من الضروري مكاملة قانون السرعة، والثانية لا يكون هناك تأثير للتفاعل العكسي أو التفاعلات الجانبية. يُتبع التفاعل في هذه الطريقة في أزمنة صغيرة في بداية التفاعل، Δt ، وبحيث يوافقها تغير صغير في تركيز المادة المتفاعلة، $\Delta[A]$:

$$\Delta[A] = [A]_{\Delta t} - [A]_0$$

ويجب أن يكون Δt صغيراً بشكل كافٍ بحيث يكون $[A] \gg \Delta[A]$ ، عندئذٍ تكون السرعة الأولية تقارب التغيرات المحدودة، أي:

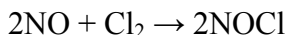
$$v_o = -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (97-2)$$

إذا كان قانون السرعة من الشكل:

$$v = k[A]^x[B]^y \quad (98-2)$$

تُحدّد السرعة الأولية للتفاعل عند درجة حرارة ثابتة باستخدام تراكيز مختلفة للمواد المتفاعلة، ثم يقارن بين القيم بالتعويض في قانون السرعة، ويمكن عندئذٍ معرفة المراتب الجزيئية والمرتبة الكلية وثابت السرعة.

مثال: دُرِس التفاعل الغازي عند درجة حرارة ثابتة:



بطريقة السرعات الأولية، باستخدام تراكيز بدائية مختلفة لكلٍ من NO و Cl_2 فحصل على النتائج التالية:

التجربة	$[NO]_0, M$	$[Cl_2]_0, M$	$v_o, M.s^{-1}$
1	0.02	0.02	7.1×10^{-5}
2	0.04	0.02	2.8×10^{-4}
3	0.02	0.04	1.4×10^{-4}

ويخضع لقانون السرعة التالي:

$$v_o = k[NO]_0^x[Cl_2]_0^y$$

فأوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل ثم احسب ثابت السرعة.
الحل: من التجربة الأولى والثانية يكون:

$$\frac{v_{o,2}}{v_{o,1}} = \frac{2.8 \times 10^{-4}}{7.1 \times 10^{-5}} = 4$$

$$\frac{v_{o,2}}{v_{o,1}} = \frac{k[NO]_2^x [Cl_2]_2^y}{k[NO]_1^x [Cl_2]_1^y} = \frac{[NO]_2^x}{[NO]_1^x} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^x = 2^x$$

ومن ثم فإن:

$$4 = 2^x \Rightarrow x = 2$$

أي أنّ المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية.

نحصل من التجريبتين الثالثة والأولى على ما يلي:

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{7.1 \times 10^{-5}} = 2$$

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,1}} = \frac{k[NO]_2^x [Cl_2]_2^y}{k[NO]_1^x [Cl_2]_1^y} = \frac{[Cl_2]_2^y}{[Cl_2]_1^y} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^y = 2^y$$

$$2 = 2^y \Rightarrow y = 1$$

ومن ثم فإن:

أي أنّ المرتبة الجزئية بالنسبة لغاز الكلور هي الأولى. وتكون المرتبة الكلية هي الثالثة:

$$n = x + y = 2 + 1 = 3$$

ويكون ثابت السرعة، من أيّ تجربة، هو:

$$k = \frac{v_o}{[NO]^2 [Cl_2]} = \frac{7.1 \times 10^{-5}}{(0.04)^2 (0.02)} = 8.9 M^{-2} \cdot s^{-1}$$

يمكن تحديد المراتب الجزئية وثابت السرعة باستخدام طريقة السرعات الأولية

باتباع ما يلي:

- إذا كان التفاعل يتضمن مادة متفاعلة واحدة، فإنّ قانون السرعة يأخذ الشكل التالي:

$$v_o = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_o^x \quad (99-2)$$

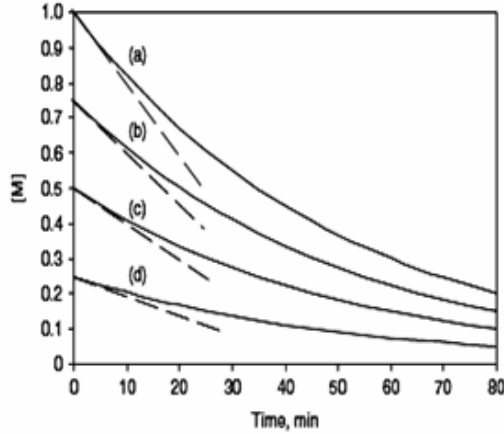
ينتج لدينا بأخذ لوغاريتم الطرفين ما يلي:

$$\ln v_o = \ln k + x \ln [A]_o \quad (100-2)$$

عند تحديد v_o من أجل تراكيز بدائية مختلفة عند درجة الحرارة عينها، نحسب

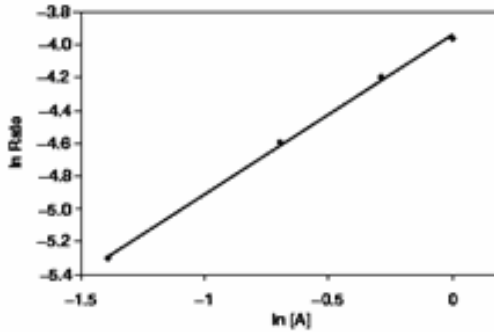
$\ln v_o$ و $\ln [A]_o$ ثم نرسم قيم $\ln v_o$ بدلالة قيم $\ln [A]_o$ فينتج خط مستقيم ميله $m = x$

وتقاطعه $i = \ln k$ ومنهما نعرف المرتبة وثابت السرعة. فمثلاً من أجل تفاعل المرتبة الأولى وعندما $k = 0.02 \text{ min}^{-1}$ وبأخذ التراكيز البدائية $[A]_0$ مساوية 1 M و 0.75 M و 0.5 M و 0.25 M تكون منحنيات تغيّرات $[A]$ مع الزمن كما في الشكل (٢-١٥) ومنها نحدّد السرعة البدائية من المماس عند الزمن $t = 0$ والتي تكون $0.019 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ و 0.015 و 0.0101 و 0.005 على التوالي.



الشكل (٢-١٥) طريقة السرعات الأولية لتفاعل من المرتبة الأولى، $k = 0.02 \text{ min}^{-1}$ عندما $[A]_0$ يساوي 1 M و 0.75 M و 0.5 M و 0.25 M

نرسم قيم $\ln v_0$ بدلالة قيم $\ln [A]_0$ فنحصل على خط مستقيم ميله يساوي مرتبة التفاعل كما في الشكل (٢-١٦)، $m = 0.97$ أي أنّ $n = 1$ وهي المفروضة أصلاً.



الشكل (٢-١٦) رسم $\ln v_0$ بدلالة $\ln [A]_0$.

مثال: حُصل من أجل تفكك $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ عند الدرجة 500°C على النتائج التالية:

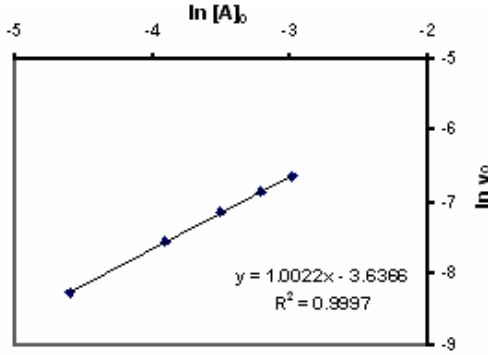
$[A]_0, \text{ M}$	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
$v_0, \text{ M} \cdot \text{h}^{-1}$	0.00130	0.00104	0.00080	0.00052	0.00026

أوجد مرتبة التفاعل وقيمة ثابت السرعة.

الحل: نحسب أولاً $\ln v_0$ و $\ln [A]_0$ ، كما في الجدول التالي:

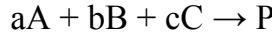
$\ln v_0$	-6.6454	-6.8685	-7.1309	-7.5617	-8.2548
$\ln [A]_0$	-2.9957	-3.2189	-3.5066	-3.9120	-4.6052

نرسم $\ln v_0$ بدلالة $\ln [A]_0$ ، كما في الشكل (١٧-٢)، ومن الخط المستقيم الناتج نجد أن الميل $m = x = 1$ والتقاطع $i = \ln k = -3.6366$ ، أي أن تفاعل تفكك C_2H_5Cl من المرتبة الأولى وثابت سرعته تساوي $k = e^{-3.6366} = 0.02634 \text{ h}^{-1}$.



الشكل (١٧-٢) تحديد مرتبة التفاعل وثابت السرعة لتفكك كلور الايتيل بطريقة السرعات الأولية.

- إذا تضمن التفاعل أكثر من مادة متفاعلة كما في التفاعل العام التالي:



فإن علاقة سرعته التفاضلية هي:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^x[B]^y[C]^z \quad (101-2)$$

يتم في هذه الحالة إجراء عدة تجارب عند درجة حرارة ثابتة ونأخذ قيم ثابتة من $[B]_0$ و $[C]_0$ وقيم مختلفة لتركيز A ، وبأخذ لوغاريتم العلاقة (101-2) نحصل على ما يلي:

$$\ln v_0 = \ln (k[B]^y[C]^z) + x \ln [A]_0 \quad (102-2)$$

تكون قيمة الحد الأول من الطرف الأيمن هي عينها في التجارب المجراة، نرسم $\ln v_0$ بدلالة $\ln [A]_0$ فينتج خطاً مستقيماً ميله $m = x$ وتقاطعته $i = \ln (k[B]^y[C]^z)$ ، وبذلك نعرف المرتبة الجزئية للمادة A . تجرى تجارب أخرى عند درجة الحرارة ذاتها ولكن بتغيير $[B]_0$ مع تثبيت تراكيز $[A]_0$ و $[C]_0$ ونتبع الطريقة عينها لمعرفة المرتبة الجزئية y ، وبالطريقة عينها نوجد المرتبة الجزئية z .

يؤخذ على هذه الطريقة أنه يجب إجراء عدة تجارب، ومن التعديلات المهمة على هذه الطريقة هو تحديد قيمة $\Delta[A]/\Delta t$ وقيمة $[A]$ عند أزمنة مختلفة من تجربة واحدة، وتعبئها في العلاقة (2-97).

2-7-2: الطريقة اللوغارتمية: The logarithmic method

نفترض التفاعل العام التالي: $aA + bB \rightarrow P$ وبحيث تكون سرعته من الشكل الآتي:

$$v = k[A]^f[B]^g$$

- إذا أجري التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب A مع ثبات تركيز B، $[B]_0$ ، فإنّه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$\frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = \frac{k[A]_1^f}{k[A]_2^f} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^f \quad (103-2)$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\log \frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = f \log \frac{[A]_1}{[A]_2} \quad (104-2)$$

نلاحظ من هذه العلاقة أنّ رسم $\log v_{o,1}/v_{o,2}$ بدلالة $\log [A]_1/[A]_2$ سيعطي خطأً مستقيماً ميله يساوي f المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة A، أو يكون:

$$f = \frac{\log v_{o,1}/v_{o,2}}{\log [A]_1/[A]_2} \quad (105-2)$$

- إذا أنجز التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب B مع ثبات تركيز A، $[A]_0$ ، فإنّه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$\frac{v_{o,3}}{v_{o,4}} = \frac{k[B]_1^g}{k[B]_2^g} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^g \quad (106-2)$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\log \frac{v_{o,3}}{v_{o,4}} = g \log \frac{[B]_1}{[B]_2} \quad (107-2)$$

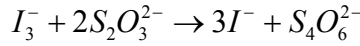
يتضح من هذه العلاقة أنّ رسم $\log v_{o,3}/v_{o,4}$ بدلالة $\log [B]_1/[B]_2$ سيعطي خطأً مستقيماً ميله يساوي g المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة B، أو يكون:

$$g = \frac{\log v_{o,3} / v_{o,4}}{\log [B]_1 / [B]_2} \quad (108-2)$$

مثال: تكون سرعة التفاعل: $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2SO_4^{2-}$

$$v_o = k[I^-]^f [S_2O_8^{2-}]_o^g$$

تُتبع حركية التفاعل بتحديد كمية I_3^- بواسطة معايرتها بمحلول قياسي من ثيو كبريتات الصوديوم بوجود مشعر النشاء، حيث يختفي اللون الأزرق المميز للشاردة المعقدة I_3^- مع النشاء، حيث يحدث التفاعل التالي:



عند استخدام التراكيز $[S_2O_8^{2-}]_o = [I^-]_o = 0.05M$ وجد أن السرعة الابتدائية لاستهلاك $S_2O_8^{2-}$ تساوي $v_{o,1} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ M.s}^{-1}$ وعند استخدام التراكيز $[S_2O_8^{2-}]_o = 0.05M$ و $[I^-]_o = 0.1 M$ وُجد أن $v_{o,2} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ M.s}^{-1}$ وعند استخدام $[S_2O_8^{2-}]_o = 0.1M$ و $[I^-]_o = 0.05 M$ وُجد أن $v_{o,3} = 8.9 \times 10^{-5} \text{ M.s}^{-1}$ والمطلوب أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل ثم احسب ثابت سرعة التفاعل. **الحل:** باستخدام العلاقة (105-2) وباعتبار أن تركيز $S_2O_8^{2-}$ ثابت، نحصل على المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لشاردة اليوديد:

$$f = \frac{\log v_{o,1} / v_{o,3}}{\log [A]_1 / [A]_3} = \frac{\log 4.4 \times 10^{-5} / 8.9 \times 10^{-5}}{\log 0.05 / 0.1} = 1.016 \approx 1$$

وباستخدام العلاقة (108-2)، وباعتبار أن تركيز شاردة اليوديد ثابت، نحصل على المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للشاردة $S_2O_8^{2-}$:

$$g = \frac{\log v_{o,1} / v_{o,2}}{\log [B]_1 / [B]_2} = \frac{\log 4.4 \times 10^{-5} / 8.6 \times 10^{-5}}{\log 0.05 / 0.1} = 0.967 \approx 1$$

وهكذا تكون مرتبة التفاعل هي المرتبة الثانية، وتكون علاقة السرعة من الشكل:

$$v_o = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$$

يُحسب ثابت سرعة التفاعل من العلاقة السابقة كما يلي:

$$k = \frac{v_o}{[S_2O_8^{2-}]_o [I^-]_o}$$

وبالتعويض من المعطيات التجريبية نحصل على ما يلي:

$$k_1 = 4.4 \times 10^{-5} / (0.05)^2 = 1.76 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 8.6 \times 10^{-5} / (0.05)(0.1) = 1.72 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 8.9 \times 10^{-5} / (0.1)(0.05) = 1.78 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ويكون المتوسط الحسابي هو: $k = 1.753 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2-7-3: طريقة أزمئة نصف التفاعل: The half-life method

تُعدّ هذه الطريقة من الطرائق الهامة لتحديد مراتب التفاعل، وتعتمد على مدى اعتماد حياة نصف التفاعل على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة، أي يجب تعيين الزمن اللازم لاستهلاك نصف إحدى المواد المتفاعلة بصورة متتالية، أي $[A]_0/2$ و $[A]_0/4$ و $[A]_0/8$ والموافقة للأزمئة $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$ على التوالي، بشرط أن تكون الأمثال الستيكويومترية والتركيز البدائية للمواد المتفاعلة متساوية، وهنا تُميز الحالات التالية:

أ- إذا كانت حياة النصف لتفاعل مستقلة عن التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل من المرتبة الأولى، وفي هذه الحالة تكون الفروقات $t_{3/4} - t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4}$ متساوية وتساوي حياة النصف $t_{1/2}$.

ب- إذا كانت حياة النصف لتفاعل تتناسب عكساً مع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل من المرتبة الثانية، وفي هذه الحالة تكون $t_{3/4} - t_{1/2} = 2t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4} = 4t_{1/2}$.

ج- إذا كانت حياة النصف لتفاعل تتناسب عكساً مع مربع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، فالتفاعل من المرتبة الثالثة، وفي هذه الحالة تكون $t_{3/4} - t_{1/2} = 4t_{1/2}$ و $t_{7/8} - t_{3/4} = 16t_{1/2}$.

د- إذا كانت حياة النصف لا توافق الحالات السابقة فنستخدم عندئذٍ العلاقة العامة لزمّن حياة نصف التفاعل، العلاقة (83-2) التالية:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)} \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (83-2)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)} - (n-1) \log [A]_o \quad (109-2)$$

تُمثّل هذه العلاقة علاقة خطية بين $\log t_{1/2}$ و $\log [A]_o$. وهنا يجب إجراء التفاعل بأخذ تراكيز بدائية مختلفة وتحديد $t_{1/2}$ من أجل كل تركيز بدائي وعند درجة الحرارة ذاتها، ثم نرسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $\log [A]_o$ فينتج مستقيم ميله $m = -(n-1)$ وتقاطعه $i = \log(2^{n-1} - 1) / k(n-1)$ ، ومن الميل نحسب مرتبة التفاعل n وعندئذٍ يمكن بسهولة حساب k من التقاطع بعد تبديل n بقيمتها.

يمكن تطبيق العلاقة (109-2) من أجل تركيزين بدائيين مختلفين وتحديد $t_{1/2}$ من أجل كل تركيز، ويكون عندها:

$$\begin{aligned} \log (t_{1/2})_1 &= C_o - (n-1) \log [A]_{o,1} \\ \log (t_{1/2})_2 &= C_o - (n-1) \log [A]_{o,2} \end{aligned}$$

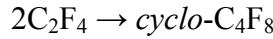
وبطرح العلاقتين السابقتين والترتيب تنتج العلاقة التالية:

$$n = \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log[A]_{o,2} - \log[A]_{o,1}} + 1 \quad (110-2)$$

بعد الحصول على مرتبة التفاعل من هذه العلاقة نُعوضها في العلاقة (109-2) أو في علاقة زمن نصف التفاعل وفق المرتبة فنحصل على قيمة ثابت السرعة.

يمكن أيضاً معرفة المرتبة بسهولة من منحنى تغيير التركيز بدلالة الزمن، أي من بيانات تجربة واحدة فقط، واعتبار أزمنة مختلفة من المنحنى كأزمنة بدائية والتركيز الموافق هو التركيز البدائي، ونحدّد في كل حالة من المنحنى زمن نصف التفاعل الموافق، وعندها يمكن معرفة مرتبة التفاعل بسهولة.

مثال: حُصل من أجل التفاعل الغازي عند الدرجة 300°C :

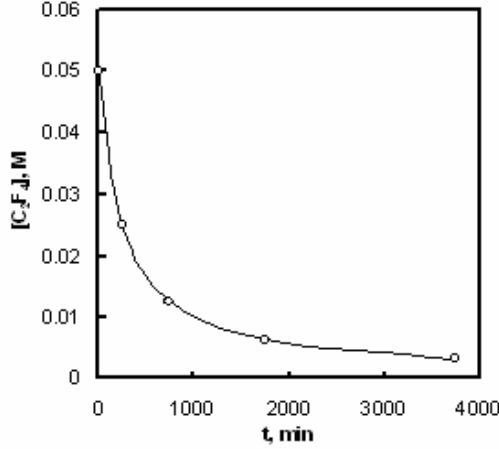


على البيانات التالية:

t, min	0	250	750	1750	3750
[C ₂ F ₄], M	0.05	0.025	0.0125	0.00625	0.00312

أوجد مرتبة التفاعل وثابت سرعته عند الدرجة 300°C .

الحل: نلاحظ من المعطيات أنّ كل تركيز يكون نصف التركيز الذي قبله، ومن ثم فإنّ الفروقات الزمنية من نقطة معطاة إلى التي تليها ما هي إله حياة النصف للتفاعل باتخاذ النقطة كحالة بدائية، الشكل (٢-١٨).



الشكل (٢-١٨) يبيّن رسم تغيّر تركيز C₂F₄ مع الزمن.

نلاحظ مثلاً عند الزمن 250 min يصبح التركيز نصف التركيز الأولي 0.05 M ومن ثم فإنّ الزمن 250 min هو حياة النصف بالنسبة للتركيز الأولي 0.05 M، وهكذا يكون من أجل بقية النقاط، كما في الجدول التالي:

t _{1/2} , min	250	500	1000	2000
[C ₂ F ₄] ₀ , M	0.050	0.025	0.0125	0.00625
log t _{1/2}	2.398	2.699	3.000	3.301
log [C ₂ F ₄] ₀	-1.301	-1.602	-1.903	-2.204

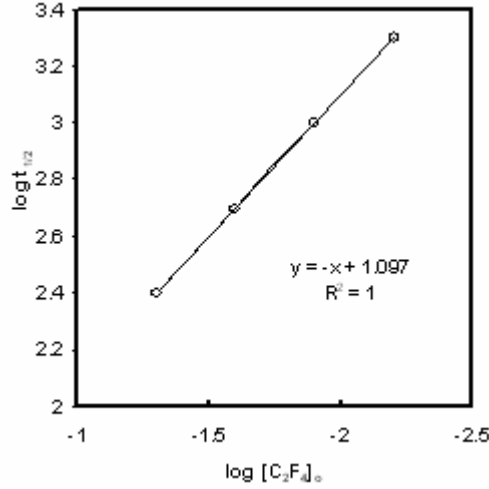
نجد أنّ قيم حياة النصف تتضاعف كل مرة عندما يتناقص التركيز الابتدائي إلى نصف التركيز السابق، يدل هذا على أنّ زمن حياة النصف يتناسب عكساً مع التركيز البدائي وبالتالي التفاعل من المرتبة الثانية. يُمكن التحقق من ذلك وحساب ثابت السرعة أيضاً من رسم log t_{1/2} بدلالة log [C₂F₄]₀، لذلك تحسب قيمها كما في الجدول السابق، الشكل (٢-١٩)، نجد أنّ m = -1 وبالتالي تكون مرتبة التفاعل هي n = 1 - m = 2، ومن التقاطع يحسب ثابت السرعة كما يلي:

$$i = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} = 1.097$$

وحيث إنّ n = 2 فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى ما يلي:

$$i = 1.097 = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} = \log \frac{2^{2-1} - 1}{(2-1)k} = \log \frac{1}{k} \Rightarrow$$

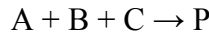
$$\frac{1}{k} = 10^i \Rightarrow k = 10^{-i} = 10^{-1.097} = 0.08 M^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 1.3 \times 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$$



الشكل (١٩-٢) يبين رسم $\log t_{1/2}$ بدلالة $\log [C_2F_4]_0$

2-7-4: طريقة العزل: The isolation method

تُعد هذه الطريقة، المعروفة بطريقة **أوستوالد**، من الطرائق الشائعة جداً لتحديد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل وبالتالي قانون السرعة. تُستخدم بشكلٍ مرضٍ ودقيق عندما تكون المراتب الجزئية أعداداً صحيحة. تعتمد هذه الطريقة على جعل تركيز المواد المتفاعلة عدا واحدة كبيرة جداً، وبهذا يتم عزل تأثير المادة ذات التركيز الصغير في سرعة التفاعل. لنوضح ذلك على التفاعل التالي:



وكانت علاقة السرعة الموافقة تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^x[B]^y[C]^z \quad (111-2)$$

حيث تُمثّل x و y و z المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد A و B و C على التوالي. نجعل أولاً تركيز المادة A صغير جداً بالنسبة للمادتين B و C وبالتالي سيكون

تغيّر تراكيز B و C مهملاً، أي يُعدُّ ثابتاً، وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^x[B]_o^z[C]_o^z = k_{app}[A]^x \quad (112-2)$$

حيث تُمثَّل $k_{app} = k[B]_o^y[C]_o^z$ ثابت السرعة الظاهري، أي أنّ سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة A ويمكن تحديد المرتبة الجزئية x بإحدى الطرائق السابقة، وهنا نلاحظ أنّ التفاعل أصبح من المرتبة x الظاهرية بالنسبة للمادة A.

تحدّد المرتبة الجزئية y بالنسبة للمادة B بالطريقة ذاتها، وذلك بجعل تراكيز A و C كبيراً وبالتالي سيكون تغيّر تراكيز B و C مهملاً، أي يُعدّ ثابتاً، وتؤول العلاقة (111-2) إلى المرتبة y الظاهرية التالية:

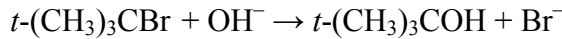
$$v = k[A]_o^x[B]_o^y[C]_o^z = k'_{app}[B]_o^y \quad (113-2)$$

حيث تُمثَّل $k'_{app} = k[A]_o^x[C]_o^z$ ثابت السرعة الظاهري، أي أنّ سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة B ويمكن تحديد المرتبة الجزئية y بإحدى الطرائق السابقة، وهنا نلاحظ أنّ التفاعل أصبح من المرتبة y الظاهرية بالنسبة للمادة B. وأخيراً نجعل تركيز المادة C صغيراً بالنسبة لتركيز المادتين A و B وتؤول العلاقة (111-2) إلى ما يلي:

$$v = k[A]_o^x[B]_o^y[C]_o^z = k''_{app}[C]_o^z \quad (114-2)$$

حيث تُمثَّل $k''_{app} = k[A]_o^x[B]_o^y$ ثابت السرعة الظاهري، ويصبح التفاعل من المرتبة z ظاهرياً، ويمكن تحديد z بسهولة. حالما تُحدّد المراتب الجزئية x و y و z تُعرف المرتبة الكلية ومن ثم قانون السرعة للتفاعل المدروس.

عندما تتم التفاعلات في المحاليل أو أنّ التفاعلات التي يكون فيها H^+ أو OH^- بكميات كبيرة وتحقق الشروط السابقة تكون من المراتب الظاهرية، فمثلاً في تفاعل $t-(CH_3)_3CBr$ مع OH^- في محلول قلوي:



يكون تركيز OH^- عالياً جداً وبحيث يظهر التفاعل أنّه من المرتبة الأولى بالنسبة لبروم ترت- بوتيل، ولكنه حقيقة من المرتبة الأولى الكاذبة أو الظاهرية. كذلك في كثير من تفاعلات الحممة تكون سرعة التفاعل مستقلة عن $[H_2O]$ لأنه يوجد بكميات كبيرة ومن ثم تكون تفاعلات الحممة من مرتبة المادة المتحممة ظاهرياً. ويجب التذكير بأنّه ليس جميع التفاعلات يمكن دراستها بطريقة العزل لأنّ كمية كبيرة من مادة متفاعلة يمكن أن تسبب حدوث التفاعل في طريقة أخرى.

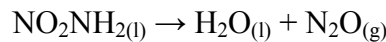
2-7-5: طريقة نسب التفاعل:

تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما تكون الأمثال الستوكيومترية متساوية والتراكيز البدائية متساوية. تعتمد هذه الطريقة على تحديد أزمنة محدّدة لاستهلاك كميّة من المادة المتفاعلة مثل زمن ربع التفاعل $t_{1/4}$ عندما يستهلك ربع كميّة المادة المتفاعلة ويبقى منها $[A] = 3[A]_0/4$ ، وزمن ثلث التفاعل $t_{1/3}$ عندما $[A] = 2[A]_0/3$ ، وزمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ عندما $[A] = [A]_0/2$ ، وزمن ثلاثة أرباع التفاعل $t_{3/4}$ عندما $[A] = [A]_0/4$... الخ، ثم تُنسب هذه الأزمنة إلى زمن محدّد مثل زمن نصف التفاعل، أي تُحسب النسب $t_{1/2}/t_{1/4}$ و $t_{1/2}/t_{1/3}$ و $t_{1/2}/t_{3/4}$ ، ثم تُقارن هذه النسب مع النسب النظرية المحسوبة من قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة، العلاقات (2-5) و (2-17) و (2-55) و (2-74) ومن العلاقة العامة (2-79). يبيّن الجدول (2-2) قيم أزمنة التفاعل ونسبها للتفاعلات البسيطة.

الجدول (2-2) يبين أزمنة التفاعل ونسبها للتفاعلات البسيطة.

n	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$
0	$\frac{a}{4k_o}$	$\frac{a}{3k_o}$	$\frac{a}{2k_o}$	$\frac{3a}{4k_o}$	2.000	1.500	0.666
1/2	$\frac{0.268[A]_0^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{0.367[A]_0^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{0.586[A]_0^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{[A]_0^{1/2}}{k_{1/2}}$	2.187	1.597	0.586
1	$\frac{\ln 3/4}{k_1}$	$\frac{\ln 3/2}{k_1}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	$\frac{\ln 4}{k_1}$	2.409	1.710	0.500
3/2	$\frac{0.309}{k[A]_0^{1/2}}$	$\frac{0.450}{k[A]_0^{1/2}}$	$\frac{0.828}{k[A]_0^{1/2}}$	$\frac{2}{k[A]_0^{1/2}}$	2.677	1.843	0.414
2	$\frac{0.333}{k[A]_0}$	$\frac{0.5}{k[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$	$\frac{3}{k[A]_0}$	3.000	2.000	0.333
5/2	$\frac{0.360}{k[A]_0^{3/2}}$	$\frac{0.558}{k[A]_0^{3/2}}$	$\frac{1.219}{k[A]_0^{3/2}}$	$\frac{4.667}{k[A]_0^{3/2}}$	3.386	2.185	0.261
3	$\frac{0.389}{k[A]_0^2}$	$\frac{0.625}{k[A]_0^2}$	$\frac{1.5}{k[A]_0^2}$	$\frac{7.5}{k[A]_0^2}$	3.856	2.400	0.200

مثال: يتفكك نيترو أمين في وسط حمضي وفق التفاعل التالي:



ويمكن تتبع حركيته بقياس حجم N_2O المنطلق. عند حل g 0.0503 من NO_2NH_2 في ليتر من المحلول الحمضي حُدد حجم N_2O المنطلق مع مرور الزمن عند الضغط النظامي والدرجة 298 K فحصل على النتائج التالية:

$t, \text{ min}$	0	100	200	300	460	640	1350	1424
$V, \text{ ml}$	0	1.64	3.15	4.59	6.40	8.32	13.42	13.77

والمطلوب: أ- احسب حجم N_2O الموافق لتفكك NO_2NH_2 التام.

ب- ارسم المنحني بين V و t ثم أوجد $t_{1/4}$ و $t_{1/3}$ و $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ وعين مرتبة التفاعل وفقاً لطريقة نسب التفاعل ثم أوجد k .

الحل:

أ- نلاحظ من معادلة التفكك أنّ كل مول من NO_2NH_2 يعطي مولاً من N_2O في حالة التفكك الكامل، لذلك يجب معرفة عدد مولات المادة المتفاعلة الموجودة في g 0.0503 ويتم ذلك كما يلي:

$$n = m/M = 0.0503/62 = 8.113 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ويكون حجم N_2O المنطلق عند الشروط المعطاة من تفكك هذه الكمية هو:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{8.113 \times 10^{-4} \times 0.082 \times 298}{1} = 0.01982 \text{ l} = 19.82 \text{ ml}$$

ب- يبيّن الشكل (٢٠-٢) منحنى تغيّر V بدلالة t . لتحديد $t_{1/4}$ و $t_{1/3}$ و $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ نحسب أولاً الحجوم الموافقة لهذه الأزمنة، ثم من المنحني السابق نحدد الأزمنة الموافقة بالإسقاط:

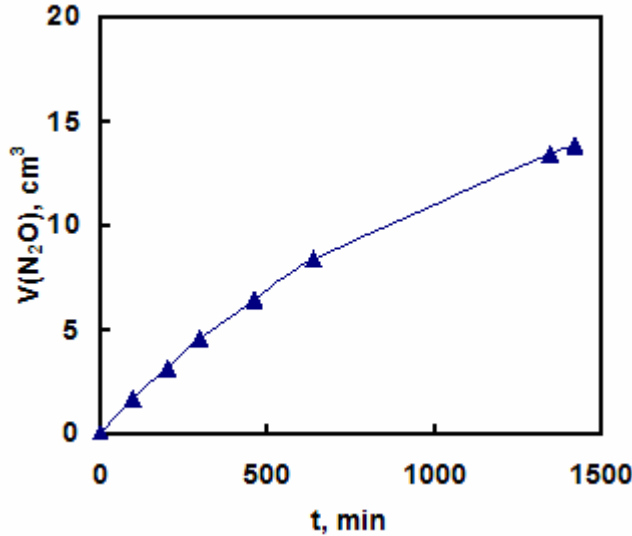
$$\begin{aligned} V_{1/4} = 19.82/4 = 4.955 \text{ cm}^3 &\Rightarrow t_{1/4} = 335 \text{ min} \\ V_{1/3} = 19.82/3 = 6.607 \text{ cm}^3 &\Rightarrow t_{1/3} = 480 \text{ min} \\ V_{1/2} = 19.82/2 = 9.910 \text{ cm}^3 &\Rightarrow t_{1/2} = 830 \text{ min} \\ V_{3/4} = 19.82 \times 3/4 = 14.865 \text{ cm}^3 &\Rightarrow t_{3/4} = 1650 \text{ min} \end{aligned}$$

نحسب الآن النسب التالية:

$$\begin{aligned} t_{1/2}/t_{1/4} & & t_{1/2}/t_{1/3} & & t_{1/2}/t_{3/4} \\ 830/335 = 2.477 & & 830/480 = 1.729 & & 830/1650 = 0.503 \end{aligned}$$

بمقارنة هذه القيم مع القيم الموضحة في الجدول (٢-٢) نستنتج مباشرة أنّ التفاعل من المرتبة الأولى، ومن زمن نصف التفاعل نحسب ثابت السرعة للتفاعل:

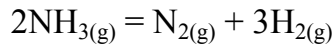
$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69315}{830} = 8.351 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$



الشكل (٢٠-٢) يبيّن تغيّرات حجم N₂O المنطلق بدلالة الزمن لتفكك NO₂NH₂ في وسط حمضي.

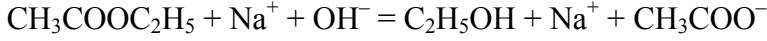
2-7-6: طريقة الخواص الجمعية: The additive properties method

يُستخدم لدراسة حركيّة تفاعل ما، في كثير من الحالات، تتبّع إحدى الخواص التي تتغيّر أثناء سير التفاعل. فمثلاً إذا تضمن التفاعل مواد غازية وكان عدد المولات الغازية الناتجة يختلف عن عدد المولات الغازية الداخلة في التفاعل وجرى التفاعل في حجم ثابت وعند درجة حرارة معيّنة، فيمكن تتبّع سير التفاعل بقياس الضغط الكلي، كما في التفاعل التالي:



حيث نجد أنّ مولين من غاز النشادر تتفكك لتعطي مول من غاز النتروجين وثلاث مولات من غاز الهيدروجين، ومن ثم فإنّ الضغط الكلي لمزيج التفاعل سيزداد أثناء سير التفاعل.

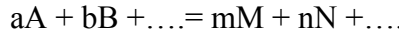
وكذلك إذا كان التفاعل يتم في محلول بين مواد تحوي شوارد وكان هناك اختلاف في عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى، أي إذا كانت الناقلية الكهربائية للنواتج تختلف عن الناقلية الكهربائية للمواد المتفاعلة فإنّه يمكن تتبّع التفاعل بقياس الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن، كما في التفاعل التالي:



وفي هذا التفاعل يتم استبدال الشاردة عالية الناقلية الكهربائية OH^- بشاردة منخفضة الناقلية الكهربائية CH_3COO^- ، وبالتالي سنتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل بصورة مستمرة أثناء سير التفاعل.

إذا كانت مادة متفاعلة أو مادة ناتجة تمتص الضوء عند طول موجةٍ معيّنٍ فإنّه يمكن تتبع التفاعل من تغير الامتصاصية عند طول الموجة المعيّن، وإذا كانت في تفاعل هناك مواد فعالة ضوئياً تنتج أو تدخل في التفاعل فإنّه يمكن تتبع سير التفاعل بقياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب، مثل تفاعل حلقة السكرور في وسط حمضي. تدعى أمثال هذه الخواص، الضغط والناقلية الكهربائية والكثافة الضوئية وزاوية الدوران... الخ بالخواص الجمعية، والتي يمكن استخدامها لمعرفة المرتبة وقانون السرعة لتفاعل ما.

لنأخذ التفاعل العام التالي:



ولنفترض أنّه في بداية التفاعل يوجد فقط المواد المتفاعلة، وبحيث يكون هناك A_0 مول من المادة A و B_0 مول من المادة B... الخ، وكانت الخاصة الجمعية المولية للمادة A هي P_A وللمادة B هي P_B ... الخ، فإنّ الخاصة الجمعية الكلية في بداية التفاعل، ($t = 0$)، هي:

$$P_0 = A_0P_A + B_0P_B + \dots \quad (115-2)$$

إذا كانت ν درجة سير التفاعل في اللحظة t فإنّ عدد مولات A المتفاعلة تكون av ومن المادة B هي bv ... الخ، ويكون عدد مولات النواتج هي mv و nv ... الخ، وتكون الخاصة الجمعية الكلية في اللحظة t هي:

$$P_t = (A_0 - av)P_A + (B_0 - bv)P_B + \dots + mv P_M + nv P_N + \dots \quad (116-2)$$

وعند زمن لا نهائي أو عند تمام التفاعل تكون قيمة ν هي ν_∞ ومن ثم تكون الخاصة الجمعية الكلية عندئذٍ هي:

$$P_\infty = (A_0 - a\nu_\infty)P_A + (B_0 - b\nu_\infty)P_B + \dots + m\nu_\infty P_M + n\nu_\infty P_N + \dots \quad (117-2)$$

ب طرح العلاقة (117-2) من العلاقة (115-2) ينتج ما يلي:

$$P_0 - P_\infty = a\nu_\infty P_A + b\nu_\infty P_B + \dots - m\nu_\infty P_M - n\nu_\infty P_N - \dots \quad (118-2)$$

ويطرح العلاقة (117-2) من العلاقة (116-2) ينتج ما يلي:

$$P_t - P_\infty = a(v_\infty - v)P_A + b(v_\infty - v)P_B + \dots - m(v_\infty - v)P_M - n(v_\infty - v)P_N \quad (119-2)$$

نحصل من العلاقتين (118-2) و (119-2) على العلاقة التالية:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{v_\infty}{v_\infty - v} \quad (120-2)$$

ولكن من أجل أي مادة نستطيع أن نكتب، مثلاً من أجل المادة A، ما يلي:

$$\frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} = \frac{A_o - (A_o - av_\infty)}{(A_o - av) - (A_o - av_\infty)} = \frac{v_\infty}{v_\infty - v} \quad (121-2)$$

بمقارنة العلاقتين (121-2) و (120-2) ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (122-2)$$

تُعَدُّ هذه العلاقة عامة تنطبق على التفاعلات التامة وعلى التفاعلات العكوسية.

إذا كان التفاعل تاماً فإن $[A]_\infty = 0$ وتؤول العلاقة (122-2) إلى الشكل التالي:

$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o}{[A]_t} \quad (123-2)$$

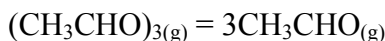
تستخدم العلاقة (123-2) لإيجاد مرتبة التفاعل وخاصةً إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى أو المرتبة الثانية ويتتبع سير التفاعل بقياس خاصة جمعية، فإذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإنّ رسم $\ln(P_o - P_\infty)/(P_t - P_\infty)$ بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي k_1 ، $m = k_1$ ، حيث تكتب العلاقة (123-2) بالشكل اللوغارتمي التالي:

$$\ln \frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = k_1 t \quad (124-2)$$

أما إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ رسم $\left(\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} - 1 \right)$ بدلالة الزمن سيعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي $k_2[A]_o$ ، وذلك لأنّه من أجل تفاعل من المرتبة الثانية يكون من علاقة السرعة (17-2) ما يلي:

$$k_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} \Rightarrow \frac{[A]_o}{[A]} - 1 = [A]_o k_2 t \quad (125-2)$$

مثال: يتفكك الباراسيت ألددهيد $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ في الطور الغازي عند الدرجة 260°C وفق التفاعل التالي:



وتتبع التفاعل بملاحظة تغيّر الضغط الكلي مع الزمن فحصل على النتائج التالية:

t, h	0	1	2	3	4	∞
p _t , Torr	100	173	218	248	266	300

إذا علمت أنّه في بداية التفاعل لا يوجد إلا الباراسيت ألددهيد فأوجد مرتبة التفاعل باستخدام الخواص الجمعية واحسب ثابت سرعة التفاعل، وهل التفاعل تام أم عكوسي؟

الحل:

نجد من المعطيات أنّ التفاعل تام وذلك لأنّ $p_\infty = 3p_0$ ومن معادلة التفاعل نلاحظ أنّ كل مول من المادة المتفاعلة يعطي ثلاثة مولات من المادة الناتجة، ومن ثم فإنّ التفاعل تام وهذا يعني أنّ تركيز الباراسيت ألددهيد عند زمن لانتهائي يكون معدوماً، $[A]_\infty = 0$. بما أنّ التفاعل غازي فإنّ الضغط يتناسب مع التركيز وبالتالي فإنّ العلاقة (2-123) تتحول إلى ما يلي:

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{p_{0,A}}{p_{\infty,A}}$$

نحسب $p_{0,A}/p_{\infty,A}$ عند الأزمنة المختلفة، فمثلاً عند الزمن $t = 1\text{h}$ يكون:

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{p_{0,A}}{p_{\infty,A}} = \frac{100 - 300}{173 - 300} = \frac{-200}{-127} = 1.5748$$

نحسب النسبة عند بقية الأزمنة ونرتب النتائج في الجدول التالي:

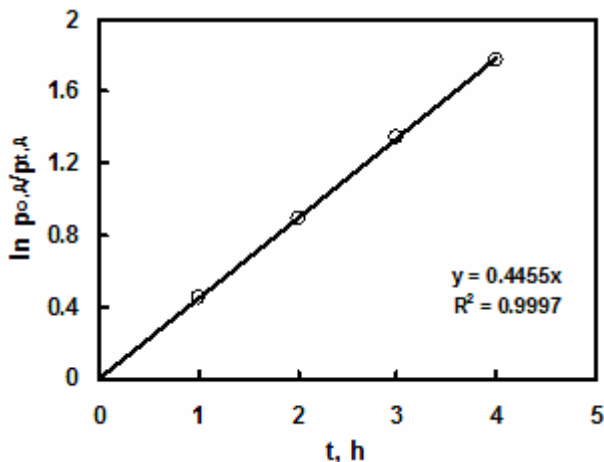
t, h	1	2	3	4
$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{p_{0,A}}{p_{\infty,A}}$	1.5748	2.4390	3.8462	5.8824
$\ln(P_0 - P_\infty)/(P_t - P_\infty)$	0.45413	0.89159	1.34709	1.77196
k_1, h^{-1}	0.4541	0.4458	0.4490	0.4430

إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإنّه يجب حساب $\ln(P_0 - P_\infty)/(P_t - P_\infty)$ ونرسمها بدلالة الزمن فيجب أن تعطي خطاً مستقيماً يمر من المبدأ وميله يساوي ثابت

السرعة، ويبيّن الشكل (٢١-٢) تطبيق قانون المرتبة الأولى، العلاقة (2-124)، من أجل تفكك الباراكيتاليد.

نلاحظ أنّ العلاقة خطية ويمر الخط المستقيم من المبدأ وميله يساوي ثابت

السرعة، أي: $m = k_1 = 0.4455 \text{ h}^{-1}$



الشكل (٢١-٢) يبيّن استخدام الخاصية الجمعية لمرتبة أولى لتفاعل تفكك الباراكيتاليد.

أو تقدر k_1 حسابياً بتطبيق العلاقة التالية:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty}$$

فإذا كان هناك ثبات في قيم k_1 فتفاعل التفكك من المرتبة الأولى، ويبيّن السطر الرابع قيم k_1 ونلاحظ أنّ هناك ثبات في قيم k_1 فالتفاعل من المرتبة الأولى وتكون قيمة ثابت السرعة هي المتوسط الحسابي لجميع القيم:

$$k_{1,ava} = 0.448 \text{ h}^{-1}$$

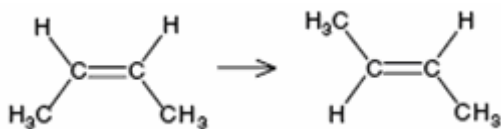
نلاحظ التقارب الكبير في قيم k_1 المعيّنة بيانياً وحسابياً.

2-8: تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

Effect of temperature on rate laws

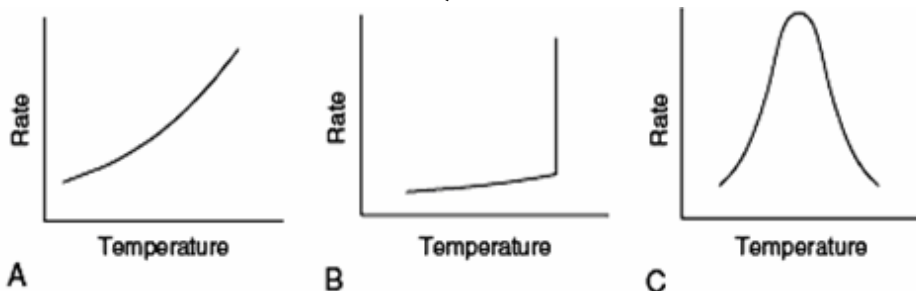
يتم في التفاعل الكيميائي تحوّل الجزيئات المتفاعلة إلى نواتج، وحتى يحدث هذا من الضروري أن تمر الجزيئات المتفاعلة إلى حالة طاقة أعلى من الحالة الطاقية للمواد المتفاعلة أو الناتجة، وهذا يعني أنّه من الضروري أن تتحني أو تمتط بعض

الروابط في الجزيئة المتفاعلة قبل أن تتحول إلى جزيئة ناتجة، كما في تحوّل سيس-٢- بوتن إلى ترنس-٢- بوتن:



ولكي يحدث التفاعل يجب أن يحدث دوران للرابطة المضاعفة إلى المدى الذي تنكسر فيه الرابطة π عندما لا تتداخل المدارات الذرية p.

يدخل تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في ثابت السرعة k، لذلك فإن k هو الذي يعطي معلوماتٍ عن تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل. لوحظ عندما دُرست سرعة التفاعلات بدلالة درجة الحرارة ظهور أنواعٍ عدة من السلوك، ويبيّن الشكل (٢٢-٢) ثلاثة نماذج من هذا السلوك وهي الأكثر شهرة. تظهر الحالة A التغيّرات التي تبديها معظم التفاعلات الكيميائية، وها يدل على أنّ سرعة التفاعل تزداد بشكلٍ أسّي مع ازدياد درجة الحرارة. تنتج الحالة B في الحالات اللاتي تصبح المواد المتفاعلة منفجرة عند درجة حرارة معيّنة، أي تزداد السرعة بشكلٍ حاد عند درجة



الشكل (٢٢-٢) الحالات الأكثر شيوعاً لتغيّرات سرعة التفاعل مع درجة الحرارة.

معيّنة من الحرارة، وقبل هذه الدرجة لا تتغيّر سرعة التفاعل كثيراً مع ازدياد درجة الحرارة. تُلاحظ الحالة C في التفاعلات الحيوية، فمثلاً عندما يحدث تفاعل بوجود حفاز إنزيمي فإنّ سرعة التفاعل تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة حتى درجة حرارة معيّنة (درجة الحرارة المفضلة) وبعدها تعود سرعة التفاعل للتناقص بازدياد درجة الحرارة أكثر، يعود هذا السلوك إلى كوّن الإنزيمات مواد بروتونية وتركيبها حساس لدرجة الحرارة إذ يحدث لها تغيّر أو تفسخ (denaturated) عند الدرجات المرتفعة نسبياً، لهذا فإنّ سرعة التفاعلات الحفزية الإنزيمية تُظهر أنّ هناك درجة حرارة

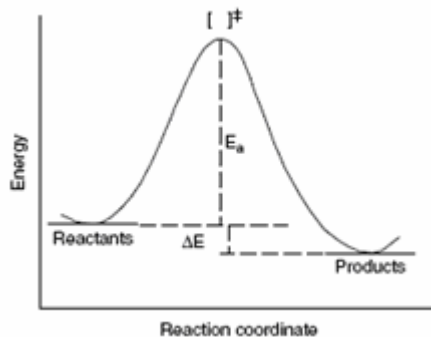
مفضلة، تبعاً لثبات الإنزيم، حيث تكون عندها سرعة التفاعل عظمى، وتتناقص سرعة التفاعل عند درجات أعلى أو أخفض من هذه الدرجة.

كانت من أول الملاحظات التجريبية عن علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة هي التي وضعها **هود (Hood)** عام 1880 حيث وجد العلاقة التجريبية التالية:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B \quad (126-2)$$

حيث تُمَثَّل A و B ثوابت، وهي تدل على أن ثابت سرعة التفاعل يزداد بازدياد درجة الحرارة. وجد أن قيمة ثابت السرعة تتضاعف تقريباً بارتفاع درجة الحرارة بمعدل 10°C .

اقترح **سانت أوغست أرينيوس (S. A. Arrhenius)** في عام 1897 أن سرعة معظم التفاعلات الكيميائية تتغير مع درجة الحرارة بشكل أسي كما في الحالة A من الشكل (٢-٢٢)، وافترض أن الجزيئات الكيميائية النظامية لا تشارك في التفاعل وإنما تلك الجزيئات التي تمتلك أكثر من طاقة معينة فقط، وسماها بطاقة التنشيط (activation energy)، هي فقط القادرة على التفاعل وإعطاء النواتج. وبكلام آخر، حتى يحدث التفاعل، أي تنتقل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة، فإنه يجب أن تشغل السوية الطاقية العليا والتي تُدعى بالحالة الانتقالية (transition state) أو المعقد الفعّال، كما يوضح الشكل (٢-٢٣)، وارتفاع الحاجز الطاقى الذي يجب أن تعبره المواد المتفاعلة في طريقها لإعطاء النواتج ما هو إلا الطاقة التنشيطية E_a .

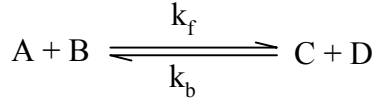


الشكل (٢-٢٣) يبيّن مظهر الطاقة لتفاعل كيميائي.

تكون الجزيئات المنشّطة قليلة للغاية، وهي تنتج عن التصادمات الحرارية العشوائية بين الجزيئات والتي تُكسب بعض الجزيئات طاقة أكبر بكثير من طاقتها

الحرارية المتوسطة، ويخضع توزع الجزيئات المنشّطة إلى قانون توزع بولتزمان (Boltzmann distribution law)، ولكي تصبح جزيئة منشّطة فإنّها تتطلب زمناً محدداً يمكن أن يمتد من ثواني إلى أيامٍ أو أشهرٍ عدة حتى تصل إلى السوية الانتقالية عندئذٍ يمكن أن تدخل في التفاعل.

انطلق أرينيوس من علاقة فانت هوف (van 't Hoff) التي تربط بين تغيّر ثابت توازن تفاعل مع درجة الحرارة، فمن أجل التفاعل العكوسي التالي:



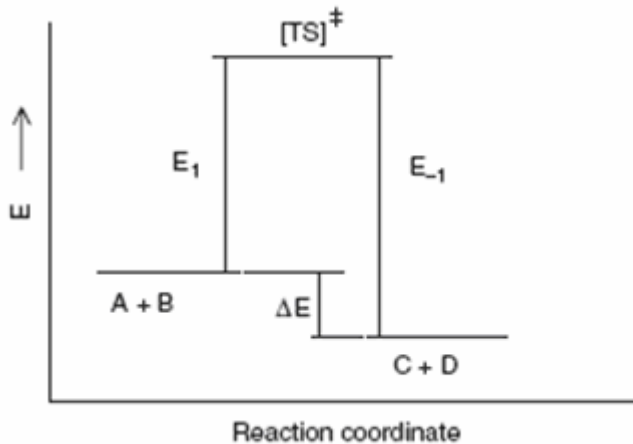
يُعطى ثابت التوازن بالعلاقة التالية:

$$K_C = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (127-2)$$

وتبعاً لفانت هوف يتعلق K_C بدرجة الحرارة بالعلاقة التالية:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (128-2)$$

حيث تُمثّل ΔE حرارة التفاعل، أي فرق الطاقة بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة، وهذا الفرق يساوي فرق الطاقة بين سوية المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية E_1 أو E_f وبين سوية المواد الناتجة والحالة الانتقالية E_b أو E_{-1} ، أي $\Delta E = E_f - E_b$ ، كما في الشكل (٢-٢٤).



الشكل (٢-٢٤) يبيّن الفروقات بين سويات الطاقة للمواد المتفاعلة والناتجة والمعقد الفعال.

حصل أرينيوس بالتعويض عن K_C وفق العلاقة (127-2) في علاقة فانت هوف على ما يلي:

$$\frac{d \ln(k_f / k_b)}{dT} = \frac{E_f - E_b}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{E_f}{RT^2} - \frac{E_b}{RT^2} \quad (129-2)$$

وهذا ما دفعه إلى الاقتراح بأن التأثيرات الحركية للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي تكون مستقلة عن بعضها بعضاً، لذلك فصل العلاقة السابقة إلى علاقتين إحداهما للتفاعل المباشر والأخرى للتفاعل العكسي:

$$\frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{E_b}{RT^2} \quad \text{و} \quad \frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_f}{RT^2} \quad (130-2)$$

حيث تُمثّل E_f الطاقة التنشيطية للتفاعل المباشر و E_b الطاقة التنشيطية للتفاعل العكسي. بناءً على ذلك يكون ثابت سرعة تفاعل مُتعلقاً بدرجة الحرارة وفق العلاقة التالية:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (131-2)$$

تُعدّ هذه العلاقة أحد أشكال علاقة أرينيوس، وبمكاملتها ينتج لدينا:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + Co \quad (132-2)$$

ويمكن أن تكتب بالشكل الآسي التالي:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (133-2)$$

والتي تُعرف بعلاقة أرينيوس. وتُعرف A و E_a بعوامل أرينيوس. تُدعى E_a بالطاقة التنشيطية للتفاعل أو طاقة أرينيوس، وهي الطاقة الدنيا التي يجب أن تمتلكها الجزيئات المتفاعلة حتى تستطيع إعطاء النواتج، وهنا يجب التأكيد أنه في تفاعل غازي هناك الكثير من التصادمات ولكن نسبة صغيرة جداً فقط تكون تصادمات فعّالة تقود إلى التفاعل، ويُعطى الكسر من التصادمات التي تكون طاقتها الحركية زيادة عن الطاقة التنشيطية E_a بتوزع بولتزمان $e^{-E_a/RT}$ والذي يُعرف بعامل بولتزمان، وهو يمثّل الكسر من الجزيئات التي تمتلك طاقة تزيد عن طاقتها المتوسطة بمقدار E_a . يُدعى الثابت A بعامل التواتر أو بالعامل السابق للأُس (pre-exponential factor) وهو

قياس للسرعة التي تحدث فيها التصادمات بغض النظر عن طاقتها. وهكذا نجد أنّ جداء عامل التواتر وعامل بولتزمان في العلاقة (2-133) يعطي معدّل التصادمات الفعّالة. ويوضح الجدول (3-2) عوامل أرينيوس لبعض التفاعلات.

الجدول (3-2) قيم عوامل أرينيوس لبعض تفاعلات المرتبة الأولى والثانية.

n = 1	A, s⁻¹	E_a, kJ.mol⁻¹
CH ₃ NC → CH ₃ CN	3.98x10 ¹³	160
NH ₄ CNO → NH ₂ CONH ₂	3.98x10 ¹²	97
CH ₃ N ₂ CH ₃ → C ₂ H ₆ + N ₂ *	9.23x10 ¹⁵	220
2N ₂ O ₅ → 4NO ₂ + O ₂	4.94x10 ¹³	103.4
n = 2	A, s⁻¹	E_a, kJ.mol⁻¹
H ₂ + OH → H ₂ O + H	8x10 ¹⁰	42.0
H ₂ + I ₂ → 2HI	1.58x10 ¹¹	165
2HI → H ₂ + I ₂	5.01x10 ¹⁰	167
NaC ₂ H ₅ O + CH ₃ I → NaI + C ₂ H ₅ OCH ₃ **	2.42x10 ¹¹	81.6

* عند الدرجة 600 K ، ** يتم التفاعل في الايتانول.

يتضح من العلاقة (2-132) أنه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية لتفاعل برسم قيم $\ln k$ بدلالة $1/T$ فينتج خطأ مستقيماً ميله يساوي $m = -E_a/R$ ومنه تُحسب الطاقة التنشيطية. وتقاطع $i = Co = \ln A$. يجب الانتباه عند تحديد الطاقة التنشيطية من رسومات أرينيوس إلى أنه يجب دراسة التفاعل في مجالٍ واسعٍ من درجات الحرارة لأنّ الخطأ يكون له أثرٌ كبيرٌ عندما تكون الفروقات صغيرة في قيم $1/T$ ، فمثلاً إذا درس التفاعل عند الدرجتين 300 K و 305 K فإنّ قيم $1/T$ الموافقة ستكون 0.00333 K^{-1} و 0.00328 K^{-1} وهذه الفروقات الصغيرة تجعل من الصعوبة تحديد الميل بدقة.

إذا حدّد ثابت السرعة عند درجتَي حرارة فقط فإنّه يمكن تحديد الطاقة التنشيطية

للتفاعل بتطبيق العلاقة (2-132) عند درجتَي حرارة:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + Co$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + Co$$

ونحصل بطرحهما والترتيب على ما يلي:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \quad (134-2)$$

وتُعطى الطاقة التنشيطية بالعلاقة التالية:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (135-2)$$

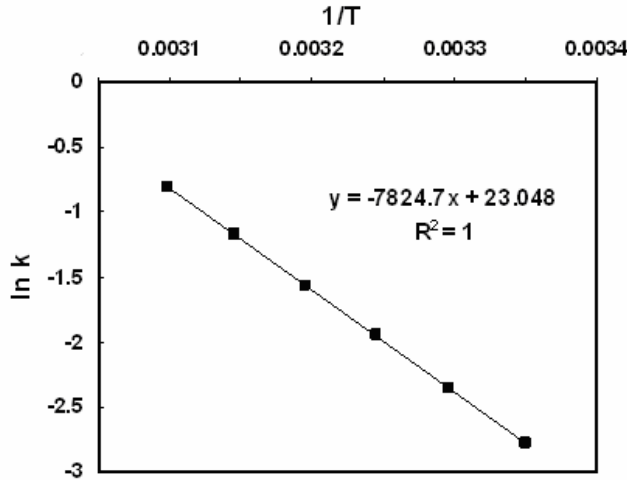
مثال: وُجد من أجل تفاعل معيّن عند دراسته عند درجات حرارة مختلفة أنّ ثوابت السرعة تأخذ القيم التالية:

t, °C	30	35	40	45	50	55
k, s ⁻¹	0.0623	0.0948	0.142	0.210	0.308	0.445

أوجد عوامل أرينيوس E_a و A ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة 20 °C.

الحل: نحسب ln k و 1/T ونضع النتائج في الجدول التالي:

T, K	303	308	313	318	323	328
ln k	-2.7758	-2.3556	-1.9519	-1.5606	-1.1777	-0.8097
1/T	0.00330	0.003247	0.003195	0.003145	0.003096	0.003049



الشكل (٢٠٠٢) يبيّن رسم أرينيوس للبيانات الموجودة في الجدول السابق.

نرسم ln k بدلالة 1/T فنحصل على الشكل (٢٠٠٢) حيث يُلاحظ أنّ النقاط تقع تماماً على الخط المستقيم وأنّ الميل يبلغ $m = -7824.7$ والنقطة $i = 23.048$. ومنه يكون:

$$E_a = -mR = -(-7824.7) \times 8.314 = 65055 \text{ J/mol} = 65.055 \text{ kJ/mol}$$

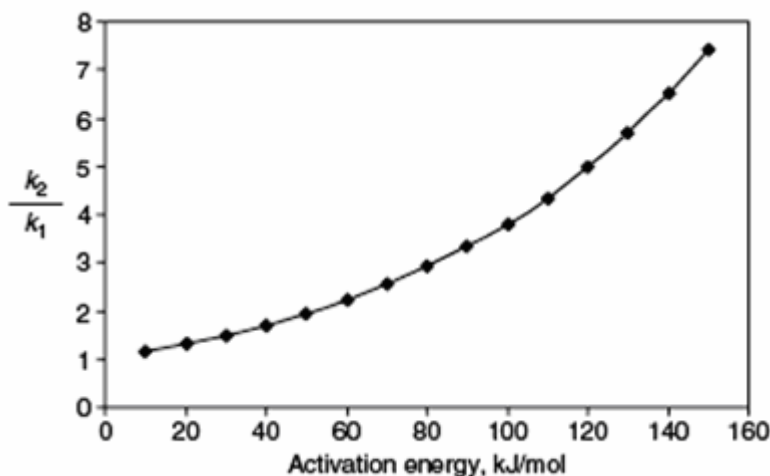
$$i = \ln A = 23.048 \Rightarrow A = \exp(23.048) = 1.022 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

يحسب ثابت السرعة عند الدرجة 20°C بتطبيق العلاقة (134-2)، عند الدرجتين 30°C و 20°C ، والتي تكتب بالشكل التالي:

$$k_2 = k_1 \exp\left[\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}\right]$$

$$k_{20} = 0.0623 \exp\frac{65055(293 - 303)}{8.314 \times 303 \times 293} = 0.0258 \text{ s}^{-1}$$

إذا اختير الفرق بين T_1 و T_2 بمقدار 10° فإن قيمة النسبة k_2/k_1 تتعلق بالطاقة التنشيطية للتفاعل، فمثلاً إذا كانت $T_1 = 295 \text{ K}$ و $T_2 = 305 \text{ K}$ وحسبت k_2/k_1 من أجل طاقات تنشيطية مختلفة بتطبيق العلاقة (134-2) فإنه ينتج المنحني الممثل في الشكل (٢٦-٢). يتبين من هذا الشكل أن $k_2/k_1 = 2$ عندما $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ ولكن عندما تكون الطاقة التنشيطية 150 kJ/mol فإن $k_2/k_1 = 7.4$ ، يدفع هذا السلوك إلى ضرورة تفحص العلاقة بين k_2/k_1 و E_a والفواصل بين درجات الحرارة، وذلك لأن كل من E_a ودرجة الحرارة المتوسطة التي يقع فيها الفرق 10° يؤثر على قيم k_2/k_1 ، وبالعودة إلى العلاقة (134-2) والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

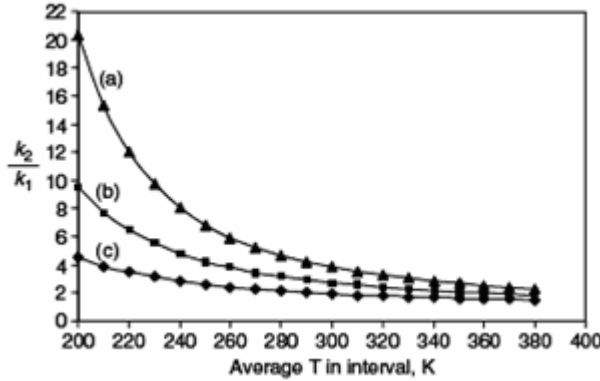


الشكل (٢٦-٢) يبين تأثير زيادة درجة الحرارة من 295 K إلى 305 K في النسبة k_2/k_1 بدلالة الطاقة التنشيطية.

$$\frac{E_a(T_2 - T_1)}{R} = T_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (136-2)$$

ومن أجل قيمة معيّنة للطاقة التنشيطية وعندما $T_2 - T_1 = 10 \text{ K}$ فإن الجانب الأيسر من العلاقة السابقة يكون ثابتاً، وسنحصل على قطع زائدة (hyperbolas) عندما نرسم $\ln k_2/k_1$ بدلالة $T_1 T_2$ ، ويبيّن الشكل (٢٧-٢) المنحنيات الناتجة عند رسم k_2/k_1 بدلالة درجة الحرارة المتوسطة للفواصل 10° من أجل قيم مختلفة للطاقة التنشيطية وهي 100 kJ/mol و 75 و 50 على التوالي، المنحنيات a و b و c على التوالي، فعند الدرجة 300 K (الفاصل $295-305 \text{ K}$) تكون $k_2/k_1 \sim 2$ عندما تكون $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ وتصبح ~ 3 عندما $E_a = 75 \text{ kJ/mol}$ ولكنها ~ 4 عندما $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$ ، ويلاحظ من الشكل أيضاً أنه عندما تكون الفواصل التي تتضمن درجات حرارة منخفضة يكون التأثير أكبر بصورة واضحة، بينما عندما يكون متوسط درجات الحرارة عالياً يكون التأثير أقل بكثير.

تُدعى نسبة ثابتي السرعة لتفاعل عندما يكون الفرق 10° بمعامل درجة الحرارة أو المعامل الدرحراري (temperature coefficient):



الشكل (٢٧-٢) يبيّن تأثير رفع 10 K في k_2/k_1 من أجل طاقات تنشيطية مختلفة: (a) $E_a = 100$; (b) $E_a = 75$; (c) $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \quad (137-2)$$

وكما رأينا فإن قيمته تتعلق بالطاقة التنشيطية للتفاعل، فقد وُجد مثلاً في تفاعل حلمهة السكاروز بوجود حمض أنّ $\gamma = 4.13$ عند رفع درجة حرارة التفاعل بمقدار 10° من 25°C على 35°C . $E_a = 107 \text{ kJ/mol}$. بينما $\gamma = 1.82$ من أجل تفاعل حلمهة خلاص الميثيل في وسط حمضي في درجات الحرارة نفسها، $E_a \sim 40 \text{ kJ/mol}$.

تكون قيمة الطاقة التنشيطية للتفاعلات الكيميائية في المجال 40 – 240 kJ/mol وهذه القيمة أقل من طاقة الرابطة التي ستتكرر أثناء التفاعل، وذلك لأنه في المعقد الفعّال تمتط الروابط إلا أنّها لا تتكسر، وكلما كانت الطاقة التنشيطية أعلى كلما تطلب التفاعل درجة حرارة أعلى حتى يتم. تكون واحدة عامل التواتر من واحدة ثابت السرعة، وتتعلق قيمته بمرتبة التفاعل فمن أجل تفاعلات المرتبة الثانية تكون $A \approx 10^{10}-10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، ومن أجل تفاعلات المرتبة الأولى $A \approx 10^{13}-10^{15} \text{ s}^{-1}$ ، ومن أجل التفاعلات من المرتبة الثالثة تكون $A \approx 10^7-10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ، ويمكن أن تكون خلاف ذلك تبعاً لطبيعة المواد المتفاعلة ودرجة حرارة التفاعل، حيث وُجد أنّ A يتعلق من أجل بعض التفاعلات بدرجة الحرارة، وسنعود إلى ذلك في فقرات قادمة، لذلك تعدّل علاقة أرينيوس لتصبح من الشكل التالي:

$$k = AT^n \exp(-E_a / RT) \quad (138-2)$$

مثال: وجد من أجل التفاعل الغازي التالي: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ أنه عند الدرجة 373.15 K يكون $k = 8.74 \times 10^{-15} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ وعند الدرجة 473.15 K يساوي $k = 9.53 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. أوجد E_a و A ثم احسب k عند الدرجة 425.15 K.
الحل: نُعوّض المعطيات في العلاقة (135-2) فنحصل على ما يلي:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow$$

$$E_a = \frac{8.3145 \times 373.15 \times 473.15}{473.15 - 373.15} \ln \frac{9.53 \times 10^{-10}}{8.74 \times 10^{-15}} = 1.7 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

لحساب عامل التواتر نكتب علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

$$A = k e^{E_a / RT}$$

$$A = 8.74 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{1.7 \times 10^5}{8.3145 \times 373.15}\right) = 5.47 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

لحساب ثابت السرعة عند الدرجة 425.15 K نكتب علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

$$k_2 = k_1 \exp\left[\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\right]$$

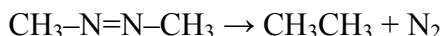
$$k_{425} = 8.74 \times 10^{-15} \exp\left[\frac{1.7 \times 10^5 (425.15 - 373.15)}{8.3145 \times 373.15 \times 425.15}\right] = 5.497 \times 10^{-12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

تمارين ومسائل

١- يتطلب تفاعل من المرتبة الأولى، عند درجة حرارة معيّنة، 10 min حتى يحدث بمقدار 20%، فأوجد ثابت السرعة للتفاعل k_1 و $t_{1/2}$ وكم يتطلب من الزمن حتى يحدث التفاعل بمقدار 75% نحو التمام؟

الأجوبة: $k_1 = 0.0223 \text{ min}^{-1}$ و $t_{1/2} = 31.6 \text{ min}$ و 62.14 min

٢- دُرِس تفاعل تفكك آزو ميثان عند الدرجة 600 K وفي حجم ثابت:



فُحِصَل على النتائج التالية:

t, s	0	1000	2000	3000	4000
$P_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3}, \text{Torr}$	0.0830	0.0572	0.0399	0.0278	0.0194

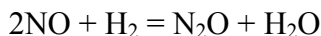
أثبت أنّ التفاعل حركياً من المرتبة الأولى، ثم أوجد ثابت السرعة k_1 حسابياً وبيانياً،

ثم احسب $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$.

الأجوبة: حسابياً $k_1 = 3.6663 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ، وبيانياً $k_1 = 3.6443 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

و $t_{1/2} = 1901.87 \text{ s}$ و $t_{3/4} = 3803.75 \text{ s}$ و $t_{7/8} = 5705.62 \text{ s}$.

٣- دُرِس التفاعل التالي:



عند حجم ثابت والدرجة 820°C وعُيِّنَت السرعات الأولية من أجل تراكيز أولية

مختلفة فُحِصَل على النتائج التالية:

التجربة	$P_{\text{o,NO}} (\text{Torr})$	$P_{\text{o,H}_2} (\text{Torr})$	$v_{\text{o}}, (\text{Torr/s})$
1	600	10	0.36
2	600	20	0.72
3	300	10	0.09

فإذا كان قانون السرعة من الشكل التالي:

$$v = k[\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

فأوجد كلٍ من x و y و n (المرتبة الكلية للتفاعل) و k.

٤- يتفكك 3- ميثيل سايكلو بوتانون حرارياً وفق تفاعل من المرتبة الأولى، وحُصِل عند

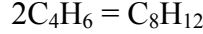
درجات حرارة مختلفة على النتائج التالية:

T, K	552.24	561.81	570.41	579.35	589.05	596.96	606.14
$10^4 \times k, \text{s}^{-1}$	0.4259	0.8936	1.707	3.207	6.459	11.201	20.83

والمطلوب: أ- احسب عوامل أرينيوس E_a و A .

ب- احسب k عند الدرجة K 600 ثم أوجد الزمن حتى يتفاعل 80% من المادة المتفاعلة عند الدرجة K 600.

٥- دُرِس تفاعل بلمرة 1-3- بوتاديين في طور غازي وفي حجم ثابت:



تتبع التفاعل بقياس تغيّرات الضغط الكلي عند الدرجة $26^\circ C$ فحُصل على النتائج التالية:

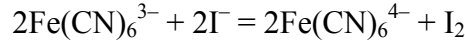
t(min)	0	3.25	12.18	24.55	42.50	68.05
P(Torr)	632	618.5	584.2	546.8	509.3	474.6

أ- أوجد العلاقة بين dP/dt وسرعة التفاعل $v = -\frac{1}{2} \frac{d[C_4H_6]}{dt}$.

ب- احسب ثابت السرعة بفرض أنّ التفاعل من المرتبة الأولى ثم بفرض أنّه من المرتبة الثانية واستنتج من ذلك مرتبة التفاعل.

ج- احسب زمن نصف التفاعل.

٦- دُرِس تفاعل حركية التفاعل:



وذلك بتعيين السرعة الابتدائية لإنتاج اليود لمزائج مختلفة التراكيب عند الدرجة $25^\circ C$ ، فحصل على النتائج التالية:

التجربة	$[Fe(CN)_6^{3-}]$ mol/l	$[I^-]$ mol/l	$[Fe(CN)_6^{4-}]$ mol/l	v_0 mol/l.h
1	0.001	0.001	0.001	0.001
2	0.002	0.001	0.001	0.004
3	0.001	0.002	0.002	0.001
4	0.002	0.002	0.001	0.008

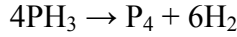
علماً أنّ هذه المزائج لا تحتوي على اليود في البداية. يُعبّر عن قانون السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[Fe(CN)_6^{3-}]^a [I^-]^b [Fe(CN)_6^{4-}]^c [I_2]^d$$

حدّد المراتب الجزئية a و b و c و d ثم المرتبة الكلية للتفاعل، واحسب قيمة k وبين واحداًته؟

٧- أُدخلت كمية من غاز PH_3 إلى حوجلة تحوي على غاز خامل عند الدرجة 600 K

فبيدأ الفوسفين بالتفكك وفق التفاعل التام التالي:



حدّد الضغط الكلي كتابع للزمن فحصل على النتائج التالية:

t, s	0	60	120	∞
P_t , Torr	262.40	272.90	275.53	276.40

ما هي مرتبة التفاعل؟ واحسب قيمة ثابت السرعة.

٨- يخضع التفاعل التام: $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ إلى قانون السرعة التالي:

$$\frac{dP_{N_2O}}{dt} = kP_{NO}^2 P_{H_2}$$

ولقد حُصل من أجله في حجم ثابت على البيانات التالية:

التجربة	$P_{o,NO}$, Torr	P_{o,H_2} , Torr	$t_{1/2}$, s	T, °C
1	600	10	19.2	820
2	600	20	?	820
3	600	10	10	840

أ- احسب k_{820} وبيّن وحداته، و $t_{1/2}$ في التجربة الثانية، احسب الطاقة التنشيطية.

ب- احسب زمن النصف $t_{1/2}$ عند الدرجة 820 °C إذا كان: $P_{o,NO} = 20$ Torr

و $P_{o,H_2} = 10$ Torr .

٩- وُجد من أجل تفاعل معين أنّ ثوابت السرعة تتغيّر مع درجة الحرارة كما في

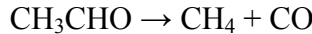
الجدول التالي:

T, K	298	308	318	328	338
$10^3 k, s^{-1}$	0.011	0.0367	0.114	0.327	0.891

حدّد قيمة الطاقة التنشيطية وعامل التواتر ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة

273 K .

١٠- دُرّس تفاعل تفكك الايتانال في المجال 700 – 1000 K:



فحصل على النتائج التالية:

T, K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k, M^{-1}s^{-1}$	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

احسب عوامل أرينيوس E_a و A ، ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة 870 K .

الفصل الثالث

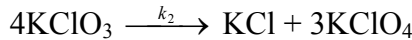
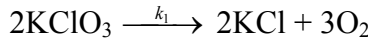
قوانين السرعة لبعض التفاعلات المعقدة

RATE LAWS OF SOME COMPLEX REACTIONS

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

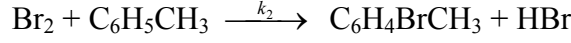
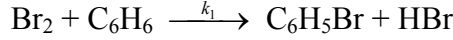
3-1: التفاعلات المتوازية: Parallel Reactions

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



يُلاحظ في أمثال هذه التفاعلات أنّ المادة الأولية أو المواد المتفاعلة تشترك كلّها في التفاعلات المتوازية وتدعوها عندئذٍ بالتفاعلات المتوازية التوأمية. أما إذا تفاعلت مادة مع مزيج من المواد بحيث تُعطي نواتج معينة مع كل مادة، مثل تفاعل البروم مع

مزيج من البنزن والتولوين حيث تحدث التفاعلات التالية:

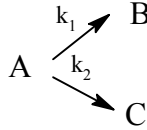


يتنافس فيها البنزن مع التولوين على التفاعل مع البروم، ندعو أمثال هذه التفاعلات بالتفاعلات المتوازية المتنافسة. سندرس بعض الحالات من التفاعلات المتوازية.

3-1-1: التفاعلات المتوازية التوأمية:

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

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



يكون معدّل اختفاء المادة المتفاعلة هو:

$$-d(A)/dt = k_1(A) + k_2(A) = k_T(A) \quad (1-3)$$

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

$$\ln \frac{(A)_o}{(A)} = (k_1 + k_2)t = k_T t \quad (2-3)$$

ومنه يكون (A) عند أي زمن هو:

$$(A) = (A)_o e^{-(k_1+k_2)t} = (A)_o e^{-k_T t} \quad (3-3)$$

نُلاحظ أنّ العلاقة (2-3) تُمثّل علاقة تفاعل مرتبة أولى تام، ولكن ثابت سرعته يساوي

مجموع ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين، $k_T = k_1 + k_2$.

يكون تشكّل المادة B في التفاعل الأول هو:

$$d(B)/dt = k_1(A) \quad (4-3)$$

وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (3-3) ينتج معنا:

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

ويعطي تكاملها بعد العلم أنّ $(B)_0 = 0$ ما يلي:

$$(B) = \frac{k_1(A)_0}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \quad (6-3)$$

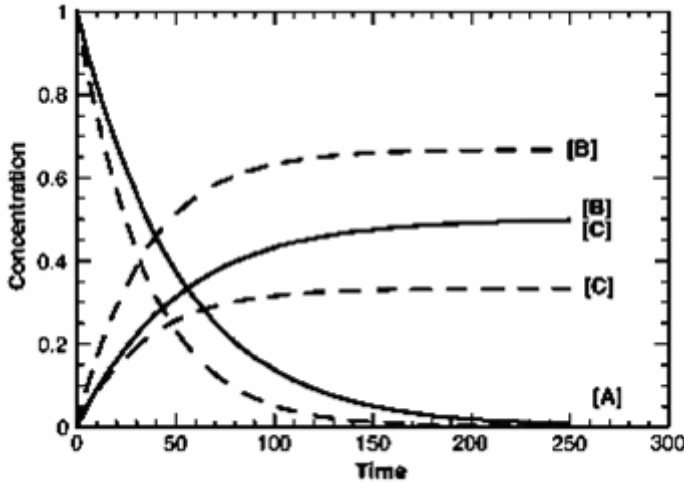
وبالمثل يكون تشكّل المادة C في التفاعل الثاني هو $d(C)/dt = k_2(A)$ وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (3-3) ينتج معنا:

$$(C) = \frac{k_2(A)_0}{k_T}(1 - e^{-k_T t}) \quad (7-3)$$

ونجد من العلاقتين (6-3) و(7-3) أنّ:

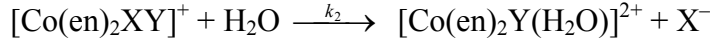
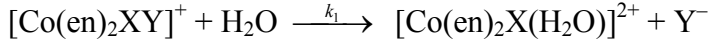
$$\frac{(B)}{(C)} = \frac{k_1}{k_2} \quad (8-3)$$

أي أنّ نسبة المادتين الناتجتين في تفاعل متوازي توأمي بفرعين تكون مساويةً إلى نسبة ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين، وبالتالي يُمكن حساب k_1 و k_2 بسهولة. تتغيّر (A) وفق العلاقة (3-3) بشكلٍ أسّي دوماً تبعاً لقيمة k_T بينما تكون تغيّرات (B) و (C) تبعاً لقيم k_1 و k_2 ، كما يوضح الشكل (3-1).



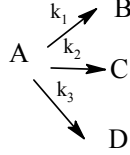
الشكل (3-1) تغيّرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي من المرتبة الأولى عندما $k_1 = k_2$ (الخط المتصل) و $k_1 = 2k_2$ (الخط المنقط).

نذكر من الأمثلة المهمة على هذه الحالة حلمة المعقدات الحاوية على عدة مرتبطات مثل:



حيث X و Y تُمثّل هالوجين أو هالوجين كاذب مثل CN^- و OCN^- و SCN^- .

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



فإنّ سرعة اختفاء A تُعطى بالعلاقة التالية:

$$-d(A)/dt = k_1(A) + k_2(A) + k_3(A) = k_T(A) \quad (9-3)$$

وتكاملها يكون:

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

ومن ثم يكون تركيز A في أي زمن هو:

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

حيث $k_T = k_1 + k_2 + k_3$. ينتج B من التفاعل المتوازي الأول ويكون معدّل تشكّله كما

في العلاقة (5-3) وتكاملها يعطي:

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

وعندما لا يوجد في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة، أي $(B)_o = 0$ ، فإنّ هذه العلاقة

تؤول إلى العلاقة (6-3)، أي:

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

وبالمثل يكون من أجل (C) و (D) وبافتراض أنّ $(C)_o = 0$ و $(D)_o = 0$ نحصل على ما

يلي:

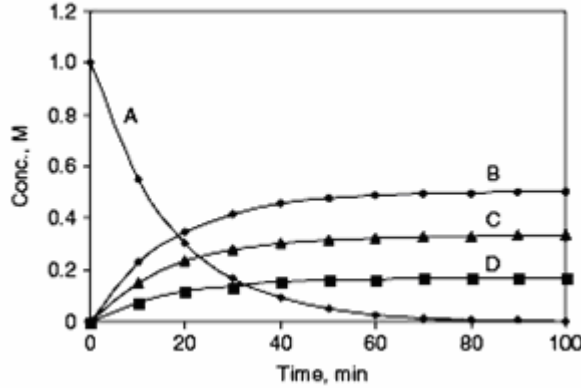
$$(C) = \frac{k_2(A)_o}{k_T} (1 - e^{-k_T t}) \quad (14-3)$$

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

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

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

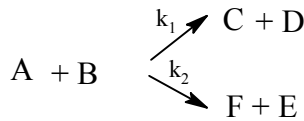
وبالتالي يمكن حساب ثابت السرعة للتفاعلات المتوازية k_1 و k_2 و k_3 بسهولة. يوضح الشكل (٣-٢) تغيرات تراكيز A و B و C و D عندما $(A)_0 = 1.0 \text{ M}$ و $k_1 = 0.03 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.02$ و $k_3 = 0.01$ وليس هناك مواد ناتجة في البداية.



الشكل (٣-٢) تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي توأمي ثلاثي الخطوة: $(A)_0 = 1.0 \text{ M}$ و $k_1 = 0.03 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.02$ و $k_3 = 0.01$.

ويجب التذكير أنّ $(A)_0 = (A) + (B) + (C) + (D)$ عند كل الأزمنة وأنّ نسبة التراكيز لنواتج التفاعل $(B):(C):(D)$ تكون مساوية إلى نسب ثوابت السرعة $k_1:k_2:k_3$.

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



وبفرض أنّ $(A)_0 = a$ و $(B)_0 = b$ وتراكيز المواد الناتجة الأولية معدومة، وبعد مرور زمن قدره t يُستهلك مقدار $x \text{ M}$ من المادة A و B ويتشكّل في التفاعل الأول كمية $x_1 \text{ M}$ من المادتين C و D، وفي التفاعل الثاني تتشكّل كمية $x_2 \text{ M}$ من المادتين E و F، ويكون دوماً $x = x_1 + x_2$ ، وتكون سرعة التفاعل من الشكل:

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

$$-\frac{d(A)}{dt} = (k_1 + k_2)(A)(B) = k_T(A)(B) \quad (18-3)$$

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

وتكامل هذه العلاقة يكون من الشكل التالي:

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

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

يكون تشكّل المادتين C و F هو:

$$d(C)/dt = k_1(A)(B) \quad (20-3)$$

$$d(F)/dt = k_2(A)(B) \quad (21-3)$$

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

$$\frac{d(C)}{d(F)} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{(C)}{(F)} = \frac{k_1}{k_2} \quad (22-3)$$

ومن المعادلتين (19-3) و (22-3) يُمكن إيجاد k_1 و k_2 .

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

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

وتكاملها يكون من الشكل:

$$k_T t = (k_1 + k_2)t = \frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_o} \quad (24-3)$$

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

$$d(C)/dt = k_1(A)^2, \quad d(F)/dt = k_2(A)^2 \quad (25-3)$$

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

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

$$-d(A)/dt = dx/dt = (k_1 + k_2)(A)^n = k_T(A)^n \quad (26-3)$$

وتكاملها يكون من الشكل:

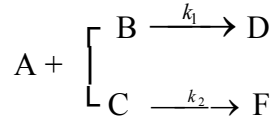
$$k_T t = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(A)^{(n-1)}} - \frac{1}{(A)_o^{(n-1)}} \right] \quad (27-3)$$

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

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

2-1-3: التفاعلات المتوازية المتنافسة:

إذا كان التفاعل المتوازي من الشكل:



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

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

$$\frac{d(F)}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2 (a - x)^{n'} (c - z)^{m'} = k_2 (A)^{n'} (C)^{m'} \quad (29-3)$$

حيث تُمثّل k_1 و k_2 ثابتي سرعة التفاعل الأول والثاني على التوالي، و n المرتبة الجزيئية للمادة A و m المرتبة الجزيئية للمادة B من أجل التفاعل الأول، و n' المرتبة الجزيئية للمادة A و m' المرتبة الجزيئية للمادة C من أجل التفاعل الثاني.

وتكون سرعة استهلاك المادة المشتركة A هي:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(A)^n(B)^m + k_2(A)^{n'}(C)^{m'} \quad (30-3)$$

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

$$\frac{d(D)}{d(F)} = \frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} (A)^{(n-n')} \frac{(B)^m}{(C)^{m'}} \quad (31-3)$$

$$-\frac{d(A)}{d(D)} = \frac{dx}{dy} = \frac{k_1(A)^n(B)^m + k_2(A)^{n'}(C)^{m'}}{k_1(A)^n(B)^m} \quad (32-3)$$

$$-\frac{d(A)}{d(F)} = \frac{dx}{dz} = \frac{k_1(A)^n(B)^m + k_2(A)^{n'}(C)^{m'}}{k_2(A)^{n'}(C)^{m'}} \quad (33-3)$$

يمكن تبسيط الحالة بفرض أن $n = n'$ ، فتؤول العلاقات (31-3) و (32-3) و

و (33-3) إلى الشكل التالي:

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

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

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

يمكن أيضاً استنتاج حالات مختلفة وذلك تبعاً للمراتب الجزئية m و m' ، ويوضح الجدول

(٣-١) الشكل التكاملي للعلاقة (34-3) وفقاً للمراتب الجزئية m و m' .

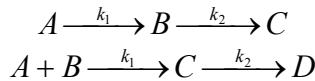
الجدول (٣-١) الشكل التكاملي للعلاقة (34-3).

الشكل التكاملي	m'	m
$\ln \frac{(B)_o}{(B)} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{(C)_o}{(C)}$	1	1
$\ln \frac{(B)_o}{(B)} = \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{1}{(C)} - \frac{1}{(C)_o} \right]$	2	1
$\left[\frac{1}{(B)} - \frac{1}{(B)_o} \right] = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{(C)_o}{(C)}$	1	2
$\frac{1}{(m-1)} \left[\frac{1}{(B)^{(m-1)}} - \frac{1}{(B)_o^{(m-1)}} \right] = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{(m'-1)} \left[\frac{1}{(C)^{(m'-1)}} - \frac{1}{(C)_o^{(m'-1)}} \right]$	$m' \neq 1$	$m \neq 1$

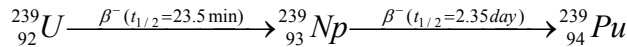
نخلص من كل ما تقدم إلى أنه من أجل أي تفاعل متوازٍ يُمكن فرض أيّة مرتبة للتفاعلات المتوازية، فإذا بقيت نسبة ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية ثابتة طوال سير التفاعل فإنّ الفرضية تكون صحيحة، أما في خلاف ذلك فنفرض مراتب أخرى حتى نحصل على قيمة ثابتة للنسبة k_1/k_2 .

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

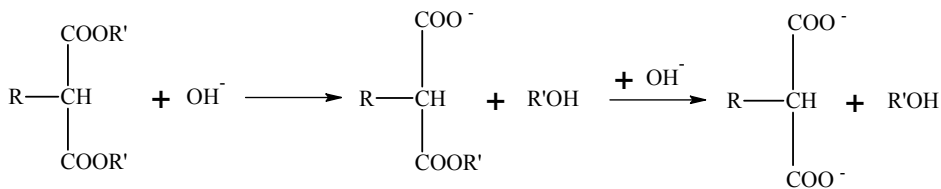
تتم بعض التفاعلات عن طريق تشكّل مركبات وسطية أو مرحلية والتي تتفكك بدورها إلى نواتج، تدعى أمثال هذه التفاعلات بالتفاعلات المتتالية أو المتعاقبة. عندما تشترك جميع المواد المتفاعلة في تشكيل المركب المرحلي الذي يُعطي بدوره النواتج فيُدعى التفاعل بالمتتالي غير المتنافس ويُمثّل بالشكل التالي:



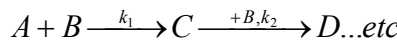
ونذكر من الأمثلة عن هذا النوع من التفاعلات تفاعل التفكك الإشعاعي المتتالي التالي:



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



وُثُمثّل بالشكل التالي:

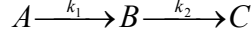


يمكن أن تكون جميع المراحل لا عكوسية أو عكوسية أو المرحلة الأولى عكوسية، كما ويمكن أن يتشكّل في المرحلة الأولى مركبان مرحليان في الوقت ذاته وتكون المراحل المتعددة مختلفة السرعة وتتحكّم المرحلة البطيئة بسرعة التفاعل

الإجمالي. وسنكتفي بدراسة الحالات التي تكون فيها جميع المراحل لا عكوسية.

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

يُمثل التفاعل بالشكل التالي:



إذا كان لا يوجد في البداية إلا المادة A وبتركيز $[A]_0 = a$ ، فإنّه بعد زمن t يستهلك منها المقدار x ويصبح تركيزها $[A] = a - x$ ويتشكّل من المركب المرحلي B المقدار عينه غير أنّه يُستهلك جزءٌ منه لتتشكّل المادة C، فإذا كان $[C] = y$ فإنّ تركيز $[B] = x - y$.

تُعطى سرعة استهلاك المادة الأصلية A بالعلاقة:

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

وبمكاملة هذه العلاقة نحصل على:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (38-3)$$

ويكون مقدار الجزء المتفاعل منها هو:

$$[A]_0 - [A] = x = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (39-3)$$

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

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

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

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] - k_1[A]_0 e^{-k_1 t} = 0 \quad (41-3)$$

وهذه معادلة تفاضلية خطية حلّها يكون:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (42-3)$$

ويكون تركيز المادة الناتجة C في اللحظة t هو: $[C] = [A]_0 - [A] - [B] = y$

وبالتعويض عن [A] من العلاقة (38-3) وعن [B] من العلاقة (42-3) والترتيب

نحصل على ما يلي:

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

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

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

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

أو بالشكل التالي:

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

ينتهي الحد الأسي الثاني في هذه العلاقة إلى الصفر عند أزمنة طويلة بالنسبة إلى $1/(k_1 - k_2)$ فيكون عندها:

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

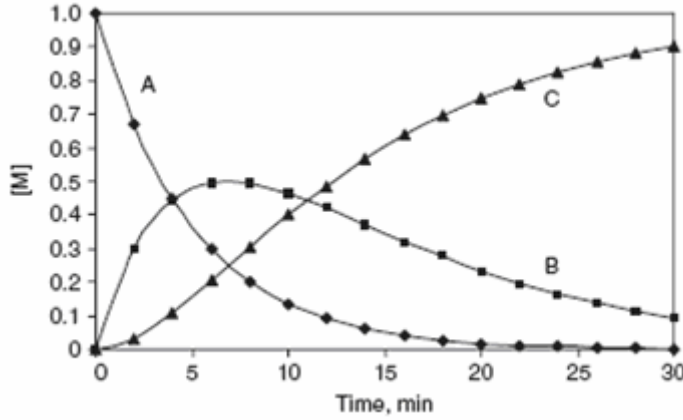
وحيث أنّ $[B]_o = 0$ في اللحظة $t = 0$ ويعود ليصبح صفرًا بعد أن يتناقص تركيز A ويتلاشى، ويبقى جزء من B ، لذلك يكون هو الغالب في لحظة معينة. يُظهر الناتج النهائي C تأخراً (فترة حث) قبل أن يبدأ في الازدياد السريع، ويبين الشكل (3-3) تغيّرات تراكيز كلٍ من A و B و C عندما يكون $[A]_o = 1.0 \text{ M}$ و $k_1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

- عندما $k_2 > k_1$: نُكتب العلاقة (42-3) بالشكل التالي:

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

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

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



الشكل (٣-٣) تغيرات تراكيز كل من A و B و C عندما يكون $[A]_0 = 1.0 \text{ M}$ و $k_1 = 0.20 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.10 \text{ min}^{-1}$.

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

يكون:

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

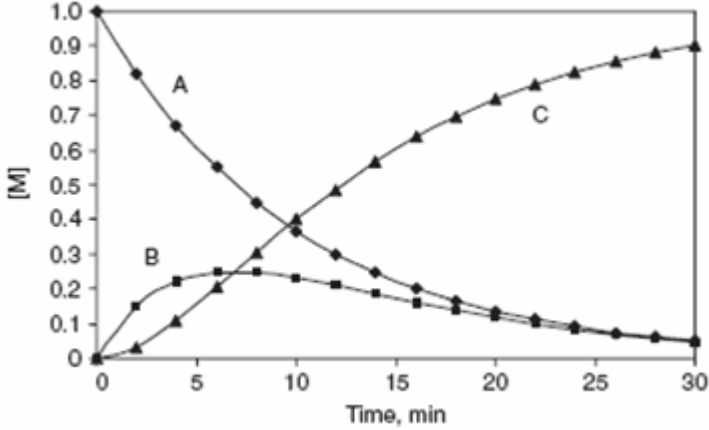
وبالتالي نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$[B]_{\text{lim}} = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad (50-3)$$

تدل هذه العلاقة على أن تركيز المركب المرحلي B عند هذه النهاية يجب أن يوازي تركيز A ويختلف عنه بالعامل الثابت $k_1/(k_2 - k_1)$ ، وتُدعى هذه الحالة بالتوازن المؤقت أو العابر (transient equilibrium). تمر أيضاً المادة B بنهاية عظمى إلا أنه لا يكون تركيزها في أي لحظة أعلى من تركيز المادة A. ويظهر تركيز C تخلفاً زمنياً قبل أن يبدأ بالازدياد السريع وفق العلاقة (43-3). ويبين الشكل (٣-٤) تغيرات تراكيز المواد عندما $[A]_0 = 1 \text{ M}$ و $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.2 \text{ min}^{-1}$.

- عندما $k_2 \gg k_1$: وهي من أكثر الحالات واقعية حيث يكون المركب المرحلي فعالاً جداً، وفيها يتلاشى B بسرعة ويكون تركيزه دوماً منخفضاً ويبدى ثباتاً تقريباً في

مجال واسع، ويُظهر [C] أيضاً فترة حث قبل أن يبدأ بالازدياد السريع. تؤول العلاقة (43-3) في هذه الحالة، حيث $k_2 - k_1 \approx k_2$ و $e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}$ إلى الشكل التالي:



الشكل (٣-٤) يبيّن تغيرات التراكيز عندما $[A]_0 = 1 \text{ M}$ و $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.2 \text{ min}^{-1}$.

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

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

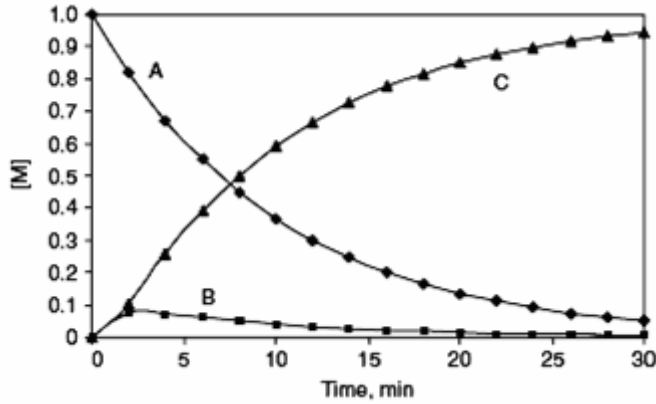
يبيّن الشكل (٣-٥) تغيّرات تراكيز المواد عندما $[A]_0 = 1 \text{ M}$ و $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 1.0 \text{ min}^{-1}$. عند هذه الشروط فإنّ [B] لا يتعدى 0.076 M ، ويتغيّر من 0.076 M إلى 0.033 M في الفترة من $t = 2 \text{ min}$ إلى $t = 12 \text{ min}$ ، وخلال هذه الفترة يتغيّر [A] من 0.819 M إلى 0.301 M ويتغيّر [C] من 0.105 M إلى 0.666 M .

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

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

وبالإصلاح والترتيب يكون الزمن الموافق للتركيز الأعظمي للمركب المرهلي هو:

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

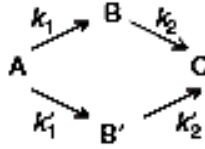


الشكل (٣-٥) يبيّن تغيرات التراكيز عندما $[A]_0 = 1 \text{ M}$ و $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 1.0 \text{ min}^{-1}$.

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

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

التمثيل التالي:



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

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_1)[A] \quad (52-3)$$

وبالعزل والمكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_1)t} \quad (53-3)$$

ينتج المركب المرحلي B من التفاعل الذي سرعته $k_1[A]$ ويُستهلك في التفاعل

الذي سرعته $k_2[B]$ ومن ثمّ فإنّ تغيّر تركيزه يُعطى بالعلاقة التالية:

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

وكذلك بالنسبة للمركب المرحلي B يكون:

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

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

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] - k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} = 0 \quad (56-3)$$

$$\frac{d[B^*]}{dt} + k_2[B^*] - k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} = 0 \quad (57-3)$$

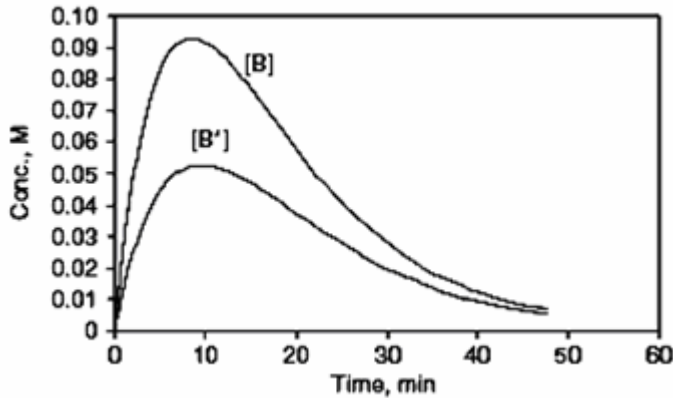
ويكون تكامل هاتين العلاقتين بعد الترتيب هو:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_2t}) \quad (58-3)$$

$$[B^*] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_1t}) \quad (59-3)$$

وحيث أن B و B* ينتجان من تفاعل A فإن السرعة الأكبر لإنتاجهما تكون في بداية التفاعل وبعدها تتناقص.

يُمثل الشكل (٣-٦) تغيير تركيز كل من B و B* مع الزمن عندما $[A]_0 = 1 \text{ M}$ و $k_1 = 0.05 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.15 \text{ min}^{-1}$ و $k_1' = 0.04 \text{ min}^{-1}$ و $k_2' = 0.12 \text{ min}^{-1}$. ويتضح من هذا الشكل أن B و B* لا توجد في تراكيز عظمى عند الزمن نفسه، ولا يكون ذلك إلا إذا كان $k_1 = k_1'$ وهذا نادر جداً.



الشكل (٣-٦) يُمثل تغيير تركيز B و B* مع الزمن.

تُحسب t_{\max} الموافقة للنهائية العظمى لتراكيز المركبين المرحليين B و B'، أي t_{\max} و t'_{\max} باشتقاق العلاقتين (58-3) و (59-3) ووضع المشتق يساوي الصفر، أي $d[B]/dt = 0$ و $d[B']/dt = 0$. وهكذا من أجل t_{\max} يكون ما يلي:

$$-\frac{k_1(k_1 + k'_1)[A]_0}{k_2 - k_1} e^{-(k_1 + k'_1)t_{\max}} + \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t_{\max}} = 0$$

وبالاختصار والترتيب والعزل وأخذ اللوغاريتم النيبري ينتج لدينا ما يلي:

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

وبالتالي يكون:

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1 + k'_1}{k_2}\right)}{k_1 + k'_1 - k_2} \quad (60-3)$$

ومن أجل t'_{\max} يكون $d[B']/dt = 0$ هو:

$$t'_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1 + k'_1}{k'_2}\right)}{k_1 + k'_1 - k'_2} \quad (61-3)$$

عندما لا يكون في البداية، $t = 0$ ، إلا المادة المتفاعلة A فإنه يكون في كل

الأوقات ما يلي:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [B'] + [C]$$

ومن ثم فإن تركيز الناتج النهائي C يكون:

$$[C] = [A]_0 - [B] - [B'] - [A]$$

وبالتعويض عن [A] و [B] و [B'] من العلاقات (53-3) و (58-3) و (59-3) نحصل

على ما يلي:

$$[C] = [A]_0 - \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-(k_1 + k'_1)t} - e^{-k_2 t}) - \frac{k'_1[A]_0}{k_2 - k'_1} (e^{-(k_1 + k'_1)t} - e^{-k'_2 t}) - [A]_0 e^{-(k_1 + k'_1)t}$$

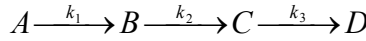
أو بالشكل التالي:

$$[C] = [A]_o \left(\begin{array}{l} 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-(k_1 + k_1')t} - e^{-k_2 t}] \\ - \frac{k_1'}{k_2 - k_1} [e^{-(k_1 + k_1')t} - e^{-k_2 t}] - e^{-(k_1 + k_1')t} \end{array} \right) \quad (62-3)$$

يمكن الحصول على $k_1 + k_1'$ بسهولة من تحديد اختفاء المادة A، ومن قياس الزمن الموافق للتراكيز الأعظمية لكل من B و B' يمكن تحديد k_2 و k_2' .

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

إذا كان التفاعل المتتالي يتم بثلاث مراحل متعاقبة من الشكل:



وكانت جميع المراحل من المرتبة الأولى، فإن المركبين المرحليين B و C تتشكل بصورة متتالية حيث ينتج B من A وينتج C من B. وتُعطى العلاقات الحركية لاستهلاك A و تشكل كل من B و C والنواتج النهائي D بالعلاقات التالية:

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

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

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

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

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

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \quad (67-3)$$

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

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

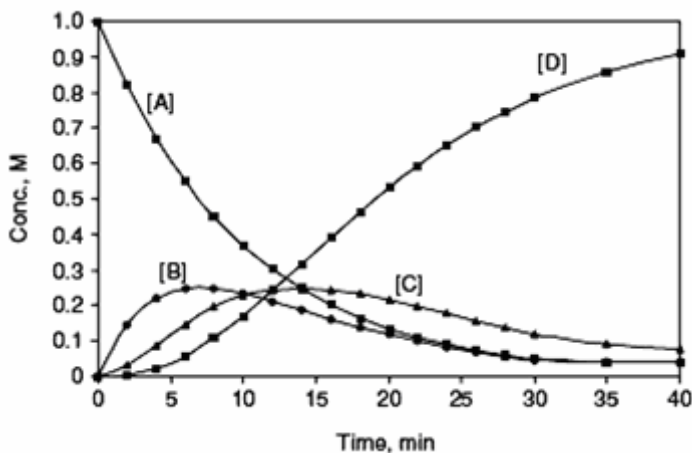
وبتبدل [B] وفق العلاقة (68-3) في العلاقة (65-3) وبعد الترتيب وإجراء المكاملة ينتج معنا ما يلي:

$$[C] = k_1 k_2 [A]_0 \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] \quad (69-3)$$

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

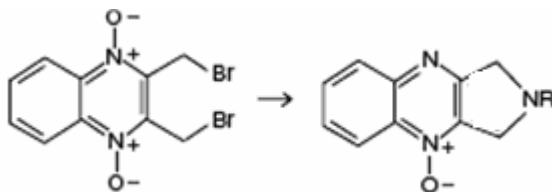
$$[D] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] \quad (70-3)$$

يمكن شرح العلاقة بين مختلف الأنواع باعتبار أن $[A]_0 = 1 \text{ M}$ وبقية الأنواع غير موجودة في اللحظة $t = 0$ و $k_1 = 0.2 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.10$ و $k_3 = 0.15$ ، وذلك كما في الشكل (٣-٧). نذكر من الأمثلة عن هذه الحالة ما وجده بيارسون (Pearson)

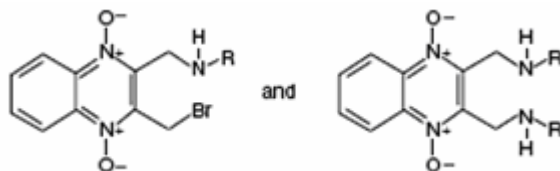


الشكل (٣-٧) يبين تغيرات تراكيز A و B و C و D مع الزمن.

عام 2005 من أجل التفاعل التالي:



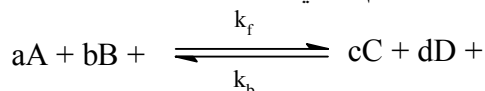
حيث $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ، إذ حصل على المركبين المرحليين التاليين:



يجدر الإشارة إلى أنه في التفاعلات المتتالية إذا كان هناك مركب مرحلي واحد أو مركبان مرحليان فإنّ تغيّرات التراكيز مع الزمن لها الشكل العام نفسه، فمهما كان تشكّل المركبات المرحلية لحظياً أو بصورة متتالية فإنّ تركيز كل مركب مرحلي يمر بنهاية عظمى وبعدها يتناقص بصورةٍ أسية. ويُظهر منحنى تغيّرات [C] مع الزمن تأخراً، أي فترة حث، حيث لا يتشكّل إلا بعد تشكّل B.

3-3: التفاعلات العكوسية: Reversible Reactions

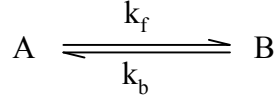
إنّ الكثير من التفاعلات الكيميائية لا تسير إلى التمام، إذ لا تُستهلك المواد المتفاعلة جميعها بصورة كاملة ويبقى جزء منها دون تفاعل مهما طال الزمن، ونحصل على التوازن. يدل هذا على أنّ المواد المتفاعلة تتفاعل مع بعضها لتعطي النواتج والتي بدورها تستطيع التفاعل مع بعضها لتُعطي المواد المتفاعلة، ويدعى التفاعل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



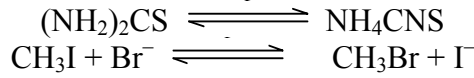
ويرمز للتفاعل المباشر بالرمز f وللتفاعل العكسي بالرمز b ، وتوضع لثوابت السرعة الأدلة ذاتها، أي k_f و k_b على التوالي، أو أعداد تبعاً لمرتبة التفاعل المباشر والعكسي، فمثلاً إذا كان التفاعل المباشر من المرتبة الأولى فيرمز لثابته بالرمز k_1 وإذا كان التفاعل العكسي من المرتبة الثانية فيرمز لثابته بالرمز k_2 ... الخ. سندرس بعض الحالات المهمة للتفاعلات العكوسية والتي تكون فيها الأمثال الستوكيومترية متساوية.

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

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



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



حيث في التفاعل الثاني تكون $[\text{I}^-]_0$ و $[\text{Br}^-]_0$ كبيرة، بحيث لا يتغير تركيزها عملياً أثناء سير التفاعل. يُمَيِّز في هذا النوع من التفاعلات حالتين: الأولى لا يكون هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A، والثانية يكون في بداية التفاعل كل من A و B.

أ- الحالة الأولى: $[\text{A}]_0 = a$ و $[\text{B}]_0 = 0$:

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

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

وحيث إنه في اللحظة t يكون $[\text{B}] = [\text{A}]_0 - [\text{A}]$ فإن العلاقة السابقة تؤول إلى:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_{-1}([\text{A}]_0 - [\text{A}]) \quad (72-3)$$

والتي تكتب بالشكل التالي:

$$-\frac{d[\text{A}]}{(k_1 + k_{-1})[\text{A}] - k_{-1}[\text{A}]_0} = dt \quad (73-3)$$

وتكون حدود التكامل:

$$-\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{(k_1 + k_{-1})[\text{A}] - k_{-1}[\text{A}]_0} = \int_0^t dt \quad (74-3)$$

وبالتكامل نحصل على ما يلي:

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

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

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

ومنه يكون تركيز A في اللحظة t هو:

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

عند التوازن، $t = \infty$ ، يكون $-d[A]/dt = 0$ و $[A] = [A]_\infty = [A]_f$

و $[B] = [B]_\infty = [B]_f$ ، وتؤول العلاقة (71-3) إلى ما يلي:

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

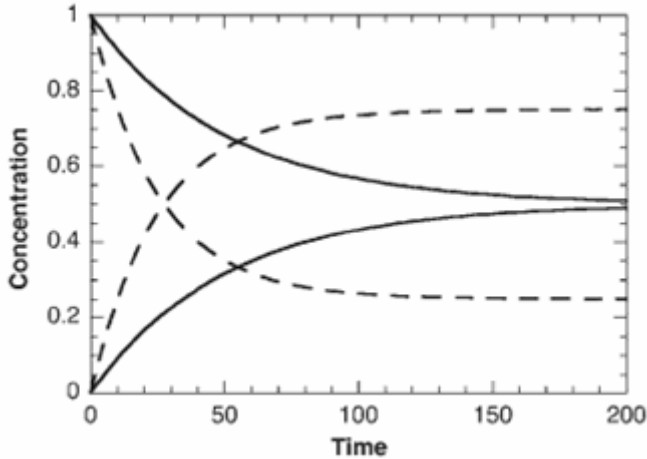
ويبين الشكل (٣-٨) تغيّرات [A] و [B] عندما $[A]_o = 1 \text{ M}$ و $k_1 = k_{-1}$ و $k_1 = 3k_{-1}$.

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

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

أي أنّ تركيز A عند التوازن يكون:

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



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

ويكون من ثم:

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

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

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

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

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

أو تكتب بالشكل الآتي:

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

توضح العلاقة (82-3) أو (83-3) أنه إذا كان التفاعل يُتبع بقياس خاصة

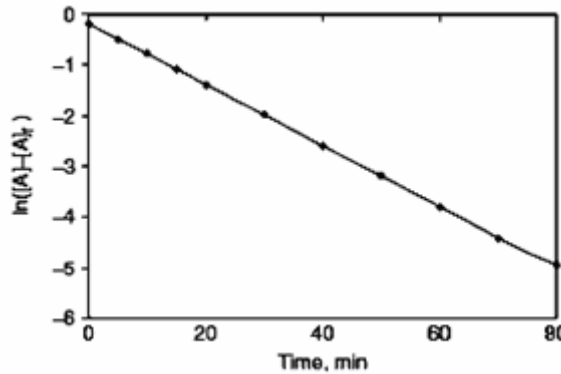
جمعية، فإنه يكون، كما وجدنا سابقاً:

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

نلاحظ من العلاقة (83-3) أنه عند رسم $\ln\{[A] - [A]_f\}$ بدلالة الزمن سينتج

خطاً مستقيماً ميله $-k = -(k_1 + k_{-1})$ ، كما في الشكل (٩-٣)، ومع ثابت التوازن

$K = k_1/k_{-1}$ نستطيع حساب كل من k_1 و k_{-1} .



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

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

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

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

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

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

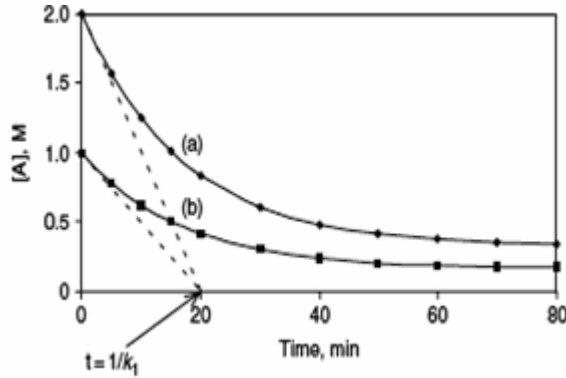
الجدول (٣-٢) قيم $[A]$ و $\ln\{[A]-[A]_f\}$ عند أزمنة مختلفة.

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

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

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

تساوي $[A]_f$ عندما $[A]_o = 2 \text{ M}$ المقدار 0.333 M وذلك من علاقة ثابت التوازن، وبحساب $[A]$ من العلاقة (85-3) في الحالتين، ورسمها بدلالة الزمن تنتج المنحنيات (a) و (b) الموضحة في الشكل (٣-١٠)، الآن إذا رسمنا المماس الأولي من أجل المنحنيين (a) و (b) والتي تُعطي السرعة الأولية فإننا نجد أنها تتقاطع عند نقطة واحدة وهي $t = 1/k_1$ والتي تساوي 20 min والتي تعطي $k_1 = 0.05 \text{ min}^{-1}$ وهي القيمة المفروضة عينها.



الشكل (١٠-٣) يبيّن تغيّرات [A] مع الزمن لتفاعل عكوسي من المرتبة الأولى عندما

$$[A]_0 = 1 \text{ M (b)} \text{ و } [A]_0 = 2 \text{ M (a)} : k_1 = 0.01 \text{ و } k_{-1} = 0.05 \text{ min}^{-1}$$

يُمكن معالجة هذه الحالة بطريقة أخرى، وذلك بدءاً من العلاقة (3-71)، حيث

أته عند الزمن t وعند استهلاك x M من المادة A يكون $[A] = [A]_0 - x = a - x$

وتركيز المادة B يكون $[B] = x$ وبالتالي تكتب العلاقة (3-71) بالشكل التالي:

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

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

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

ومنه يكون:

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

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

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

وبمكاملة هذه العلاقة ينتج لدينا ما يلي:

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{ak_1}{x_e} \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{ak_1}{x_e} t = (k_1 + k_{-1})t \quad (90-3)$$

حيث يكون من شرط التوازن $k = (k_1 + k_{-1}) = ak_1/x_e$. تشبه هذه العلاقة علاقة

تفاعل من المرتبة الأولى عندما يكون التفاعل تاماً، ولكن يُستعاض عن x_e بـ a وعن

$k_1 + k_{-1}$ بثابت سرعة التفاعل المباشر فقط، وأيضاً تُستخدم حياة النصف كما في

التفاعلات التامة، حيث يكون هنا $x = x_e/2$ ، وتؤول العلاقة (3-90) إلى ما يلي:

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

مثال: دُرس التفاعل $\text{CH}_3\text{Br} + \Gamma^- = \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$ عند الدرجة 298 K وفي محل بوجود كمية زائدة من KI و KBr، وعندما كان هناك 100% CH_3Br لوحظ الانخفاض إلى 90% و 71.7 و 40 بعد مضي 10 و 35 و عند التوازن على التوالي، أوجد k_1 و k_{-1} و $t_{1/2}$.

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

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

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

$$(k)_{35} = \frac{1}{35} \ln \frac{100 - 40}{71.7 - 40} = 1.82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

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

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{I}]_f}{[\text{CH}_3\text{Br}]_f} = \frac{60}{40} = 1.5 \Rightarrow k_1 = 1.5k_{-1}$$

وبالتالي:

$$k = k_1 + k_{-1} = 2.5k_{-1} = 1.82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ومنها نحسب k_{-1}

$$k_{-1} = 1.82 \times 10^{-2} / 2.5 = 0.728 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ويكون k_1 بالتالي:

$$k_1 = 1.5k_{-1} = 1.5 \times 0.728 \times 10^{-2} = 1.092 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ويكون زمن نصف التفاعل هو:

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

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

إذا كان $[A]_0 = a$ M و $[B]_0 = b$ M في اللحظة $t = 0$ ، فإنه بعد مضي فترة زمنية مقدارها t يصبح تركيز A هو $[A] = a - x$ وتركيز B هو $[B] = b + x$ ، وتكون سرعة التفاعل العكوسي هي:

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

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

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

ومنه يكون:

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

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

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

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

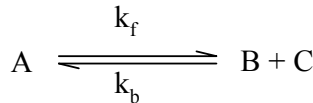
$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{(a + b)k_1}{(b + x_e)} \int_0^t dt \Rightarrow$$

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

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

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

يُمثل هذا النوع من التفاعلات العكوسية بالتمثيل العام التالي:



سنتناول الحالة العامة التي تكون فيها جميع المواد المتضمنة في التفاعل موجودة بتراكيز أولية $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ و $[C]_0 = c$. إذا تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t بمقدار x فتصبح التراكيز كما يلي: $[A] = a - x$ و $[B] = b + x$ و $[C] = c + x$

و تُعطى علاقة السرعة بالشكل التالي:

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

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

$$k_f(a-x_e) - k_b(b+x_e)(c+x_e) = 0 \quad (97-3)$$

ويكون ثابت السرعة للتفاعل العكسي هو:

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

وبالتعويض في علاقة السرعة التفاضلية، العلاقة (96-3)، وبعد الترتيب والإصلاح

نحصل على ما يلي:

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

إذا فرضنا أن:

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

فتصبح العلاقة (99-3) بالشكل البسيط التالي:

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

وبعزل المتغيرات وتجزئتها ينتج لدينا ما يلي:

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

وبالمكاملة نحصل على علاقة السرعة التكاملية التالية:

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

تُعد هذه العلاقة عامة من أجل التفاعل العكوسي المباشر من المرتبة الأولى

والعكسي من المرتبة الثانية. وتبعاً للشروط البدائية المختارة يتغير تركيب الجملة عند

التوازن، ومن العلاقتين (100-3) يمكن حساب الثابتين α و β والتعويض في العلاقة

(102-3) نحصل على علاقة السرعة التكاملية. فمثلاً عندما لا يوجد في بداية التفاعل

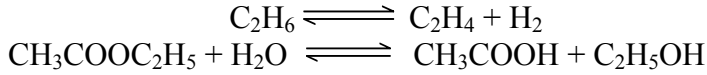
إلا المادة A بتركيز قدره a فإن $b = c = 0$ يصبح الثابتان α و β كما يلي:

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

وتؤول العلاقة (102-3) إلى الشكل التالي:

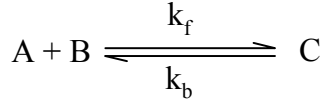
$$k_f t = \frac{x_e}{(2a - x_e)} \ln \frac{x_e \left(\frac{ax_e}{a - x_e} + x \right)}{\frac{ax_e}{(a - x_e)} (x_e - x)} \quad (103-3)$$

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



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

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



$$\begin{array}{ccccc} t=0 & a & b & & c \\ t & a-x & b-x & & c+x \end{array}$$

تُعطى علاقة السرعة بالشكل التالي:

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

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

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

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

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

وبفك الأقواس والاختصار نحصل على ما يلي:

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

وبفرض أن:

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

تؤول العلاقة (106-3) إلى الشكل التالي:

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

وبالمكاملة بالتجزئة ينتج لدينا العلاقة التالية:

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

وهنا نُميِّز الحالتين التاليتين:

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

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

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

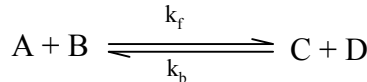
$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2 - k_{-1}x \quad (111-3)$$

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

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

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

يُمثِّل التفاعل في هذه الحالة بالتمثيل التالي:



يُعطى قانون السرعة بشكله التفاضلي بالعلاقة التالية:

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

إذا كان لا يوجد في بداية التفاعل إلا المواد المتفاعلة فقط وبتراكيز $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ فإنه بعد مضي فترة زمنية قدرها t يتشكّل من النواتج C و D مقدار x و يُستهلك من كلٍ من A و B المقدار نفسه لتصبح تركيزها $[A] = a - x$ و $[B] = b - x$ ، وتؤول العلاقة (113-3) إلى الشكل التالي:

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

وبالإصلاح والترتيب تكتب العلاقة بالشكل التالي:

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

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

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

والتي تكتب بالشكل البسيط التالي:

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

حيث تُمثّل m_1 و m_2 جذري المعادلة من الدرجة الثانية:

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

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

حيث $\alpha = (a^2 + b^2)K - 2ab(K - 2)$.

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

التالية:

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

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

عندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة البدائية متساوية فإنَّ العلاقة (114-3) تؤوّل

إلى الشكل التالي:

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

وبالإصلاح والترتيب نحصل على ما يلي:

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

أو بالشكل البسيط التالي:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f - k_b)(m_1 - x)(m_2 - x) \quad (121-3)$$

حيث تُمثّل m_1 و m_2 جذري المعادلة من الدرجة الثانية في العلاقة (120-3):

$$m_{1,2} = \frac{a(K \pm K^{1/2})}{K-1} \quad (122-3)$$

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

$$k_f - k_b = \frac{1}{t(m_1 - m_2)} \ln \frac{m_2(m_1 - x)}{m_1(m_2 - x)} \quad (123-3)$$

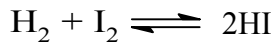
تُمكن العلاقاتان (118-3) و (123-3) من حساب $k_f - k_b$ ومن ثابت التوازن

$$K = k_f/k_b \text{ نستطيع حساب كل من } k_f \text{ و } k_b.$$

نذكر من الأمثلة الهامة على التفاعلات العكسية من المرتبة الثانية التفاعل

الذي درسه بودينشتاين (Bodenstein) بين الهيدروجين واليود في المجال

$$K = 556 - 781 \text{ K}$$



وعندما كانت التراكيز البدائية هي: $[\text{H}_2]_0 = a$ و $[\text{I}_2]_0 = b$ و $[\text{HI}]_0 = 0$. تكون علاقة

السرعة بشكلها التفاضلي هي:

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

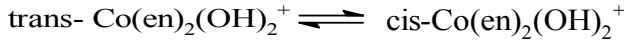
حصل بودينشتاين على قيم K و k_2 و k_{-2} من أجل درجات حرارة مختلفة والموضحة

في الجدول (٣-٣) التالي:

الجدول (3-3) قيم K و k₂ و k₋₂ عند درجات مختلفة للتفاعل H₂ + I₂ = 2HI

T, (K)	K	k ₂ , (M ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₋₂ , (M ⁻¹ .s ⁻¹)
556	63.2	4.45x10 ⁻⁵	7.04x10 ⁻⁷
575	52.8	1.32x10 ⁻⁴	2.50x10 ⁻⁶
629	41.7	2.52x10 ⁻³	6.04x10 ⁻⁵
666	32.2	1.41x10 ⁻²	4.38x10 ⁻⁴
700	27.7	6.42x10 ⁻²	2.32x10 ⁻³
781	17.0	1.34	7.99x10 ⁻²

مسألة محلولة: وُجد من أجل التفاعل العكوسي:



أنه تفاعل عكوسي من المرتبة الأولى، وأنه عند الدرجة K 298 وُجدت القيم التالية لثابتي السرعة k₁ = 3.2x10⁻⁶ s⁻¹ و k₋₁ = 3.7x10⁻⁶ s⁻¹، فإذا علمت أنه في بداية التفاعل لا يوجد إلا الشكل المفروق بتركيز 0.001 M، فأوجد الزمن اللازم حتى يصبح تركيز الشكل المقرون 0.0002 M.

الحل: نوجد أولاً قيمة ثابت التوازن:

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

ثم نوجد قيمة [A]_∞ من علاقة ثابت التوازن وذلك كما يلي:

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

$$[A]_{\infty} = [A]_o \times 0.536 = 0.000536 \text{ M} \quad \text{ومن ثم:}$$

$$[A] = [A]_o - [B] = 0.001 - 0.0002 = 0.0008 \text{ M} \quad \text{ويكون أيضاً:}$$

ومن العلاقة (3-3) يكون:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{[A]_o - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}} = \frac{1}{6.9 \times 10^{-6}} \ln \frac{0.001 - 0.000536}{0.0008 - 0.000536} = 8.25 \times 10^4 \text{ s}$$

3-4: حركة إزاحة صغيرة للتوازن - طرائق الاستراحة:

Kinetics of a Small Perturbation of Equilibrium-Relaxation Methods

ذكرنا أن التفاعل العكوسي عند درجة حرارة معينة عندما يبلغ التوازن يحافظ على وضع التوازن طالما أن الشروط بقيت ثابتة من درجة حرارة وضغط.... الخ، ولكن إذا أحدثت إزاحة لوضع التوازن مثل رفع درجة حرارة الجملة المتوازنة بصورة فجائية، أي إحداث قفزة في درجة الحرارة (temperature-jump) لبضع

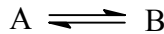
درجات أو قفزة في الضغط (pressure-jump)، فإنّ التفاعل سيبحث عن وضع توازن جديد بحيث يكون له ثابت توازن جديد وبالتالي ثابته سرعة جديدة. تُعرف هذه الطرائق بطرائق الاستراحة إذ تتضمن قياس زمن الاستراحة (relaxation time) للتفاعل، أي الزمن الذي يتطلبه التفاعل لبلوغ التوازن الجديد من لحظة تخريب التوازن القديم،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

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

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

إذا أخذنا تفاعلاً عكوسياً متوازناً من المرتبة الأولى وبحيث يكون ثابت توازنه

$$K^* = k_f^* / k_b^*$$



يكون معدّل تغيّر [A] عند درجة معينة هو:

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

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

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

إذا أُحدثت قفزة فجائية في درجة الحرارة فإنّ ثابته السرعة ستتغيّر إلى k_f

و k_b وتكون قيم تراكيز A و B في كل لحظة قريبة من القيم التوازنية القديمة، بحيث لا

تكون الجملة في حالة توازن، إلا أنّها تضبط نفسها إلى تراكيز توازنية جديدة بحيث تحقق العلاقة التالية:

$$k_f[A]_e = k_b[B]_e \quad (124-3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

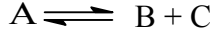
$$\ln (\Delta x)_o / \Delta x = 1 \quad ; \quad (\Delta x)_o / \Delta x = e \quad (129-3)$$

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

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

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

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



حيث ثابت التوازن الأولي $K^* = k_f^*/k_b^*$ والتركيز التوازني الموافق x_e^* ، وعند إحداث قفزة Δx_0 فإنّ الجملة تبحث عن توازن جديد بحيث يكون $K = k_f/k_b$ والتركيز التوازني الموافق x_e ، وبحيث يكون $\Delta x_0 = x_e - x_e^*$. أثناء التحرك نحو التوازن الجديد يكون عند الزمن t ما يلي: $x = x_e + \Delta x$.

يُعطى قانون السرعة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

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

وشرط التوازن:

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

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

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

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

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

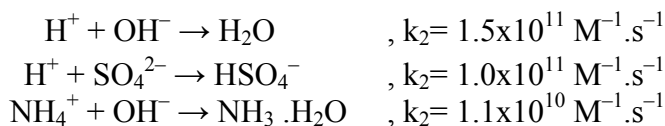
وهذه تُمثّل حركيّة تفاعل من المرتبة الأولى، ويكون زمن الاستراحة في هذه الحالة:

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

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

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

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



مثال: وُجد أنّ التوازن:



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

الحل: نلاحظ من العلاقة (3-136) أنّ:

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

إذن يجب حساب K أولاً، ويتم ذلك كما يلي:

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

$$K_w = [H^+]_e [OH^-]_e \Rightarrow [H^+]_e = [OH^-]_e = (K_w)^{1/2} = 9.8 \times 10^{-8}$$

$$K = K_w/[H_2O] = 9.772 \times 10^{-15}/55.6 = 1.758 \times 10^{-16}$$

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

$$k_b = \frac{1}{2\tau[H^+]_e} = \frac{1}{2 \times 37 \times 10^{-6} \times 9.8 \times 10^{-8}} = 1.379 \times 10^{11} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

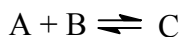
وبالتالي فإنّ:

$$k_f = Kk_b = 1.758 \times 10^{-16} \times 1.379 \times 10^{11} = 2.424 \times 10^{-5} s^{-1}$$

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

يكون مرتفعاً جداً وهو من أسرع التفاعلات الكيميائية في المحاليل.

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



وبحيث يكون ثابت التوازن الأولي $K^* = k_f^*/k_b^*$ والتراكيز التوازنية الموافقة هي

$[A]_e = a - x_e^*$ و $[B]_e = b - x_e^*$ و $[C]_e = c - x_e^*$ ، وعند إحداث قفزة Δx_0 فإنّ الجملة

تبحث عن توازن جديد بحيث يكون $K = k_f/k_b$ والتركيز التوازني الموافق x_e ، وبحيث

يكون $\Delta x_0 = x_e - x_e^*$ أثناء التحرك نحو التوازن الجديد يكون عند الزمن t:

$$x = x_e + \Delta x$$

يُعطى قانون السرعة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

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

وعند التوازن يكون:

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

وحيث إنَّ $x = x_e + \Delta x$ فإنَّ $dx/dt = d\Delta x/dt$ وبالتعويض في العلاقة (137-3)

نحصل على ما يلي:

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

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

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

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

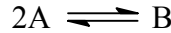
الحالة هو:

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

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

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

إذا كان التفاعل المتوازن من الشكل:



وبحيث تكون $K^* = k_f^*/k_b^*$ والتراكيز التوازنية الموافقة هي $[A]_e^* = a - 2x_e^*$

و $[B]_e^* = b + x_e^*$ ، وعند إحداث قفزة Δx_0 فإنَّ الجملة تبحث عن توازن جديد بحيث

يكون $K = k_f/k_b$ والتركيز التوازني الموافق x_e ، ويكون $\Delta x_0 = x_e - x_e^*$. أثناء التحرك

نحو التوازن الجديد يكون عند الزمن t : $x = x_e + \Delta x$.

يُعطى قانون السرعة في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

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

وعند التوازن يكون:

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

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

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

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

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

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

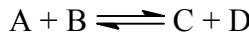
$$\tau = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{4k_f(a - 2x_e) + k_b} = \frac{1}{k_b[4K(a - 2x_e) + 1]} \quad (147-3)$$

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

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

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

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



فإنّ معدّل تغيير تركيز A يعطى بالعلاقة التالية:

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

وعند التوازن تتحقق العلاقة:

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

عند إحداث قفزة في درجة الحرارة تبحث الجملة عن توازن جديد، وتتغير ثوابت السرعة إلى قيم جديدة بحيث يكون عند التوازن الجديد:

$$k_f[A]_e[B]_e = k_b[C]_e[D]_e \quad (149-3)$$

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

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

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

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

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

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

حيث يُعطى ثابت الاستراحة بالعلاقة التالية:

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

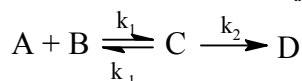
نلاحظ أن العلاقة (152-3) ما هي إلا علاقة تفاضلية لتفاعل من المرتبة الأولى
 بالنسبة إلى Δx بثابت سرعة يعطى بالعلاقة (153-3)، ومن ثم فإن زمن الاستراحة
 لتفاعل عكوسي من المرتبة الثانية هو:

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

والتي تُمكن مع معرفة K من حساب كل من k_f و k_b .

3-5: تقريب التوازن المسبق: Pre-equilibrium Approximation

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



ويُعبّر عن تشكّل النواتج بالعلاقة التالية:

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

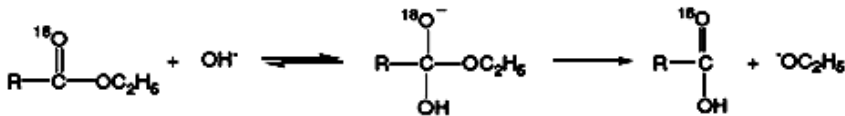
إنَّ حلَّ هذه العلاقة يكون مُعقد، ولكن يُمكن تبسيطها بشكل كبير إذا كان k_1 و k_{-1} أكبر بكثير من k_2 ، وعندها نقول أنَّ هناك توازن مسبق، وعند هذه الشروط يُمكن افتراض أنَّ تشكُّل C من A و B يكون في حالة توازن، وعندئذٍ نحصل على [C] من شرط التوازن:

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

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

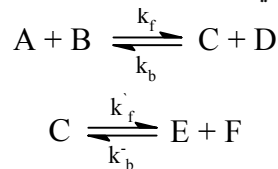
$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 K[A][B] = k[A][B] \quad (157-3)$$

تدل هذه العلاقة على أنَّ سرعة التفاعل توصف بعلاقة حركية تفاعل مرتبة ثانية بسيط بثابت سرعة $k = k_2 K = k_2 k_1 / k_{-1}$. نذكر من الأمثلة النموذجية لهذه الحالة الحلمة الأساسية الحفزية للاستيريات:



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

مثال: لديك التفاعل المتتالي التالي:



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

الحل: نستطيع أن نكتب من التوازن الأول:

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

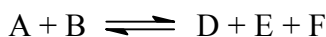
ومن التوازن الثاني:

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

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

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

ويكون التفاعل الكلي هو:



ويُعطى ثابت توازنه بالعلاقة التالية:

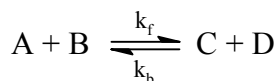
$$K = \frac{[D][E][F]}{[A][B]} = \frac{[C][D][E][F]}{[A][B][C]} = \frac{k_f}{k_b} \frac{k_f}{k_b} = K_1 K_2$$

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

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

Relationship between K for a reaction and its rate constants:

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



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

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

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

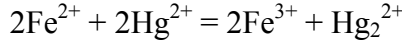
$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_b} \quad \text{(158-3)}$$

يبرز التعقيد عندما يكون التفاعل معقداً، أي عندما لا تتطابق آلية التفاعل مع

معادلة التفاعل الإجمالية، وعندئذٍ يكون:

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

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



يكون ثابت التوازن لهذا التفاعل ممثلاً بالعلاقة التالية:

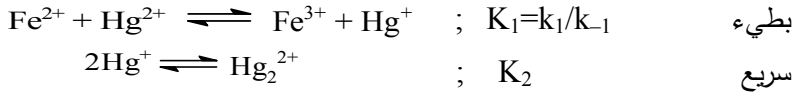
$$K = \frac{[Fe^{3+}]^2 [Hg_2^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2 [Hg^{2+}]^2} \quad (160-3)$$

أثبتت الدراسة التجريبية لهذا التفاعل أنّ سرعة التفاعل المباشر الملاحظة تجريبياً

تعطى بالعلاقة الآتية:

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

والذي يمكن تفسيره بالآلية المقترحة التالية:



وبما أنّ المرحلة البطيئة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل فإنّ سرعة التفاعل

المباشر لهذه المرحلة تُعطى بالعلاقة (161-3)، وبحيث يكون $k_f = k_1$ ، وتكون سرعة

التفاعل العكسي ممثلةً بالعلاقة التالية:

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

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

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

وبالتعويض في العلاقة (162-3) ينتج لدينا:

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

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

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

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

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

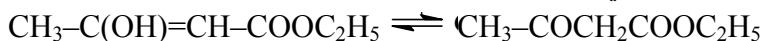
$$k_f / k_b = K^{1/2} \quad (165-3)$$

لاحظ أنّ الأس n في هذا التفاعل يساوي 1/2. إذاً يمكن القول إنّهُ لا يُمكن تحديد الأس

n إلا تجريبياً وبعد فرض الآلية التي تُحقق قانون السرعة التجريبي.

تمارين ومسائل

١- دُرِس التفاعل التالي عند الدرجة 298 K:

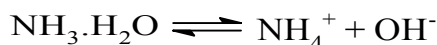


حيث $a = 1 \text{ M}$ و $b = 0$ ، وبعد مضي فترةٍ من الزمن أُعتبرت لحظة ما مبدأً للزمن، وعيّن تركيز المادة المتفاعلة A مع الزمن وكانت النتائج كالتالي:

t, (h)	0	71.8	145.5	215.8	264.2	333.2	506
A, (M)	0.366	0.277	0.215	0.174	0.152	0.130	0.100

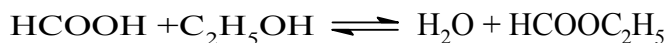
والمطلوب أوجد قيم كلٍ من k و k_f و k_b و K علماً أنّ $x_e = 0.922 \text{ M}$.

٢- يُعاني محلول الأمونيا ذو التركيز 0.01 M من قفزة فجائيةٍ في درجة الحرارة تنتهي عند الدرجة 298 K وتكون قيمة ثابت التوازن الجديد $K = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ من أجل التوازن التالي:



فإذا علمت أنّ $x_e = 4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ وأنّ $\tau = 1.09 \times 10^{-7} \text{ s}$ ، فأوجد كلٍ من k_f و k_b .

٣- دُرِس التفاعل:



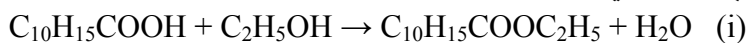
عند الدرجة 298 K باستخدام محلول مائي غولي بوجود حمض كلور الماء، فوجد أنّ $k_1 = 1.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ و $k_{-1} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ عندما كان $[\text{HCOOH}]_0 = 0.07 \text{ M}$ ، والمطلوب حساب ما يلي:

أ- كمية حمض النمل المتحوّلة إلى نملات الإيثيل عند التوازن.

ب- الزمن اللازم حتى تحدث 90% أسترة.

٤- يتفكك الحمض $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COOH}$ في وسط غولي عند الدرجة 298 K بشكل تفاعل

متوازي وفق التالي:



وحُصل على النتائج التالية:

t, min	0	10	20	30	40	60	80
V_{base}, ml	20.00	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99
m(CO₂), g	----	0.0841	0.1545	0.2095	0.2482	0.3054	0.3556

حيث تُمثّل V_{base} حجم القلوي 0.1 N اللازم لمعايرة 20 ml من المزيج المتفاعل

والناتجة من التفاعل الأول (i)، و $m(\text{CO}_2)$ كتلة غاز الفحم المتحرر والناتج عن تفكك 200 ml من الحمض في وسط غولي. عيّن مرتبة التفاعلين (i) و (ii) بفرض أنّ التفاعلات تامة.

٥- دُرس التفاعل العكوسي:



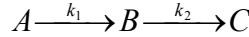
عندما لا توجد في البداية إلا المادة A وباستخدام تركيزين أوليين لها، فحصل على

النتائج التالية:

t, h	0	10	20	30	40	50	60
[A] ₁ , M	0.6000	0.374	0.250	0.182	0.145	0.125	0.113
[A] ₂ , M	1.2000	0.750	0.501	0.365	0.290	0.250	0.227

حدّد ثابت السرعة للتفاعل المباشر k_f .

٦- من أجل التفاعل المتتالي:



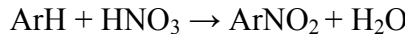
وعندما لا توجد في البداية إلا المادة A وبتركيز أولي $[A]_0 = 0.75 \text{ M}$ ، فإذا علمت أنّ $k_1 = 0.012 \text{ s}^{-1}$ و $k_2 = 0.850 \text{ s}^{-1}$ ، والمطلوب ارسم التركيز بدلالة الزمن، واحسب الزمن حتى يكون تركيز B أعظماً.

٧- تبلغ pK_a للأمونيا عند الدرجة 298 K المقدار 9.25، فإذا علمت أنّه من أجل التفاعل $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ يكون ثابت السرعة مساوياً $k = 4.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- احسب ثابت السرعة للتفاعل المباشر لتتسرد الأمونيا.

ب- زمن الاستراحة المُلاحظ عند إحداث قفزة في درجة الحرارة لمحلول الأمونيا ذي التركيز 0.15 M عند الدرجة 298 K.

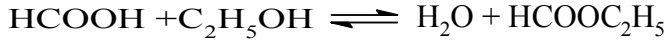
٨- تحدث نترجة المركبات العطرية بوجود حمض قوي (عادة حمض الكبريت):



فُرضت للتفاعل الآلية التالية:

- (1) $\text{HA} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{A}^-$
- (2) $\text{H}_2\text{NO}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^+$
- (3) $\text{NO}_2^+ + \text{ArH} \rightarrow \text{ArNO}_2\text{H}^+$
- (4) $\text{ArNO}_2\text{H}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{ArNO}_2 + \text{HA}$

- أوجد قانون السرعة في الحالات التالية:
- أ- المرحلة (2) هي الخطوة المحددة للسرعة.
- ب- المرحلة (3) هي الخطوة المحددة للسرعة.
- ٩- دُرِس التفاعل العكوسي:



عند الدرجة K 298 باستخدام محلول مائي للايتانول، وأضيف إليه 0.0677 M من حمض النمل المُضاف إليه قليل من حمض كلور الماء كحفاز، وتُتبع تفاعل الأسترة بمعايرة دورية بأخذ 5 ml من مزيج التفاعل ومعايرتها بمحلول 0.01 N من قلوي، فحُصل على النتائج التالية:

t, min	0	50	100	160	290	∞
V _{base} , ml	43.52	40.40	37.75	35.10	31.09	24.29

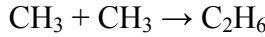
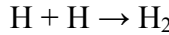
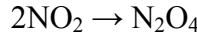
فاحسب k_f و k_b و K عندما لا تتضمن علاقة السرعة $[\text{H}^+]$ وعندما تتضمنها.

الفصل الرابع

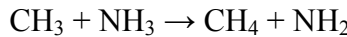
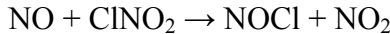
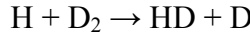
التفاعلات السلسلية وآلية التفاعلات

CHAIN REACTIONS AND REACTION MECHANISMS

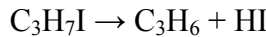
تأتي أهمية الجانب الثاني الرئيس للحركية الكيميائية في أنه عندما يُحدّد قانون السرعة التجريبي لتفاعل ما يجب تركيز الانتباه ومعرفة الخطوات الكيميائية المتتابعة الحقيقية التي تؤدي لحدوث التفاعل وإعطاء نواتج التفاعل، أي لطبيعة طريق التفاعل أو الآلية. تُعرف الخطوات أو المراحل بالتفاعلات الكيميائية العنصرية تفرقاً عن التفاعل الكلي الذي يُمثّل بالمعادلة الإجمالية للتفاعل. وغالباً ما تكون التفاعلات العنصرية ثنائية الجزيئة. نجد في بعض التفاعلات أنّ التفاعل الكلي هو التفاعل العنصري ذاته، أي أنّ التفاعل يتم بمرحلة واحدة، يدعى التفاعل عندئذٍ **بالتفاعل البسيط** (simple reaction)، كما هي الحال في تفاعلات المشاركة أو الاتحاد (association reactions) عندما تتحد جزيئتان أو جذران حران لإعطاء مركب واحد، مثل التفاعلات التالية:



أو في تفاعلات التبادل (exchange reactions) عندما تنتقل ذرة أو مجموعة من جزيئة إلى أخرى، مثل التفاعلات التالية:



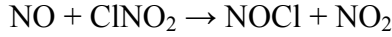
أو في بعض تفاعلات التفكك عندما تتفكك جزيئة إلى نواتج، مثل التفاعل التالي:



حيث يوافق قانون السرعة التجريبي التفاعل الكيميائي الكلي، فمثلاً من أجل التفاعل بين ذرات الهيدروجين يكون قانون السرعة التجريبي هو:

$$v = k[\text{H}]^2$$

ومن أجل التفاعل:



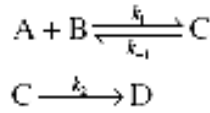
يكون قانون السرعة التجريبي هو:

$$v = k[\text{NO}][\text{ClNO}_2]$$

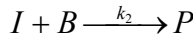
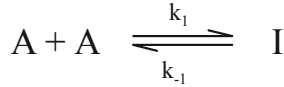
وخلاف ذلك يتم التفاعل في آلية محدّدة إما في آلية ثنائية الخطوة أو آلية مؤلفة من خطوات عدة كما في التفاعلات السلسلية والتفاعلات الانفجارية، وعندها لا يمكن معرفة قانون السرعة من المعادلة الإجمالية للتفاعل.

4-1: الآلية ثنائية الخطوة: Two-steps mechanism

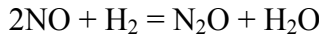
يُفترض في التفاعل ثنائي الخطوة تشكّل مركب مرحلي (intermediate) أولاً يتفاعل مع نفسه أو مع أحد المواد المتفاعلة الأصلية في الخطوة الثانية، وتكون المرحلة البطيئة هي الخطوة المحددة للسرعة، وتمثّل الآلية ثنائية الخطوة بالشكل التالي:



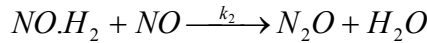
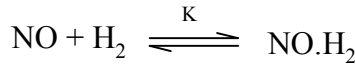
أو بالشكل:



فمثلاً من أجل التفاعل الغازي التالي:



يمكن أن تكون الآلية المفروضة هي:



فأولاً تتفاعل جزيئة NO مع جزيئة H₂ بتوازن سريع لتشكّل المركب المرحلي NO.H₂، والذي يتفاعل بدوره مع جزيئة NO في خطوة بطيئة ليعطي نواتج التفاعل.

إنّ القاعدة العامة لإيجاد قانون السرعة من الآلية ثنائية الخطوة تكون كالتالي: تُطبق قانون فعل الكتلة على كل خطوة عنصرية أو على الخطوة البطيئة إذا كانت

الخطوات الأخرى كلها سريعة، وتُحدّد الخطوة البطيئة سرعة التفاعل الكلي. ولكن من المناسب استخدام ثوابت السرعة والستوكيومترية للخطوات الأخرى للآلية للتعبير عن قانون السرعة للتفاعل فقط بدلالة الأنواع التي تظهر في التفاعل الإجمالي. لنوضح ذلك على التفاعل السابق، فأولاً نطبق قانون السرعة على الخطوة البطيئة، وتكون سرعة التفاعل:

$$v = \frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[NO.H_2][NO] \quad (i)$$

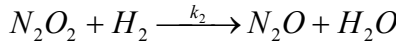
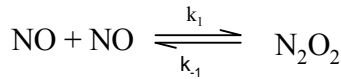
ولكن $NO.H_2$ لا تظهر في المعادلة الكلية للتفاعل، لذا يجب حذفها باستخدام علاقة ثابت التوازن للخطوة الأولى، أي:

$$K = \frac{[NO.H_2]}{[NO][H_2]} \Rightarrow [NO.H_2] = K[NO][H_2] \quad (i)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا ما يلي:

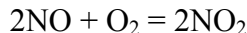
$$v = \frac{d[N_2O]}{dt} = k_2K[H_2][NO]^2 = k_3[H_2][NO]^2 \quad (1-4)$$

وهذا القانون هو قانون السرعة للتفاعل الملاحظ تجريبياً، وبحيث يكون $k_3 = k_2K$. يمكن افتراض آلية أخرى للتفاعل السابق تُحقق قانون السرعة عينه، العلاقة (1-4)، والتي تكون كما يلي:



لاحظ أنّ المركب المرحلي في هذه الآلية هو N_2O_2 . وهكذا نجد أنّ هناك آليتان تُحققان قانون السرعة التجريبي وكلتاها صحيحة وتتوافق مع النتائج التجريبية. ولا يمكن حتى الآن الجزم بأيّ المركبين المرحلين هو الذي يتشكّل فعلاً فهو N_2O_2 أو $NO.H_2$ ، إلا أنّ كليهما يُحققان قانون السرعة التجريبي، ويمكن أن يحدث ذلك في المستقبل إذا تُمكن من تحديد هوية المركب المرحلي باستخدام تقنيات أكثر تطوراً.

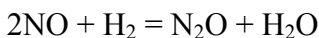
ومن الجدير ذكره هنا أنّه في التفاعل:



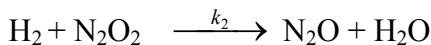
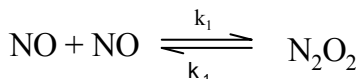
وُجد أنّ سرعة التفاعل تتناقص بارتفاع درجة الحرارة، فمثلاً عند الدرجات K 228 و 300 و 413 تكون k_{obs} تساوي $10.1 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ و 7.1×10^3 و 4×10^3 على التوالي، وهذا السلوك هو عكس السلوك النظامي للتفاعلات، ويمكن تفسير ذلك كما يلي: إنّ ثابت سرعة التفاعل للمرحلة البطيئة، k_2 ، يسلك سلوكاً نظامياً مع درجة الحرارة وفقاً لعلاقة أرينيوس، إلا أنّ ثابت التوازن للمرحلة السريعة K يتناقص بشكل كبير بارتفاع درجة الحرارة لأنّ تفاعل تشكّل المركب المرحلي ناشر للحرارة، أي أنّ التفاعل سينزاح نحو اليسار، وهذا يؤدي إلى أن يتناقص $k_3 = k_2 K$ مع ارتفاع درجة الحرارة.

4-2: فرضية الحالة المستقرة: The stationary-state hypothesis

تُعد الآلية ثنائية الخطوة حالة خاصة لدراسة آلية التفاعلات الكيميائية، وحيث أنّه يُفترض حدوث توازن بين المواد المتفاعلة والمركب المرحلي في الخطوة الأولى فإننا نستطيع تمثيل هذه الخطوة بتفاعل عكوسي، فمن أجل التفاعل التالي:



تُكتب الآلية ثنائية الخطوة كما يلي:



ويمكن كتابة علاقات السرعة بالنسبة لكل مادة، فمن أجل استهلاك NO يكون:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] \quad (2-4)$$

ويعطى تغيّر تركيز المركب المرحلي بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \quad (3-4)$$

ويعطى تغيّر تركيز المادة الناتجة بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \quad (4-4)$$

للحصول على قانون السرعة يجب حل مجموعة المعادلات التفاضلية الثلاث السابقة بأن واحد. على الرغم من أنّ هذا مُمكن في هذا المثال إلا أنّه في تفاعلات أخرى

يكون صعب الحل. لتجنب حل مجموعة المعادلات التفاضلية أدخل ليندمان (Lindemann) تقريباً مفيداً جداً، إذ يفترض أن تراكيز المركبات المرحلية تكون صغيرة جداً بالنسبة لتراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، ويُدعم هذا الافتراض الفشل في الكثير من الحالات في كشف المركبات المرحلية، ويُفترض أنه بعد مضي فترة من الزمن يصبح معدّل تشكّل المركبات المرحلية مساوياً لمعدّل اختفائها ويمكن عندئذٍ أن نكتب أن تغيّر تراكيزها مع الزمن يكون معدوماً. تُدعى هذه الطريقة بفرضية الحالة المستقرة أو الثابتة، وتكون مفيدة جداً في إقرار معادلة السرعة الموافقة للآلية المفروضة. ففي مثالنا السابق يُمكن أن نكتب من أجل المركب المرحلي N_2O_2 أن $d[N_2O_2]/dt = 0$ ومن ثم يُمكن أن نكتب من العلاقة (4-3) ما يلي:

$$k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2] \approx 0 \quad (5-4)$$

وبعزل $[N_2O_2]$ نحصل على ما يلي:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[H_2]} \quad (6-4)$$

وحيث أن المرحلة الثانية بطيئة فإنّه $k_2[H_2] \gg k_{-1}$ ، وبالتالي يُمكن إهمال الحد k_{-1} من مخرج العلاقة (6-4) وتُصبح بالشكل التالي:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_2[H_2]} \quad (7-4)$$

وبالتعويض في العلاقة (4-4) نحصل على قانون السرعة للتفاعل، أي:

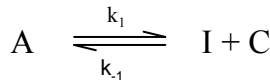
$$v = \frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [NO]^2 [H_2] = k_3 [NO]^2 [H_2] \quad (8-4)$$

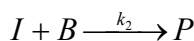
وهي العلاقة (1-4) ذاتها التي تتحقق تجريبياً.

يمكن تعميم فرضية ليندمان على الآلية ثنائية الخطوة، لهذا نأخذ التفاعل التالي:



ويمكن كتابة الآلية ثنائية الخطوة بالشكل التالي:





حيث تُمثّل I المركب المرحلي و C أحد النواتج مثلاً. تكون سرعة إعطاء النواتج هي:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I][B] \quad (9-4)$$

وبتطبيق فرضية ليندمان على المركب المرحلي نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[I][C] - k_2[I][B] \approx 0$$

ويعزل [I] من هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[C] + k_2[B]} \quad (10-4)$$

وبالتعويض في العلاقة (9-4) نجد أنّ:

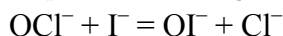
$$v = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1}[C] + k_2[B]} \quad (11-4)$$

نستنتج من هذه العلاقة الحالات التالية:

أ- إذا كانت سرعة عودة المركب المرحلي إلى مواد متفاعلة أكبر من سرعة تشكيله للنواتج، أي $k_{-1}[C] \gg k_2[B]$ ، فتؤول العلاقة (11-4) إلى الشكل التالي:

$$v = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1}[C]} = K_1 k_2 \frac{[A][B]}{[C]} \quad (12-4)$$

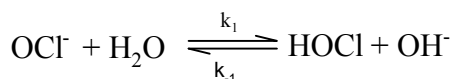
حيث تُمثّل K_1 ثابت توازن الخطوة الأولى. نذكر من الأمثلة المهمة عن هذه الحالة التفاعل بين شوارد الهيبو كلوريت مع شوارد اليوديد في محلول مائي:



حيث وُجد أنّ سرعة التفاعل تتعلق بـ pH الوسط، ويكون قانون السرعة التجريبي هو من الشكل التالي:

$$v = k \frac{[OCl^-][I^-]}{[OH^-]} \quad (13-4)$$

إنّ الآلية المفروضة لهذا التفاعل والتي تُحقق قانون السرعة التجريبي هي التالية:



حيث يكون التوازن الأول سريعاً والخطوة الثانية بطيئة، ولقد فُرض التوازن الأول لأنّ الشاردة OCI^- تُعدّ أساساً مرافقاً للحمض الضعيف $HOCl$ وتخضع لحممة جزئية. بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على المركب المرحلي $HOCl$ نجد أنّ:

$$k_1[OCI^-][H_2O] = k_{-1}[HOCl][OH^-] + k_2[HOCl][I^-]$$

ويكون تركيزه بالتالي هو:

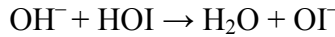
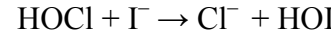
$$[HOCl] = \frac{k_1[OCI^-][H_2O]}{k_{-1}[OH^-] + k_2[I^-]} = \frac{k_1[OCI^-]}{k_{-1}[OH^-]} \quad (14-4)$$

حيث $[H_2O]$ كبير جداً (المُحل) والخطوة الثانية بطيئة، $k_{-1}[OH^-] \gg k_2[I^-]$ وبالتعويض في قانون السرعة، من المرحلة البطيئة، ينتج لدينا ما يلي:

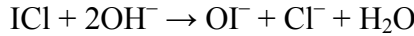
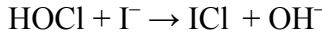
$$v = \frac{d[Cl^-]}{dt} = k_2[HOCl][I^-] = \frac{k_1 k_2 [OCI^-][I^-]}{k_{-1}[OH^-]}$$

وهي العلاقة (13-4) عينها وبحيث يكون $k = k_1 k_2 / k_{-1}$. يمكن لتفاعل المرحلة

البطيئة، المرحلة الثانية، أن يُعطي النواتج وفق الآليتين التاليتين:



أو الآلية التالية:



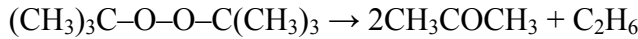
ب- إذا كانت سرعة تحوّل المركب المرحلي إلى نواتج أكبر من عودته إلى المواد

المتفاعلة، أي $k_2[B] \gg k_{-1}[C]$ ، فإنّ العلاقة (11-4) تُختزل إلى الشكل التالي:

$$v = k_1[A] \quad (15-4)$$

أي أنّ الخطوة المحددة للسرعة هي تشكّل المركب المرحلي، والخطوات التالية تكون سريعة جداً ولا أهمية لها في الآلية، ويكون التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للمادة

المتفاعلة A، ونذكر من الأمثلة على هذه الحالة تفاعل التفكك التالي:

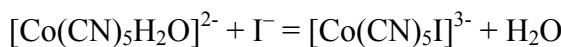


ج- إذا كانت سرعة تفكك المركب المرحلي إلى نواتج متقاربة مع سرعة عودة

المركب المرحلي إلى المواد المتفاعلة، أي $k_2[B] \approx k_{-1}[C]$ ، فإنّ علاقة سرعة

التفاعل تأخذ شكلاً معقداً كما في العلاقة (11-4). نذكر من الأمثلة المهمة على

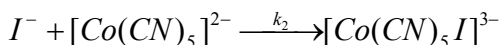
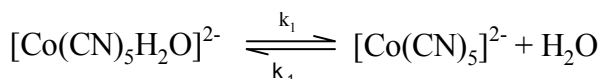
ذلك التفاعل التالي الذي يتم في وسط مائي:



حيث وُجد تجريبياً أن التفاعل يخضع لقانون السرعة التالي:

$$v = \frac{k[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}][\text{I}^-]}{a + b[\text{I}^-]} \quad (16-4)$$

فُرضت للتفاعل الآلية التالية:



بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على المركب المرحلي $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$ نحصل على:

$$k_1[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}] = k_{-1}[\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}][\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}][\text{I}^-]$$

وبعزل $[\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}]$ نحصل على الآتي:

$$[\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}] = \frac{k_1[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{I}^-]} \quad (i)$$

وحيث إن سرعة تشكّل النواتج تُعطى من الخطوة الثانية، أي:

$$v = k_2[\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}][\text{I}^-] \quad (ii)$$

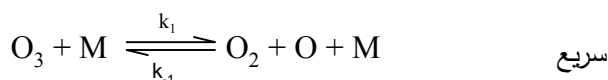
وبالتعويض عن $[\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}]$ وفق العلاقة (i) تووّل علاقة سرعة التفاعل إلى:

$$v = \frac{k_2 k_1 [\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}][\text{I}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{I}^-]} \quad (17-4)$$

وهي العلاقة (16-4) ذاتها، حيث $k = k_1 k_2$ و $a = k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$ على اعتبار أن تركيز الماء يبقى ثابتاً لأن الوسط مائي، و $b = k_2$ ، أي أن الآلية المفروضة مُحققة لقانون السرعة التجريبي.

مثال : تفكك الأوزون: وُجد من أجل التفكك الغازي: $2\text{O}_3(\text{g}) = 3\text{O}_2(\text{g})$

أن $v = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$ ، وهذا يعني أن التفاعل يُكبح بالأكسجين الناتج، وللتحقق من ذلك فُرضت الآلية التالية:



يمكن أن نكتب من المرحلة البطيئة ما يلي:

$$v = -d[O_3]/dt = k_2[O_3][O] \quad (i)$$

ومن التوازن الأول يكون لدينا:

$$k_1[M][O_3] = k_{-1}[M][O][O_2] \Rightarrow [O] = k_1[O_3]/k_{-1}[O_2] \quad (ii)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا:

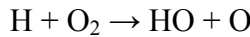
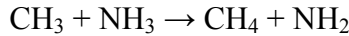
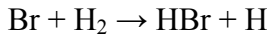
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} [O_3] = k_2 K_1 \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

أي أن $k = k_2 k_1 / k_{-1} = k_2 K_1$ وبالتالي: $E_a = E_2 + E_1 - E_{-1}$.

3--4: التفاعلات السلسلية: Chain reactions

لاحظنا فيما سبق أنّ معظم التفاعلات الكيميائية بين جزيئات نظامية أو شوارد، ومن الممكن أن تتشكّل مركبات مرحلية كما في التفاعلات التي تتم بألية ثنائية الخطوة، إلا أنّ كثيراً من التفاعلات وخاصةً في التفاعلات الغازية تحدث عن طريق سلسلة متتالية من الخطوات تتضمن تشكّل جذوراً حرةً تلعب دوراً مهماً في الآلية. تُعرف هذه التفاعلات بالتفاعلات السلسلية. الجذر الحر هو ذرة أو جزيئة أو مجموعة أو شاردة تمتلك إلكترونات فردية على الأقل، ولها فعالية كيميائية عالية مثل H و X و OH وجذر الألكيل R مثل CH₃ و C₂H₅ وغيرها. لا يمكن تحضير الجذور الحرة بالحالة النقية وبتراكيز مُعتبرة وذلك بسبب ميلها القوي للاتحاد مرة أخرى وتشكيل جزيئات نظامية، ومن الوجهة الحركية يجب على الجذر الحر أن يتصف بالصفتين التاليتين:

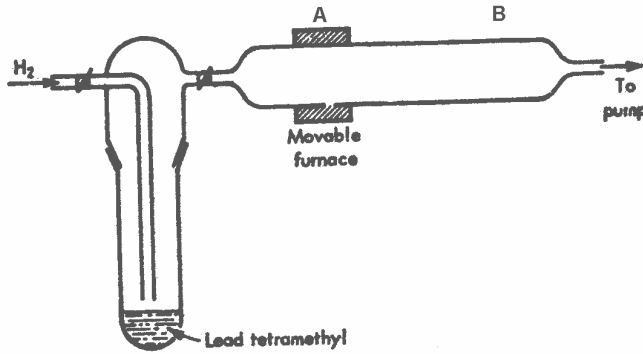
- تستطيع فعاليتها العالية أن تجري تفاعلات لا يُمكن حدوثها بالجزيئات العادية.
- عند التفاعل بين جذر حرٍ مع جزيئة نظامية فإنّه ينتج جذراً حراً أو أكثر يكون أحد نواتج التفاعل العنصري، مثل:



فذرة البروم في التفاعل الأول تكون جذراً حراً يتفاعل مع جزيئة الهيدروجين ليُعطي جزيئة نظامية HBr وجذراً حراً جديداً هو ذرة الهيدروجين، وفي التفاعل

الثاني يكون جذر الميثيل جذراً حراً متفاعلاً مع جزيئة النشادر ليعطي الميثان وجذراً حراً جديداً هو NH_2 ، وفي التفاعل الثالث تتفاعل ذرة الهيدروجين (جذر حر) مع جزيئة الأكسجين لتعطي جذر الهيدروكسيل وذرة أكسجين وكلاهما جذور حرة وفي هذه الحالة نقول إنه حدث تفرع في السلسلة.

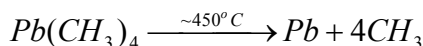
كان العالم **بودينشتاين** (Bodenstein) عام 1913 أول من اقترح إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي بآلية سلسلية عن طريق تشكّل الجذور الحرة. ولقد تحققت هذه الفكرة على يد العالم **بنيث** (Paneth) عام 1929 الذي أثبت أنّ الجذور الحرة توجد كمواد مرحلية في تفاعلات التفكك للمواد العضوية. استخدم بنيث لإثبات تشكّل الجذور الحرة الجهاز الموضح في الشكل (٤-١) والذي يُعرف بجهاز بنيث أو تقنية المرآة المعدنية.



الشكل (٤-١) يبيّن جهاز بنيث.

يتألف جهاز بنيث من أنبوب زجاجي يحوي على سائل رباعي ميثيل الرصاص $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ومُجهز بأنبوب لإدخال غاز النتروجين بتدفق معيّن، وموصول بأنبوب زجاجي مُحاط بفرن كهربائي أسطواني قابل للحركة. عند إمرار غاز النتروجين فوق رباعي ميثيل الرصاص يُشبع الغاز ببخار رباعي ميثيل الرصاص، وعند وصوله إلى موضع الفرن عند A تتشكّل مرآة معدنية من معدن الرصاص، وعند تحريك الفرن إلى الموضع B تظهر مرآة معدنية عند B وتختفي بالترديد المرآة المعدنية في الوقت ذاته عند A. وجد بنيث أنّ اختفاء المرآة المعدنية عند A يحدث عندما يكون بعد B عن A حوالي 30 cm، وأنّ تبريد الأنبوب بين A و B لا يؤثر في اختفاء المرآة المعدنية الرصاصية.

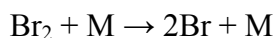
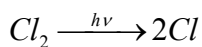
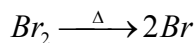
فَسَرَّ بِنَيْث هذه الملاحظات كما يلي: عند التسخين في الوضع A يحدث تفكك لرباعي ميثيل الرصاص وفق التفاعل التالي:



فيترسب معدن الرصاص على جدران الأنبوب الزجاجي ويُشكل مرآة معدنية، وتبقى جذور الميثيل في الطور الغازي، وعند تحريك الفرن إلى الوضع B يتفكك $Pb(CH_3)_4$ وفق التفاعل السابق ويترسب الرصاص ليُشكل المرآة المعدنية في الوضع B، وتستطيع جذور الميثيل أن تتفاعل مع الرصاص عند A في الدرجات المنخفضة ليُشكل من جديد $Pb(CH_3)_4$ ، ويتكرر الأمر عند تحريك الفرن إلى الوضع A حيث يترسب الرصاص من جديد ويختفي في الوقت ذاته من الموضع B وهكذا.

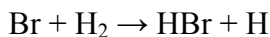
يتألف التفاعل السلسلي من عدة تفاعلات متتالية أو خطوات بحيث تكون النُتفة (fragment) الجزيئية الناتجة من إحدى الخطوات هي مادة متفاعلة في الخطوة التالية. تُعرف هذه النُتف بحاملة السلسلة (chain carrier)، وفي معظم الحالات تكون هذه النُتف الجزيئية هي الجذور الحرة. يتضمن التفاعل السلسلي العمليات الأساسية التالية:

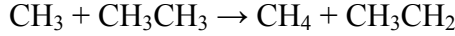
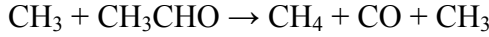
1- **تفاعل البدء (initiation):** وفيه تتشكل الجذور الحرة أو النُتف الجزيئية من الجزيئات النظامية إما من التفاعل الكيميائي أو من التفكك الحراري أو من امتصاص الأشعة الضوئية أو بالاصطدام مع جسم غريب M (جسم ثالث) يُعطي الجزيئة المتفاعلة الطاقة الكافية للتفكك، كما في الأمثلة التالية:



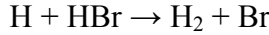
وتجدر الإشارة إلى أنّ الجزيئة التي تتفكك وتُبدى تفاعل البدء هي الجزيئة المتفاعلة الأسهل تفكك.

2- **تفاعلات الانتشار (propagation):** وفيها يتفاعل الجذر الحر الناتج من تفاعل البدء مع جزيئة متفاعلة ليعطي الناتج وجذراً حراً جديداً، أي لا يحدث تغيّر في عدد الجذور الحرة في تفاعل الانتشار، كما في التفاعلات التالية:

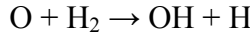




لاحظ أنه في تفاعلات الانتشار النظامية يتشكّل الناتج وجذر حر جديد. أما إذا حدث تفاعل بين جذر حر مع جزيئة مادة ناتجة فإنّ الخطوة تدعى **بالكبح** (inhibition) أو التسمم، وهنا لا يحدث تغيير في عدد الجذور الحرة، كما في التفاعل التالي:



أما إذا تفاعل جذر حر مع جزيئة نظامية وأعطى أكثر من جذر حر فإنه يحدث **تفرع** (branching) في السلسلة، كما في التفاعل التالي:



إنّ ازدياد عدد الجذور الحرة في تفاعل تفرع السلسلة يزيد من سرعة التفاعل ويمكن أن يؤدي إلى تفاعل انفجاري كما سيمر معنا لاحقاً.

3- **عملية الانتهاء أو الفصم** (termination): وفيها إما أن تتحد الجذور الحرة مع بعضها بعضاً لإعطاء جزيئات نظامية مثل:



أو تتفاعل مع جدران وعاء التفاعل حيث تتفاعل مع بعضها على السطح أو مع جذور ممتزة على السطح. ويجب التأكيد على أنّ التفاعل بين الجذور الحرة ناشر للحرارة بشكل كبير، تعادل طاقة الرابطة، لذلك يجب التخلص من هذه الحرارة بالعمل في منظم حراري أو بوجود الجسم الثالث M:



الذي يأخذ الطاقة المتحررة، وإلا حدث تفكك للجزيئة الناتجة وتتشكّل الجذور الحرة من جديد.

يُعرّف **طول السلسلة** (chain length) لتفاعل سلسلي، γ ، بأنه العدد الوسطي لمرات إعادة انغلاق دورة التفاعلات، متضمنة خطوات الانتشار، ويُعطى بنسبة سرعة التفاعل الكلي إلى سرعة تفاعل البدء، أي:

$$\gamma = v/v_i \quad (18-4)$$

يجب التأكيد على أنه في التفاعل السلسلي يمتلك كل تفاعل عنصري سرعته الخاصة وتكون المرحلة الأبطأ هي المحددة للسرعة، وبما أنّ تراكيز الجذور الحرة

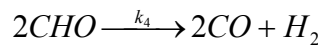
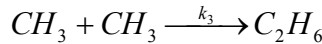
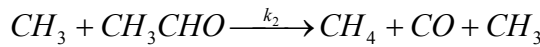
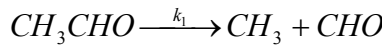
تكون منخفضة جداً بالمقارنة مع تراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة لذلك يمكن تطبيق فرضية الحالة المستقرة عليها. إنَّ التفاعل السلسلي غالباً، وليس دوماً، ما يؤدي إلى قانون سرعة معقد. لنوضح ذلك بالأمثلة المهمة التالية:

1-3-4: تفكك الأسيت ألدهيد في الطور الغازي:

يتفكك الإيتال في الطور الغازي عند شروط مختلفة ويعطي قوانين سرعة تبعاً لشروط التفاعل. وُجد أنَّ التفاعل عند شروط معينة يتبع قانون السرعة التالي:

$$v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (19-4)$$

تتضمن آلية راييس - هيرزفيلد (Rice-Herzfeld) الخطوات التالية:



تكون سرعة التفاعل من المرحلة الثانية هي:

$$v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3] \quad (i)$$

ونلاحظ أنَّ الجذر الحر الحامل للسلسلة هو CH_3 ، وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة عليه نحصل على الآتي:

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_3[\text{CH}_3]^2 = 0 \quad (ii)$$

ويعزل $[\text{CH}_3]$ والترتيب نحصل على التالي:

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} \quad (iii)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا ما يلي:

$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (iv)$$

وهذه العلاقة ما هي إلا العلاقة (19-4) وبحيث يكون ثابت السرعة هو:

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} \quad (20-4)$$

ترتبط الطاقة التنشيطية للتفاعل مع الطاقات التنشيطية للخطوات بدءاً من العلاقة (20-4) وذلك من علاقة أرينيوس التالية:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (21-4)$$

بأخذ لوغاريتم العلاقة (20-4) واشتقاقها بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على ما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_3}{dT} \right) \Rightarrow \\ \frac{E_a}{RT^2} &= \frac{E_2}{RT^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_3}{RT^2} \right) \end{aligned}$$

وبالاختصار ينتج لدينا ما يلي:

$$E_a = E_2 + (E_1 - E_3)/2 \quad (22-4)$$

ولكن E_1 تساوي طاقة تفكك الرابطة H_3C-CHO وهي معروفة، و $E_3 \sim 0$ لأنها الطاقة التنشيطية للتفاعل بين الجذور الحرة وهي صغيرة جداً أو مُهملة، و E_a الطاقة التنشيطية للتفاعل يمكن تحديدها تجريبياً، وبالتالي يمكن حساب E_2 بسهولة.

يُعطى طول السلسلة للتفاعل بالعلاقة:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{k_2(k_1/2k_3)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}}{k_1[CH_3CHO]} = k_2(2k_3k_1)^{-1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$$

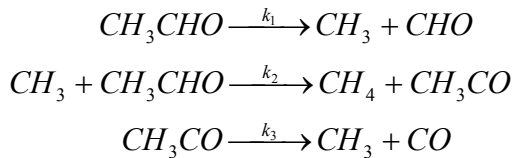
أي أنه يتعلق بتركيز المادة المتفاعلة.

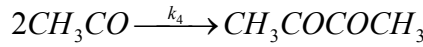
عندما يكون تفاعل الفصم اتحاد الجذور الحرة CH_3CO مع بعضها بعضاً فإنّ

سرعة التفاعل تكون:

$$v = k' [CH_3CHO]^{1/2} \quad (23-4)$$

وتكون الآلية المفروضة هي التالية:





بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة CH_3CO و CH_3 ينتج معنا

ما يلي:

$$k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] = 0 \quad (i)$$

$$k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] - 2k_4[CH_3CO]^2 = 0 \quad (ii)$$

بجمع العلاقتين (i) و (ii) ينتج لدينا ما يلي:

$$k_1[CH_3CHO] = 2k_4[CH_3CO]^2 \Rightarrow [CH_3CO] = (k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2} \quad (iii)$$

وحيث إن سرعة التفاعل تُعطى من المرحلة الثالثة، أي:

$$v = d[CO]/dt = k_3[CH_3CO] = k_3(k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2} \quad (iv)$$

وهذه العلاقة ما هي إلا العلاقة (23-4) ذاتها، حيث $k' = k_3(k_1/2k_4)$ ومن ثم تكون

الطاقة التنشيطية للتفاعل هي:

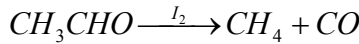
$$E_a = E_3 + (E_1 - E_4)/2$$

ويُعطى طول السلسلة بالعلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{k_3(k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}}{k_1[CH_3CHO]} = k_3(2k_4k_1)^{-1/2}[CH_3CHO]^{-1/2}$$

لاحظ أن طول السلسلة يتناسب مع $[CH_3CHO]^{-1/2}$.

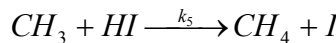
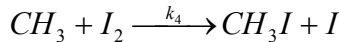
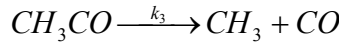
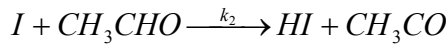
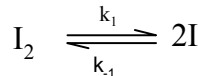
2-3-4: تفكك بخار الإيتانال بوجود بخار اليود:

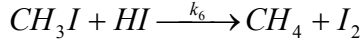


وُجد أن سرعة التفاعل التجريبية تعطى بالعلاقة التالية:

$$v = k[I_2]^{1/2}[CH_3CHO] \quad (24-4)$$

فُرضت للتفاعل الآلية التالية:





نُطبق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة I و CH₃CO و CH₃ فنجد ما

يلي:

$$2k_1[I_2] - 2k_{-1}[I]^2 - k_2[I][CH_3CHO] + k_4[I_2][CH_3] + k_5[CH_3][HI] = 0 \quad (i)$$

$$k_2[I][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] = 0 \quad (ii)$$

$$k_3[CH_3CO] - k_4[I_2][CH_3] - k_5[CH_3][HI] = 0 \quad (iii)$$

ويجمع العلاقات (i) و (ii) و (iii) ينتج لدينا ما يلي:

$$2k_1[I_2] = 2k_{-1}[I]^2 \Rightarrow [I] = (k_1/k_{-1})^{1/2}[I_2]^{1/2} \quad (iv)$$

وحيث إن سرعة إعطاء الناتج CO تُعطى من المرحلة الثالثة، أي:

$$v = d[CO]/dt = k_3[CH_3CO] \quad (v)$$

ومن العلاقة (ii) يكون: $k_2[I][CH_3CHO] = k_3[CH_3CO]$ ، وبالتعويض في العلاقة

(v) ينتج لدينا الآتي:

$$v = d[CO]/dt = k_2[I][CH_3CHO] \quad (vi)$$

وبتبدل [I] وفق العلاقة (iv) نحصل على ما يلي:

$$v = d[CO]/dt = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[I_2]^{1/2}[CH_3CHO] \quad (vii)$$

وهو المطلوب. نلاحظ أنّ $k = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$ ومن ثم فإنّ:

$$E_a = E_2 + (E_1 - E_{-1})/2$$

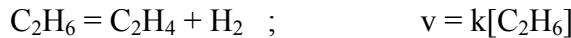
لاحظ أنّ E_1 تساوي طاقة تفكك I₂ و $E_{-1} \sim 0$ (تفاعل بين جذور حرة).

وُجد تجريبياً أنّ $E_a = 32.3 \text{ kcal/mol}$ بينما للتفاعل غير الحفزي فتكون

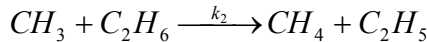
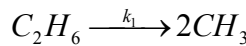
$$.E_u = 48 \text{ kcal/mol}$$

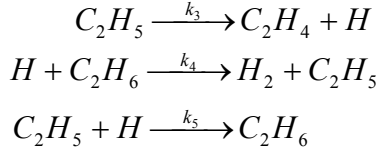
4-3-3: التحلل الحراري للإيتان:

وُجد من أجل التفكك الحراري للإيتان عند درجة حرارة مناسبة أنّ:



فُرضت للتفاعل الآلية التالية:





بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على CH_3 و C_2H_5 و H نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$2k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0 \quad (i)$$

$$k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[C_2H_6][H] - k_5[C_2H_5][H] = 0 \quad (ii)$$

$$k_3[C_2H_5] - k_4[C_2H_6][H] - k_5[C_2H_5][H] = 0 \quad (iii)$$

ويجمع العلاقات (i) و (ii) و (iii) نحصل على ما يلي:

$$[H] = k_1[C_2H_6]/k_5[C_2H_5] \quad (iv)$$

وبالتعويض في العلاقة (iii) ينتج لدينا:

$$k_3[C_2H_5] - \frac{k_1k_4[C_2H_6]^2}{k_5[C_2H_5]} - k_1[C_2H_6] = 0$$

وبإعادة الترتيب نحصل على ما يلي:

$$k_3k_5[C_2H_5]^2 - k_1k_5[C_2H_6][C_2H_5] - k_1k_4[C_2H_6]^2 = 0 \quad (v)$$

وهي معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة لـ C_2H_5 ، وحلها بطريقة المُمَيِّز يكون:

$$[C_2H_5] = \frac{k_1k_5[C_2H_6] + (k_1^2k_5^2 + 4k_1k_3k_4k_5)^{1/2}[C_2H_6]}{2k_3k_5}$$

أو بعد الإصلاح:

$$[C_2H_5] = \left\{ \frac{k_1}{2k_3} + \left[\left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^2 + \frac{k_1k_4}{k_3k_5} \right]^{1/2} \right\} [C_2H_6] \quad (vi)$$

ولكن k_1 صغير جداً، وهو تفاعل بدء ويحتاج إلى طاقة تنشيطية مُعتبرة، وبالتالي فإنَّ

$k_1/2k_3$ يمكن إهمالها، وتؤول العلاقة (vi) إلى الشكل التالي:

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6] \quad (vii)$$

ومن المرحلة الثالثة نكتب علاقة السرعة:

$$v = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[C_2H_5] \quad (viii)$$

وبتعويض العلاقة (vii) في العلاقة (viii) ينتج لدينا ما يلي:

$$v = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{1/2} [C_2H_6] = k [C_2H_6] \quad (24-4)$$

أي أنّ $k = (k_1 k_3 k_4 / k_5)^{1/2}$ وبالتالي:

$$E_a = (E_1 + E_3 + E_4 - E_5)/2$$

وتجدر الإشارة إلى أنّ $E_1 \gg (E_3 + E_4)$ ، ومن ثم فإنّ E_a تكون أصغر من E_1 بصورة مُعتبرة.

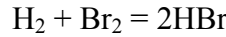
يُعطى طول السلسلة بالعلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{(k_1 k_3 k_4 / k_5)^{1/2} [C_2H_6]}{k_1 [C_2H_6]} = \left(\frac{k_3 k_4}{k_1 k_5}\right)^{1/2} \quad (25-4)$$

ويكون مستقلاً عن تركيز المادة المتفاعلة.

4-3-4: تفاعلات الهالوجينات مع الهيدروجين:

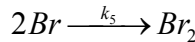
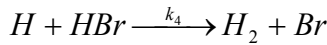
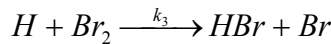
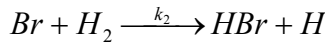
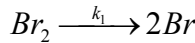
أ- تفاعل البروم مع الهيدروجين في الطور الغازي:



$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (i)$$

فرض كلٍ من كريستيانسن وهيرزفيلد وبولاني (Polanyi)، وبصورةٍ مستقلة، في

عامي 1919 و 1920 الآلية التالية:



تكون خطوات البدء والانتهاى بطيئة بالمقارنة مع تفاعلات الانتشار، كما يُبين الجدول (٤-١) ثوابت السرعة المعيّنة تجريبياً لمختلف الخطوات، ويمكن أن يتم تفاعل البدء بوجود جسم ثالث.

الجدول (١-٤) يبيّن ثوابت السرعة التجريبية للتفاعلات العنصرية للتفاعل بين البروم والهيدروجين عند الضغط 1 atm والدرجة 500 K و $[M] = 0.025 M$.

التفاعل	الخطوة	$k, M^{-1}.s^{-1}$
$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$	بدء	$3.8 \times 10^{-8} [M]$
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	انتشار	960
$Br_2 + H \rightarrow HBr + Br$	انتشار	9.6×10^{10}
$HBr + H \rightarrow H_2 + Br$	كبح	7.2×10^9
$2Br + M \rightarrow Br_2 + M$	انتهاء	$4.2 \times 10^{-13} [M]$

بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على H و Br نجد ما يلي:

$$k_2[H_2][Br] - k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] = 0 \quad (ii)$$

$$2k_1[Br_2] - k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] + k_4[HBr][H] - 2k_5[Br]^2 = 0 \quad (iii)$$

جمع العلاقتين السابقتين نحصل على ما يلي:

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0 \Rightarrow [Br] = (k_1/k_5)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad (iv)$$

يُعطى تشكّل الناتج بما يلي:

$$d[HBr]/dt = k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] \quad (v)$$

$$k_2[H_2][Br] - k_4[HBr][H] = k_3[Br_2][H] \quad \text{ولكن من العلاقة (ii) يكون:}$$

وبالتعويض في العلاقة (v) نحصل على ما يلي:

$$d[HBr]/dt = 2k_3[Br_2][H] \quad (vi)$$

ونجد من العلاقة (ii) أيضاً أنّ:

$$[H] = k_2[H_2][Br] / (k_3[Br_2] + k_4[HBr])$$

وبتعويض [Br] من العلاقة (iv) توّول العلاقة السابقة إلى ما يلي:

$$[H] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right)^{1/2} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (vii)$$

وبالتعويض في العلاقة (vi) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3 k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right)^{1/2} [H_2] [Br_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (viii)$$

أو بالشكل التالي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \quad (ix)$$

أو بالشكل:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}} \quad (26-4)$$

ويُلاحظ من مقارنة العلاقة (26-4) مع العلاقة (i) أن:

$$k' = k_4/k_3 \quad \text{و} \quad k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$$

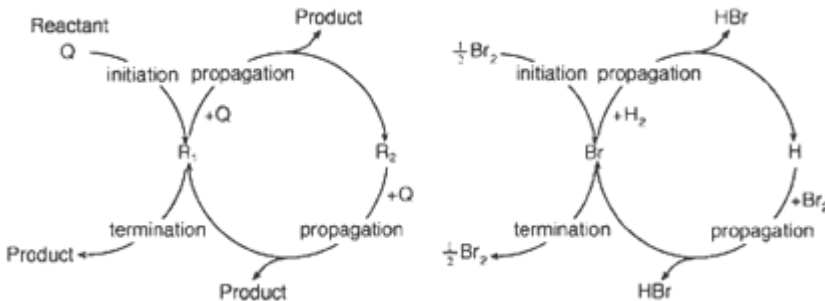
في بداية التفاعل، عندما يكون $[HBr]$ صغير جداً بالمقارنة مع $[Br_2]$ ، فإنه يمكن إهمال الحد الثاني في مخرج العلاقة (26-4) وتؤول عندئذٍ إلى الشكل البسيط التالي:

$$v_o = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2} \quad (xi)$$

ويكون طول السلسلة في هذه الحالة:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_1[Br_2]} = k_2(k_1k_5)^{-1/2} [H_2][Br_2]^{-1/2} \quad (27-4)$$

تمثل تفاعلات الهالوجينات مع الهيدروجين وخاصةً تفاعل البروم مع الهيدروجين كما في الشكل (٢-٤).



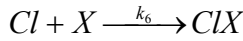
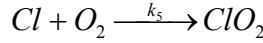
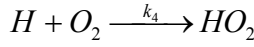
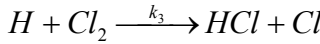
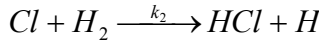
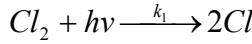
الشكل (٢-٤) تمثيل تفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين.

ب- تفاعل الكلور مع الهيدروجين:

دُرس التفاعل الحراري والفوتوكيميائي بين الهيدروجين والكلور بشكل كبير، ويُظهر تشابهاً لتفاعل البروم مع الهيدروجين، ولكن الآلية تكون أكثر تعقيداً حيث تتأثر الآلية بوجود الأكسجين. تُعد الآلية التي فرضها **كوهرينك** (Gohring) عام 1921 من أكثر الآليات التي تحقق بشكل مرضي قانون السرعة التجريبي، حيث وُجد أنّ سرعة التفاعل التجريبية للتفاعل الفوتوكيميائي تُعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{kI[H_2][Cl_2]}{m[Cl_2] + [O_2]([H_2] + [Cl_2]/10)} \quad (28-4)$$

حيث تُمثّل I شدة الضوء الممتص، و k و m ثابتان. تكون الآلية المفروضة هي التالية:



حيث تُمثّل X أي نوع قادرٍ على نزع ذرات الكلور. لم تؤخذ خطوة الفصم $2Cl \rightarrow Cl_2$ لأن جذور الكلور تُنزع بفعالية أكثر بالتفاعلين 5 و6. وبما أنّ عملية إعادة اتحاد ذرات الكلور هي تفاعل من المرتبة الثانية بالنسبة لذرات Cl فإنّ سرعتها تكون منخفضة جداً عندما يكون [Cl] منخفضاً، وهذه تكون الحالة العامة في الآلية السابقة. تكون الجذور حاملة السلسلة هي Cl و H وتُطبق عليهما فرضية الحالة المستقرة.

تُعطى سرعة التفاعل (تشكّل HCl) من هذه الآلية بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] \approx k_3[H][Cl_2] \quad (i)$$

حيث تكون سرعة المرحلة الثالثة أسرع من المرحلة الثانية، ويعطي تطبيق فرضية الحالة المستقرة على Cl، باعتبار سرعة تشكّلها في الخطوة الأولى هي 2I، بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2I - k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] - k_5[Cl][O_2] - k_6[Cl][X] = 0 \quad (ii)$$

ويكون من أجل H ما يلي:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Cl][H_2] - k_3[H][Cl_2] - k_4[H][O_2] = 0 \quad (iii)$$

ونستخرج من هذه العلاقة أن:

$$[Cl] = \frac{k_3[H][Cl_2] + k_4[H][O_2]}{k_2[H_2]} \quad (iv)$$

وبتعويض هذه العلاقة في العلاقة (ii)، وبإهمال الحد الحاوي على $[O_2]^2$ لصغره، ينتج معنا ما يلي:

$$[H] = \frac{2Ik_2[H_2]}{k_3k_6[Cl_2][X] + [O_2](k_2k_4[H_2] + k_3k_5[Cl_2] + k_4k_6[X])} \quad (v)$$

وبتعويض [H] في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$v = \frac{2Ik_2k_3[H_2][Cl_2]}{k_3k_6[Cl_2][X] + [O_2](k_2k_4[H_2] + k_3k_5[Cl_2] + k_4k_6[X])} \quad (29-4)$$

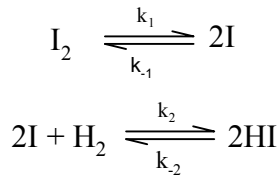
تتوافق هذه العلاقة مع العلاقة (28-4) التجريبية.

يكون التفاعل الحراري أكثر تعقيداً من العلاقة السابقة وذلك لأن تفكك Cl_2 يمكن أن يحدث على سطح جدران وعاء التفاعل، ويأخذ قانون السرعة الشكل العام التالي:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k[H_2][Cl_2]^2}{m[Cl_2] + [O_2]([H_2] + n[Cl_2])} \quad (30-4)$$

ج- تفاعل اليود مع الهيدروجين:

درُس تفاعل الهيدروجين مع اليود كثيراً من قبل بودينشتاين (Bodenstein) في الفترة 1894 - 1899، وبقي الاعتقاد سائداً أن هذا التفاعل ثنائي الجزيئة حقيقي يتم في مرحلة واحدة حتى 1959. بين سوليفان (Sullivan) في عام 1959 وجود جذور حرة في الجملة عند الدرجات $600 K >$ لذلك فرض الآلية التالية:



حيث يكون التوازن الأول سريعاً والتوازن الثاني بطيئاً، وتُعطى سرعة التفاعل من المرحلة البطيئة، أي:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k_2[H][I]^2 \quad (i)$$

ونكتب من أجل التوازن الأول:

$$K_1 = \frac{[I]^2}{[I_2]} \Rightarrow [I]^2 = K_1[I_2] \quad (ii)$$

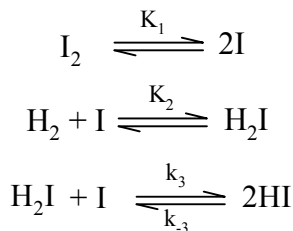
وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HCl]}{dt} = k_2 K_1 [H_2][I_2] = k[H_2][I_2] \quad (31-4)$$

أي أنّ التفاعل من المرتبة الثانية، ويكون $k = k_2 K_1 = k_2 k_1 / k_{-1}$ ، وبالتالي تكون الطاقة التنشيطية للتفاعل هي: $E_a = E_2 + E_1 - E_{-1}$.

وبالإضافة إلى ذلك فرض تشكّل لمعقد فعال خطي، $[I- H- H- I]^*$ ، والذي

يربط بين H_2I و I مع الناتج HI ، لذلك فرضت الآلية التالية للتفاعل:



وبحيث يكون التوازنان الأولان سريعان بينما التوازن الثالث فبطيء، ومن ثم تكون سرعة التفاعل هي:

$$v = k_3[I][H_2I] \quad (iii)$$

نكتب من التوازن الثاني ما يلي:

$$K_2 = \frac{[H_2I]}{[I][H_2]} \Rightarrow [H_2I] = K_2[H_2][I] \quad (iv)$$

وبالتعويض في العلاقة (iii) ينتج لدينا:

$$v = k_3 K_2 [H_2][I]^2 \quad (v)$$

ولكن من التوازن الأول يكون:

$$K_1 = \frac{[I]^2}{[I_2]} \Rightarrow [I]^2 = K_1[I_2] \quad (\text{vi})$$

وبالتعويض في العلاقة (v) نحصل على علاقة السرعة:

$$v = k_3K_1K_2[H_2][I_2] = k[H_2][I_2] \quad (\text{vii})$$

وهي تُحقق قانون السرعة التجريبي، وبحيث يكون: $k = k_3K_1K_2$.

د- مقارنة بين آليات التفاعلات $H_2 + X_2 = 2HX$:

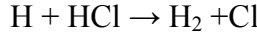
بالرغم من التماثل الكبير في خواص كلٍ من الكلور والبروم واليود من الوجّهة الكيميائية، إلا أنّ هناك فروقات هامة بينها عند تفاعلها مع الهيدروجين، فهي تُبدي علاقات سرعة مختلفة كما بيّنا في الفقرات السابقة، وحتى نناقش هذه الفروقات ننطلق من الطاقات التنشيطية للتفاعلات العنصرية الأساسية والموضحة في الجدول (٢-٤) والذي يُبيّن الطاقات التنشيطية للتفاعلات العنصرية بين الهيدروجين والهالوجين عند الدرجة 500 K.

الجدول (٢-٤) يبيّن الطاقات التنشيطية (kJ/mol) للتفاعلات العنصرية بين الهالوجينات والهيدروجين عند الدرجة 500 K.

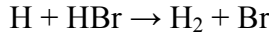
التفاعل العنصري	Cl	Br	I
$X_2 \rightarrow 2X$	245	195	154
$X + H_2 \rightarrow HX + H$	18.8	72.5	135.5
$H + X_2 \rightarrow HX + X$	2.9	2.4	2.3
$H + HX \rightarrow H_2 + X$	14.6	3.0	5.5
$2X \rightarrow X_2$	0	0	0
$H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$	170	178	205
$E_a = E_2 + (E_1 - E_{-1})/2$	141	170	213

١- إنّ التفاعل بين الهيدروجين واليود يكون بشكل كبير تفاعل جزئي، بينما مع بقية الهالوجينات فإنّها تكون كليّة سلسلية، حيث أنّ $E_a = 213 \text{ kJ/mol}$ للتفاعل $H_2 + I_2$ بينما يكون أخفض حاجز طاقي للعملية الجزئية أقلّ إذ تساوي 205 kJ/mol أي أنّ العملية الجزئية تحدث بصورة أسرع من العملية السلسلية.

2- في التفاعل $H_2 + Br_2$ يكون هناك أهمية لتفاعل الكبح، بينما في التفاعل $H_2 + Cl_2$ فليس هناك أهمية لتفاعل الكبح، حيث إنّ الطاقات التنشيطية لتفاعل الكبح تساوي 3 و 14.6 kJ/mol على التوالي، أي أنّ التفاعل:

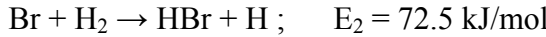


يكون أبطأ بحوالي 100 مرة عند الدرجة 500 K من التفاعل:



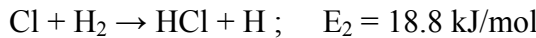
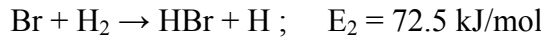
ومن ثم فإنّ HCl لا يكون قادراً على المنافسة مع Cl_2 على ذرات الهيدروجين بعكس HBr الذي يستطيع المنافسة.

3- تتناسب سرعة التفاعل $H_2 + Br_2$ مع $[Br_2]^{1/2}$ بينما للتفاعل $H_2 + Cl_2$ فتتناسب مع $[Cl_2]$. إنّ خطوة الفصم في التفاعل $H_2 + Br_2$ هي $2Br \rightarrow Br_2$ ويكون [Br] عالياً نسبياً، لأنّ تفاعل نزع ذرات البروم في الخطوة الثانية يكون بطيئاً لأنه يتطلب طاقة تنشيطية عالية:



وكذلك يكون تشكّل Br في الخطوة الثالثة سريعاً جداً لأنّ $E_3 = 2.4 \text{ kJ/mol}$ وهكذا يكون تشكّل Br سريعاً بينما سرعة استهلاكه تكون بطيئة ومن ثم فإنّ [Br] يكون عالياً، إنّ هذا السلوك يكون عكس ما يحدث في التفاعل بين الكلور والهيدروجين حيث $E_2 = 18.8 \text{ kJ/mol}$ و $E_3 = 2.9$ أي أنّ Cl تُستهلك بشكل أسرع بكثير من استهلاك Br، ويكون [Cl] أخفض بحوالي 9 مرات من [Br]، وعند هذه الشروط فإنّ التفاعل $2Cl \rightarrow Cl_2$ سيكون بطيئاً جداً.

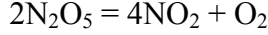
4- إنّ طول السلسلة في التفاعل H_2/Cl_2 يكون أكبر بكثير مما هو في التفاعل H_2/Br_2 ، حيث إنّ γ في كليهما يتناسب مباشرةً مع k_2 ، وبما أنّ الطاقة التنشيطية لتفاعلات الانتشار في حالة البروم تكون أعلى بكثير مما هي في حالة الكلور:



لذلك يكون $k_2(H_2/Cl_2) \gg k_2(H_2/Br_2)$ ومن ثم فإنّ $\gamma(H_2/Cl_2) \gg \gamma(H_2/Br_2)$.

4-3-5: تفكك N_2O_5 الحراري:

يتفكك بخار N_2O_5 عند الدرجة $50^\circ C$ وفق التفاعل التالي:

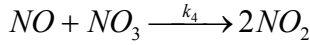
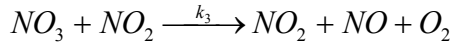
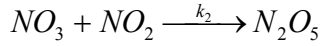
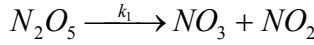


ووجد تجريبياً أنّ التفاعل يخضع لحركيّة تفاعل من المرتبة الأولى ويقانون سرعة:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = k[N_2O_5] \quad (32-4)$$

دُرس هذا التفاعل من قبل **دانيلز وجوهنستون** (Daniels and Johnston) في

عام 1921 وغيرهما، إلا أنّ **أوج** (Ogg) في عام 1950 وضع الآلية التالية للتفاعل:



وبحيث تكون الخطوة الثالثة هي الخطوة البطيئة، أي المحددة للسرعة، وباقي الخطوات تكون سريعة وكذلك نلاحظ أنّ الجذور الحرة حاملة السلسلة هي NO_3 و NO . للتحقق من أنّ هذه الآلية تعطي قانون السرعة التجريبي، نكتب من الخطوة البطيئة ما يلي:

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = k_3[NO_2][NO_3] \quad (i)$$

وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة حاملة السلسلة نجد ما يلي:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] - k_4[NO][NO_3] = 0 \quad (ii)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_3[NO_2][NO_3] - k_4[NO][NO_3] = 0 \Rightarrow \quad (iii)$$

$$k_3[NO_2][NO_3] = k_4[NO][NO_3]$$

وتؤول العلاقة (ii) بعد الأخذ بالعلاقة (iii) إلى ما يلي:

$$k_1[N_2O_5] = k_2[NO_2][NO_3] + 2k_3[NO_2][NO_3]$$

ونستنتج منها أنّ:

$$[NO_2][NO_3] = \frac{k_1}{k_2 + 2k_3} [N_2O_5] \quad (iv)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + 2k_3} [N_2O_5] \quad (v)$$

وهذه العلاقة تتوافق مع العلاقة (4-32) التجريبية. ولكن بما أن $k_2 \gg k_3$ فإن العلاقة (v) تؤول إلى الشكل التالي:

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [N_2O_5] = k [N_2O_5] \quad (33-4)$$

وبحيث يكون $k = k_1 k_3 / k_2$ ، ومن ثم فإن الطاقة التنشيطية للتفاعل هي:

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

وُجد تجريبياً أن $E_a = 103 \text{ kJ/mol}$ ، وحيث إن $E_2 \sim 0$ ، لأن التفاعل بين الجذور الحرة، وأن E_1 ما هي إلا طاقة تفكك الرابطة O_2N-ONO_2 وتساوي 83.7 kJ/mol ، فإن $E_3 \sim 20 \text{ kJ/mol}$.

4-4: التفاعلات الانفجارية: Explosive reactions

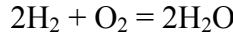
تتميز التفاعلات الغازية بين الأكسجين وبعض المواد مثل الهيدروجين والفسفور والهيدروكربونات بمميزات خاصة، إذ إنها عند شروط معينة من درجة الحرارة والضغط تحدث بصورة طبيعية هادئة، ولكن تغيرات صغيرة في T و P يمكن أن تسبب انفجار المزيج. تعود هذه المميزات إلى عدّ جزيئة الأكسجين جذراً حراً ثنائياً (diradical) لاحتواء الجزيئة على إلكترونين فرديين. يحدث الانفجار بصورة فجائية ويُحرر كمية هائلة من الطاقة، وعلى العموم يترافق بإصدار الضوء وفرقة عنيفة وتُحرر كمية كبيرة من الحرارة، وغالباً يترافق بتغير كبير في الضغط، وبالتالي حدوث دويّ (detonation) أو انفجار، وهذا له سرعة نموذجية 2 km/s ، بينما في العمليات العسكرية فتكون سرعته $6 - 8 \text{ km/s}$. يمكن القول بأن الانفجار تفاعل يحدث بسرعة متزايدة، وعندما يُثار يسير نحو التمام بسرعة كبيرة جداً ولا يمكن إيقافه. يتمتع الانفجار بأهمية عملية كبيرة جداً، من هندسة آلات الاحتراق الداخلية إلى اصطناع المتفجرات التجارية والحربية، كما أنه يسبب صعوبة ومشاكل كبيرة للمشتغلين في الحركة الكيميائية.

هناك سببان أساسيان لحدوث الانفجار، ويعتمد تطبيق أحدهما على الشروط من درجة حرارة وضغط وغيرها وعلى نوع التفاعل. إذا كان التفاعل ناشراً للحرارة، ولم تُمتص هذه الحرارة المُتحررة بسرعة كافية، فإنّ مزيج التفاعل يسخن، مما يؤدي إلى ازدياد سرعة التفاعلات جميعها وهي بدورها تزيد من معدّل إنتاج الحرارة والتي بدورها أيضاً تُسرّع ارتفاع درجة حرارة مزيج التفاعل، ومن ثم سرعة التفاعل بشكل كبير ويحدث الانفجار. تدعى أمثال هذه الانفجارات بالانفجارات الحرارية (thermal explosions) والسبب الأساسي لحدوثها هو اعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة تبعاً لعلاقة أرينيوس.

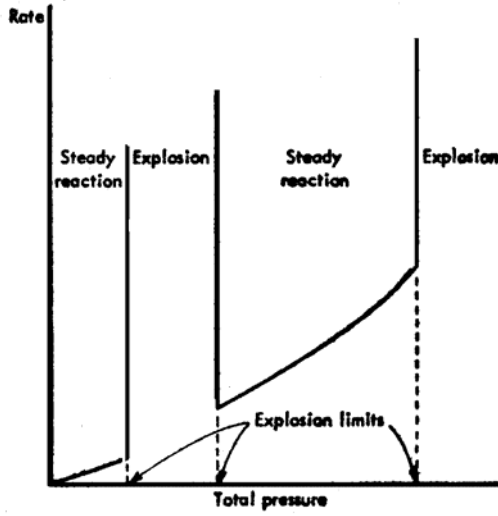
السبب الثاني الذي يؤدي إلى الانفجار ناتج عن حدوث تفرّع في السلسلة، فإذا كان في خطوات التفاعل السلسلي ازدياد في عدد الجذور الحرة في الجملة فإنّه يمكن أن يؤدي إلى ازدياد السرعة لتصبح انفجارية، وهنا نقول إنّه حدث تفرّع في تفاعل السلسلة (branching chain reaction). ونذكر من الأمثلة المهمة على هذا النوع من التفاعلات الانفجارية تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين.

1-4-4: التفاعل بين الهيدروجين والأكسجين:

يتم التفاعل بين الهيدروجين والأكسجين وفق التفاعل الإجمالي التالي:

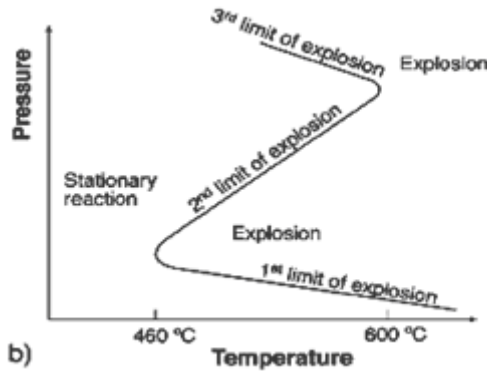


ويتوافق بتناقص كبير في الطاقة الحرة القياسية $\Delta G^\circ = -236 \text{ kJ/mol}$ ، بالرغم من ذلك فإنّ سرعة التفاعل تكون صغيرة جداً عند الدرجات 400°C ، ولكن في مجال درجة الحرارة $450 - 600^\circ \text{C}$ يحدث بسرعة قابلة للقياس، وفوق هذا المجال من درجات الحرارة تكون جميع مزائجها منفجرة. إذا أخذنا مزيجاً ستوكيومترياً (بنسب التفاعل) وعند الضغط 2 Torr وبدأناه عند الدرجة 550°C ، فإنّ التفاعل يحدث بصورة هادئة، ولكن إذا ازداد الضغط بصورة تدريجية فإنّ سرعة التفاعل تزداد تدريجياً أيضاً. وعند ضغط معيّن عادةً $10 - 100 \text{ Torr}$ (القيمة الحقيقية تعتمد على حجم وشكل المفاعل) ينفجر مزيج التفاعل، ويستمر حدوث الانفجار بارتفاع الضغط حتى نصل إلى ضغط معيّن آخر 200 Torr ، وأيضاً تعتمد قيمته على حجم وشكل المفاعل، يصبح التفاعل هادئاً من جديد، ويستمر هادئاً بارتفاع الضغط إلى أن نصل إلى حد معين من الضغط ويعود ليصبح انفجارياً، كما يتضح من الشكل (3-4). وأكثر من ذلك، إذا بدأنا



الشكل (٤-٣) يوضح تغيّر سرعة التفاعل بين H_2 و O_2 مع الضغط الكلي وحدود الانفجار.

التفاعل وكان الضغط 200 Torr فإنّه يكون هادئاً، ولكن إذا خفضنا الضغط يحدث الانفجار عند $100-10 \text{ Torr}$. أي أنّه عند الدرجة 550°C هناك مجال من الضغط يحدث خلاله الانفجار ولكن فوقه أو دونه هناك تفاعل هادئ. تعتمد حدود الانفجار على درجة الحرارة أيضاً، كما يتضح من الشكل (٤-٤)، وكما يوضح هذا الشكل فإنّه فوق الدرجة 600°C يحدث الانفجار عند الضغوط كافة، ولكن دون درجة الحرارة 460°C لا يحدث الانفجار مهما تغيّر الضغط.

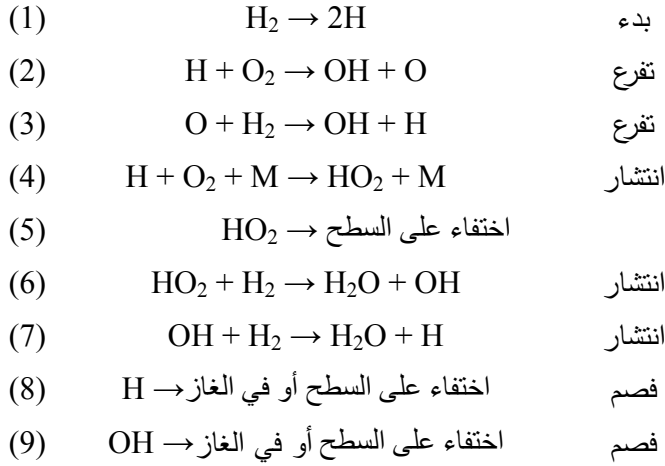


الشكل (٤-٤) يبين تغيّر الضغط مع درجة الحرارة ومجالات الانفجار للتفاعل بين H_2 و O_2 .

يُشار إلى حدي الانفجار، بحدّ الانفجار الأول أو الأدنى وحدّ الانفجار الثاني أو الأعلى، وهناك حد انفجار ثالث، كما يتضح من الشكل (٤-٣)، ويظهر عند الضغوط

المرتفعة. يعتقد بعضُ الباحثين أنه حدّ الانفجار الحراري، إذ إنّ سرعة التفاعل تكون عالية جداً ولا تكون عندها الشروط متساوية الدرجة، وعلى كل حال يرى البعض أنه يمكن أن ينتج عن الازدياد المفاجئ في تركيز الجذور الحرة.

إنّ الآلية المُفصلة للتفاعل بين الهيدروجين والأكسجين تكون معقّدة للغاية، ولقد وضعت آليات مختلفة ونذكر منها التي وضعها بالدوين ورفاقه (Baldwin et al) عام 1960 وكلاين وتروش (Clyne and Thrush) عام 1963 وتتضمن هذه الآليات تفاعلات عنصرية كثيرة. يمكن تفسير الميزات الرئيسة للتفاعل بدلالة الآلية البسيطة التي وضعها هينشيلوود (Hinshelwood) التالية:



نلاحظ من هذه الآلية أنّ الجذور الحرة حاملة السلسلة هي H و O و OH، بالإضافة إلى جذر فوق الأكسيد HO₂ والذي يكون في جميع تفاعلات الأكسجين مع الهيدروكربونات وغيرها (تفاعلات الأكسدة الذاتية)، و M جسم ثالث. وأنّ تفرّع السلسلة يكون في التفاعلين (2) و(3).

عند الضغوط المنخفضة جداً تنتشر معظم الجذور الحرة حاملة السلسلة الناتجة عن تفاعلات التفرّع نحو جدران المفاعل وتتحد مع بعضها وتعطي طاقتها الزائدة إلى الجدران، وتكون التفاعلات (4) و(5) و(6) غير مهمة في هذه الحالة لأنّ احتمال حدوث الصدم الثلاثي صغير جداً وعملياً لا يحدث، ويجري التفاعل بهدوء. ينتج الماء عند هذه الشروط من التفاعل (7)، ومن ثم فإنّ سرعة تشكّله تُعطى بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{d[H_2O]}{dt} = k_7[H_2][OH] \quad (34-4)$$

وبما أنّ التفاعل هادئ فإنّه يمكن تطبيق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة H و O و OH، ونحصل على ما يلي:

$$\frac{d[H]}{dt} = v_1 - k_2[O_2][H] + k_3[H_2][O] + k_7[H_2][OH] - f_8[H] = 0 \quad (i)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2[O_2][H] - k_3[H_2][O] = 0 \quad (ii)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_2[O_2][H] + k_3[H_2][O] - k_7[H_2][OH] - f_9[OH] = 0 \quad (iii)$$

حيث تُمثّل f_8 و f_9 ثابتا سرعة اختفاء الجذور الحرة في التفاعلين (8) و (9) على جدران المفاعل ويمكن أن تتضمن حدود تركيز، و v_1 سرعة التفاعل الأول، وجمع العلاقات (i) و (ii) نحصل على ما يلي:

$$v_1 + k_7[H_2][OH] - f_8[H] = 0 \quad (iv)$$

ومنها نجد أنّ:

$$[H] = \frac{v_1 + k_7[H_2][OH]}{f_8} \quad (v)$$

نحصل من العلاقات (ii) و (iii) على الآتي:

$$2k_2[O_2][H] = (k_7[H_2] + f_9)[OH] \quad (vi)$$

ومنها نستنتج أنّ [OH] يكون:

$$[OH] = \frac{2k_2[O_2][H]}{k_7[H_2] + f_9} \quad (vii)$$

وبالتعويض عن [H] من العلاقة (v) ينتج لدينا:

$$[OH] = \frac{2k_2[O_2](v_1 + k_7[H_2][OH])}{f_8 f_9 + f_8 k_7[H_2]} \quad (viii)$$

وبالإصلاح والترتيب نحصل على ما يلي:

$$[OH] = \frac{2v_1 k_2 [O_2]}{f_8 f_9 + f_8 k_7 [H_2] - 2k_2 k_7 [H_2][O_2]} \quad (ix)$$

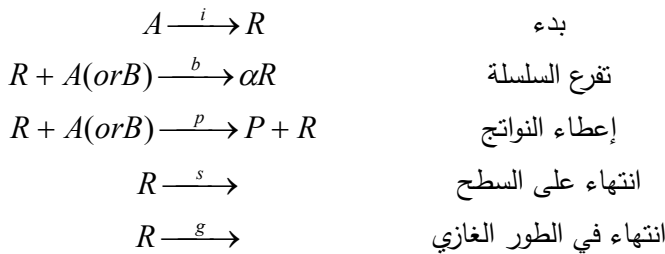
وبالتعويض عن [OH] وفق العلاقة (ix) في العلاقة (34-4) نحصل على سرعة التفاعل عند الضغوط المنخفضة التالية:

$$v = \frac{2v_1k_2k_7[O_2][H_2]}{f_8f_9 + f_8k_7[H_2] - 2k_2k_7[H_2][O_2]} \quad (35-4)$$

يتعلق المجموع $(f_8f_9 + f_8k_7[H_2])$ بعمليات الاختفاء للجذور الحرة على السطح أو في الطور الغازي.

نلاحظ من العلاقة (35-4) أنه إذا ازداد الضغط فإن الحد $(f_8f_9 + f_8k_7[H_2])$ يتناقص، وذلك لأن الجذور الحرة تختفي في الطور الغازي قبل بلوغها السطح، وفي الوقت نفسه يزداد الحد $2k_2k_7[H_2][O_2]$ ، ومن ثم فإن مخرج العلاقة السابقة يتناقص، وبالتالي تزداد سرعة التفاعل. يمكن أن يصبح مخرج العلاقة السابقة معدوماً عند زيادة الضغط إلى قيمة معينة، وتصبح سرعة التفاعل عندئذٍ لا نهائية فينفجر التفاعل، ونحصل على حد الانفجار الأول. إذا ازداد الضغط أكثر فإن التفاعلين (8) و(9) يصبحان غير مهمين، وتزداد أهمية التفاعل (4)، أي تتشكل الجذور الحرة HO_2 ، ويُعوّض هذا التفاعل ازدياد الجذور الحرة في تفاعلات التفرع إذ تختفي الجذور HO_2 إما بانتشارها إلى السطح، التفاعل (5)، أو بتفاعلها مع جزيئة الهيدروجين، التفاعل (6)، ويصبح التفاعل هادئاً مرةً أخرى. وعند ازدياد الضغط أكثر يقل انتشار HO_2 إلى السطح ويزداد من جديد تركيز الجذور الحرة ويحدث الانفجار من جديد عند الحد الثاني للانفجار، كما في الشكل (3-4). عند الضغوط العالية جداً يصبح التفاعل (6) مهماً، ويعتقد أنه يلعب دوراً مهماً في الحد الثالث للانفجار.

وضع كل من **سيمونوف** (Semenoff) و**هينشيلوود** عام 1927 نظرية للتفاعلات الانفجارية السلسلية المتفرعة. يمكن استيعاب المبادئ الأساسية للتفاعلات السلسلية المتفرعة وفقاً لهما من الآلية البسيطة التي تتألف من خمس خطوات التالية:



تُعطى سرعات التفاعلات السابقة كما يلي:

$$v_i = \frac{d[R]}{dt} \quad (i)$$

$$v_b = \frac{d[R]}{dt} = f_b(\alpha - 1)[R] \quad (ii)$$

$$v_p = \frac{d[P]}{dt} = f_p[R] \quad (iii)$$

$$v_s = -\frac{d[R]}{dt} = f_s[R] \quad (iv)$$

$$v_g = -\frac{d[R]}{dt} = f_g[R] \quad (v)$$

يمكن أن تكون العوامل f_b و f_p و f_s و f_g تابعة لتراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة أو أية مادة أخرى موجودة في وعاء التفاعل، ويكون $\alpha > 1$ وعادةً $\alpha = 2$. وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة على الجذر الحر R نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[R]}{dt} = v_i + f_b(\alpha - 1)[R] - (f_s + f_g)[R] = 0 \quad (vi)$$

ومن ثم يكون [R] هو:

$$[R] = \frac{v_i}{(f_s + f_g) - f_b(\alpha - 1)} \quad (vii)$$

وتُعطى سرعة التفاعل الكلي من العلاقة (iii)، وبالتعويض عن [R] وفق العلاقة (vii) نحصل على ما يلي:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{v_i f_b}{(f_s + f_g) - f_b(\alpha - 1)} \quad (36-4)$$

نجد من هذه العلاقة أنّ الحدّ الأخير من مخرج العلاقة يكون موجباً دوماً لأنّ $\alpha > 1$ ، ويمكن أن يصبح مخرج العلاقة معدوماً عندما تتناقص قيمة الحدّ $(f_s + f_g)$ ، تحت شروط معينة، وتصبح سرعة التفاعل لانهاية وتؤدي إلى الانفجار. في الواقع لا تصبح السرعة لانهاية وإنما كبيرة جداً لأنّ تقريب الحالة المستقرة لا يمكن تطبيقه عندما تصبح تراكيز الجذور الحرة كبيرة، ومع ذلك فإنّ استخدام الحالة التي يكون عندها:

$$(f_s + f_g) = f_b(\alpha - 1) \quad (37-4)$$

يمكن استخدامها كشرط لبلوغ حد الانفجار.

تعتمد القيم النسبية للحدّين $(f_s + f_g)$ و $f_b(\alpha - 1)$ على تراكيز الأنواع الموجودة في مزيج التفاعل كافة. وهكذا فإنّ مخرج العلاقة (36-4) يمكن أن يكون موجباً تحت شروط معيّنة ويكون التفاعل عندها هادئاً، ويمكن أن يصبح قريباً من الصفر عند قيم معيّنة من التراكيز ويكون عندها حد الانفجار. نجد مما سبق أنّ تغيّر ضغوط المواد المتفاعلة أو تراكيزها عند درجة حرارة معيّنة يمكن أن يتحوّل التفاعل الهادئ بصورة فجائية إلى تفاعل انفجاري.

يُعرّف عامل التفرّع الكلي ϕ بالعلاقة التالية:

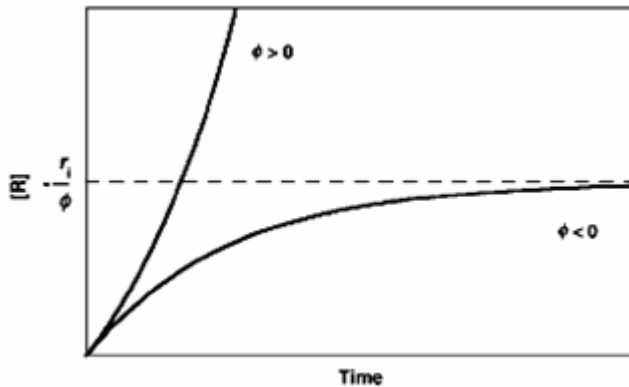
$$\phi = f_b(\alpha - 1) - (f_s + f_g) \quad (38-4)$$

ومن ثمّ فإنّ العلاقة (vi) تتوّل إلى ما يلي:

$$\frac{d[R]}{dt} = v_i + f_b(\alpha - 1)[R] - (f_s + f_g)[R] = v_i + \phi[R] \quad (39-4)$$

توضح أنّ سرعة تشكّل الجذور الحرة تتبع قانون المرتبة الأولى. إذا كان عامل التفرّع الكلي $\phi < 0$ فإنّ فرضية الحالة المستقرة تُطبق على $[R]$ ، أي $[R]_{ss} = -v_i/\phi$ ، العلاقة (vi). وعند هذه الشروط يسلك تفرّع السلسلة سلوك تفاعل سلسلي نظامي وذلك لأنّه لا يكون أهمية لتراكم الجذور الفعّالة الحرة لأنّ خطوات الانتهاء تكون مُسيطرّة على خطوة التفرّع. ولكن إذا كان $\phi > 0$ فإنّ $[R]$ يزداد بشكل أسي وبيبلغ قيمةً لا نهائية عند الأزمنة الطويلة، كما يوضح الشكل (٤-٥)، وتكون قيمته هي:

$$[R] = \frac{v_i}{\phi} [\exp(\phi t) - 1] \quad (40-4)$$

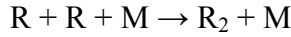


الشكل (٤-٥) يوضح ازدياد $[R]$ الذي يؤدي إلى انتشار التفاعل السلسلي عند قيم مختلفة لعامل التفرّع.

وستصبح سرعة التفاعل كما يلي:

$$v = f_p[R] = \frac{v_i f_p}{\phi} [\exp(\phi t) - 1] \quad (41-4)$$

أي أنه بعد لحظة البدء تزداد سرعة التفاعل بشكل أُسي مع الزمن. عند الضغوط المنخفضة تكون سرعة التفاعل منخفضة ويكون عندها $\phi < 0$ وعند ضغط معين، p_1 ، يحدث الانفجار ويكون حدّ الانفجار الأول عندما $\phi = 0$ ، أما عند الضغوط العالية فيتم تفاعل الانتهاء في الطور الغازي بمرودٍ كافٍ ويكون $\phi > 0$. وعند إنقاص الضغط يحدث تناقص جديد في الحدّ ($f_s + f_g$) نتيجة إمكانية حدوث عملية صدم ثلاثي التالي:

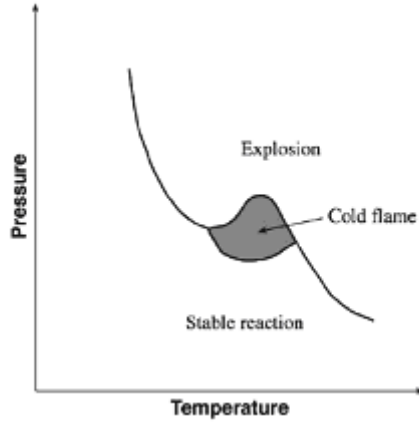


وبالتالي $\phi > 0$. وعند ضغط معين جديد، p_u ، تبلغ الحالة $\phi = 0$ أيضاً ويحدث الحدّ الثاني للانفجار. إذا بقيت درجة الحرارة ثابتة، تكون الحالة بين p_1 و p_u هي $\phi > 0$ ويكون التفاعل دوماً منفجراً.

2-4-4: أكسدة الهيدروكربونات:

تمت كثير من الأبحاث على تفاعل الهيدروكربونات مع الأكسجين، وهذه التفاعلات تشترك مع تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين في بعض الصفات، ولكنها تُظهر ميّزة إضافية وهي أنّه عند شروط معينة يُلاحظ نوع خاص من اللهب يدعى باللهب البارد (cold flame). يُفسر هذا اللهب بفرضية وضعها سيمينوف (Semenoff) تدعى انتكاس التفرّع (degenerate branching). تُظهر تفاعلات الهيدروكربونات مع الأكسجين غالباً فترة حث (inductive period) تُتبع بتفاعل سريع جداً، وخلال فترة الحث تتشكّل آثار من الألهيدات، والتي يمكن حذفها بإضافة الألهيدات إلى مزيج التفاعل، كما وتتشكّل أيضاً فوق أكاسيد، والتي يمكن كبت تشكّلها بطلي جدران المفاعل بكلوريد البوتاسيوم.

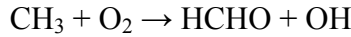
وُجد أنّ الباعث الرئيس للهب البارد هو الفورم ألهيد المهيّج إلكترونياً. كما دُرست حدود درجة الحرارة والضغط لحدوث اللهب البارد والانفجارات من قبل **تاونيند** ورفاقه (Townend et al) عام 1937، ويوضح الشكل (٦-٤) النتائج النموذجية. تكون حدود درجات الحرارة للهب البارد من أجل جميع الهيدروكربونات



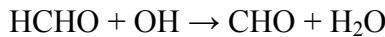
الشكل (٤-٦) يبيّن حدود الانفجار والتهب البارد من أجل تفاعل الهيدروكربونات مع O_2 .

في المجال $280 - 410^\circ C$ ، وتحدث الانفجارات عند الضغوط ودرجات الحرارة الأعلى من ذلك، ويبدو من الشكل وجود شبه جزيرة انفجار بين حدّي درجتي الحرارة، وهذا يخالف الوضع في التفاعل بين الهيدروجين والأكسجين والتي يكون فيها الانفجار محصوراً بين حدّي الضغط، الشكل (٤-٣).

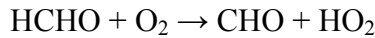
تُفسر الصفات الرئيسة لحركيّة أكسدة الهيدروكربونات بفرضية سيمينوف لانتكاس التفرّع، والذي يفرض فيها أنّ التفرّع لا يكون ناتجاً عن تفاعل الجذور الحرة مع الهيدروكربونات أو الأكسجين ولكن يعزى لتشكّل مركبات مرحلية ثابتة نسبياً (M) ويكون عمرها عدة ثوانٍ، ويتشكّل M من عمليات غير تفرّع السلسلة. يكون M قادراً على التفاعل بطريقتين: إما بإنتاج نواتج خاملة أو بتفاعل تفرّع يعطي جذرين حرين والتي تستطيع تشكيل مركبات مرحلية أكثر، فمثلاً في التفاعل بين CH_4 و O_2 يقوم الفورم ألدهيد بدور M والذي ينتج عن التفاعل التالي:



يستطيع HCHO القيام بتفاعل غير متفرّع مثل:

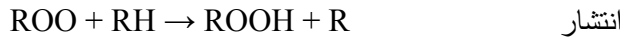
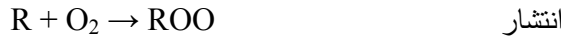


أو بعملية تفرّع مثل:

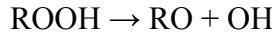


وكلا الجذرين الحرين الناتجين من التفاعل الأخير يستطيعان إنتاج HCHO.

إنّ تشكّل فوق الأكاسيد ليس مقصوداً على HO_2 وإنما يُمكن أن تكون من الشكل ROOH، فمثلاً عند احتراق RH تحدث التفاعلات العنصرية التالية:



وتكون ROOH الناتج الوحيد لكثير من تفاعلات أكسدة الهيدروكربونات في الطور الغازي وعند درجات الحرارة $100^\circ C$. ويُمكن أن تتفكك المركبات ROOH في تفاعل تفرّع لإعطاء جذور حرة جديدة تكون حاملة لتفرّع السلسلة في تفاعل أبطأ بكثير من التفاعلات السابقة:



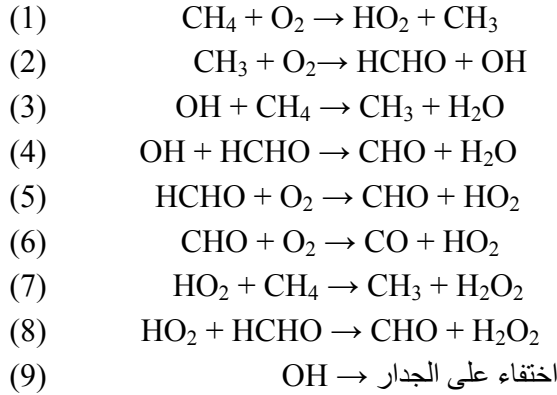
وهكذا فإنّ تفاعلات أكسدة الهيدروكربونات تبدي فترات حث أساسية، حيث تتطلب فترات زمنية حتى تصل تراكيز الجذور الحرة مثل RO و OH قيماً معيّنة.

بما أنّ حياة المركب المرحلي M طويلة نسبياً لذلك يتأخر حدوث التفرّع، وهذا يفسر الزيادة البطيئة في عدد الجذور الحرة والتي تؤدي إلى فترة حث. يزداد عدد الجذور الحرة في تفاعلات أكسدة الهيدروكربونات قبل حدوث الانفجار، هذا وإنّ نزع الجذور الحرة يكون مهماً، مما يجعل التفاعل أبطأ. هذا وإنّ اللهب البارد يُنكس الانفجارات التي سرعتها عالية، ولكن ليس كما في الانفجارات العادية. ويجب الإشارة إلى أنّه أثناء المرور خلال مجال اللهب البارد لا يستهلك مادة متفاعلة بشكل كبير، ونتيجة لذلك يجب على عامل التفرّع أن يغيّر إشارته خلال ذلك ولهذا لا يحدث إلا انتكاس التفرّع. يعتقد أنّ الانفجارات الحقيقية التي تحدث للهيدروكربونات هي انفجارات حرارية نتيجة التسخين الذاتي.

يُفسّر حدوث حدّي الانفجار الأدنى والأعلى كما يلي: يحدث الحد الأدنى بسبب أنّ انتكاس التفرّع يصبح أقل أهمية كلما كانت درجة الحرارة أخفض، وتصبح بطيئة جداً بحيث لا تسمح في ازدياد عدد الجذور الحرة. ويعود سبب حدوث الحد الأعلى للانفجار إلى حدوث بعض عمليات كسر السلسلة والتي تنافس تأخر التفرّع، وتصبح

أكثر أهمية كلما ارتفعت درجة الحرارة، ولهذا السبب يكون معامل درجة الحرارة سالباً عند شروط معينة.

فُرضت آليات مفصلة كثيرة لتفاعلات أكسدة الهيدروكربونات ومشتقاتها، فمثلاً في حالة أكسدة الميثان فرضت **كارميلوفا** ورفاقها (Karmilova et al) الآلية التالية:



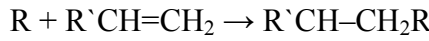
تتنبأ هذه الآلية بأنّ التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة للميثان ومن المرتبة الأولى بالنسبة للأكسجين، وهذا ما وُجد تجريبياً.

4-5: تفاعلات البلمرة: Polymerization reactions

هناك أنواع عدة من تفاعلات البلمرة، ومنها تفاعلات التكاثف (condensation) عندما تُحذف جزيئة ماء في كل مرة يتفاعل فيها زوج من الجزيئات، أما عندما تضاف جزيئة إلى أخرى فتدعى بتفاعلات الإضافة (addition). تحدث تفاعلات البلمرة في الطور الغازي بآليات معقدة ويمكن أن تكون من النوع الجزيئي أو أنّها تتضمن الجذور الحرة، أما في المحاليل أو المستحلبات فإما أن تكون بآلية بلمرة شاردية أو عن طريق الجذور الحرة تبعاً لكونها تفاعلات تكاثف أو إضافة. وستناول هنا تفاعلات البلمرة فقط التي تتضمن الجذور الحرة.

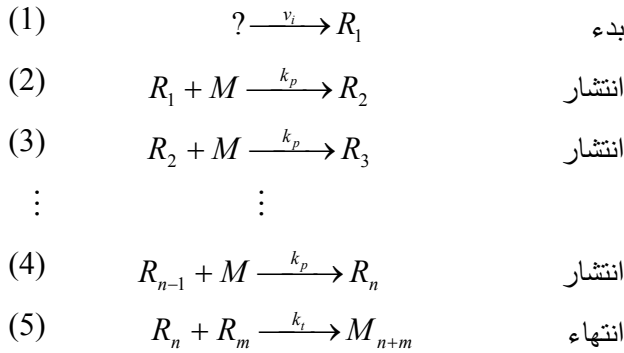
تتبلر المواد الألوفينية مثل الايتلين والستيرين بآليات الجذور الحرة، وتحدث التفاعلات إما في الطور الغازي أو في الطور السائل أو في المحاليل، وفي جميع الحالات تكون عمليات الجذور الحرة متماثلة. يختلف تفاعل البدء تبعاً للشروط، فمثلاً في حالة الايتلين يمكن أن يكون حرارياً وتشكّل الجزيئة جذراً حرّاً ثنائياً $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ،

أما في حالات أخرى كما في خلات الفنيل فيحدث إنتاج الجذور الحرة عن تأثير الأشعة الضوئية وتتم البلورة عند الدرجة العادية، كما يمكن أن تتم البلورة عن طريق إدخال جذر حر مثل H أو CH₃ إلى المونومير مثل خلات الفنيل. يمكن أن تتم البلورة الحفزية بوجود المستثيرات (sensitizers) مثل الأكسجين أو فوق الأكاسيد، حيث تُنتج هذه المستثيرات الجذور الحرة كما في فوق الأكاسيد عن طريق كسر الرابطة O - O. تكون خطوات الانتشار والانتهاج في جميع الحالات متماثلة، فمثلاً يكون تفاعل الانتشار في حالة إضافة الجذر الحر إلى رابطة مضاعفة من الشكل:



حيث ينتج جذر حر والذي بدوره يمكن أن يُضاف إلى رابطة مضاعفة، وتستمر هذه العملية مع تشكّل جذور حرة كبيرة والتي بدورها تستطيع أن تتفاعل مع جذر حر آخر لإعطاء الجزيئة الناتجة.

يتم تشكّل الجزيئة الكبيرة (المتبلورة) M_n من تكرار عددٍ معيّن من المونومير نفسه M عن طريق آلية الجذر الحر كما في التمثيل العام التالي:



حيث تُمثّل R₁ جذر حر يُبدئ البلورة و R_n جذر حر يتألف من R₁ مضاف إلى سلسلة (n-1) من جزيئات المونومير. وتُعدُّ جميع خطوات الانتشار لها ثابت السرعة ذاته k_p، ويكون ثابت السرعة لتفاعل الانتهاء k_t.

يُعطي تطبيق فرضية الحالة المستقرة على الأنواع R₁ إلى ما يلي:

$$v_i - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]([R_1] + [R_2] + \dots + [R_n]) = 0 \quad (42-4)$$

وتُعدُّ خطوة الانتهاء على أنها استهلاك للجذر الحر R₁ بالتفاعل مع R₁ و R₂... R_n

وهذا يقود إلى:

$$v_i - k_p[R_1][M] - k_t[R_1]\sum_1^n [R_n] = 0 \quad (43-4)$$

يكون من أجل R_2 ، وبالمشابهة، ما يلي:

$$k_p[R_1][M] - k_p[R_2][M] - k_t[R_2]\sum_1^n [R_n] = 0 \quad (44-4)$$

ومن أجل R_n نحصل على ما يلي:

$$k_p[R_{n-1}][M] - k_p[R_n][M] - k_t[R_n]\sum_1^n [R_n] = 0 \quad (45-4)$$

يدل مجموع أمثال هذه العلاقات على أنّ سرعة تفاعل البدء يكون مساوياً إلى مجموع سرعات جميع خطوات الانتهاء، أي:

$$v_i - k_t\left(\sum_1^n [R_n]\right)^2 = 0 \quad (46-4)$$

والتي تكتب بالشكل التالي:

$$\sum_1^n [R_n] = \left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{1/2} \quad (47-4)$$

تكون سرعة استهلاك المونومير هي:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]\sum_1^n [R_n] \quad (48-4)$$

وبالتعويض وفق العلاقة (47-4) ينتج لدينا:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{1/2} [M] \quad (49-4)$$

تُمثّل العلاقات السابقة مجموعة من العلاقات توضح مختلف أنواع الآليات المختلفة للبلمرة. فمثلاً إذا كانت خطوة البدء من المرتبة الثانية فإنّ سرعتها تكون:

$$v_i = k_i[M]^2 \quad (50-4)$$

ومن ثم تؤول العلاقة (49-4) إلى ما يلي:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]^2 \quad (51-4)$$

أما إذا كان تفاعل البدء يتم فوتوكيميائياً فإن $v_i = I$ ، حيث تُمثل I شدة الضوء الممتص، فإن سرعة استهلاك المونومير تُعطى بالعلاقة التالية:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{I}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (52-4)$$

أما إذا تضمن تفاعل البدء حفازاً C فإن سرعة تفاعل البدء يُعطى بما يلي:

$$v_i = k_i [C][M] \quad (53-4)$$

وعندها تصبح علاقة سرعة استهلاك المونومير من الشكل التالي:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2} [C]^{1/2} \quad (54-4)$$

يُعطى طول السلسلة بالعلاقة العامة التالية:

$$\gamma = -\frac{d[M]/dt}{v_i} \quad (55-4)$$

والتي تؤول من أجل تفاعل بدء من المرتبة الثانية إلى ما يلي:

$$\gamma = \frac{k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]^2}{k_i [M]} = k_p \left(\frac{1}{k_i k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (56-4)$$

4-6: العلاقات الحركية في الجمل التدفقية: kinetic equation for flow systems

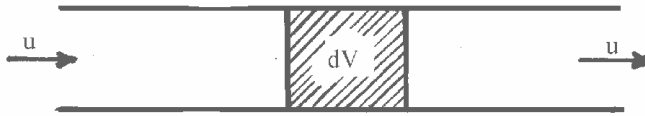
تُستخدم في الدراسات الحركية، وخاصةً تلك المُهتمة بالحصول على معلومات أساسية، عادةً الجمل المستقرة حيث تُدخل المواد المتفاعلة إلى وعاء التفاعل (المفاعل) ويُتبع تغيّر تركيزها بالطرائق العادية. لكن في بعض الحالات يكون من المناسب السماح لمزيج التفاعل بالتدفق ضمن المفاعل. تفيد الجمل التدفقية في دراسة التفاعلات عند ضغوط أو تراكيز منخفضة جداً، وللحصول في هذه الحالة على كمية كافية من النواتج يكون من الضروري إمرار تيارٍ من المواد المتفاعلة خلال المفاعل لمدة لا بأس بها، كما تفيد أيضاً في دراسة التفاعلات السريعة جداً. تكون التقنية المناسبة في

هذه الحالة هي طريقة التدفق الموقف (stopped-flow) الذي يُوقف فيها التدفق بسرعة وبصورة مفاجئة وتحلّل مباشرةً بتقنية مناسبة لمعرفة تغيّر التركيز مع الزمن.

تكون الجمل التدفقية على نوعين رئيسيين. لا يكون في النوع الأول خلط في المفاعل، مفاعل دون مخلط، ويدعى عادةً بالتدفق الكتلي (plug-flow). ويتضمن النوع الثاني خلط، مفاعلٍ بمخلط، وبحيث يكون الخلط شديداً بشكل كافٍ ليُكمل المزج ضمن المفاعل. هناك أوضاع بينهما ولكنها صعبة التحليل.

يُمرر في التدفق الكتلي مزيج التفاعل خلال المفاعل الذي يكون عادةً بشكل أنبوبي، الشكل (٧-٤)، بتدفق حجمي قدره u (يُعبّر عنه بوحدة l/s). إذا احتسبنا عنصراً حجمياً قدره dV في المفاعل، ولنفترض للسهولة أنّ سرعة التفاعل تعتمد على تركيز مادة متفاعلة واحدة (C) ، فإنّ معدّل اختفاء المادة المتفاعلة يُعطى، إذا كان التفاعل من المرتبة n ، بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k[C]^n \quad (57-4)$$



الشكل (٧-٤) يمثل التدفق الكتلي في مفاعل أنبوبي.

ويكون من ثم معدّل اختفاء المادة المتفاعلة في العنصر الحجمي dV مساوياً $k[C]^n dV$. بعد أن تعمل الجملة لفترةٍ كافية من الزمن تحدث حالة مستقرة، أي ليس هناك تغيّر في تركيز المادة المتفاعلة في العنصر الحجمي مع الزمن، وعندئذٍ تسهم العمليات الثلاث التالية:

- ١- دخول جزيئات المادة المتفاعلة من الوجه اليساري للعنصر الحجمي، ويكون عدد المولات الداخلة في الزمن dt مساوياً $u[C]dt$.
- ٢- خروج الجزيئات من الوجه اليميني للعنصر الحجمي، ويكون عدد مولات المادة المتفاعلة الخارجة من هذا الوجه في الزمن dt مساوياً $u([C] - d[C])dt$.
- ٣- اختفاء الجزيئات بالتفاعل الكيميائي ضمن العنصر الحجمي، ويكون عدد المولات المستهلكة في الزمن dt مساوياً $k[C]^n dVdt$.

إنَّ شرط حدوث الحالة المستقرة هو أنَّ يكون عدد مولات المادة المتفاعلة الداخلة إلى الوجه اليساري للعنصر الحجمي مساوياً إلى مجموع عدد مولات المادة المتفاعلة الخارجة من العنصر الحجمي دون تفاعل وعدد المولات المستهلكة منها نتيجة التفاعل، أي:

$$u[C]dt = u([C] - d[C])dt + k[C]^n dVdt \quad (58-4)$$

ومن ثم فإن:

$$-\frac{d[C]}{[C]^n} = \frac{k}{u} dV \quad (59-4)$$

وتكون حدود التكامل كما يلي:

$$-\int_{[C]_i}^{[C]_f} \frac{d[C]}{[C]^n} = \frac{k}{u} \int_0^{V_0} dV \quad (60-4)$$

حيث تُمثَّل V_0 حجم المفاعل الكلي و $[C]_i$ التركيز البدائي للمادة المتفاعلة لحظة دخول المفاعل و $[C]_f$ التركيز النهائي للمادة المتفاعلة عند خروجها من المفاعل. وبالمكاملة ينتج لدينا:

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{[C]_f^{(n-1)}} - \frac{1}{[C]_i^{(n-1)}} \right) = \frac{k}{u} V_0 \quad (61-4)$$

عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى يُعطي تكامل العلاقة (60-4) ما يلي:

$$\ln \frac{[C]_f}{[C]_i} = -k \frac{V_0}{u} \Rightarrow [C]_f = [C]_i \exp\left(\frac{-kV_0}{u}\right) \quad (62-4)$$

وحيث إنَّ النسبة V_0/u ما هي إلا الزمن اللازم حتى تعبر المادة المتفاعلة كامل المفاعل، لذلك تدعى النسبة V_0/u بزمن تماس التفاعل (contact time).

يمكن اختبار العلاقاتين (61-4) و (62-4) بتغيير النسبة V_0/u إما بتغيير معدّل التدفق أو حجم المفاعل. يفترض في المعالجة السابقة دوماً عدم حدوث تغيّر في حجم المواد أثناء سير التفاعل، إذ إنَّ حدوث أيّ تغيّر في الحجم فإنّه سيؤدي إلى تغيّر في معدّل التدفق الحجمي خلال التفاعل، وهذا سيؤدي إلى تعقيدات في علاقة السرعة.

عند استخدام مفاعل بمخلط حجمه V تكون سرعة تدفق المواد المتفاعلة هي $u[C]_i$ وسرعة خروج المواد المتفاعلة من المفاعل هي $u[C]_f$ ، ويكون الفرق بينهما

مساوياً إلى سرعة التفاعل ضمن المفاعل أي vV ، حيث تُمثّل v سرعة التفاعل في واحدة الحجم، وهكذا يكون:

$$u[C]_i - u[C]_f = vV \quad (63-4)$$

وبذلك تكون سرعة التفاعل في واحدة الحجم هي:

$$v = \frac{u([C]_i - [C]_f)}{V} \quad (64-4)$$

نُلاحظ من هذه العلاقة أنّ قياس التركيز البدائي والتركيز النهائي للمادة المتفاعلة عند معدّل تدفق معيّن يسمح بسهولة من معرفة سرعة التفاعل، وبتغيير التراكيز البدائية ومعدّلات التدفق يمكن تحديد مرتبة التفاعل ومن ثم ثابت سرعته.

تُفيد تقنية المفاعل التدفقي مع مخلط في دراسة التفاعلات التي يتشكّل فيها مركبات مرحلية ذات عمر طويل نسبياً لكشف نوعية هذه المركبات، إذ يصل تركيز هذه المركبات المرحلية في الجمل المستقرة إلى قيمةٍ عظيمةٍ ثم يتناقص. فمثلاً في التفاعل بين شوارد الحديد Fe^{3+} مع $S_2O_3^{2-}$ يظهر لون بنفسجي لا يلبث أن يختفي بعد مدة وجيزة، فإذا أُجري التفاعل في مفاعل تدفقي مع مخلط وضبطت الشروط التجريبية من سرعة تدفق وسرعة خلط يمكن تثبيت اللون البنفسجي وكشف المركب المسبب له بالطرق الطيفية مثلاً، حيث ثبت أنّ اللون البنفسجي ناتج عن المركب المرحلي $FeS_2O_3^+$.

4-7: بعض التقانات الخاصة لدراسة التفاعلات:

Some special techniques for reaction studies

أشرنا في الفصول السابقة إلى بعض التقنيات التي تُستخدم لدراسة التفاعلات التي لا تكون سريعة وبحيث تكون حياة نصف التفاعل لا تقل عن عدة ثوانٍ أو حتى عدة دقائق، حتى نتمكن من تحديد القياسات اللازمة مثل تعيين الكثافة الضوئية أو الناقلية الكهربائية أو إجراء التحليل الكيميائي. عند استخدام الطرائق التحليلية أو الفيزيائية العادية والتي يتم فيها مزج المواد المتفاعلة وتجانسها إما بالإضافة العادية أو الهز فإنّ زمن المزج يجب أن يكون قصيراً بالنسبة لزمن التفاعل. ولكن من أجل التفاعلات السريعة لا تكون الشروط التجريبية مناسبة، ومن ثم لا يمكن استخدام هذه الطرائق. للتغلب على هذه المشكلة يمكن إتباع عدة طرائق وهي:

١- يُمكن إنقاص سرعة التفاعل إما بإنقاص تراكيز المواد المتفاعلة أو بخفض درجة حرارة التفاعل.

- ٢- يُمكن إنقاص زمن المزج باستخدام طرائق التدفق.
- ٣- يُمكن تخريب التوازن بصورة فجائية ونتتبع التغيرات الكيميائية التي تنتج عن استرخاء الجملة حتى الوصول إلى توازن جديد (طرائق الاستراحة).
- ٤- يُمكن ملاحظة التنافس بين التفاعل المدروس مع تفاعل سريع معروف سرعة التفاعل.

إنّ التحدي الأكبر، من وجهة النظر التجريبية، هو اختيار التقنية التي تكون انسب للجملة المدروسة آخذين بالحسبان بعض العوامل مثل طبيعة المواد المتفاعلة وسرعة التفاعل ودرجة الحرارة والمُحل وغيرها. ومن أجل التفاعل المدروس من الضروري بيان فيما إذا كان التفاعل متوازناً أو لا عكوسياً، بالإضافة إلى ذلك يجب معرفة المادة الناتجة هل هي ثابتة أم لا؟ وما هي طبيعة المادة المتفاعلة والمركبات المرئية والنواتج؟. إنّ اختيار الطريقة التجريبية ستعتمد أيضاً على القيمة المتوقعة لثابت السرعة وعلى نوع المُحل المستخدم وعلى التقنيات التجريبية المتاحة لدراسة المواد المتفاعلة والنواتج وغيرها. سنبحث هنا في بعض التقنيات التجريبية المستخدمة لدراسة التفاعلات السريعة وكذلك بعض التقنيات المستخدمة لمعرفة المركبات المرئية وحركية التفاعل.

4-7-1: التقانات التدفقية: Flow techniques

طُوّرت هذه التقانة أولاً في عام 1923 من قبل هارتريج وروكتون (Hartridge and Roughton) عند دراستهما للتفاعل بين الهيموغلوبين والأكسجين بتقنية التدفق المستمر (continuous-flow)، كما في الشكل (٨-٤)، حيث يُجبر المُحلولان المتفاعلان الموضوعان في حُقن خاصة على الدخول إلى حجرة المزج



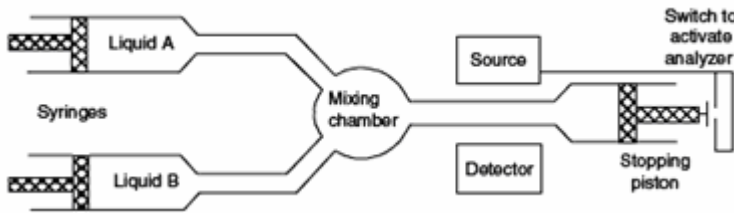
الشكل (٨-٤) يبيّن تمثيلاً لجهاز الجملة التدفقية المستمرة مع مصدر وكاشف الجهاز الطيفي.

(mixing chamber) بتطبيق ضغط معيّن، وبعد المزج يحدث التفاعل ويتدفق مزيج التفاعل من حجرة المزج إلى أنبوب المشاهدة، والذي يوضع عند نقطة منه جهاز الكشف لتتبع تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة، ويمكن أن يكون جهاز الكشف إما طيفياً أو حرارياً أو غيرها، ويُحدّد زمن التفاعل من معرفة معدّل التدفق والمسافة بين حجرة المزج ومكان الجهاز الكاشف للمادة المتفاعلة أو الناتجة وقطر الأنبوب. وبذلك نستطيع تحديد منحنى تركيز - زمن ومن ثم k . إذا كانت سرعة التدفق 10 m/s فإنّ مسافة 1 cm توافق زمن تفاعل 10^{-3} s . ويجب التذكير بأنّه من أجل جميع الموائع هناك معدّل تدفق ومن ثم الزمن الأصغري للمزج له حدّ معيّن، إذ إنّ التدفق يصبح مضطرباً عند عدد رينولد (Reynold) > 2300 ، ويعطى عدد رينولد بالعلاقة التالية:

$$Re = \frac{ud\rho}{\eta} \quad (65-4)$$

حيث تُمثّل u سرعة التدفق أو الانسياب و d قطر الأنبوب و ρ كثافة وسط التفاعل و η اللزوجة النوعية للوسط. للإبقاء على شروط الحالة المستقرة خلال التجربة فإنّه يتطلب استعمال كمية كبيرة من المواد المتفاعلة.

طوّرت طريقة أخرى تُعرف بطريقة التدفق الموقف (stopped-flow) بحيث تستخدم فيها كمية أقل بكثير من المواد المتفاعلة بالمقارنة مع طريقة التدفق المستمر، ويوضح الشكل (٩-٤) تمثيلاً توضيحياً للجهاز المستخدم في هذه التقنية. يُجبر المُحلّولان المتفاعلان من حقنيتين للدخول إلى حجرة المزج ومنها إلى أنبوب المشاهدة، وبعد فترة زمنية قصيرة جداً من الانسياب، $\sim \text{ms}$ ، يوقف التدفق فجأة عند امتلاء



الشكل (٩-٤) يبيّن رسماً توضيحياً لجهاز التدفق الموقف مع مصدر وكاشف الجهاز الطيفي.

الأنبوب باستخدام مكبس الإيقاف، ويُحدّد التركيز بواسطة مقياس كشف مناسب (مثل جهاز طيفي)، ويُحدّد تغيير تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة مع الزمن. بما أنّ التفاعل سريع لذا يجب تسجيل النتائج باستمرار إما بمسجل ذي سرعة كبيرة أو براسم

ذبذبات. إنَّ الطرائق التدفقية تُمكن من دراسة التفاعلات التي تمتلك $t_{1/2} > 10^{-3}$ s. كما أنَّها تُستخدم لدراسة حركية التفاعلات في الأطوار السائلة والغازية.

4-7-2: طرائق الاستراحة: Relaxation methods

تتم التفاعلات السريعة في المحاليل في زمن قصير جداً، 10^{-12} – 10^{-10} s، ويوافق هذا الزمن الوقت اللازم للانتشار إلى الحدّ التي تصبح المسافة بين الأنواع عند حدّ الاقتراب الأصغر، وهذه المسافة تكون عادةً في المجال 10^{-5} – 10^{-4} cm، وهكذا فإنّ الزمن اللازم للانتشار يكون في حدود 10^{-12} – 10^{-10} s. إذا تطلب الانتشار زمناً أطول فإنّ سرعة التفاعل تتعلق بلزوجة المُحل. يمكن دراسة حركية التفاعلات السريعة باستخدام طرائق الاستراحة للتفاعلات العكوسة، والتي وُضعت أصلاً بحيث لا تكون سرعة المزج والزمن متحكّمة في التفاعل، إذ تقوم على ترك التفاعل ليلبغ التوازن أولاً ومن ثم يُخرب وضع التوازن بصورة فجائية بطريقةٍ ما مثل قفزة بدرجة الحرارة أو قفزة بالضغط أو بـ pH ومن ثم قياس الزمن اللازم لعودة الجملة إلى التوازن الجديد، أي قياس زمن الاستراحة.

أوجد هذه الطريقة آيجن (Eigen)، الذي حصل على جائزة نوبل عام 1967، إذ استطاع تحديد ثوابت السرعة لتفاعلات إعادة ارتباط الشوارد الناتجة من توازن الحموض أو القلويات ضعيفة التشرّد. بعد إحداث القفزة، مثلاً في درجة الحرارة عن طريق تفريغ مكثفة مشحونة في وسط التفاعل، وتُلاحظ الجملة في أثناء عودتها إلى التوازن الجديد باستخدام تقنيات سريعة جداً وغالباً ما تكون الطرق الطيفية مثل ملاحظة امتصاص الأشعة فوق السمعية من قبل الجملة أو طيف الطنين المغناطيسي، ومن هذه القياسات يمكن حساب زمن الاستراحة ومنه تُحسب ثوابت السرعة كما وجدنا في الفقرة (٤-٣).

يمكن تخريب توازنات حمض-أساس بتغيّر سريع في pH الوسط، قفزة pH، ولانجاز ذلك تستعمل أنواع تستجيب بسرعة إلى مُحرضاتٍ خارجية قصيرة العمر مما يؤدي إلى انتقال بروتون إلى الوسط أو أخذ بروتون من الوسط. تستعمل نبضات ليزيرية كمصدر خارجي لتخريب توازن الجملة، كما يُدخل في الجملة حامل لون

(chromophore) وبحيث يكون ثابت توازن تشرده في حالته المهيجة أقل من ثابت توازن تشرده في السوية الطبيعية، وهكذا فإن امتصاص الضوء من نبضة ليزرية ستنتج بسرعة ملون مهيج والذي سينقل بروتون إلى المحل مما يسبب زيادة سريعة جداً في pH الوسط. تتطابق هذه المتطلبات مثلاً مع 2- نفتول-6- سلفونات في الماء، حيث pK_a هذه المادة في سويتها الطبيعية تساوي 9.1 بينما في السوية المحرّضة فتساوي 2، ويكون ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى الظاهري لانتقال البروتون إلى جزيئة الماء يساوي 10^9 s^{-1} . باستخدام نبضات ليزرية ذات تدفق فوتوني عالٍ ($\sim 10^{27} \text{ photons/cm}^2$) فإنه يمكن خلال 10 ns زيادة تركيز H_3O^+ مع 2- نفتول -6- سلفونات إلى 10^{-4} M ، أي تؤدي إلى تناقص في pH المحلول المائي من 7 إلى 4~.

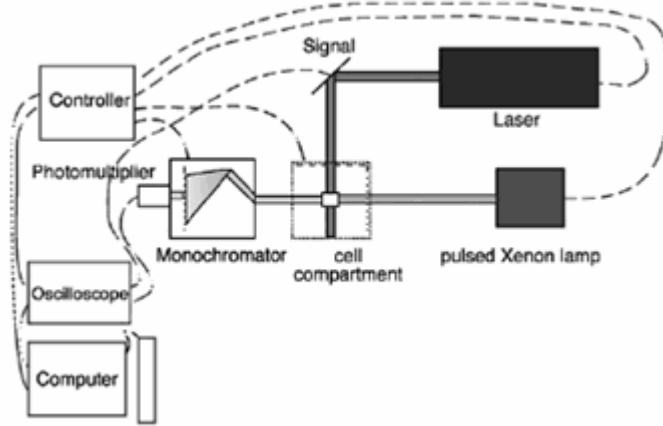
يجب عند استخدام طرائق الاستراحة أن يكون الزمن لتخريب التوازن أقل من زمن الاستراحة، وغالباً ما يتم ذلك بإحداث قفزة في درجة الحرارة باستخدام تيارات كهربائية عالية الشدة، وتكون هذه الطرائق من أجل أزمنة النصف 10^{-5} s ، أما من أجل أزمنة أقصر فيمكن استخدام حقول كهربائية عالية أو نبضات تحت الأحمر القريب ليزرية ذات شدات عالية.

4-7-3: التحلل بالضوء الوميضي: Flash photolysis

أوجد هذه الطريقة أولاً نوريش وبورتر (Norrish and Porter) في عام 1956، وساهم تطور الليزر عام 1960 إلى بلوغ هذه التقنية كامل مداها. إن هذه التقنية تمتلك مؤهلات عظيمة وتستخدم لدراسة الأنواع العابرة قصيرة العمر مثل الجذور الحرة والجذور الحرة الثنائية والأنواع المهيجة إلكترونياً والكربينات والأنواع العضوية وغير العضوية في حالة الأكسدة غير الثابتة وغيرها. تعتمد هذه التقنية على إضاءة مزيج متفاعل بومضة ضوئية شديدة زمنها 10^{-6} s ، وهذا يعني أن مرحلة البدء تكون فوتوكيميائية، وحيث إن الومضة شديدة فإن تركيز المركبات المرحلية تكون معتبرة، وعندئذ يمكن تحليل محتوى المفاعل طيفياً باستخدام طيف الامتصاص فوق البنفسجي أو المرئي أو طيف الطنين المغناطيسي. ويبيّن الشكل (١٠-٤) رسماً تخطيطياً لجهاز تحلل بالضوء الوميضي.

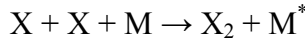
تم العمل الأولي في هذه التقنية باستخدام أنابيب انقراغ غازية، غالباً الزينون عند

الضغط 10 Torr ~، إذ يحدث الانفراغ عن طريق مكثفات عالية الجهد، ولا تزال هذه الطريقة مستخدمة من أجل التفاعلات التي تكون أزمنتها 10^{-5} s، ولكن من أجل العمليات الأسرع من ذلك يمكن استخدام أشعة الليزر لإنتاج ومضات شديدة في فترات نانو ثانية أو أقل، وبذلك تتم المرحلة الأولى بعد انتهاء فترة الومضة. لتحديد التركيز والتركييب بعد الومضة مباشرة، وعند استخدام الكاشف الطيفي، يمكن إتباعها بسلسلة سريعة من الومضات معروفة المدة بدقة عالية والأقل شدةً من الومضة الأولى وتسجيل طيف الامتصاص الناتج للمركبات المرحلية.



الشكل (١٠-٤) يُبين رسماً تخطيطياً لجملة تحلل بالضوء الومضي.

دُرس التحلل الضوئي لجزيئات الهالوجين وإعادة الاتحاد بين الذرات الناتجة وذلك باستخدام التحلل الضوئي بومضة زمنها 1 ns، تؤدي الومضة إلى تفكك X_2 وتشكّل $2X$ والمصير المحتوم لهذه الذرات هو إعادة اتحادها من جديد لتشكّل X_2 مع انتشار كمية من الحرارة، وإذا لم يتم استهلاك هذه الحرارة فإنّ الجزيئة ستفصل من جديد. من الطرق الهامة لاستهلاك الطاقة الزائدة هي الصدم الثلاثي من النوع:

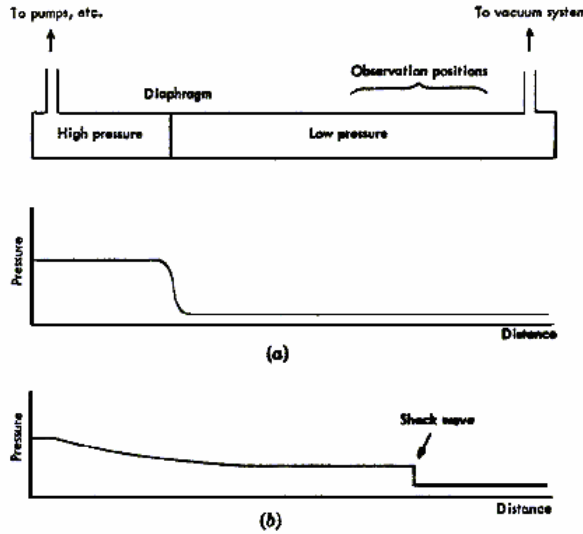


يمكن أن يكون الجسم الثالث أي غاز خامل أو جدران المفاعل. وُجد أنّ غاز NO يكون فعالاً جداً في هذه التفاعلات، ولقد بيّنت دراسة طيف التحلل الضوئي لهالوجين بعد الومضة الأولى مباشرة تشكّل المركب المرحلي NOX، وبناءً عليه فإنّ جزيئة NO تستطيع أن تتفاعل مع ذرات X لتشكّل أولاً NOX، أي أنّها تعمل دور كاسح

للجذور الحرة، بعدئذ تصدم ذرة X الثانية المركب المرهلي NOX وتحل محل NO لتشكّل X_2 .

4-7-4: تقنية أنبوب الصدمة: Shock tube technique

تستخدم هذه الطريقة في دراسة التفاعلات الغازية السريعة جداً. يعتمد مبدأ الطريقة على أنّ جملة التفاعل توضع في أنبوب معدني طويل عند ضغط منخفض، وتفصل عن غاز حامل عند ضغط عالٍ بغشاء (diaphragm) مناسب، كما في الشكل (٤-١١)، وعند تمزيق الغشاء تتشكل موجة صدم وأثناء مرورها فإنّ جزءاً من مزيج التفاعل يسخن بسرعة إلى درجات عالية مما يسبب في حدوث التفاعل في ولف جبهة الصدمة. يُنتج مجرى التفاعل ودرجة الحرارة بطرائق مختلفة، مثل راسم الذبذبات للحزم الضوئية، وبهذه الطريقة يمكن دراسة تفاعلات سريعة من مرتبة ميكرو ثانية.

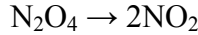


الشكل (٤-١١) يبين رسماً توضيحياً لأنبوب الصدمة.

يُمزق الغشاء إما بطريقة ميكانيكية، وذلك بزيادة ضغط الغاز الخامل، أو بآية وسيلة أخرى، يتحرك عندئذٍ مستوى موجة الصدمة على طول الأنبوب، قطره 15 cm وطوله 600 cm ، لا تكون الحدود حادة عند الموجة وذلك بسبب الفوضى الأولية، الشكل (٤-١١) (a)، ولكن بعد أن تكون الموجة قد قطعت مسافة صغيرة تصبح موجة صدمة حقيقية إذ يكون هناك حدود حادة جداً بين مجالات الضغط العالي

والضغط المنخفض، الشكل (١١-٤ b)، وخلال مرور الموجة ترتفع درجة حرارة الغاز إلى درجات عالية، ويمكن دراسة التفاعل باستخدام أجهزة مراقبة سريعة جداً عند نقاط مختلفة على طول الأنبوب.

هناك طرائق كثيرة لكشف موجة الصدمة وقياس سرعتها وتتبع تغيّر التركيب خلفها، وتعتمد هذه الطرائق على ملاحظة التغيّر الحاد في درجة الحرارة أو الضغط أو الكثافة أو الناقلية الكهربائية الناتجة عن تشتت الغاز، والأخيرة تكون سهلة جداً وتتم بغرس الكترودين بفرق جهد مناسب في الأنبوب. إنّ تتبع التفاعل الكيميائي عند وخلف موجة الصدمة صعب جداً، فمن الضروري تتبّع تغيّر تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة، وهذه تتم غالباً بملاحظة طيف الامتصاص لهذه المادة. كان من أول التفاعلات التي درست بهذه التقنية هو تفاعل تفكك غاز N_2O_4 من قبل **كارينجتون ودافيدسون** (Carrington and Davidson) عام 1953، حيث استخدم غاز النتروجين عند الضغط 1 atm والحاوي على نسبة 1% من غاز N_2O_4 ، أما الغاز الحامل للصدمة فهو غاز النتروجين عند الضغط 2 atm. إنّ مِيزة تمديد غاز N_2O_4 بالنتروجين هي أنّه عند مرور الصدمة عبر الغاز يمكن معرفة درجة الحرارة والخواص الأخرى بدقة عالية، وفي هذه الحالة يكون ارتفاع درجة الحرارة حوالي $25^\circ C$ وهذا الارتفاع يؤدي إلى تفكك بعض جزيئات N_2O_4 وفق التفاعل:



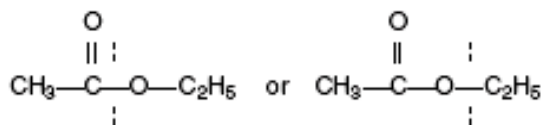
وحيث إنّ غاز ثنائي أكسيد الأزوت ملوناً فإنّه يمكن كشفه بسهولة من امتصاصه للضوء عند طول الموجة 4000 \AA .

4-7-5: طرائق الأثر : Tracer methods

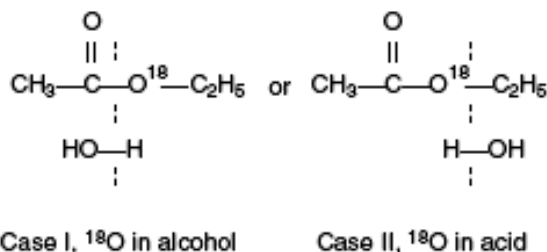
استطاعت الطرائق المختلفة المستخدمة في دراسة حركيّة التفاعلات أن تُزوّدنا بكم كبير من المعلومات المُهمّة لتفسير آلية التفاعلات، إلا أنّ هناك بعض التساؤلات لا زالت غير واضحة. مكّنت دراسة تتبّع أثر ذرة موسومة من توضيح كثيرٍ من الآليات، وسنذكر منها بعض الأمثلة.

- بيّنت الدراسة الحركيّة لتفاعل حمّة خلات الايتيل أنّه تفاعل من المرتبة الثانية،

مرتبة أولى بالنسبة لكل مادة متفاعلة، وأتت عندما تكون كمية الماء كبيرة يصبح من المرتبة الأولى الظاهرية. ولكن ما زال هناك سؤال لم يلق جواباً وهو: أي من الروابط C-O ستتكرر؟

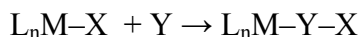


وبكلمة أخرى، هل ذرة الأكسجين في الاستر ستظهر في الحمض أم في الغول؟ يمكن الإجابة على هذا السؤال فقط إذا جعلنا ذرة الأكسجين هذه تختلف عن تلك في الماء. يمكن ذلك بدراسة تفاعل حلقة الاستر الحاوي على ذرة ^{18}O في الموضع المذكور، وهكذا فإن تفاعل الحلقة سيعطي ناتجين مختلفين اعتماداً على الرابطة التي ستتكرر، كما في الحالتين I و II:



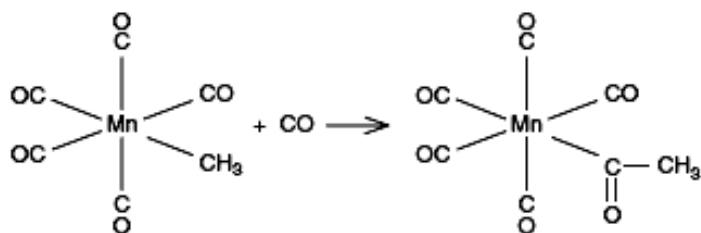
عند إجراء الحلقة وتحليل النواتج باقتفاء أثر ^{18}O وُجد أنها في جزيئة الغول مما يعني أن الحلقة تتم كما في الحالة I. وينتج عن ذلك أن الشاردة CH_3CO^+ تكون أكثر ثباتاً من الشاردة C_2H_5^+ ، ومن ثم فإن الشاردة CH_3CO^+ هي التي ستتفاعل مع المجموعة السالبة للماء (OH^-) ولن تكون ^{18}O في جزيئة الحمض.

- تدخل المركبات التساندية (المعدّات) في نوع من التفاعلات المهمة وهي تفاعلات الإقحام (insertion reactions)، وبحيث تدخل مُرتبطة بين المعدن المُرتبط بمُرتبطة أخرى، وتُمثّل هذه التفاعلات بالشكل العام التالي:

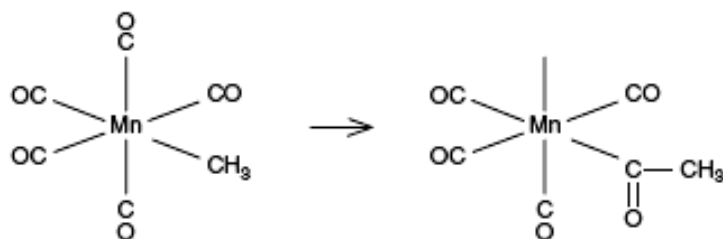


حيث تُمثّل M ذرة أو شاردة معدن و n عدد المُرتبطات من النوع L و X و Y مُرتبطات أخرى. نذكر من الأمثلة المهمة على هذا النوع من التفاعلات، والتي تُعطي

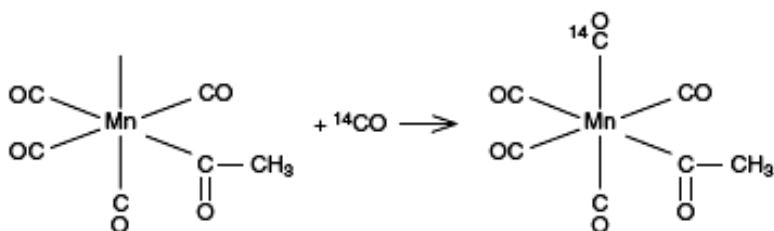
دراسة ذرة موسومة معلومات حركية مهمة، تفاعل إقحام CO في المعقد
[Mn(CO)₅-CH₃] التالي:



يمكن افتراض، كما توحي صيغة الناتج، أن CO تُقحم في الرابطة Mn-CH₃، ولكن عند استخدام CO المضافة بشكل موسوم ¹⁴CO وُجد تجريبياً أن ¹⁴C لا تكون مُتموضعة في المجموعة Mn-CO-CH₃. لهذا فإنّ التفاعل يتم حقيقةً بخطوة أولى تتضمن انتقال إحدى المُرتبطات CO المُرتبطة بالمعدن لتُقحم بين Mn وCH₃، أي:

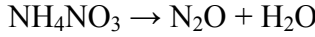


تُتبع هذه الخطوة بإضافة المُرتبطة الموسومة ¹⁴CO إلى المعدن لتحلّ محلّ جزيئة CO
المنقلة:

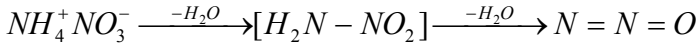


وفي هذه الخطوة فإنّ ¹⁴CO المضافة تذهب لإكمال كرة تساند المعدن ولا تكون هي المُقحمة في الرابطة Mn-CH₃. وهكذا نلاحظ أنه بدون استخدام النظير الموسوم ليس هناك طريقة للتفريق بين جزيئة CO وأخرى.

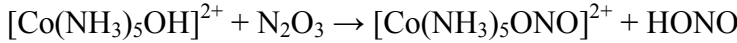
- عندما تتفكك NH₄NO₃ تحت شروط معينة يحدث التفاعل التالي:



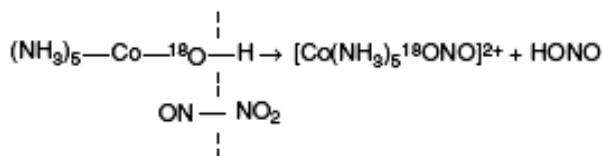
وبما أنّ الجزيئة N_2O خطية $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ بحيث تكون ذرة الأكسجين طرفية، وهذا يعني أنّ ذرتا النتروجين لا تكون متماثلة الموضع في الجزيئة. ومن المهم أن نعرف أي ذرة N في N_2O تأتي من NH_4^+ وأي منها تأتي من NO_3^- ، لمعرفة ذلك نستخدم ذرة N موسومة في شاردة الأمونيوم، $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ ، ونحلّل N_2O طيفاً باستخدام طيف IR، لأنّ الاهتزازات ستختلف تبعاً لموضع ^{15}N في الجزيئة الناتجة. توضح نتائج طيف IR أنّ الناتج يكون في الوضع ^{15}NNO ، وهذا يعني أنّ الشاردة NO_3^- لا تتفكك بصورة كاملة وإنما إحدى ذرات الأكسجين مرتبطة مع ذرة النتروجين ذاتها والتي بالأصل هي مرتبطة بها. بالرغم من أنّ هذه النتيجة ليست مفاجئة بشكل كبير إلا أنّها لا تزال مهمة لتظهر كيف أنّ تقنية الأثر يمكن استخدامها لمعرفة كيفية حدوث التفاعل. وبناءً على النتائج السابقة تكون الآلية المفروضة لتفاعل تفكك NH_4NO_3 هي التالية:



- إنّ تفحص التفاعل:

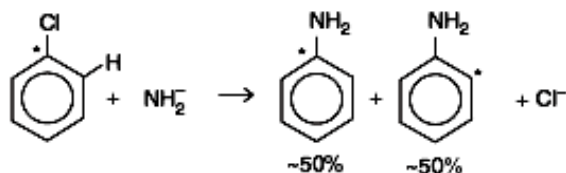


يظهر أنّه غير عادي، وذلك لأنّ التفاعل يحدث بسرعة، بينما تفاعلات الاستبدال لمعقدات Co^{3+} منخفضة اللف الذاتي تكون عادةً بطيئة. يحدث التفاعل بطريقة التفكك والتي تكون عادةً بطيئة. وأكثر من ذلك فإنّ الشكل المُتمائر الناتج $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ يكون أقل ثباتاً من الشكل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ الأكثر ثباتاً، وعلى ما يبدو، خلافاً للمألوف، أنّ الرابطة $\text{Co}-\text{OH}$ تكون سهلة الانكسار في هذه الحالة بسبب أنّ الروابط $\text{Co}-\text{L}$ تكون خاملة من الوجهة الحركية. تقود هذه الملاحظات إلى ضرورة استخدام طريقة الأثر لدراسة هذا التفاعل بحيث تستخدم الشاردة المعقدة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{18}\text{OH}]^{2+}$. بيّنت نتائج تحليل النواتج بأنّ النظير ^{18}O يوجد في الشاردة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ مما يدل على أنّ الرابطة $\text{Co}-\text{OH}$ لا تتكسر أثناء التفاعل. وبناءً عليه فإنّ التفاعل يتم بالآلية التالية:

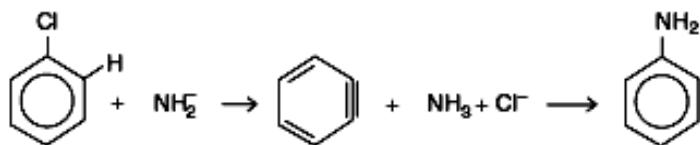


وهذا يدل حقيقةً على أنَّ التفاعل هو تفاعل تساند مُرتبطة وليس تفاعل استبدال. حصل على نتائج مماثلة عند دراسة تفاعل الحلمهة الحمضية لمعقد الكربوناتو، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ ، والذي يتم بآلية لا تتضمن كسر الرابطة Co-O.

- من الأمثلة النموذجية لاستخدام المركبات الموسومة بنظير في التفاعلات العضوية، نذكر التعرّف على المركب المرهلي البنزين. حيث أجرى روبييرت ورفاقه (Roberts et al) تفاعل كلورو البنزن مع شاردة الأميد NH_2^- لإعطاء الأنيلين، باستخدام طريق الأثر وذلك بإدخال ^{14}C في الموضع-1 (يشار إليه بـ *) في جزيئة كلورو البنزن، وكانت نتيجة التفاعل كما يلي:



يعتقد بأنّ التفاعل يتم عن طريق تشكّل البنزين كمرهلي كما في العملية التالية:

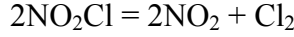


وتستطيع جزيئة NH_3 أن تُهاجم البنزين لتشكّل الرابطة C-N بصورة متساوية في كلا نهايتي الرابطة الثلاثية في البنزين، وهكذا يكون مردود 50% ~ لكنا الرابطتين $^{14}\text{C}-\text{N}$ و $^{12}\text{C}-\text{N}$. أي أنّ استخدام ^{14}C في المادة المتفاعلة 1- ^{14}C - كلورو بنزن يُعطي نتائج توضح طريقة أي ذرة كربون تهاجم بمجموعة NH_2 .

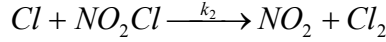
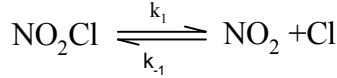
نجد من الأمثلة السابقة أنّ استخدام طريقة الأثر، تتبع الذرات الموسومة، تُعطي معلومات عن نوع المركبات المرهلية المتشكّلة أثناء سير التفاعل والتي لا يمكن كشفها بأي طريقة أخرى.

تمارين ومسائل

١- فرضت للتفاعل الغازي التالي:

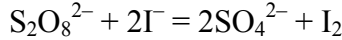


الآلية ثنائية الخطوة التالية:

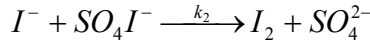
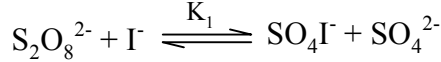


أوجد علاقة السرعة بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على Cl.

٢- فرضت للتفاعل في المحلول التالي:



الآلية ثنائية الخطوة التالية:

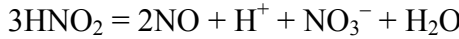


إذا كان التوازن الأول سريعاً والمرحلة الثانية بطيئة فعين المراتب الجزئية a و b

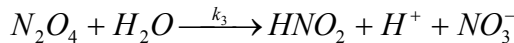
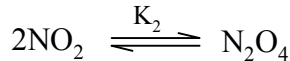
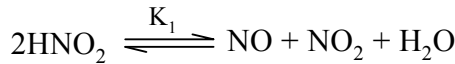
و c و d في العلاقة التالية:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^a [\text{I}^-]^b [\text{SO}_4^{2-}]^c [\text{I}_2]^d$$

٣- أوجد علاقة السرعة للتفاعل التالي:



يفترض أن آلية التفاعل هي التالية:



علماً أنّ التوازنين الأوليين سريعين، والمرحلة الثالثة بطيئة.

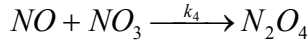
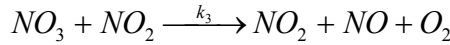
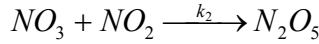
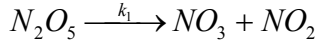
٤- يتفكك بخار N_2O_5 عند الدرجة 20°C وفق التفاعل التالي:



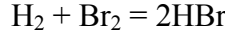
وُوجد تجريبياً أنّ التفاعل يخضع لحركيّة تفاعل من المرتبة الأولى ويقانون سرعة:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[N_2O_4]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = k[N_2O_5]$$

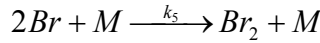
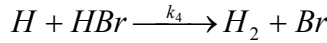
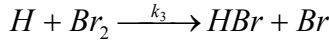
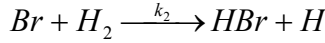
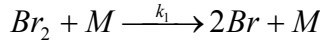
أثبت أنّ الآلية التالية تُحقق قانون السرعة التجريبي:



٥- فُرضت للتفاعل الغازي التالي:

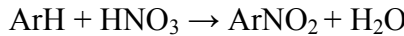


الآلية التالية:

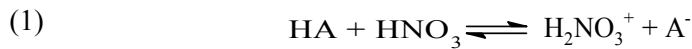


أوجد قانون السرعة المستنبط من هذه الآلية، بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة حاملة السلسلة.

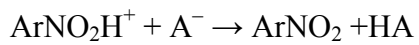
٦- تحدث نترجة المركبات العطرية بوجود حمض قوي (عادة حمض الكبريت) وفق التفاعل التالي:



فُرضت للتفاعل الآلية التالية:



(4)



أوجد قانون السرعة بتطبيق فرضية الحالة المستقرة.

الفصل الخامس

نظريات الحركة الكيميائية

CHEMICAL KINETICS THEORIES

عالجنا في الفصول السابقة قوانين السرعة لمختلف أنواع التفاعلات، وبيننا كيفية تحديد ثابت السرعة والطاقة التنشيطية للتفاعل. سنتناول في هذا الفصل السلوك التفصيلي للجزيئات في أثناء أكثر اللحظات الحاسمة للتفاعلات، والتي تحدث خلالها تغيرات كبيرة نتيجة اقتراب الجزيئات أو الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً، إذ تتوزع طاقات قريبة من طاقات تفكك الروابط على الروابط مما يؤدي إلى انفصال روابط وتشكل روابط جديدة وإعطاء النواتج. تعتمد سرعة العملية التي تتبادل فيها الجزيئات الذرات أو المجموعات الذرية، أو تتحول جزيئة بموجبها إلى شكلٍ متماثٍ آخر، على القوى الفاعلة عند ذروة التفاعل، وهذه بدورها تعتمد على الترتيب المفصل للجسيمات المشحونة كافةً لكل الجزيئات المتضمنة في العملية.

يكون التنبؤ الكمي لسرعات التفاعلات، وحساب ثابت سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة من المبادئ الأولية أو من خواص الأنواع المتفاعلة صعب جداً، ومع ذلك، وكما هي الحال في الكثير من المسائل المعقدة، يمكن بناء الصفات العامة أو استنتاجها ببساطة وطرقٍ يسيرةٍ من فرض بعض الافتراضات، ولا تبرز التعقيدات إلا عند الغوص بعمقٍ أكثر في التفاصيل. سنوضح في الفقرات القادمة أهم النظريات التي وضعت لتفسير وحساب ثابت السرعة للتفاعلات، وهذه النظريات تتضمن: نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال أو الحالة الانتقالية. تقوم نظرية التصادمات على فكرة أنّ التفاعل بين الجزيئات أو الأنواع المتفاعلة يمكن أن يحدث كنتيجة لتصادم الأنواع المتفاعلة مع بعضها بعضاً فقط، وهذه النظرية تتركز على إيجاد معدّل التصادمات ذات الطاقة الكافية. أما نظرية المعقد الفعّال فهي تعتمد على أنّ المواد المتفاعلة تشكل المعقد الفعّال والذي بدوره يتحول إلى نواتج، وهذه النظرية أكثر

شمولية من نظرية التصادمات وتغوص بشكل أكثر قُرباً لطبيعة الأنواع المتشكّلة أثناء اقتراب الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً.

5-1: نظرية التصادمات للتفاعلات الغازية: Collision theory of gas reactions

تمكّن أرينيوس في عام 1897 من معالجة سرعة التفاعلات بدءاً من قانون فعل الكتلة واستناداً لعلاقة فانت هوف التي تربط بين تغيّرات ثابت التوازن مع درجة الحرارة، واستطاع أن يشارك الطاقة التنشيطية للتفاعل مع الطاقة الحرّجة للتفاعل، وافترض وجود توازن بين الجزيئات الطاقية أو الفعّالة والجزيئات العادية، كما افترض أنّ الجزيئات الطاقية فقط هي التي تدخل في التفاعل، واستنتج علاقته الشهيرة التالية:

$$k_2 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1-5)$$

لاقت معالجة أرينيوس نجاحاً كبيراً كوّن هذه العلاقة تنطبق بشكلٍ جيّدٍ على كثيرٍ من التفاعلات، إلا أنّه لم يستطع أن يبيّن كيف تصبح الجزيئات فعّالة أو طاقية أو أن يفسر عامل التواتر.

استطاع لويس (Lewis) وتراوتز (Trautz) وهينشيلوود وغيرهم خلال العقد الثاني من القرن العشرين من تطوير المعالجة الكميّة للتفاعلات الغازية التي تقوم أساساً على كوّن الجزيئات المتصادمة هي التي تستطيع أن تتفاعل فقط وإذا كان مجموع الطاقات الحركيّة للجزيئات المتصادمة تساوي أو أكبر من الطاقة الحرّجة E^* فقط. وبناءً على ذلك فإنّ سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة يجب أن يكون مساوياً عدد التصادمات الكليّة في واحدة الحجم خلال ثانية (Z_{AA} أو Z_{AB}) مضروباً بالكسر من الجزيئات التي لها طاقة $E \geq E^*$ ، أي إنّ:

$$- \frac{dN^*}{dt} = (Z_{AA} \text{ or } Z_{AB}) \left(\frac{\Delta N}{N} \right) \quad (2-5)$$

حيث تُمثّل N^* عدد الجزيئات في واحدة الحجم (molecules/m^3) و Z_{AA} أو Z_{AB} عدد التصادمات الكليّة في واحدة الحجم خلال ثانية بوحدة ($\text{molecules coll./m}^3 \cdot \text{s}$) ويُمثّل

$\Delta N/N$ الكسر من أزواج الجزيئات التي لها طاقة $E \geq E^*$. أما إذا قُدِّرت Z_{AA} أو Z_{AB} بوحدة (mole coll./l.s) فإنَّ العلاقة (2-5) تُؤوَل إلى الشكل التالي:

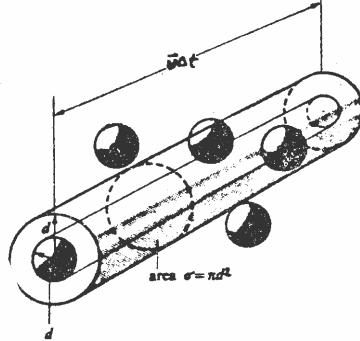
$$-\frac{dC}{dt} = (Z_{AA} \text{ or } Z_{AB}) \left(\frac{\Delta N}{N} \right) \quad (3-5)$$

سنبيِّن في الفقرتين القادمتين كيف يتم حساب Z_{AA} أو Z_{AB} و $\Delta N/N$.

5-1-1: التصادم ما بين الجزيئات: Intermolecular collisions

التصادم ما بين الجزيئات ما هو إلا الحادثة التي يكون فيها البعد بين مركزي جزيئتين مساوياً لمجموع نصفي قطريهما. إذا كان لدينا N جزيئة غازية متماثلة تشغل حجماً قدره V وكان قطر كل جزيئة مساوياً d فإنَّ عدد التصادمات التي تقوم بها جزيئة واحدة خلال وحدة الزمن مع بقية الجزيئات والذي يُدعى بتواتر الصدم (collision frequency) يمكن استنتاجه كما يلي:

إذا فرضنا (للتبسيط) أنَّ جميع الجزيئات بقيت ثابتة عدا واحدة فقط A ، وكانت هذه الجزيئة تسير بسرعة متوسطة قدرها v_a فإنَّ الصدم يحدث عندما تقع مركز جزيئة أخرى على سطح كرة تدعى بكرة الصدم نصف قطرها يساوي مجموع نصفي قطري الجزيئتين، أي d . عندما تسير الجزيئة A بسرعة v_a زمناً قدره Δt فإنَّها تصنع أسطوانة سطح مقطعها يساوي $\sigma = \pi d^2$ وطولها $v_a \Delta t$ ومن ثم فإنَّ حجمها يساوي $\pi d^2 v_a \Delta t$ ، وتدعى هذه الأسطوانة بأسطوانة الصدم، الشكل (٥-١)، فأَي جزيئة يقع مركزها على سطح كرة الصدم أو داخلها تستطيع الجزيئة A أن تصدمها. ويكون عدد الجزيئات التي تقع مراكزها داخل أسطوانة الصدم مساوياً $\pi d^2 v_a \Delta t N^*$ ، حيث تُمثَل



الشكل (٥-١) يبيِّن أسطوانة الصدم.

N^* عدد الجزيئات في واحدة الحجم، أي $N^* = N/V$ حيث V حجم الوعاء، ويكون $\pi d^2 v_a \Delta t N^*$ مساوياً عدد التصادمات التي تقوم بها الجزيئة المتحركة A خلال الزمن Δt . ومن ثم فإنّ تواتر الصدم أي عدد التصادمات التي تقوم بها الجزيئة خلال واحدة الزمن يساوي المقدار $\pi d^2 v_a N^*$. وبما أنّ الجزيئات لا يمكن أن تكون ثابتة، فإذا أخذنا بالحسبان السرعات النسبية للجزيئات المتصادمة وتوزّع السرعة الجزيئية كلّها فإنّ v_a يجب ضربها بالعامل $\sqrt{2}$ ، ومن ثمّ فإنّ تواتر الصدم z يُعطى بالعلاقة التالية:

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 v_a N^* \quad (4-5)$$

ويكون عدد التصادمات الكلية التي تقوم بها الجزيئات المتماثلة كلّها في واحدة الزمن يساوي:

$$Z_{AA} = zN^*/2 \quad (5-5)$$

لقد أُدخل العامل $1/2$ لأنّ التصادم بين A و A' هو نفسه التصادم بين A و A' ويُعدّ تصادمًا واحدًا، وهكذا فإنّ عدد التصادمات الكلية في واحدة الحجم خلال واحدة الزمن يساوي:

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 v_a (N^*)^2 \quad (6-5)$$

ولكن السرعة المتوسطة للغاز تُعطى وفقاً للنظرية الحركية للغازات بالعلاقة التالية:

$$v_a = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (7-5)$$

حيث تُمثّل m كتلة الجزيئة و T درجة حرارة الغاز بالكلفن و R ثابت الغازات العام و M الكتلة الجزيئية للغاز. وبالتعويض عن v_a من العلاقة (7-5) في العلاقة (6-5) نحصل على ما يلي:

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} (N^*)^2 = 2d^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (N^*)^2 \quad (8-5)$$

مثال: يحوي وعاء حجمه 100 cm^3 على كمية من غاز النيتروجين عند الدرجة 300 K فإذا علمت أنّ ضغط الغاز يساوي 500 Torr وقطر جزيئة النيتروجين $d = 3.75 \text{ \AA}$ ، فاحسب ما يلي: v_a و N^* و z و Z_{AA} .

الحل:

تُحسب v_a من العلاقة (7-5) فيكون:

$$v_a = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8(8.314)(300)}{3.14(0.028)} \right)^{1/2} = 471.21 \text{ m.s}^{-1}$$

ويكون عدد الجزيئات في وحدة الحجم هو:

$$N^* = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad (i)$$

ولكن الضغط يساوي:

$$P = \frac{500}{760} (1.01325 \times 10^5) = 6.6661 \times 10^4 \text{ N.m}^{-2}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$N^* = \frac{P}{kT} = \frac{6.6661 \times 10^4}{(1.38 \times 10^{-23})(300)} = 1.6102 \times 10^{25} \text{ molecules / m}^3$$

ويُحسب تواتر الصدم من العلاقة (4-5):

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 v_a (N^*) = \sqrt{2} (3.14) (3.75 \times 10^{-10})^2 (471.21) (1.6102 \times 10^{25})$$

$$z = 4.7381 \times 10^9 \text{ coll./s}$$

إنّ عدد التصادمات الكلية في وحدة الحجم خلال ثانية واحدة، وفق العلاقة (5-5) هو:

$$Z_{AA} = zN^*/2 = (4.7381 \times 10^9)(1.6102 \times 10^{25})/2 = 3.8146 \times 10^{34} \text{ coll./m}^3 \cdot \text{s}$$

وهكذا فإنّ عدد التصادمات الكلية في الوعاء الذي حجمه $100 \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ m}^3$ خلال

ثانية يساوي المقدار:

$$Z_{AA}(10^{-4}) = 3.8146 \times 10^{30} \text{ coll/s}$$

إذا كانت الجزيئات غير متماثلة، مثلاً إذا وُجد غازان A و B، فإنّ العلاقتين

(7-5) و (8-5) تعدّان قليلاً، فالسرعة المتوسطة تصبح:

$$v_a = \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (9-5)$$

حيث تُمثّل μ الكتلة المختزلة وتُعطى بالعلاقة التالية:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \right) / L \quad (10-5)$$

حيث تُمثّل L عدد أفوغادرو و M_A الكتلة الجزيئية للغاز A و M_B الكتلة الجزيئية للغاز

B. وإذا كان عدد جزيئات A في وحدة الحجم $(N^*)_A$ وعدد جزيئات B في وحدة الحجم

$(N^*)_B$ فإنّ العلاقة (6-5) تصبح بالشكل التالي:

$$Z_{AB} = \pi(d_{AB})^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} (N_A^*)(N_B^*) \quad (11-5)$$

حيث تُمثّل d_{AB} القطر الوسطي للجزيئتين أو نصف قطر كرة الصدم $(r_A + r_B)$:

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} = r_A + r_B \quad (12-5)$$

إذا فُدرت Z_{AA} أو Z_{AB} بوحدة mole coll/l.s فإنّ العلاقتين (8-5) و(11-5) تُقسمان على 10^3L فتصبحان بالشكل:

$$Z_{AA} = \frac{2d^2}{10^3 L} \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (N^*)^2 \text{mole.coll / l.s} \quad (13-5)$$

$$Z_{AB} = \pi \frac{(d_{AB})^2}{10^3 L} \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} (N_A^*)(N_B^*) \text{mole.coll / l.s} \quad (14-5)$$

بما أنّ $N^* (\text{molecules/m}^3) = 10^3 \text{CL}$ ، حيث C تُمثّل التركيز بوحدة mol/l أو M ، فإنّ Z_{AA} و Z_{AB} بوحدة $M. s^{-1}$ تُعطى بالعلاقتين التاليتين:

$$Z_{AA} = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} [A]^2 (10^3) \text{mole.coll / l.s} \quad (15-5)$$

$$Z_{AB} = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} [A][B] (10^3) \text{mole.coll / l.s} \quad (16-5)$$

2-1-5: الكسر المُنشّط من الجزيئات $\Delta N/N$:

تأتي الطاقة الحرّجة E^* اللازمة للتفاعل من الطاقة الحركية للحركة النسبية لجزيئتين تتصادمان مباشرةً على محور واحد. هذا وإنّ احتمال إيجاد جزيئة كتلتها m بمركبة سرعة على أحد المحاور (مثلاً المحور x) وتقع في المجال v_x و $dv_x + v_x$ تُعطى وفقاً لبولتزمان - ماكسويل بالعلاقة التالية:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \quad (17-5)$$

حيث تُمثّل k ثابت بولتزمان و $\varepsilon_x = mv_x^2/2$ مركبة الطاقة الحركية على المحور ox . تُمثّل العلاقة (17-5) الكسر من الجزيئات التي لها مركبة سرعة على المحور ox تقع بين v_x و $dv_x + v_x$. أما عندما تتحرك الجزيئة في مستوى، أي أنّ سرعة

الجزئية لها مركبتا سرعة على محورين (درجتي حرية انتقالية) ox و oy حيث مركبتا السرعة عليهما هي v_x و v_y ، فإن السرعة الكلية للجزئية v يمكن حسابها من العلاقة:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2$$

وعندئذٍ تصبح علاقة بولتزمان بالشكل التالي:

$$\frac{dN(v)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y \quad (18-5)$$

حيث تُمثّل $dN(v)/N$ الكسر من الجزيئات التي لها مركبات سرعة في المجال $(v_x + dv_x$ و v_y) و $(v_y + dv_y$ و v_x) أو عند المجال $(v + dv$ و $v)$ ، وحيث أنّ مركبات السرعة أشعة موجّهة (vector) في مستوي فإن $dN(v) = 2\pi v dv$ ، وتؤول العلاقة (18-5) إلى ما يلي:

$$\frac{dN(v)}{N} = \left(\frac{m}{kT} \right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv \quad (19-5)$$

إنّ احتمال كَوْن جزيئة واحدة تتحرك في مستو ولها مركبتي السرعة v_x و v_y حيث يكون $v^2 = v_x^2 + v_y^2$ هو ذاته كاحتمالية جزيئتين متصادمتين ولكلٍ منها سرعة أحادية البعد حيث يكون $v^2 = v_A^2 + v_B^2$. يُعطى توزّع الطاقات الجزيئية وفقاً للعلاقة (19-5)، وباعتبار أنّ $\varepsilon = mv^2/2$ و $d\varepsilon = mv dv$ ، بالعلاقة التالية:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (20-5)$$

وللحصول على الكسر من التصادمات التي لها طاقة ε^* ، حيث تُمثّل ε^* الطاقة الحرجة التي يجب أن تمتلكها الجزيئة زيادة عن طاقتها الحركية المتوسطة حتى تستطيع أن تتفاعل، نُكامل العلاقة (20-5) فنحصل على ما يلي:

$$\int_{\varepsilon^*}^{\infty} \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \int_{\varepsilon^*}^{\infty} \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{kT}\right) \quad (21-5)$$

ومن ثم فإنّ الكسر من الجزيئات المالكة للطاقة الحرجة E^* وتستطيع الدخول في التفاعل يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta N}{N} = \exp\left(\frac{-\varepsilon^*}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \quad (22-5)$$

3-1-5: ثابت السرعة وفقاً لنظرية التصادمات:

نستطيع الحصول على علاقة ثابت السرعة وفقاً لنظرية التصادمات لتفاعل من المرتبة الثانية بسهولة وذلك كما يلي:

- إذا كان التفاعل من الشكل: $A \rightarrow P$ وكانت مرتبة التفاعل الثانية بالنسبة للمادة A فإنه بتعويض العلاقتين (5-15) و (5-22) في العلاقة (5-3) نحصل على ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = Z_{AA} \frac{\Delta N}{N} = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (10^3) [A]^2 \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (23-5)$$

ولكن سرعة التفاعل في هذه الحالة تُعطى بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2 \quad (24-5)$$

بمقارنة العلاقتين (5-23) و (5-24) نجد أن k_2 بوحدة $M^{-1}.s^{-1}$ تُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_2 = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (10^3) \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (25-5)$$

وإذا قُدرت d و R و M بوحدات الجملة السغوية فتصبح العلاقة (5-25) بالشكل التالي:

$$k_2 = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (10^{-3}) \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (26-5)$$

- إذا كان التفاعل من الشكل: $A + B \rightarrow P$ وكانت المرتبة الجزئية لكل مادة متفاعلة هي الواحدة فإن سرعة التفاعل تكون:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2 [A][B] \quad (27-5)$$

وبتعويض العلاقتين (5-16) و (5-22) في العلاقة (5-3) نحصل على ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = Z_{AB} \frac{\Delta N}{N} = 2\sqrt{2}Ld_{AB}^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (10^3) [A][B] \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (28-5)$$

بمقارنة العلاقتين (5-27) و (5-28) نجد أن k_2 بوحدة $M^{-1}.s^{-1}$ تُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_2 = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} (10^3) \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (29-5)$$

وإذا قُدِّرَت d و R و μ بوحدات الجملة السغوية فتصبح العلاقة (29-5) بالشكل التالي:

$$k_2 = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} (10^{-3}) \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (30-5)$$

تُكتب العلاقتان (25-5) و (29-5) بالشكل التالي:

$$k_2 = A \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) = AT^{1/2} \exp\left(\frac{-E^*}{RT} \right) \quad (31-5)$$

وعندما تكون الجزيئات المتفاعلة متماثلة يكون لدينا:

$$A = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} (10^3) \quad (32-5)$$

$$A' = 2Ld^2 \left(\frac{\pi R}{M} \right)^{1/2} (10^3) \quad (33-5)$$

وعندما تكون الجزيئات المتفاعلة من نوعين مختلفين يكون لدينا:

$$A = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} (10^3) \quad (34-5)$$

$$A' = 2\sqrt{2}L(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi k}{\mu} \right)^{1/2} (10^3) \quad (35-5)$$

تُعدّ العلاقتان (25-5) و (29-5) أو (32-5) و (34-5) الانجاز الأولي المهم لنظرية التصادمات التي كانت وقت ظهورها مفيدة جداً، وتشبه العلاقتان (25-5) و (29-5) علاقة أرينيوس التي توضح العلاقة بين ثابت السرعة ودرجة الحرارة، إلا أنّ الثابت A في العلاقتان السابقتين يكون بوحدتي $M^{-1} \cdot s^{-1}$ هو:

$$A = \frac{Z_{AB}}{[A][B]} \quad \text{أو} \quad A = \frac{Z_{AA}}{[A]^2} \quad (36-5)$$

وليس مجرد ثابت سابق للتابع الأسّي أو عامل التواتر.

إذا أخذنا لوغاريتم العلاقة (25-5) أو (29-5) واشتققناها بالنسبة لدرجة الحرارة ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E^*}{RT^2} = \frac{RT/2 + E^*}{RT^2} \quad (37-5)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة أرينيوس التالية:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (38-5)$$

نجد أنّ الطاقة التنشيطية التجريبية لتفاعل ترتبط مع الطاقة الحرّجة E^* بالعلاقة التالية:

$$E_a = E^* + RT/2 \quad (39-5)$$

مثال: وُجد من أجل التفاعل الغازي عند الدرجة 673 K التالي: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
 أنّ الطاقة التنشيطية التجريبية $E_a = 179084 \text{ J/mol}$ وأنّ $A_{\text{obs}} = 2.7239 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ فإذا علمت أنّ قطر جزيئة HI تساوي 3.5 \AA والتركيز $[\text{HI}] = 0.1 \text{ M}$ ، فاحسب عدد التصادمات الكليّة التي تقوم بها جزيئات HI خلال ثانية بوحدة $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ ثم احسب A و k_2 وفق نظرية التصادمات وقارنها مع القيم التجريبية.

الحل:

نطبق العلاقة (15-5) فنحصل على ما يلي:

$$Z_{AA} = 2Ld^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} [\text{A}]^2 (10^3)$$

$$Z_{AA} = 2(6.0225 \times 10^{23})(3.5 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{(3.1416)(8.314)(673)}{0.12791} \right)^{1/2} [0.1]^2 (10^3)$$

$$Z_{AA} = 5.4699 \times 10^8 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

ونحصل على A_{cal} وفق نظرية التصادمات من العلاقة (36-5) فنجد:

$$A_{\text{cal}} = \frac{Z_{AA}}{[\text{A}]^2} = \frac{5.4699 \times 10^8}{(0.1)^2} = 5.4699 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

نلاحظ أنّ A_{obs} أصغر من A_{cal} .

تكون الطاقة الحرّجة للتفاعل:

$$E^* = E_a - RT/2 = 179084 - (8.314)(673)/2 = 176286.339 \text{ J/mol}$$

ومن ثم يكون ثابت السرعة وفق نظرية التصادمات هو :

$$k_{cal} = A_{cal} \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) = 5.4699 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-176286.339}{(8.314)(673)}\right)$$

$$k_{cal} = 1.13524 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

يكون ثابت السرعة الملاحظ تجريبياً هو :

$$k_{obs} = A_{obs} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = 2.7239 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-179084}{(8.314)(673)}\right)$$

$$k_{obs} = 2.7239 \times 10^{10} (1.2588 \times 10^{-14}) = 3.4288 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ونلاحظ أيضاً أنّ $k_{obs} < k_{cal}$.

إنّ الطاقة التنشيطية خاصة معقّدة للجزيئات، لذلك لا نتوقع الحصول على مطابقة جيدة بين القيمّ التجريبية والقيمّ المحسوبة من النظرية البسيطة. ومن جهةٍ أخرى فإنّ عامل التواتر A يكون مُعرّفاً جيداً، وبعيداً عن بعض الشك حول ما نعبه من سطح مقطع الصدم، ويمكن حسابه بسهولة لأنّه يعتمد على كتلة الأنواع وأقطار الأنواع المتضمنة في الصدم وعلى درجة الحرارة.

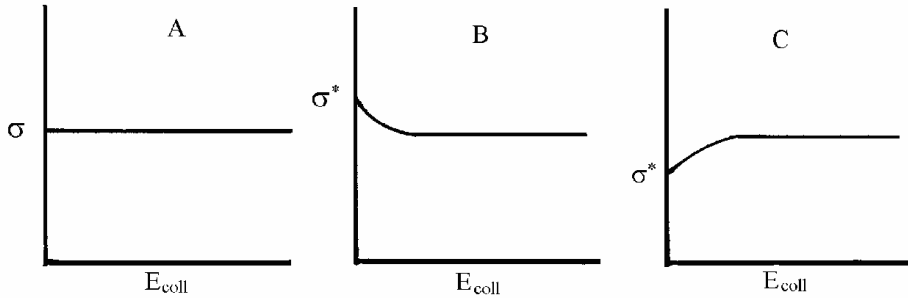
لوحظ في بعض التفاعلات تطابقاً مقبولاً بين القيمّ النظرية والقيمّ التجريبية لعامل التواتر وثابت السرعة، وبمعامل بحدود 10، وهذا يكون حقيقةً في التفاعلات الغازية التي تتضمن جزيئات بسيطة، وكذلك في كثيرٍ من التفاعلات في محلول وخاصةً تلك التي تتضمن جزيئات أو شوارد بسيطة. لكن لوحظ في بعض التفاعلات وخاصةً التي تتضمن جزيئات كبيرة أو معقّدة بأنّ سرعة تفاعلاتها التجريبية تختلف كثيراً عن القيمّ المعيّنة من نظرية التصادمات. فمثلاً وُجد أنّ التفاعلات الغازية بين الجذور الحرة والجزيئات تتم ببطء أكثر مما هو متوقع نظرياً، بينما في التفاعلات بين الأميئات الرباعية ويوديد الألكيل في المحاليل تتم عادة بسرعات أقل بحدود 10^{-5} – 10^{-8} مما هو متوقع نظرياً، وهنا يمكن أن يلعب المُحل دوراً في سرعة التفاعل. كذلك وُجد في بعض التفاعلات المعيّنة أنّها تتم بسرعة أكبر مما هو متوقع نظرياً، ويبيّن الجدول (٥-١) قيمّ $\log A^*$ المعيّنة تجريبياً والمحسوبة من نظرية التصادمات وكذلك الطاقة الحرجة E^* لبعض التفاعلات.

الجدول (١-٥) قيم ثوابت بعض التفاعلات ثنائية الجزيئة.

التفاعل	E* (kJ/mol)	log A`		P
		التجريبية	الحسابية	
2NOCl → 2NO + O ₂	108	9.51	9.47	1.1
2NO ₂ → 2NO + O ₂	111	8.42	9.85	0.038
NO + NO ₂ Cl → NOCl + NO ₂	27.6	7.73	9.76	0.01
NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	9.6	7.80	9.90	0.008
NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	28	8.60	9.84	0.06
NO + Cl ₂ → NOCl + Cl	82	8.00	9.87	0.014
CO + Cl ₂ → COCl + Cl	214.6	8.50	9.87	0.04
H + D ₂ → HD + D	27.2	9.00	10.45	0.035
Br + H ₂ → HBr + H	73.6	9.31	10.23	0.12
H + HBr → H ₂ + Br	3.8	8.91	10.39	0.033
H + Br ₂ → HBr + H	3.8	9.83	10.65	0.15
Br + HBr → Br ₂ + H	174.9	9.13	9.83	0.20
CH ₃ + H ₂ → CH ₄ + H	41.8	7.25	10.27	9.5x10 ⁻⁴
CH ₃ + CHCl ₃ → CH ₄ + CCl ₃	24.3	6.10	10.18	8.3x10 ⁻⁵
2-Cyclopentadiene → dimer	60.7	3.39	9.91	3.0x10 ⁻⁷

نلاحظ من هذا الجدول أنه من أجل بعض التفاعلات تكون $A'_{obs} < A'_{cal}$ ، وهذا يعني أنّ الصدم بالطاقة الكافية لا يكون المعيار الوحيد للتفاعل وإنّما هناك عوامل أخرى مثل التوجّيه النسبي للأنواع المتصادمة وغيرها يجب أن تؤخذ بالحسبان، ومن أجل تفاعلات أخرى تكون $A'_{obs} > A'_{cal}$ ، وهذا يدل على أنّ التفاعل يحدث بسرعة أكبر من تصادم الجزيئات. تعتمد A' المحسوبة على سطح مقطع الصدم $\sigma = \pi d^2$ غير الفعّال، بينما A'_{obs} تعتمد على قيم سطح الصدم الفعّال σ^* والذي يعتمد على التأثيرات المتبادلة بين الأنواع المتفاعلة. نُذكر بأنّ النظرية الحركية البسيطة للغازات تقوم على افتراض أنّ الجزيئات أو الذرات عبارة عن كرات صلبة وليس هناك تأثير متبادل بينها مما يعني أنّ سطح مقطع الصدم مستقل عن الطاقة وأنّ الصدم مرّن، كما يتضح من الشكل (٢-٥). أما إذا كان هناك تأثير تجاذبي بين الأنواع المتصادمة فإنّ الأنواع عند السرعات المنخفضة نسبياً سوف تقترب من بعضها بعضاً حتى لو كان مركز الجزيئة خارج كرة الصدم ومن ثم سيحدث صدم أكثر، ويمكن

القول إنها ستقدم مساحة مقطع أوسع عند طاقات الصدم المنخفضة، أي $\sigma > \sigma^*$ ، كما يتضح من الشكل (٢-٥) B، وهذا يقود إلى أن تكون $A'_{obs} > A'_{cal}$. أما إذا كان هناك تأثير تنافري بين الجزيئات أو الذرات المتصادمة فإن الجزيئات يمكن أن تمر بالقرب من بعضها دون أن تصطدم وعندئذ يكون $\sigma < \sigma^*$ ، كما في الشكل (٢-٥) C وهذا يقود إلى أن تكون $A'_{obs} < A'_{cal}$. يدل هذا على أن مسافة الاقتراب اللازمة للصدم الفعال تختلف كلاً عن المسافة التي تقود ببساطة إلى الانحراف عن اتجاه الحركة.



الشكل (٢-٥) تغيرات سطح مقطع الصدم مع طاقة الصدم.

يمكن أخذ هذه التأثيرات، متطلبات التوجيه والمسافة وغيرها، بالحسبان إذا ما استعضنا عن سطح مقطع الصدم σ في العلاقات التي تُحدّد A' أو A أو k_2 بسطح مقطع الصدم الفعال σ^* ، ومن الطرائق المناسبة لذلك إدخال العامل التجريبي P والذي يدعى **بالعامل البنيوي (steric factor)** في العلاقات التي تحسب A' أو A أو k_2 . يُعرّف العامل البنيوي بالعلاقة التالية:

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{A'_{obs}}{A'_{cal}} = \frac{A_{obs}}{A_{cal}} \quad (40-5)$$

وتصبح العلاقتان (26-5) و(30-5) بالشكل التالي:

$$k_2 = P 2 L d^2 \left(\frac{\pi R T}{M} \right)^{1/2} (10^{-3}) \exp\left(\frac{-E^*}{R T} \right) = P A_{AA} \exp\left(\frac{-E^*}{R T} \right) \quad (41-5)$$

$$k_2 = P 2 \sqrt{2} L (d_{AB})^2 \left(\frac{\pi k T}{\mu} \right)^{1/2} (10^{-3}) \exp\left(\frac{-E^*}{R T} \right) = P A_{AB} \exp\left(\frac{-E^*}{R T} \right) \quad (42-5)$$

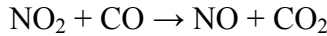
تُبيّن هاتان العلاقتان العوامل الثلاثة المُسهمّة في ثابت السرعة k_2 وهي:

١- العامل الأول وهو خاصة النقل (transport property)، A، التي تحكّم سرعة الأنواع المتفاعلة والمتحركة بالقرب من بعضها بعضاً.

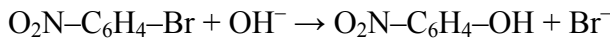
٢- العامل الثاني وهو العامل الأسي، $\exp(-E^*/RT)$ ، وهو يُمثّل معيار الطاقة الذي يحكّم نسبة التصادمات الفعّالة، أي التصادمات التي لها طاقة كافية حتى يحدث التفاعل.

٣- العامل الثالث وهو العامل البنيوي، P، الذي يُقوّم الخواص الموضعية للتفاعل، متطلبات التوجيه للأنواع المتفاعلة والتأثيرات المتبادلة بينها، أي التفصيلات عند اقترابها من بعضها بعضاً حتى تتفاعل معاً.

يمكن أن تكون نظرية التصادمات جيدة جداً ومفيدة إذا استطعنا حساب العامل البنيوي P. نلاحظ من الجدول (١-٥) أنّ قيم P لمعظم التفاعلات تكون $1 <$ ، وهنا لا بد من القول إنّ تفسيرات التوجيه يمكن أن تكون مقبولة من أجل قيم P التي لا تكون أقل من 0.1 ~، ولكن هناك الكثير من التفاعلات التي تكون قيم P أصغر بكثير من ذلك، ويمكن أن تصل هذه القيم إلى 10^{-8} ~، كما في التفاعل بين $(C_2H_5)_3N$ و C_2H_5I في الطور الغازي، أي أنّ التفاعل يحدث بصورة أبطأ بكثير من القيمة المتوقعة من نظرية التصادمات، وهذه حقيقة كافية لوضع نظرية التصادمات البسيطة في صعوبات خطيرة. لتوضيح أهمية عامل التوجيه لناخذ التفاعل الذي يتم في الطور الغازي التالي:



وحيث إنّ جزيئة NO_2 زاوية فإنّ الجزيئة CO يجب أن تقترب من جزيئة NO_2 باتجاه ذرة أكسجين الجزيئة NO_2 عن طريق ذرة الكربون وتصبح الروابط N-O و C-O على خط واحد ويحدث الانتقال الكيميائي نتيجة امتطاط الروابط N-O و C-O، وتمتلك الاهتزازات الامتطاطية لهذه الروابط تواتراً عالياً وبالتالي ذات طاقة عالية. وكذلك في التفاعل الذي يتم في محلول مائي بين بارا نيترو بروم البنزن مع OH^- التالي:

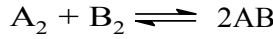


إذ يجب على الشاردة OH^- أن تقترب من ذرة الكربون المرتبطة بذرة البروم حتى يحدث التفاعل. فالصدم بين OH^- وأي موضع آخر في الجزيئة $O_2N-C_6H_4-Br$ لن

يؤدي إلى إضعاف أو كسر الرابطة C-Br. يدلّ هذان المثالان على أنّ عامل التوجيه ضروري حتى تجري التفاعلات، وأنه سيؤدي إلى قيم منخفضة للثابت P.

عندما يحدث التفاعل في آلية سلسلية (التفاعلات السلسلية) أو عندما تتوزع الطاقة التنشيطية على عدة روابط عوضاً عن تركّزها على الرابطة التي ستتكسر في التفاعل، مما يستدعي أن يكون الكسر من الجزيئات المنشّطة أكبر من الحدّ الأسّي $\exp(-E^*/RT)$ ، كل ذلك يؤدي إلى قيم أعلى للثابت البنيوي P.

تفشل نظرية التصادمات تماماً في التفاعلات العكوسية، فمثلاً في التفاعل العام:



وعند تطبيق نظرية التصادمات على كلٍ من التفاعل المباشر والتفاعل العكسي، العلاقتين (42-5) و (41-5)، ينتج لدينا:

$$k_f = P_f A_f \exp\left(\frac{-E_f^*}{RT}\right) \quad (43-5)$$

$$k_b = P_b A_b \exp\left(\frac{-E_b^*}{RT}\right) \quad (44-5)$$

ويكون ثابت التوازن:

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{P_f A_f}{P_b A_b} \exp\left(\frac{-(E_f^* - E_b^*)}{RT}\right) \quad (45-5)$$

وبما أنّ $\Delta G^0 = -RT \ln K$ و $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى:

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{P_f A_f}{P_b A_b} \exp\left(\frac{-(E_f^* - E_b^*)}{RT}\right) = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT} \quad (46-5)$$

وبمقارنة العلاقتين (45-5) و (46-5) بعد ملاحظة أنّ $\Delta H^0 = E_f^* - E_b^*$ نجد مباشرةً أنّ:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) = \frac{P_f A_f}{P_b A_b} \quad (47-5)$$

فإذا كانت الجزيئات A_2 و B_2 و AB متقاربة الأبعاد فإنّ $A_f \sim A_b$ ومن ثم ينتج لدينا:

$$\exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) = \frac{P_f}{P_b} \quad (48-5)$$

وهكذا نجد أنه غير كافٍ أن نربط العامل P مع احتمال اقتراب الجزيئات المتفاعلة من بعضها عند الصدم ولكن يجب أن تفسر بدلالة عوامل الانتروبية بطريقة صحيحة. نخلص من كل ذلك إلى أن نظرية التصادمات يمكن أن تتحقق من أجل بعض التفاعلات البسيطة ولكنها تحتاج إلى تعديلات كبيرة إذا أريد تعميمها. يبين الجدول (٥-٢) قيم أقطار الصدم لبعض الجزيئات الغازية بوحدة Å.

الجدول (٥-٢) يبين قيم أقطار الصدم لبعض الجزيئات الغازية.

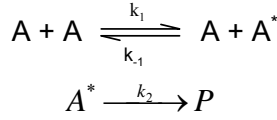
الجزيئة	d, Å	الجزيئة	d, Å
H ₂	2.5	Cl ₂	4.5
He	2.2	CO ₂	4.2
HCl	2.9	HI	3.5
N ₂	3.5	Hg	6.3
O ₂	3.4	C ₆ H ₆	7.5

5-2: تفكك الغازات أحادية الجزيئية: Unimolecular decomposition of gases

تتطلب التفاعلات الغازية وفقاً لنظرية التصادمات حدوث تصادم بين جزيئين، مما يعني أن هذه التفاعلات يجب أن تكون من المرتبة الثانية، إلا أن كثيراً من تفاعلات التفكك الغازية مثل تفكك N₂O₅ تكون من المرتبة الأولى عند ضغوط الغاز المرتفعة، وبعض من تفاعلات التفكك الغازية تكون من المرتبة الثانية عند الضغوط المنخفضة. استطاع ليندمان وكريستيانسن (Lindemann-Christiansen) عام 1922 من تفسير هذه الملاحظات وذلك كما يلي:

يحدث انتقال الطاقة بين الجزيئات نتيجة للتصادمات الجزيئية، وهكذا فإن الطاقة الانتقالية لجزيئة يمكن أن تنتقل إلى جزيئة أخرى مما يؤدي إلى ارتفاع الطاقة الانتقالية والاهتزازية للجزيئة الثانية، وبهذه الطريقة يحدث تنشيط للجزيئات. إلا أن الجزيئة المنشطة يمكن أن لا تتفاعل مباشرة إذ يمكن أن تصبح غير مُنشطة، يحدث لها تخميد طاقي، إذا حدث تصادم بينها وبين جزيئة غير مُنشطة قبل أن تتفكك، فحتى يحدث تفاعل التفكك يجب أن تزداد الطاقة الاهتزازية للجزيئة المنشطة وبحيث تصل بعض الروابط المنشطة إلى نقطة يحدث فيها كسر للرابطة في الاهتزاز اللاحق.

تُمثل التفاعلات العنصرية التي تتحول فيها الجزيئة A إلى نواتج بالآلية التالية:



حيث تُمثّل A^* الجزيئة الطاقية للجزيئة A . بالرغم من أنّ عملية تشكّل A^* هي ثنائية الجزيئة إلا أنّ تفككها يكون أحادي الجزيئة، ويكون تغيّر $[A]$ مع الزمن هو:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] \quad (49-5)$$

وبما أنّ A^* جزيئة مُنشّطة، مركب مرحلي فعّال، فإنّه يُطبّق عليها فرضية الحالة المستقرة، أي:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0 \quad (50-5)$$

وبعزل $[A^*]$ ينتج لدينا ما يلي:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (51-5)$$

وبالتعويض في العلاقة (49-5)، بعد الأخذ بالعلاقة (51-5)، نحصل على ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (52-5)$$

نجد من هذه العلاقة الحالتين التاليتين:

أ- **عند الضغوط المرتفعة:** يكون عدد جزيئات A في واحدة الحجم كبيراً، ويمكن أن يحدث تخميد للجزيئة A^* بالتصادمات المباشرة مع الجزيئات A ، وعند هذه الشروط يمكن عدُّ أنّ معدّل تخميد A^* يكون كبيراً بالمقارنة مع معدّل تفككها، أي $k_{-1}[A] \gg k_2$ ، وتؤول العلاقة (52-5) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A]} = k_{app}[A] = k^1[A] \quad (53-5)$$

حيث $k_{app} = k^1 = k_1 k_2 / k_{-1}$ ، وهكذا نجد أنّه عند الضغوط المرتفعة، حيث يكون تركيز A عالياً، يكون التفاعل حركياً من المرتبة الأولى.

ب- **عند الضغوط المنخفضة:** تكون سرعة تفكك A^* أكبر من سرعة تخميدها بالصدمة مع A لأنّ هناك عدد صغير من جزيئات A متاحة، وعند هذه الشروط

تؤدي زيادة الطاقة الاهتزازية إلى تمزق الرابطة وحدوث التفكك، أي
 $k_2 \gg k_{-1}[A]$ ، وتؤول العلاقة (52-5) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2} = k_1 [A]^2 \quad (54-5)$$

توضح هذه العلاقة أنّ التفاعل من المرتبة الثانية.

وهكذا نجد أنه يمكن التنبؤ من كون التفاعل من المرتبة الثانية (ثنائي الجزيئية) عند الضغوط المنخفضة وأحادي الجزيئية عند الضغوط المرتفعة من آلية تتضمن تنشيط الجزيئات بالصدم. بالرغم من هذا النجاح الظاهري لفرضية ليندمان-كريستيانسين، إلا أنّ هناك موضوع هام في هذه الآلية، وهو ما هو تركيز A التي يتحول فيها التفاعل من حركية المرتبة الأولى إلى حركية المرتبة الثانية؟ إذا رمزنا إلى ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى عند الضغوط المرتفعة بالرمز k_{∞}^1 فإنّ العلاقة (53-5) يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$v_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_{\infty}^1 [A] \quad (55-5)$$

ويمكن حساب k_{∞}^1 عند الضغوط المرتفعة تجريبياً. وأكثر من ذلك فإنّ العلاقتين (52-5) و(55-5) تسمحان بتحديد التركيز $[A]_{1/2}$ الذي يكون عنده معدّل التخמיד ومعدّل إعطاء الناتج متساويين، أي:

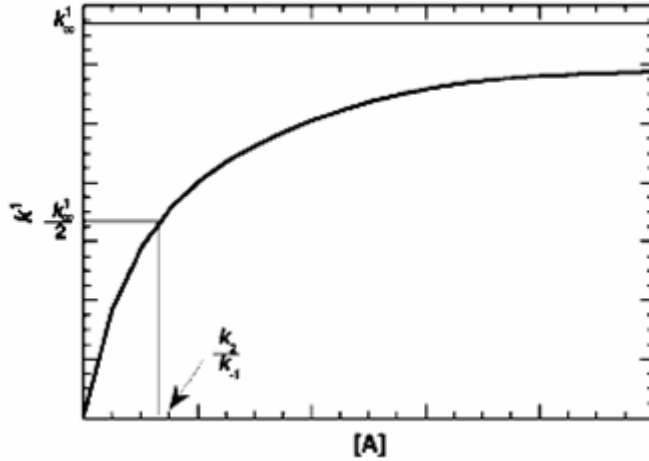
$$k_{-1}[A^*][A]_{1/2} = k_2[A^*] \Rightarrow [A]_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} \quad (56-5)$$

وعندئذ تكون سرعة التفاعل مساويةً نصف سرعتها العظمى، أي:

$$v_{1/2} = \frac{1}{2} k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A]_{1/2} = \frac{1}{2} k_{\infty}^1 [A]_{1/2} \quad (57-5)$$

يمكن تعريف ثابت السرعة من المرتبة الأولى، k^1 ، عند أيّة شروط من العلاقة (53-5)، كما يمكن دراسته تجريبياً كتابع للضغط أو التركيز وتحديد $[A]_{1/2}$ كما يبيّن الشكل (3-5). وعلى كل حال فإنّ القيم التجريبية لها تكون دوماً أصغر بكثير من القيم المحسوبة من العلاقة (55-5)، حيث يُقدّر k_1 من نظرية التصادمات البسيطة

فمثلاً وُجد تجريبياً أنّ $k_1 = A_1 e^{-E_a/RT}$ لتفكك آزو الميثان تساوي $9.23 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. لهذا يجب إجراء تعديل يُمكن من حساب A_1 ومن ثم k_1 ليتطابق مع القيم التجريبية.



الشكل (٥-٣) يبين اعتماد k^1 على تركيز A .

استطاع هينشيلوود (Hinshelwood) من حلّ هذه الصعوبة بافتراضه أنّ العلاقة $k_1 = A_1 e^{-E_a/RT}$ لا تُطبق إلا إذا توزعت الطاقة التنشيطية على درجتي حرية، ولكن من أجل بعض تفاعلات التفكك أحادية الجزيئة يُسهم عدد من درجات الحرية الداخلية وبحيث تتوزع الطاقة التنشيطية أولاً على s درجة حرية داخلية، وهناك طرائق عدة يتم فيها هذا التوزع. أوضح هينشيلوود أنّ الكسر من الجزيئات التي تكون طاقتها أكبر من ϵ_o^* يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_o^*}{kT} \right)^{s-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_o^*}{kT} \right) \quad (58-5)$$

ومن ثم فإنّ ثابت سرعة التفاعل يُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_1 = A_1 \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_o^*}{kT} \right)^{s-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_o^*}{kT} \right) \quad (59-5)$$

وبالتالي أدخل عاملاً جديداً وهو:

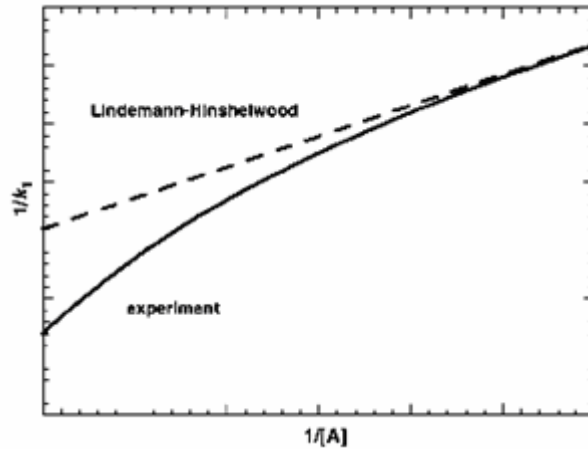
$$\frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_o^*}{kT} \right)^{s-1} \quad (60-5)$$

والذي يكون أكبر من الواحد بعدة قوى من 10، فمثلاً عندما تكون $s = 5$ و $(\varepsilon_o^*/kT) = 5$ فإن قيمة العامل وفق العلاقة (5-60) تساوي 25، ولكن عندما تكون $s = 5$ و $(\varepsilon_o^*/kT) = 10$ فإن عامل التصحيح يكون 1.5×10^4 .

تظهر الصعوبة الثانية لآلية لندمان - كريستيانس عند رسم البيانات التجريبية بالشكل التالي:

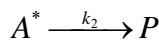
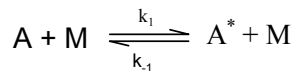
$$\frac{1}{k^1} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad (61-5)$$

حيث إن رسم $1/k^1$ بدلالة $1/[A]$ يجب أن يكون خطياً، إلا أن التجربة تُظهر دوماً انحرافاً عن الخطية كما يُبين الشكل (4-5)، وسنعود إلى سبب ذلك في فقرات لاحقة.



الشكل (4-5) يوضح السلوك المتوقع عند رسم $1/k^1$ بدلالة $1/[A]$.

إنّ تنشيط الجزيئات المتفاعلة فيما بينها ليست الوسيلة الوحيدة لتنشيط الجزيئات، فمن الممكن أن يتم عن طريق جزيئة غير متفاعلة، جسم ثالث، مثل M تؤدي إلى تنشيط الجزيئة A، وتكون الآلية في هذه الحالة كما يلي:



ويكون معدّل اختفاء المادة المتفاعلة هو:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[M][A^*] \quad (62-5)$$

وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة على A^* نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[M][A^*] - k_2[A^*] = 0 \quad (63-5)$$

ويعزل $[A^*]$ ينتج لدينا ما يلي:

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (64-5)$$

وبالتعويض في العلاقة (62-5)، بعد الأخذ بالعلاقة (64-5)، نحصل على ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[M] \frac{k_1[M][A]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (65-5)$$

وبالإصلاح والترتيب ينتج لدينا الآتي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} [A] = k_{uni} [A] \quad (66-5)$$

حيث تُمثّل k_{uni} ثابت السرعة من المرتبة الأولى وهو يتعلق بتركيز M ، أي:

$$k_{uni} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (67-5)$$

نجد من العلاقة (66-5) الحالتين التاليتين:

أ- **عند الضغوط العالية:** يكون معدّل التخميد الطاقى بالتصادم مع M أكبر بكثير من

سرعة إعطاء النواتج، أي $k_{-1}[M] \gg k_2$ ، وتؤول العلاقة (66-5) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_{app} [A] = k_{\infty}^1 [A] \quad (68-5)$$

أي أنّ التفاعل من المرتبة الأولى وبحيث يكون $k_{app} = k_1 k_2 / k_{-1}$.

ب- **عند الضغوط المنخفضة:** يكون $[M]$ منخفضاً، أي $k_{-1}[M] \gg k_2$ ، وتؤول

العلاقة (66-5) إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2} [M][A] = k_1 [M][A] \quad (69-5)$$

ويكون التفاعل من المرتبة الثانية، مرتبة أولى بالنسبة للمادة المتفاعلة ومرتبة أولى

بالنسبة للجسم الثالث.

يُعرّف k_2 ثابت تفكك الجزيئة الطاقية إلى نواتج بمرودود الصدم، وقد دُرس من

أجل عددٍ كبيرٍ من الغازات الخاملة، فمثلاً وُجد في حالة تماثر البروبان الحلقي بوجود

عدة غازاتٍ خاملةٍ والبروبان الحلقي نفسه أنّ المردود النسبي للتشيط (مردود الصدم النسبي) يكون كالتالي:

He	N ₂	CO	H ₂ O	(CH ₂) ₃	C ₆ H ₅ CH ₃
0.046	0.060	0.072	0.790	1.000	1.590

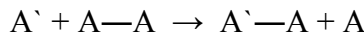
يُلاحظ من هذه القيم أنّه كلما كانت للجزيئة الخاملة درجات حرية داخلية أكثر كلما كانت قابليتها لنقل الطاقة أثناء الصدم أكبر. ويبيّن الجدول (٣-٥) عوامل أرينيوس لبعض التفاعلات الغازية الأحادية الجزيئة عند الضغوط العالية.

الجدول (٣-٥) عوامل أرينيوس لبعض تفاعلات التفكك الغازية عند الضغوط المرتفعة.

التفاعل	log A(s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
(CH ₂) ₃ → CH ₃ CH=CH ₂	15.17	272
CH ₃ CH ₂ Cl → C ₂ H ₄ + HCl	14.60	254
(CH ₃) ₂ N=N → N ₂ + C ₂ H ₆	15.965	214
CH ₃ CCl ₃ → CH ₂ =CCl ₂ + HCl	12.50	200
t-butanol → isobutene + H ₂ O	14.68	272
C ₂ H ₅ OOCCl → C ₂ H ₅ Cl + CO ₂	10.70	123

5-3: نظرية المعقد الفعّال: Activated complex theory

تُعد نظرية المعقد الفعّال أو الحالة الانتقالية (transition state) التي أوجدها إيرينك (Eyring) وبولاني (Polani) وغيرهما في الفترة 1930-1935 تطوراً مهماً لنظرية سرعة التفاعل الكيميائي. وتمتاز بأنّها تُعطينا مباشرةً العامل البنيوي P من علاقة ثابت السرعة، وهذا لا يعني بأنّها كاملة أو حتى قريبة جداً من الواقع، فهي لا تزال محاولة لمعرفة العوامل الرئيسة التي تُحدّد ثابت السرعة. تعتمد هذه النظرية على أنّ الأنواع المتفاعلة تشكّل أولاً المعقد الفعّال، أي تتشكّل أنواعاً طاقية، والذي بدوره يمكن أن يعطي النواتج إذا مر إلى تركيب حرج أو الحالة الانتقالية. لقد ذكرنا أنّ آلية ليندمان - كريستيانسن تتعامل مع الجزيئات الطاقية A* التي تمتلك داخلها كميةً من الطاقة كافية للتفاعل، ولكنها قادرة على ذلك فقط بسرعة k₁ تتحدد بالسرعة التي يمكن للطاقة الحرجة E* أن تتوضع على الرابطة التي ستتكسر. فمثلاً إذا أخذنا تفاعلاً بسيطاً من النوع:

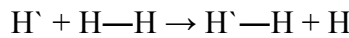


حيث A' يمكن أن تكون ذرة مغايرة أو نظير لـ A. فهنا لا توجد إلا رابطة واحدة في الجزيئة المتفاعلة أو درجة حرية اهتزازية واحدة، وإذا توفرت الطاقة الكافية فمن

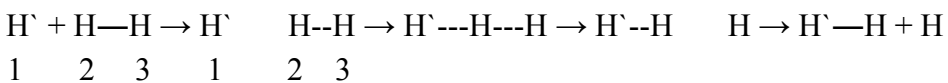
الممكن أن تتكسر هذه الرابطة في التآرجح الاهتزازي التالي على مسار التفاعل. وأكثر من ذلك فإن تركيز الجزيئات المُنشّطة يعطى بعامل بولتزمان البسيط، أي هناك إمكانية لإجراء حساب مطلق لسرعة التفاعل. وقبل ذلك لا بد من توضيح المقصود بمسار التفاعل (reaction coordinate) أو إحداثي التفاعل والحالة الانتقالية.

1-3-5: مسار التفاعل والحالة الانتقالية:

إن مناقشة التفاعل الكيميائي اعتماداً على بنية الجزيئات قام بها لندن (London) عام 1928 حيث اقترح بأن خواص المعقد الفعّال يمكن حسابها باستخدام الميكانيك الكوانتي. فعند أخذ التفاعل البسيط بين H_2 و H^{\cdot} (ذرة H أو نظير لها):

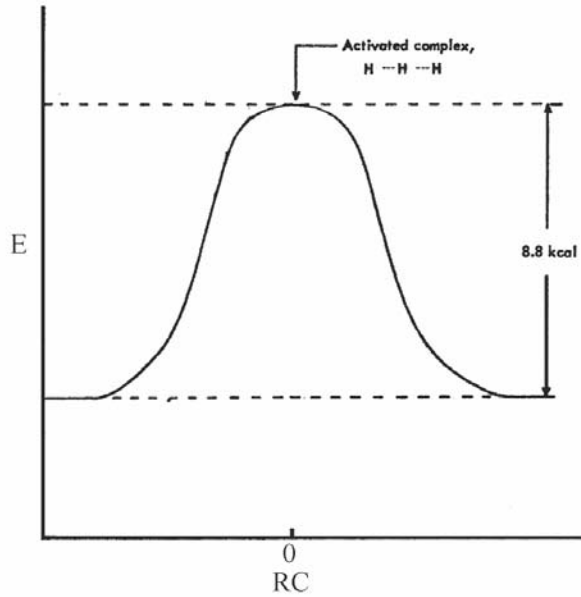


بيّنت حسابات طريقة سطوح الطاقة الكامنة أنّ الطاقة التنشيطية تبلغ 8.8 kcal/mole، وهذا ما وُجد تجريبياً من قبل وستن (Weston) عام 1959، وبما أنّ سويات الطاقة للمواد المتفاعلة والنااتجة متساوية، فإنّه يجب عبور الحاجز الطاقى السابق خلال مرور الجملة من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية. يمكن تصوّر حدوث التفاعل بين H_2 و H^{\cdot} كما يلي: يتم التصادم بين H^{\cdot} والجزيئة H_2 باقتراب H^{\cdot} على طول الخط الواصل بين المراكز، أي على طول محور الجزيئة، عندئذٍ يمكن تمثيل مراحل التفاعل بالآتي:

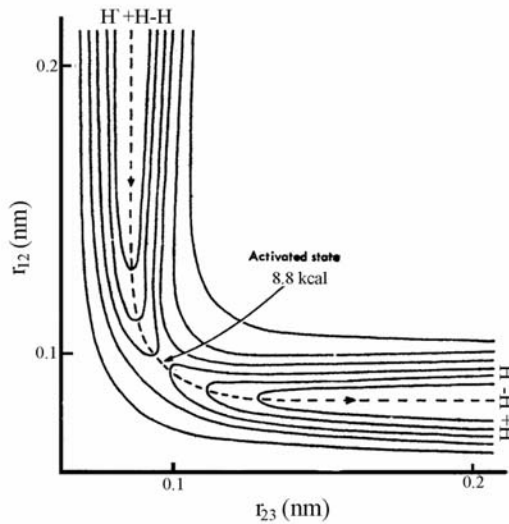


عند اقتراب H^{\cdot} على طول محور الجزيئة، أي بتناقص المسافة r_{12} ، يزداد طول الرابطة بين الذرتين 2 و 3، وفي الوقت ذاته تزداد الطاقة الكامنة للجملة على حساب الطاقة الحركية وتصبح أعظمية عند النقطة التي يكون فيها $r_{12} = r_{23}$ والموافقة للجزيئة الطاقية المتناظرة (المعقد الفعّال)، والتي يمكن أن تعود إلى $H^{\cdot} + H-H$ أو أن تتابع لتُعطي النواتج $H^{\cdot}-H + H$ ، كما في الشكل (5-5). وتُمثّل الخطوط المتساوية الطاقة في المستوي (r_{12} , r_{23}) لسطح الطاقة الكامنة للجملة كما في الشكل (5-6)، حيث نلاحظ أنّ الخطوط المتساوية الطاقة ترتفع في طرف المواد المتفاعلة (وادي المواد المتفاعلة) حتى تصل إلى النقطة الموافقة للطاقة الكامنة للمعقد الفعّال وتدعى نقطة الصهوة (saddle point) بعدئذٍ تنتقل إلى وادي النواتج. أما النموذج

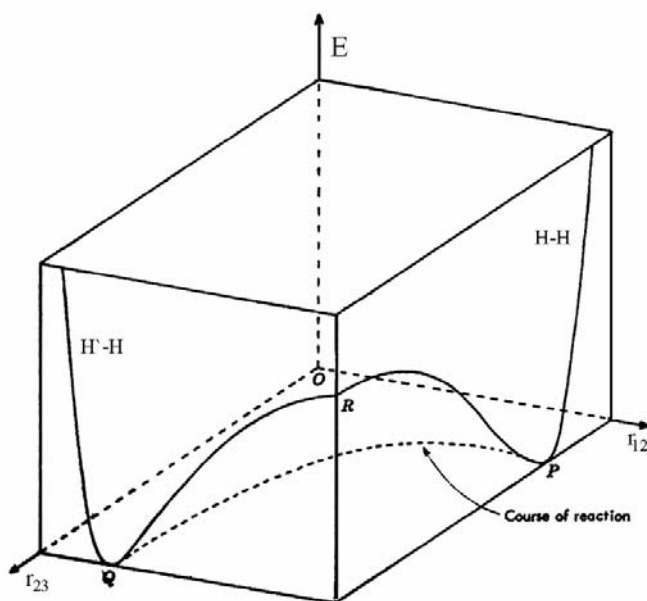
الثلاثي الأبعاد للسطح (E, r_{12}, r_{23}) فإنه سيأخذ مظهر أخدودين (واديين) يتصلان مع بعضهما من خلال تلة (نقطة الصهوة) R ، كما في الشكل (٧-٥). يوضح هذا الشكل تغير الطاقة الكامنة E مع r_{12} و r_{23} من أجل جزيئة ثلاثية الذرة $H-H-H$ عند حدوث



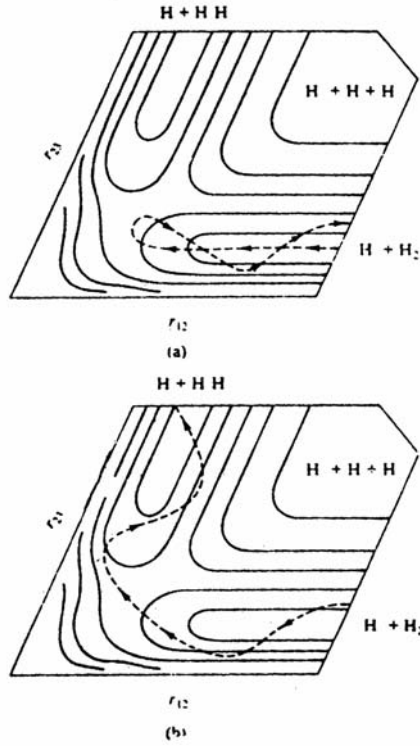
الشكل (٥-٥) يبين الحاجز الطاقى للتفاعل بين H_2 و H .



الشكل (٥-٦) يبين الخطوط المتساوية الطاقة في المستوي (r_{12}, r_{23}) لسطح الطاقة الكامنة $(H-H-H)$.

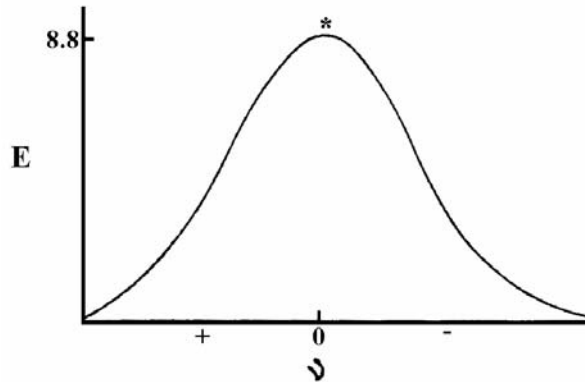


الشكل (٧-٥) يمثل تغيرات الطاقة الكامنة مع r_{12} و r_{23} من أجل جزيئة ثلاثية الذرة $H-H-H$. التفاعل بين $H_2 + H$ ، حيث r_{12} المسافة بين H_2 و H عندما تكون المسافة بينهما بعيدة، و r_{23} المسافة بين H و $H-H$ عندما تكون المسافة بينهما كبيرة، ويتم التفاعل على سطح الطاقة الكامنة من النقطة P إلى النقطة Q ، وتمثل النقطة R نقطة الصهوة. يجب التأكيد على أنّ التفاعل بين ذرة هيدروجين وجزيئة هيدروجين لا يتم إلا إذا كانت الطاقة الحركية للأصوات المتفاعلة تتعدى الحاجز الطاقى الموافق لنقطة الصهوة، أي 8.8 kcal/mol . إذا اقتربت H من H_2 وكانت الطاقة الحركية أقل من 8.8 kcal/mol ، فإنّ الجملة ستعود مُرتدّة على نفسها، لأنّها لا تمتلك الطاقة الكافية لبلوغ نقطة الصهوة، ولا تُعطي نواتج، وبما أنّ ذرتي جزيئة الهيدروجين مُهتزة فإنّ مسارها سيهتز أيضاً ويبدو مُتموجاً، كما في الشكل (٨-٥ a). أما إذا اقتربت الأصوات المتفاعلة وهي تمتلك طاقة حركية أعلى من طاقة الحاجز الطاقى، فإنّ المسار سيكون مُتموجاً وتستطيع المواد المتفاعلة عبور نقطة الصهوة وتكون الجزيئة الناتجة مُهتزة، كما في الشكل (٨-٥ b). يُدعى التحليل المفصل لكيفية حدوث التفاعل، كما في الحالة الموضحة بالشكل (٨-٥ b) والتي تبين كيفية حدوث التفاعل العنصري بالآلية الحميمة للتفاعل (intimate mechanism).



الشكل (٥-٨) يمثل المسارات الممكنة للتفاعل $H + H-H$.

يُدعى رسم الطاقة الكامنة بدلالة درجة تقدّم التفاعل العنصري بمسار التفاعل. تكون درجة تقدّم التفاعل العنصري في مثالنا السابق هي: $v = r_{12} - r_{23}$ ، وهكذا فإنّ رسم الطاقة الكامنة الدنيا بدلالة درجة تقدّم التفاعل العنصري، v ، من أجل التفاعل بين H و H_2 سيبدو كما في الشكل (٥-٩). نلاحظ أنّ المنحني متناظر تماماً وهذا يعود

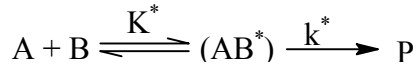


الشكل (٥-٩) يبيّن تغيّر الطاقة الكامنة بدلالة درجة تقدم التفاعل العنصري.

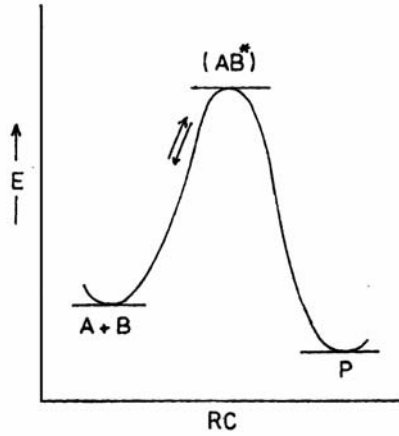
لكون الذرات متماثلة، ولكن عندما تكون الذرات غير متماثلة فإنه يكون غير متناظر. تُمثل النهاية العظمى طاقة نقطة الصهوة أي طاقة المعقد الفعّال H-H-H، وعندها يكون $r_{12} = r_{23}$ ، أي $v = 0$ ، وهنا يكون طول الرابطة H-H في المعقد الفعّال 0.92 \AA ~ بينما في الجزيئة النظامية H_2 فتبلغ 0.741 \AA ، أي تكون الرابطة في المعقد الفعّال ممطوطة أو مشوّهة. تكون جزيئة المعقد الفعّال H-H-H ثابتة بالنسبة إلى الاهتزازات المتضمنة للحركات بالنسبة إلى جدران نقطة الصهوة، وتمتلك مجموعةً من السويات الطاقية الاهتزازية، إذ لها درجتى حرية دورانية لأنها خطية وأربع درجات حرية اهتزازية ويكون أحد الأنماط الاهتزازية مشوّهةً وليس له قوة استعادة، وسينكسر المعقد الفعّال لإعطاء النواتج عند هذا النمط الاهتزازي المشوّه.

2-3-5: نظرية المعقد الفعّال:

تُعرف نظرية المعقد الفعّال أو الحالة الانتقالية بنظرية إيرينك، وهي نظرية إحصائية - ميكانيكية لحساب ثوابت السرعة للتفاعلات الكيميائية. تعتمد وجهة النظر الإحصائية -الميكانيكية على افتراض وجود توازن حراري على طول مسار التفاعل. يقوم استنتاج نظرية المعقد الفعّال على افتراض أساسي وهو وجود شبه توازن (quasi-equilibrium) بين المواد المتفاعلة وأنواع المعقد الفعّال، كما هي الحال في معالجة أرينيوس، حتى لو كان التفاعل الكلي لا عكوسياً، ومن ثم تتفكك الحالة الانتقالية إلى نواتج التفاعل. وتتميز حالة شبه التوازن بالتوازن بين المواد المتفاعلة وأنواع الحالة الانتقالية، وبحقيقة أنّ شبه التوازن يقدم طريقة لحساب تراكيز أنواع الحالة الانتقالية باستخدام نظريات التوازن الكيميائي. يمكن تمثيل الآلية الحركية لتفاعل ثنائي الجزيئة وفقاً لنظرية المعقد الفعّال بما يلي:



وتكون التغيرات الطاقية خلال مسار التفاعل كما في الشكل (١٠-٥)، حيث يلاحظ أنّ طاقة المعقد الفعّال توافق قيمة عظمى للطاقة، ومن ثم فإنّ التوازن الترموديناميكي بين المواد المتفاعلة والمعدّد الفعّال يكون غير ثابت، وتكون حرارة التفاعل هي الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمواد المتفاعلة وفي هذا التمثيل يكون التفاعل ناشراً للحرارة.



الشكل (١٠-٥) يبيّن منحنى الطاقة الكامنة لتفاعل ثنائي الجزيئة يمر خلال المعقد الفعّال.

تُعطى سرعة التفاعل تبعاً لذلك بما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k^*[(AB^*)] \quad (70-5)$$

حيث تُمثّل $[(AB^*)]$ تركيز المعقد الفعّال و k^* ثابت سرعة تفكك المعقد الفعّال إلى نواتج، وهذا الثابت يتعلق بخاصة معينة للمعقد الفعّال. إنّ المعيار لتحوّل المعقد الفعّال إلى نواتج يكون بمروره إلى تركيب حرج، يُدعى بالحالة الانتقالية، وإذا تم ذلك تتشكّل النواتج. عندما يتشكّل المعقد الفعّال فإنّه يمتلك بعض النماذج الاهتزازية مشوهة، ويكون مرور المعقد الفعّال على طول مسار التفاعل إلى الحالة الانتقالية عن طريق النموذج الاهتزازي المشوّه. إذا كان تواتر هذا النموذج هو ν_R فإنّ تواتر المرور إلى الحالة الانتقالية يكون هو ν_R أيضاً. وفي الحقيقة من الممكن أن لا يكون كل اهتزاز قادراً على نقل المعقد الفعّال إلى الحالة الانتقالية وذلك لأنّ التركيب الحرج يتعلق بطريقة معقدة بترتيب جميع الذرات في المعقد الفعّال، وأحياناً لا يكون التركيب الكلّي مناسباً لتشكّل النواتج. وأيضاً يمكن في بعض الحالات أن تلعب الطاقات الدورانية دوراً في كسر المعقد الفعّال، أي إنّ الحالة الانتقالية يمكن أن تعتمد على الحركات الدورانية للمعقد الفعّال. لكي نأخذ بالحسبان هذين العاملين، يُفترض أنّ معدّل مرور المعقد الفعّال إلى الحالة الانتقالية الحقيقية يتناسب مع تواتر الاهتزاز على طول مسار التفاعل، ويكون بالتالي:

$$k^* = \kappa \nu_R \quad (71-5)$$

حيث يُدعى الثابت κ (كبا kappa) بمعامل الانتقال (transition coefficient)، وفي كثيرٍ من الأحوال يُعدُّ مساوياً للواحد. يجب التأكيد على أنّ v_R يُمثل تواتر اهتزاز النموذج الاهتزازي المشوّه والذي سينكسر عنده التركيب الحرج وهو نفسه الذي يظهر في العلاقة (71-5). يكون هذا التواتر أخفض بكثير من تواتر الاهتزاز الجزيئي النموذجي وتعطى قيمته بالمقدار kT/h ، حيث k ثابت بولتزمان و h ثابت بلانك. تؤول العلاقة (71-5) إلى ما يلي:

$$k^* = \kappa \frac{kT}{h} \quad (72-5)$$

وبالتعويض في العلاقة (70-5) نحصل على قانون السرعة التالي:

$$v = \kappa v_R [(AB^*)] = \kappa \frac{kT}{h} [(AB^*)] \quad (73-5)$$

يمكن معرفة $[(AB^*)]$ من التوازن بين المواد المتفاعلة والمعدّد الفعّال، أي:

$$K^* = \frac{[(AB^*)]}{[A][B]} \Rightarrow [(AB^*)] = K^* [A][B] \quad (74-5)$$

حيث تُمثّل K^* ثابت توازن تشكّل المعدّد الفعّال. وبالتعويض في العلاقة (73-5) نحصل على سرعة التفاعل ثنائي الجزيئة وفقاً لنظرية المعدّد الفعّال التالية:

$$v = \kappa \frac{kT}{h} K^* [A][B] \quad (75-5)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة سرعة تفاعل من المرتبة الثانية، $v = k_2[A][B]$ ، نجد أنّ:

$$k_2 = \kappa K^* = \kappa v_R K^* = \kappa \frac{kT}{h} K^* \quad (76-5)$$

تُعدّ هذه العلاقة الإنجاز الهام لنظرية المعدّد الفعّال، وتُعرف بعلاقة إيرينك. وتكون وحدة k_2 هي $M^{-1}.s^{-1}$ ، حيث وحدة ثابت بولتزمان $J.K^{-1}$ ووحدة ثابت بلانك هي $J.s^{-1}$ ووحدة K^* هي M^{-1} .

يُحدّد ثابت توازن تشكّل المعدّد الفعّال K^* بطريقتين: ترموديناميكية وإحصائية:

أ- الطريقة الترموديناميكية:

يرتبط ثابت توازن تشكّل المعدّد الفعّال بالطاقة الحرّة القياسية لتشكّل المعدّد

الفعال (طاقة التنشيط) وفقاً لعلاقة فان ت هوف، أي:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \quad (77-5)$$

وتؤول العلاقة (76-5) إلى ما يلي:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (78-5)$$

ولكن من تعريف تغيّر الطاقة الحرّة لتحوّل عند درجة حرارة ثابتة يكون:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (79-5)$$

حيث تُمثّل ΔH^* انتالبية تشكّل المعقد الفعال أو انتالبية التنشيط و ΔS^* انتروبية تشكّل المعقد الفعال أو انتروبية التنشيط، ويتعويض العلاقة (79-5) في العلاقة (78-5) ينتج لدينا ما يلي:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \quad (80-5)$$

ترتبط هذه العلاقة بين ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الثانية مع انتروبية التنشيط وانتالبية التنشيط وهي تُمكن من حساب ΔS^* . ويتم ذلك بأخذ اللوغاريتم النيبري للعلاقة (80-5) والترتيب فنحصل على الآتي:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^*}{T} + R \ln \frac{k_2 h}{\kappa k T} \quad (81-5)$$

ترتبط ΔH^* بالطاقة التنشيطية للتفاعل E_a وذلك تبعاً لطبيعة المواد المتفاعلة فيما إذا كانت غازية أو سائلة وصلبة. نعلم أنّ ΔH لتحوّل جملة يرتبط بالطاقة الداخلية للجملة بالعلاقة: $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ ، حيث تُمثّل ΔV تغيّر حجم الجملة، ومن أجل المعقد الفعال يكون لدينا ما يلي:

$$\Delta H^* = \Delta E^* + P\Delta V^* \quad (82-5)$$

إذا كان التفاعل في جمل سائلة أو صلبة فإنّ $P\Delta V^* \sim 0$ ، ومن ثم فإنّ $\Delta H^* = \Delta E^*$. ومن العلاقة (80-5) نستطيع أن نكتب بأخذ اللوغاريتم ما يلي:

$$\ln k_2 = \ln \frac{\kappa k}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (83-5)$$

وباشتقاق هذه العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على الآتي:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^*}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^*}{RT^2} \quad (84-5)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة أرينيوس، العلاقة (5-38)، نجد أن:

$$E_a = \Delta H^* + RT \Rightarrow \Delta H^* = E_a - RT \quad (85-5)$$

أما في حالة الجمل الغازية، وبفرض أنها مثالية، يكون $P\Delta V^* = RT\Delta n^*$ ، حيث تُمثّل Δn^* تغيير عدد الجزيئات الغازية عندما يتشكّل المعقد الفعّال، وبالتبديل في العلاقة (82-5) ينتج لدينا ما يلي:

$$\Delta H^* = \Delta E^* + RT\Delta n^* \quad (86-5)$$

وبالتعويض في العلاقة (5-83) ينتج لدينا الآتي:

$$\ln k_2 = \ln \frac{\kappa k}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta E^*}{RT} - \Delta n^* \quad (87-5)$$

وباشتقاق هذه العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة والأخذ بالعلاقة (5-86) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^*}{RT^2} = \frac{RT + \Delta E^*}{RT^2} = \frac{\Delta H^* - (\Delta n^* - 1)RT}{RT^2} \quad (88-5)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة أرينيوس، العلاقة (5-38)، نجد أن:

$$E_a = \Delta H^* - (\Delta n^* - 1)RT \Rightarrow \Delta H^* = E_a + (\Delta n^* - 1)RT \quad (89-5)$$

تؤول العلاقة (5-89) من أجل تفاعل من المرتبة الثانية، حيث $\Delta n^* = -1$ إلى ما يلي:

$$\Delta H^* = E_a - 2RT \quad (90-5)$$

نلاحظ مما سبق أنّه يُمكن حساب ΔH^* إذا عُرفت الطاقة التنشيطية للتفاعل، وإذا عُنيت k_2 تجريبياً يُمكن حساب انتروبية التنشيط ΔS^* والطاقة الحرّة للتنشيط ΔG^* وثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال K^* وكذلك $[AB]^*$.

مثال: إذا علمت أنّه من أجل التفاعل الغازي: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

والذي يتم عند الدرجة 673 K أنّ $A_{obs} = 2.7239 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ و $E_a = 179084 \text{ J/mol}$ وعندما كان $[HI]_0 = 0.1 \text{ M}$ ، والمطلوب حساب k_{obs} و ΔH^* و ΔS^* و ΔG^* وثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال K^* وتركيز المعقد الفعّال $[AA^*]$.

الحل: لحساب k_{obs} نطبق علاقة أرينيوس التالية:

$$k_{obs} = A_{obs} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = 2.7239 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-179084}{(8.314)(673)}\right)$$

$$k_{obs} = 3.4288 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

وبما أن التفاعل من المرتبة الثانية فإن $\Delta n^* = -1$ ، وبتطبيق العلاقة (5-90) نحصل على ΔH^* :

$$\Delta H^* = E_a - 2RT = 179084 - 2(8.314)(673) = 167893.356 \text{ J/mol}$$

ولحساب انتروبية تشكّل المعقد الفعّال نُطبق العلاقة (5-81) فينتج لدينا:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^*}{T} + R \ln \frac{k_2 h}{\kappa k T}$$

$$\Delta S^* = \frac{167893.356}{673} + 8.314 \ln \frac{(3.4288 \times 10^{-4})(6.62 \times 10^{-34})}{(1)(1.38 \times 10^{-23})(673)}$$

$$\Delta S^* = -68.543 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

لاحظ أن قيمة $\Delta S^* < 1$ لأن تشكّل المعقد الفعّال يترافق مع تناقص في درجات الحرية الانتقالية.

تُحسب ΔG^* من العلاقة (5-79)، وبالتعويض نحصل على:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = 167893.356 - (673)(-68.543) = 214022.795 \text{ J/mol}$$

ومن علاقة فانت هوف، يكون ثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال هو:

$$K^* = \exp(-\Delta G^* / RT) = \exp(-214022.795 / 8.314 \times 673) = 2.444 \times 10^{-17} \text{ M}^{-1}$$

ويُحسب $[(AA)^*]$ من ثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال التالي:

$$K^* = \frac{[(AA)^*]}{[A]^2} \Rightarrow [(AA)^*] = K^* [A]^2$$

$$[(AA)^*] = (2.444 \times 10^{-17})(0.1)^2 = 2.444 \times 10^{-19} \text{ M}$$

نلاحظ أن تركيز المعقد الفعّال يكون صغيراً جداً، وهذا ما يلاحظ دوماً.

نجد من مقارنة العلاقة (5-80) مع علاقة أرينيوس الأسيّة:

$$k_2 = A e^{-E_a/RT} \quad (91-5)$$

وبما أن ΔH^* ترتبط مع E_a ، فإن عامل التواتر A يكون:

$$A \sim \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \quad (92-5)$$

وهذا يعني أن هناك ترابط ما بين نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال، وذلك لأنّ الثابت A يتعيّن بحدوث التصادمات بين الجزيئات في الطور الغازي، والتصادمات

تترافق بتناقص في الانتروبية. وأكثر من ذلك فإنّ التصادمات التي تتطلب توجيهاً نسبياً مُحدداً تؤدي إلى تناقص أكثر في الانتروبية، ومن ثم فإنّ انتروبية التشيط ستكون أكثر سلبية وهذا يوافق قيم العامل البنيوي $P < 1$. وهكذا نجد أنّ:

$$PA_{AB} \approx \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \quad (93-5)$$

ب- الطريقة الإحصائية:

يفسر ثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال K^* إحصائياً بدلالة الخواص الجزيئية للأنواع المتفاعلة والمعقد الفعّال، وتبعاً لذلك فإنّ K^* يعتمد على توابع التقسيم (التوزع)، والفرق في الطاقة صفر لكلٍ من A و B و (AB^*) ، ويُعطى بالعلاقة التالية:

$$K^* = \frac{q_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_o^*/RT} \quad (94-5)$$

حيث تُمثّل $\Delta E_o^* = E_{o,(AB^*)} - (E_{o,A} + E_{o,B})$ فرق الطاقة في السوية الطبيعية بين طاقة المعقد الفعّال وطاقة المواد المتفاعلة، و $q_{(AB^*)}$ تابع التقسيم الكلي للمعقد الفعّال و q_A تابع التقسيم الكلي للمادة A و q_B تابع التقسيم الكلي للمادة B.

يعطى تابع التقسيم الكلي لأيّ جزيئة بالعلاقة التالية:

$$q_t = q_{\text{tran}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}} \quad (95-5)$$

حيث تُمثّل q_{tran} تابع التقسيم الكلي للحركة الانتقالية و q_{rot} تابع التقسيم الكلي للحركات الدورانية و q_{vib} تابع التقسيم الكلي للحركات الاهتزازية و q_{ele} تابع التقسيم الإلكتروني، وبما أنّ الأنواع في سويتها الطبيعية فإنّ $q_{\text{ele}} = 1$ ، وعندئذٍ تؤول العلاقة (95-5) بالشكل التالي:

$$q_t = q_{\text{tran}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} \quad (96-5)$$

تمتلك أيّ جزيئة أو ذرة ثلاث درجات حرية انتقالية، لذلك فإنّ q_{tran} يُعطى بالعلاقة التالية:

$$q_{\text{trans}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (97-5)$$

حيث تُمثّل m كتلة الجزيئة و V الحجم الذي تشغله الجزيئات.

تمتلك الجزيئة الخطية درجتى حرية دورانية، لأنَّ أحد المحاور ينطبق على محور الجزيئة، ويكون تابع التقسيم q_{rot} هو:

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2 \sigma} \quad (98-5)$$

حيث يُمثّل I عزم عطالة الجزيئة، ويُعطى بالعلاقة: $I = \mu r^2$ حيث μ الكتلة المختزلة للجزيئة و r طول الرابطة و σ عدد التناظر. أما من أجل الجزيئات غير الخطية فيُعطى تابع التقسيم الدوراني بالعلاقة الآتية:

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2} \quad (99-5)$$

حيث تُمثّل I_A و I_B و I_C عزوم العطالة على المحاور الإحداثية الثلاث. يكون عدد درجات الحرية الاهتزازية للجزيئات الخطية مساوياً $(3n - 5)$ ، حيث n يُمثّل عدد الذرات في الجزيئة، وللجزيئات غير الخطية يكون مساوياً $(3n - 6)$. ويكون تابع التقسيم لكل نموذج اهتزازي تواتر اهتزازه ν هو:

$$q_{\nu, mod} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (100-5)$$

بما أنّ المعقد الفعّال له درجة حرية اهتزازية مشوّهة تواترها ν_R ، وهو تواتر المرور إلى الحالة الانتقالية، وسينكسر المعقد الفعّال عند هذا النموذج ومن ثم سيتحوّل إلى نموذج انتقالي، فإنّ عدد درجات الحرية الاهتزازية الكلية للمعقد الفعّال ستتقص بمقدار واحد عن درجات الحرية الاهتزازية الكلية للجزيئات النظامية، أي هناك $(3n - 6)$ نموذج اهتزازي نظامي للمعقد الفعّال الخطي و $(3n - 7)$ نموذج اهتزازي نظامي للمعقد الفعّال غير الخطي. إذا رمزنا لتابع التقسيم الكلي للمعقد الفعّال عدا إسهام النموذج الاهتزازي على طول مسار التفاعل بالرمز $q'_{(AB^*)}$ فإنّ تابع التقسيم الكلي للمعقد الفعّال يصبح:

$$q_{(AB^*)} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_R/kT}} q'_{(AB^*)} \quad (101-5)$$

وإذا ضعف المعقد الفعّال على طول إحداثي التفاعل فإنّ $h\nu_R$ ستكون أصغر بكثير من kT ومن ثم يكون:

$$\frac{1}{1 - e^{-h\nu_R/kT}} \cong \frac{kT}{h\nu_R} \quad (102-5)$$

وبالتعويض في العلاقة (101-5) ينتج لدينا ما يلي:

$$q_{(AB^*)} = \frac{kT}{h\nu_R} q'_{(AB^*)} \quad (103-5)$$

وتؤول العلاقة (94-5) إلى الشكل التالي:

$$K^* = \frac{kT}{h\nu_R} \frac{q'_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_o^*/RT}$$

وبالتعويض في العلاقة (76-5)، $k_2 = \kappa \nu_R K^*$ ، ينتج لدينا ما يلي:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q'_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_o^*/RT} \quad (104-5)$$

تُمكن هذه العلاقة من حساب ثابت السرعة لتفاعل من المرتبة الثانية، k_2 ، اعتماداً على توابع التقسيم لكلٍ من الأنواع المتفاعلة والمعقد الفعّال، والحد ΔE_o^* ما هو إلا الطاقة التنشيطية للتفاعل E^* . لنوضح تطبيق هذه العلاقة من أجل أبسط حالة وهي عندما تكون كلٍ من A و B ذرات، ومن ثم فإنّ المعقد الفعّال (AB^*) سيكون جزيئة ثنائية خطية. تمتلك كلٍ من A و B فقط ثلاث درجات حرية انتقالية، وليس لها درجات حرية دورانية أو اهتزازية، ومن ثم تكون توابع التقسيم لها من أجل واحدة الحجم هي:

$$q_A = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^2} \quad (105-5)$$

$$q_B = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^2} \quad (106-5)$$

أما المعقد الفعّال (AB^*) فله ثلاث درجات حرية انتقالية ودرجتا حرية دورانية أما الاهتزازية فهي ستندعم لأنّ المعقد الفعّال يتفكك عندها، ويكون تابع التقسيم له هو:

$$q'_{(AB^*)} = q_{tran} q_{rot} = \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2(d_{AB})^2 \mu kT}{h^2} \right) \quad (107-5)$$

حيث $I = \mu(r_A + r_B)^2 = \mu(d_{AB})^2$ ، و μ الكتلة المختزلة وتُعطى بالعلاقة (10-5).
وبتعويض العلاقات (105-5) و (106-5) و (107-5) في العلاقة (104-5) نحصل بعد أخذ $\kappa = 1$ على ما يلي:

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{\left(\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2(d_{AB})^2 kT}{h^2} \right)}{\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2}} e^{-\Delta E_o^*/RT} \quad (108-5)$$

وبعد الاختصار ينتج لدينا:

$$k_2 = 2\sqrt{2}(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-\Delta E_o^*/RT} \quad (109-5a)$$

وبتقدير k_2 بوحدة $M^{-1}.s^{-1}$ وبقيّة الحدود بجملة الواحدات الدولية، تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$k_2 = 2\sqrt{2}L(10^3)(d_{AB})^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-\Delta E_o^*/RT} \quad (109-5b)$$

وما هذه العلاقة إلا العلاقة (29-5) المستنتجة من نظرية التصادمات البسيطة.

يتضح لدينا بجلاء من هذا المثال أنّ نظرية التصادمات ما هي إلا أبسط حالة من نظرية المعقد الفعّال، إذ لا تأخذ نظرية التصادمات بالحسبان إلا الحركات الانتقالية فقط وتُهمل تماماً درجات الحرية الداخلية للأنواع المتفاعلة والمعقد الفعّال، بينما نظرية المعقد الفعّال فتتناولها وذلك بالرغم من عدم معرفة القيم الصحيحة لأبعاد المعقد الفعّال وتواتراته الاهتزازية. كما أنّ الفرق الأساسي بين النظريتين هو وجود الحد $(kT/h)e^{\Delta S^*/R}$ الذي يُمكننا من تفسير الانحرافات عن نظرية التصادمات بدلالة تغيرات ΔS^* عند تشكّل المعقد الفعّال.

مثال: لديك التفاعل التالي : $H + H-H \rightarrow H-H + H$

حيث H هي H ، عند الدرجة 440 K والضغط 1 atm، فإذا علمت أنّ طول الرابطة $H-H$ تساوي 0.741 Å وفي المعقد الفعّال تساوي 0.9287 Å وأنّ العدد الموجي للاهتزاز الامتطاطي للرابطة في جزيئة الهيدروجين يساوي 4400 cm^{-1} وتواتر الاهتزازات النموذجية في المعقد الفعّال V_{sym} و V_{asym} و V_{bend} هي: 6.201×10^{13} Hz و 4.479×10^{13} و 2.697×10^{13} على التوالي. والمطلوب أحسب توابع التقسيم ثم أوجد k_2 بوحدة $M^{-1}.s^{-1}$.

الحل: نحسب أولاً تواتر الاهتزاز في جزيئة الهيدروجين ν :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{10^{-2}}{4400} = 2.272 \times 10^{-6} \text{ m}$$

ويكون تواتر الاهتزاز هو:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{2.272 \times 10^{-6}} = 13.204 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

حيث تُمثّل c سرعة الضوء.

وأيضاً نحسب حجم الجملة عند الشروط المعيّنة V و kT و $x = hv/kT$:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(8.314)(440)}{1.013 \times 10^5} = 3.611 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$kT = (1.38 \times 10^{-23})(440) = 6.072 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$x_{H_2} = \frac{h\nu}{kT} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(13.204 \times 10^{13})}{6.072 \times 10^{-21}} = 14.4087$$

$$x_{sym}^* = \frac{h\nu_{sym}}{kT} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(6.201 \times 10^{13})}{6.072 \times 10^{-21}} = 6.7668$$

$$x_{asym}^* = \frac{h\nu_{asym}}{kT} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(4.479 \times 10^{13})}{6.072 \times 10^{-21}} = 4.8877$$

$$x_{bend}^* = \frac{h\nu_{bend}}{kT} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.697 \times 10^{13})}{6.072 \times 10^{-21}} = 2.9431$$

ونحسب كتل الجزيئات:

$$m_H = \frac{Mx10^{-3}}{L} = \frac{1x10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_{H_2} = \frac{Mx10^{-3}}{L} = \frac{2x10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 3.3212 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_{H'-H-H} = \frac{Mx10^{-3}}{L} = \frac{3x10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 4.9817 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

لحساب تابع التقسيم الانتقالي لذرة H وجزيئة الهيدروجين والمعقد الفعّال تُطبق

العلاقة (5-97) التالية:

$$q_{trans} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (97-5)$$

$$q_{trans,H} = \frac{[2(3.141)(1.6606 \times 10^{-27})(4.1124 \times 10^{-21})^{3/2}]}{(6.626 \times 10^{-34})^3} (3.611 \times 10^{-2})$$

$$q_{trans,H} = 6.2577 \times 10^{28}$$

$$q_{trans,H_2} = 20.7832 \times 10^{28}$$

$$q_{trans,H-H-H} = 32.515 \times 10^{28}$$

لحساب تابع التقسيم الدوراني q_{rot} لجزيئة H_2 وللمعقد الفعّال، وعلى اعتبارها خطية، تُطبق العلاقة (98-5) التالية:

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2 \sigma} \quad (98-5)$$

وبالتالي يجب حساب عزم العطالة لكل من H_2 والمعقد الفعّال، ويتم ذلك كما يلي:

$$I_{H_2} = \frac{m_H r^2}{2} = \frac{(1.6606 \times 10^{-27})(0.741 \times 10^{-10})^2}{2} = 4.559 \times 10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

$$I_{H-H-H} = 2m_H r^2 = 2(1.6606 \times 10^{-27})(0.9287 \times 10^{-10})^2 = 2.8645 \times 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

وبالتعويض في العلاقة (98-5) نحصل على:

$$q_{rot,H_2} = \frac{8(3.141)^2 (4.559 \times 10^{-48})(6.072 \times 10^{-21})}{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2} = 2.4883$$

$$q_{rot,H-H-H} = \frac{8(3.141)^2 (2.8645 \times 10^{-47})(6.072 \times 10^{-21})}{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2} = 15.6341$$

نستخدم لحساب تابع التقسيم الاهتزازي q_{vib} لجزيئة H_2 وللمعقد الفعّال، العلاقة (100-5) التالية:

$$q_{v,mod} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad (100-5)$$

وحيث إنّ جزيئة H_2 لا تمتلك إلا نمطاً اهتزازياً واحداً، ومن ثم فإن:

$$q_{v,H_2} = \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{1 - e^{-14.4087}} \approx 1$$

وبما أنّ المعقد الفعّال له ثلاث أنماط اهتزازية، ومن ثم يكون:

$$q_{v_1} = \frac{1}{1 - e^{-x_1}} = \frac{1}{1 - e^{-6.7668}} = 1.00115$$

$$q_{v_2} = \frac{1}{1 - e^{-x_2}} = \frac{1}{1 - e^{-4.8877}} = 1.0076$$

$$q_{v_3} = \frac{1}{1 - e^{-x_3}} = \frac{1}{1 - e^{-2.9431}} = 1.0556$$

ومن ثم يكون تابع التقسيم الاهتزازي الكلي للمعقد الفعّال عدا النمط الاهتزازي المشوّه هو:

$$q'_{vib,H-H-H} = q_{v_1} q_{v_2} q_{v_3} = 1.00115 \times 1.0076 \times 1.0556 = 1.065$$

نحسب الآن ثابت السرعة k_2 للتفاعل بوحدة $M^{-1} \cdot s^{-1}$ من العلاقة (104-5) بعد ضربها بالعامل $L \times 10^3$ التالية:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q'_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_o^*/RT} \quad (104-5)$$

والتي تُكتب بالشكل التالي:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q'_{trans(*)} q'_{rot(*)} q'_{vib(*)}}{q_H q_{trans,H_2} q_{rot,H_2} q_{vib,H_2}} e^{-\Delta E_o^*/RT} L(10^3)$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$k_2 = \frac{6.072 \times 10^{-21}}{6.626 \times 10^{-34}} \frac{(32.515 \times 10^{28})(15.6341)(1.065)}{(6.2577 \times 10^{28})(20.7832 \times 10^{28})(2.4883)(1)} \times e^{-38200/8.314 \times 440} (6.022 \times 10^{23})(10^3) = 2.6929 \times 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

أما من أجل وحدة الحجم، وفي هذه الحالة يكون $V = 1 \text{ m}^3$ ولا يحسب من معادلة الحالة، فيكون طريقة الحساب نفسها ولكن تُقسّم q_{trans} لكل الأنواع على H_2 و H فتصبح: 1.733×10^{30} و 5.755×10^{30} و 9.004×10^{30} من أجل H_2 و H والمعقد الفعّال على التوالي، ويكون عندئذٍ $k_2 = 9.724 \times 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$. تتطابق هذه القيمة مع القيمة المعيّنة تجريبياً وبالبالغة $5.7 \times 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$ ، ويعود الاختلاف إلى أنّ V_{asym} هو افتراضي.

4-5: مقارنة بين نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال:

وجدنا أنّ نظرية التصادمات قدمت صورة مباشرةً فيزيائية مسلماً بها عن الكيفية التي تتفاعل بها الجزيئات الغازية، إذ يجب عليها أن تتصادم ويتوجبه صحيح وبطاقة دنيا معينة هي الطاقة الحرجة E^* . إلا أنّ إحدى الصعوبات التي تواجهها تكمن في معالجة العامل البنيوي P، إذ لم تستطع أن تقدم تفسيراً مقبولاً للعامل البنيوي في حالة القيم المنخفضة جداً. أدخل هينشيلوود عامل تصحيح على علاقة ثابت السرعة، العلاقة (5-60)، والذي أدخل ليأخذ بالحسبان مساهمة بعض درجات الحرية الداخلية في الطاقة الحرجة، وهذا يعود إلى ملاحظة لويس الذي نبّه إلى أنّ E^* لا تأتي من الطاقة الحركية النسبية للجزيئات المتصادمة فقط وإنما يمكن أن تأتي أيضاً من مساهمة الطاقات الداخلية. استطاع رايس (Rice) ورامسبرغر (Ramsperger) وكاسل (Kassel) من تطوير علاقة أرينيووس، آخذين بملاحظات لويس، وتُعرف هذه بنظرية RRK، لتصبح بالشكل التالي:

$$k = A \frac{1}{[(f/2) - 1]!} \left(\frac{\mathcal{E}^*}{kT} \right)^{[(f/2) - 1]} e^{-E^*/RT} \quad (110-5)$$

حيث تُمثّل f عدد الحدود المربعة (square terms)، أي الحدود التي تُسهم في الطاقة الناتجة من توابع التقسيم، والتي تعني أنّ كل درجة حرية اهتزازية ستسهم بـ 2 في f، أي ما هي إلا s في تعديل هينشيلوود. وتُختزل العلاقة (110-5) إلى علاقة أرينيووس عندما f=2، أي عند مساهمة درجة حرية داخلية واحدة.

تقود نظرية RRK عند تطبيقها على تفاعلات التفكك أحادية الجزيئة عند الضغوط العالية وعندما تتفكك الجزيئة الطاقية في الاهتزاز اللاحق إلى ثابت سرعة حدّي يُعطى وفق نظرية المعقد الفعّال بالعلاقة التالية:

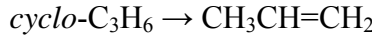
$$k_{\infty}^1 = k^* e^{-E_o^*/RT} = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_A} e^{-E_o^*/RT} \quad (111-5)$$

وحيث إنّ الجزيئة الطاقية تماثل في التركيب الجزيئة المتفاعلة فإنّ $q_A \approx q^*$ ومن ثم تؤول العلاقة (111-5) إلى الشكل التالي:

$$k_{\infty}^1 \cong \frac{kT}{h} e^{-E_o^*/RT} \quad (112-5)$$

وهذا يعني أنّ عامل التواتر الأعظمي لتفكك أحادي الجزيئة يجب أن يكون $A = kT/h$ ، أي بحدود $10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$. تتوافق هذه القيم من أجل بعض تفاعلات التفكك أحادية الجزيئة، ولكن تكون من أجل تفاعلات أخرى مثل تماثر البروبان الحلقي وتفكك أزو ميثان مساويةً 10^{15} s^{-1} . وهذا يدلّ على أنّ هناك خطأً كبيراً في شيء ما. لذلك يجب الأخذ بتعديل هينشيلوود، العلاقة (5-60) أو تعديل RRK، العلاقة (5-110)، والتي تأخذ بالحسبان مساهمة أكثر من درجة حرية اهتزازية في الطاقة الحرّية.

نذكر من الأمثلة المهمة لهذه الحالة تفاعل تماثر البروبان الحلقي:



الذي دُرِس من قبل شامبيرز وكتشنياكوسكي (Chambers and Kistiakowsky) في المجال $469 - 519^\circ\text{C}$ ، فوجدا أنّ ثابت السرعة عند الضغوط المرتفعة يعطى بالعلاقة التجريبية التالية:

$$k_{\infty}^1 = 1.5 \times 10^{15} e^{-E^*/RT}$$

وبحيث تكون $E^* = 272 \text{ kJ/mol}$ ، أي أنّ $A = 1.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. تبعاً لنظرية التصادمات البسيطة يكون $A \sim 10^9$ ، وهذا يعني وفقاً لمعالجة RRK أنّ عدداً معتبراً من درجات الحرية الاهتزازية سيُسهِم في الطاقة التنشيطية، أي أنّ عامل التصحيح:

$$\frac{1}{[(f/2) - 1]!} \left(\frac{\varepsilon^*}{kT} \right)^{[(f/2) - 1]} \approx 10^6$$

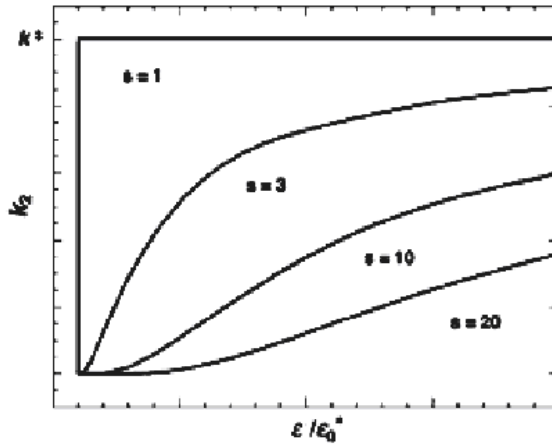
ومن ثم فإنّ $f = 14$ ، أي أنّ عدد درجات الحرية التي سُسهِم في E^* سيكون 7 درجات حرية اهتزازية، وبما أنّ الجزيئة المتفاعلة غير خطية فإنّ عدد درجات الحرية الاهتزازية للبروبان الحلقي يكون: $21 = 3 \times 9 - 6$ ، أي أنّ ثلث درجات الحرية الاهتزازية سُسهِم في E^* وعندئذٍ سيتطابق عامل التواتر مع القيمة التجريبية.

يعتمد ثابت سرعة التفاعل تبعاً لنظرية RRK على الطاقة الحقيقية التي تمتلكها A^* ، فكلما كانت الاحتمالية أكبر لتوضع الطاقة اللازمة للتفكك على رابطة معيّنة،

والتي ستتكرر قبل أن يحدث صدم تخميدي، فإنّ الطاقة ستكون أكبر من الكميّة الدنيا اللازمة للتفكك، وهكذا إذا توزّعت الطاقة E التي تكتسبها الجزيئة الطاقية على s درجة حرية اهتزازية فإنّ ثابت سرعة إعطاء النواتج يُعطى تبعاً لهذه النظرية بالعلاقة التالية:

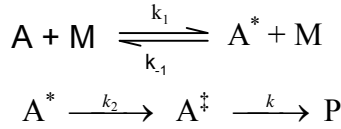
$$k_2 = k^* \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0^*}{\varepsilon} \right)^{s-1} \quad (113-5)$$

وهنا لا بد من إتباع طريقة حسابية متقنة لجمع هذه العلاقة من أجل كل القيم الممكنة لـ E، أي من E_0^* وحتى اللانهاية. وعندما تكون E أو ε عالية بشكل كافٍ فإنّ كلّ جزيئة طاقية تكون بالضرورة الحالة الانتقالية A^\ddagger ، ولكن هذه الشروط تعتمد على قيم درجات الحرية الاهتزازية s كما يبيّن الشكل (١١-٥).

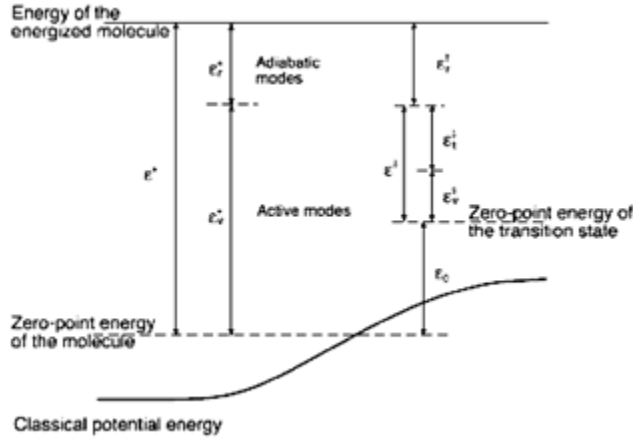


الشكل (١١-٥) يبيّن اعتماد k_2 على $\varepsilon / \varepsilon_0^*$ من أجل قيم مختلفة لـ s.

تمّ تعديل هام على نظرية RRRK للتفاعلات أحادية الجزيئة من قبل ماركوس (Marcus) عام 1952، وتُعرف بنظرية RRMK، بحيث إنّ الجزيئات الطاقية A^* تصبح المعقد الفعّال أو الحالة الانتقالية A^\ddagger والتي تمر مباشرةً إلى جزء مسار النواتج في سطح الطاقة الكامنة لتعطي النواتج. ويحدث ذلك عندما تمتلك الجزيئة الطاقية على الطاقة اللازمة لتصبح معقداً فعّالاً، ويجب عليها قبل ذلك أن تهتز، ومن ثمّ فإنّ معدّل تحولها إلى A^\ddagger يمكن أن يعتمد على الطاقة الحرّجة للتحوّل. وتصبح آلية التفاعل بوجود الجسم الثالث كما يلي:



وسع ماركوس معالجة RRK بحيث عُدَّت التواترات الاهتزازية الفردية للجزيئات الطاقية والمعقد الفعال جلية، حيث ركزت على الطريقة التي تُسهم فيها مختلف النماذج الاهتزازية الطبيعية والدورانية بالإضافة إلى الطاقات الصفرية في التفاعل. تمتلك الأنواع الطاقية طاقات اهتزازية ϵ_v^* ودورانية ϵ_r^* ، وعلى طول مسار التفاعل فإن الأنواع الفعالة لها طاقة حركية ϵ_t^\ddagger مع طاقة اهتزازية ϵ_v^\ddagger وكناتهما تُسهمان في الطاقة التنشيطية. يتطلب تحوّل العزم الزاوي عادةً أن تكون النماذج الدورانية الخارجية مع طاقاتها غير مُسهمة في الطاقة التنشيطية، وهذا ما يدعى بالنماذج الكظومة (adiabatic modes)، وعلى العكس من ذلك فإن النماذج الأخرى تكون فعالة، ويوضح الشكل (٥-١٢) التمثيل الطاقى لآلية RRMK.



الشكل (٥-١٢) يبيّن المخطط الطاقى في نظرية RRMK.

يُعطى ثابت السرعة للتفاعل تبعاً لمعالجة RRMK بالعلاقة التالية:

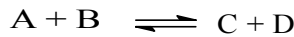
$$k_2(\epsilon^*) = \frac{s^* \sum P(\epsilon_{active}^*)}{hN(\epsilon_{active}^*)F_r} \quad (114-5)$$

حيث يُمثّل s^* عامل إحصائي و $\sum P(\epsilon_{active}^*)$ عدد المستويات اهتزاز- دوران الكوانتية للجزيئات المنشّطة والموافقة لكل الطاقات حتى وبما فيها $(\epsilon_{active}^*)^\ddagger$ وتُمثّل

$N(\varepsilon_{active}^*)$ كثافة السويات التي تمتلك طاقة بين ε^* و $\varepsilon^* + d\varepsilon^*$ ، أي عدد السويات في واحدة مجال الطاقة، و F_R عامل تصحيح أُدخل لكوّن الدورانات في الجزيئات المنشّطة لا تكون كما هي في الجزيئات الطاقية. وعند هذه الشروط يمكن تقدير عامل التواتر الذي يكون 10^{14} s^{-1} ، والتي تفسر عادةً بكوّن الارتباطات في الجزيئات المنشّطة ضعيفة وتكون كثافة السويات الطاقية لها أعلى بكثير مما هي في الجزيئات المتفاعلة. يوضح الشكل (١٢-٥) تطبيق نظرية RRMK على تماثر البرويان الحلقي كتابع للضغط، حيث أعطت البيانات قيماً لعامل التواتر $A^\infty = 2.82 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ وطاقة تنشيطية $E_a = 274 \text{ kJ/mol}$ وهذه القيم تكون متماثلة بشكل كبير مع القيم التجريبية التي وجدها شامبيرز وكشتياكوسكي.

مما تقدم نلاحظ أنّه لم يبقَ صعوبات جوهرية في نظرية التصادمات إلا في المشكلة المستعصية لتقدير العامل البنيوي في حالة قيم عامل التواتر المنخفضة جداً. من جهةٍ أخرى، أتى تأييد نظرية المعقد الفعّال القوي من حسابات السرعة المطلقة التي تمت على تفاعلات بسيطة مثل $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+\text{H} + \text{H}$ ، كما وجدنا سابقاً. ونتعامل عملياً مع تفاعلات يمكن فقط تخمين بنية المعقد الفعّال المتشكّل من المواد المتفاعلة، وذلك لنتمكن من حساب توابع التقسيم. وهناك عموماً مرونة كافية بالنسبة إلى أية قيمة محسوبة لانثروبية التنشيط. لذلك من الصعوبة أن نقول بأنّ النظرية بالفعل صحيحة تماماً، ومع ذلك فإنّ وضعها في هذا الشكل يكون مناسباً جداً ويُمكن من التفسير البنيوي للطريق المفصل للتفاعل.

نذكر من إحدى الصعوبات التي يمكن ذكرها لنظرية المعقد الفعّال هي حالة التفاعلات العكوسية التالية:



فمن أجل التفاعل المباشر يكون وفقاً لنظرية المعقد الفعّال ما يلي:



ومن ثم تكون سرعة التفاعل المباشر هي:

$$v_f = v_R[(AB^*)] \quad (115-5)$$

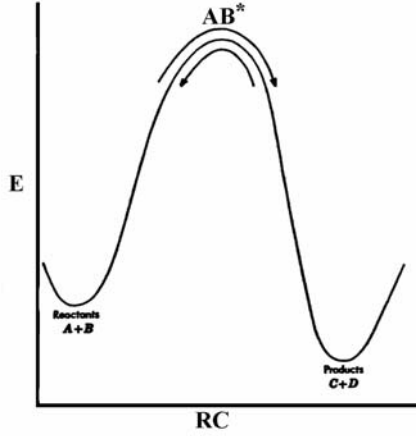
أما من أجل التفاعل العكسي فيكون وفقاً لنظرية المعقد الفعّال ما يلي:



ومن ثم فإنّ سرعة التفاعل العكسي هي:

$$v_b = v_R[(CD^*)] \quad (116-5)$$

وفقاً لمبدأ العكسية فإنّ التفاعلين المباشر والعكسي يجب أن يسلكا الطريق المفصل ذاته، وهذا يعني أنّ المعقد الفعّال في التفاعل المباشر (AB^*) هو نفسه المعقد الفعّال في التفاعل العكسي (CD^*)، ولكن إذا كان هذا صحيحاً فإنّه يجب أن يكون v_f دوماً مساوياً v_b ، وهذا لا يمكن أن يكون صحيحاً. يُمكن الافتراض في هذه الحالة أن يكون لـ (AB^*) و (CD^*) البنية ذاتها ولكنهما يختلفان في اتجاه حركتهما على طول مسار التفاعل. ويُمثل تغيّر الطاقة مع إحداثي التفاعل كما في الشكل (١٣-٥)، كما يوضح الشكل كيفية تدفق المعقدات الفعّالة في كلا الاتجاهين.



الشكل (١٣-٥) يبيّن تغيّر الطاقة بدلالة مسار التفاعل لتفاعل عكسي، ويُظهر تدفق المعقدات الفعّالة في الاتجاهين.

يمكن حساب تركيز المعقدات الفعّالة (AB^*) و (CD^*) من ثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال للتفاعل المباشر والتفاعل العكسي وفقاً لعلاقة إيرينك كما يلي: عند أية لحظة ستكون كمية المعقدات الفعّالة قليلة، وبحيث تُعبر (AB^*) الحاجز الطاقوي من اليسار إلى اليمين وستعبر (CD^*) من اليمين إلى اليسار، وتكون سرعة العبور المتوسطة هي:

$$v_{av} = \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (117-5)$$

حيث تُمثّل m^* كتلة المعقد الفعّال. إذا كان طول الجزء المسطح من قمة الحاجز الطاقى هو δ فإنّ تواتر العبور الموافق يكون:

$$v_R = \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (118-5)$$

وحيث إنّ درجة الحرية الاهتزازية المشوّهة، تابع التقسيم الموافق هو $q_{v_R} = \frac{kT}{h\nu_R}$ ،

ستتحوّل إلى درجة حرية انتقالية، تابع توزّعها هو $q_{trans} = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta$ ، فإنّ

تركيز المعقد الفعّال (AB^*) سيكون:

$$[(AB^*)] = [A][B] \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \frac{q_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_{o,f}^* / RT} \quad (119-5)$$

ومن ثمّ فإنّ سرعة التفاعل المباشر، العلاقة (115-5)، ستكون بعد الأخذ بالعلاقة (118-5) كما يلي:

$$v_f = [A][B] \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{q_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_{o,f}^* / RT} \quad (120-5)$$

وبالاختصار ينتج:

$$v_f = [A][B] \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{q_{(AB^*)}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_{o,f}^* / RT} \quad (121-5)$$

وبالمشابهة يكون تركيز (CD^*) وسرعة التفاعل العكسي هما:

$$[(CD^*)] = [C][D] \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \frac{q_{(CD^*)}}{q_C q_D} e^{-\Delta E_{o,b}^* / RT} \quad (122-5)$$

$$v_b = [C][D] \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{q_{(CD^*)}}{q_C q_D} e^{-\Delta E_{o,b}^* / RT} \quad (123-5)$$

وعند التوازن يكون عدد المعقدات المتفاعلة متساوياً لأنّ سرعة التفاعل المباشر تساوي سرعة التفاعل العكسي، وتكون هذه المعقدات أنواعاً عابرةً تمر من الحالة

البداية إلى الحالة النهائية في كل اتجاه وغير قادرة على العودة، ويكون تركيزها مساوياً إلى التركيز المحسوب وفق العلاقتين (5-119) و(5-122).

يبقى التساؤل التالي: هل المعقد الفعّال حقيقةً في حالة توازن ترموديناميكي مع محيطه؟ تدل نظرية التصادمات بصورةٍ أكيدةٍ على أنّ الجزيئات الطاقية المتفاعلة ليس من الضروري أن تمتلك توزّع طاقة متوازناً على كل درجات الحرية الداخلية، ومع ذلك تستطيع أن تقوم بالتفاعل. لقد أُقترح في نظرية المعقد الفعّال أنّ الأنواع (AB) ذات الطاقة الأقل مباشرةً من E^* لا تستطيع التفاعل، ومن ثم فإنّ تعدادها سوف يُعطى بالتوازن الترموديناميكي، وإنّ الانزياح عن التوازن عندما تريح (AB) كميةً صغيرةً جداً من الطاقة لتصبح (AB^*) يكون صغيراً جداً. للبت في هذا السؤال يجب علينا أن نوجد وسيلةً مستقلةً لقياس الطاقة الحرة للمعقد الفعّال، وهذا على ما يبدو غير ممكن.

إجمالاً، وبسبب الصفات المرغوبة فيها لكلٍ من النظريتين، فإنّهما تبقيان في الاستخدام، ومن المحتمل جداً أن تتلاشى الفروقات بينها إذا طوّرت كل منهما أكثر. هذا وإنّ التعديل الذي أدخله هينشيلوود، العلاقة (5-59) أو نظرية RRK، العلاقة (5-110)، يضيف إلى نظرية التصادمات نكهة الحساب الإحصائي لـ ΔS^*_{vib} ، وأيضاً من أجل التفاعل: $H + H_2 \rightarrow H^*H + H$ لا تختلف نظرية الحالة الانتقالية كثيراً عن نظرية التصادمات.

5-5: التفاعلات ثلاثية الجزيئة: Termolecular reactions

لقد عدّدنا جميع التفاعلات العنصرية فيما سبق ثنائية الجزيئة أو أحادية الجزيئة، وحتى التفاعلات التي دعوناها أحادية الجزيئة تفسر فيزيائياً على أنّها تحصل على الطاقة التنشيطية عن طريق تصادمات ثنائية الجزيئة. عندها لا تكون التفاعلات العنصرية ثلاثية الجزيئة مهمةً مثل التفاعلات ثنائية الجزيئة أو أحادية الجزيئة وذلك لأنّ عامل تواترها يكون صغيراً بالمقارنة مع عامل تواتر التفاعلات ثنائية أو أحادية الجزيئة. يمكن تفسير ذلك إما تبعاً لنظرية التصادمات أو تبعاً لنظرية المعقد الفعّال.

تعدُّ نظرية التصادمات البسيطة أنّ الجزيئات عبارة عن كرات صغيرة، ومن ثم فإنّ مدة الصدمة تكون قصيرة جداً، 10^{-13} s، والفرصة لحدوث صدم ثلاثي أو

الفرصة لكي تصدم جزيئة ثالثة زوجاً متصادماً تكون صغيرة. وعليه فإننا نريد الفرصة لأن تكون الجزيئات الثلاث ضمن قطر جزيئي بالنسبة إلى بعضها بعضاً. تفترض إحدى الطرق لتقدير هذا أن الصدم بين جزيئتين يتم في حوالي فترة اهتزازية أي $s \sim 10^{-13}$ ، وتواتر الصدم Z_{AB} بين جزيئتين وفقاً لنظرية التصادمات يكون كما وجدنا $10^{11}[A][B] \text{ M.s}^{-1}$ ، ويكون تركيز زوج الصدم (AB) هو:

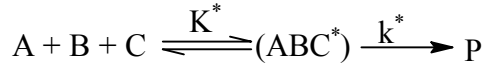
$$[(AB)] = (AB) = 10^{-13} Z_{AB}$$

ويُعطى تواتر الصدم بين (AB) والجزيئة الثالثة C بالعلاقة التالية:

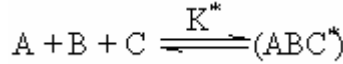
$$\sim 10^{11} [(AB)][C] = \sim (10^{11}) (10^{-13}) (10^{11}) [A][B][C] = \sim 10^9 [A][B][C]$$

وهكذا نجد أن عامل التواتر A لتفاعل ثلاثي الجزيئة يكون $10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ، وبمقارنته مع عامل التواتر لتفاعل ثنائي الجزيئة، أي $10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، نستنتج مباشرة أن عامل التواتر لتفاعل ثلاثي الجزيئة سيكون أصغر ~ 100 مرة من عامل التواتر لتفاعل ثنائي الجزيئة، وإذا كان للتفاعلين الطاقة التنشيطية ذاتها وعند درجة الحرارة نفسها فإن ثابت سرعة التفاعل ثلاثي الجزيئة ستكون أصغر بحوالي مئة مرة على الأقل من ثابت سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة.

تبعاً لنظرية المعقد الفعّال، يمثل التفاعل ثلاثي الجزيئة كما يلي:



وتكون العملية العنصرية هي:



وهنا نلاحظ أن ثلاث جزيئات تشكل جزيئة واحدة، المعقد الفعّال (ABC^*) ، وبترافق ذلك بتناقص درجات الحرية الانتقالية بمقدار ست درجات حرية انتقالية، وبالتالي تناقص في الانتروبية الانتقالية بالمقدار نفسه، وبما أن الانتروبية الانتقالية لجزيئة واحدة تكون وسطياً بحدود 150 J/K.mol فإن إسهام الانتروبية الانتقالية في ΔS^* من أجل تفاعل ثلاثي الجزيئة سيكون:

$$\Delta S^* = 150 - 3 \times 150 = -300 \text{ J/K.mol}$$

بينما من أجل تفاعل ثنائي الجزيئة سيكون:

$$\Delta S^* = 150 - 2 \times 150 = -150 \text{ J/K.mol}$$

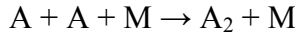
والفرق بينهما، -150 J/K.mol ، يوافق العامل:

$$e^{\Delta S^*/R} = e^{-150/8.314} = 1.4 \times 10^{-8}$$

وإذا كانت الجزيئات المتفاعلة أحادية الذرة فإنّ المعقد الفعّال يمتلك درجات حرية دورانية واهتزازية وهذه تُسهم في انتروبية المعقد الفعّال. إذا أخذنا إسهام الانتروبية الداخلية بالحسبان فإنّ الحسابات الدقيقة تدل على أنّ عامل التواتر لتفاعل ثلاثي الجزيئة يكون أصغر بحدود 10^2 – 10^3 من قيمة عامل التواتر لتفاعل ثنائي الجزيئة، وإذا كان للتفاعلين الطاقة التنشيطية ذاتها وعند درجة الحرارة نفسها فإنّ ثابت سرعة التفاعل ثلاثي الجزيئة ستكون أصغر بحوالي 10^2 – 10^3 من ثابت سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة.

نخلص من ذلك أنّ التفاعل ثلاثي الجزيئة يكون أبطأ بصورة واضحة من التفاعل الثنائي الجزيئة الذي له الطاقة التنشيطية ذاتها، ولهذا السبب تكون التفاعلات العنصرية الشائعة والصانعة لآلية التفاعل مقيّدة بثنائية الجزيئة.

هناك نوع واحد من التفاعلات التي يمكن أن تحدث كثلاثية الجزيئة، فعند اتحاد ذرتين لتشكيل جزيئة ثنائية الذرة: $A + A \rightarrow A_2$ فإنّه يجب أن يكون في وسط التفاعل جسماً ثالثاً يأخذ الطاقة المتحررة نتيجة تشكّل الرابطة $A-A$ وإلا ستفصل الذرات مباشرة من جديد، لذلك يجب أن تكون العملية كما يلي:



فمثلاً من أجل التفاعل: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ فإنّ عملية الانتهاء في آلية التفاعل يجب أن تكون:



بيّنت نتائج دراسة هذا التفاعل العنصري ثلاثي الجزيئة أنّ $E_a \approx 0$ و $A \approx 10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ وتعتمد نوعاً ما على طبيعة الجسم الثالث.

أما من أجل التفاعل الغازي التالي:

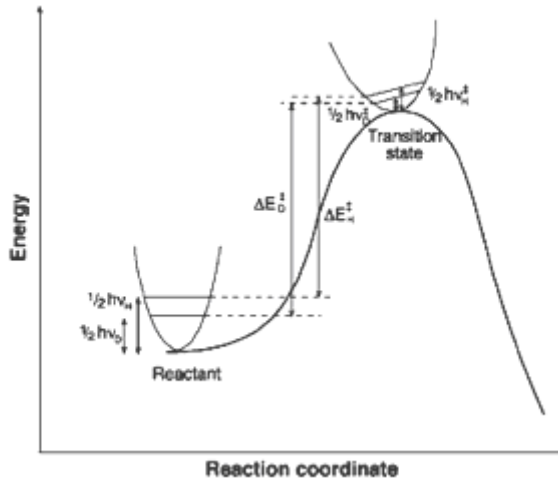


فإنّ الطاقة التنشيطية تكون $E_a = 0$ و $A \approx 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ فقط، ويعود الانخفاض بسبب أن تشكّل الأوزون يتطلب توجيهاً محدّداً، وهنا يدخل تأثير العامل البنيوي.

$$E_{v_0} = \frac{1}{2} h \nu = \frac{h}{4\pi} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (125-5)$$

ومن أجل الأنواع H_2 و HD و D_2 تكون المستويات الطاقية الصفرية هي 6.18 kcal و 5.36 و 4.39 على التوالي. وتشغل معظم الجزيئات عند الدرجات المنخفضة المستوي الطاقى الصفرى. وهذا يعني أنّ الجزيئة H_2 تحتاج إلى طاقة أقل (103.22 kcal/mol) من الجزيئة D_2 (105.02 kcal/mol) لتصل إلى سوية التفكك، وهكذا فإنّه من أجل تفاعل يتضمن تفكك H_2 سيكون أسرع من التفاعل الذي يتضمن HD و D_2 .

يكون الوضع في الجزيئات الأكثر تعقيداً مماثل كفيماً للجزيئات السابقة، فمثلاً من أجل جزيئات تحوي الرابطة $C-H$ يكون تواتر الاهتزاز في المجال $3000 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ بينما عند استبدال H بالديتيريوم فإنّ تواتر الاهتزاز سيصبح في المجال $2100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ، وتكون نسبة التواترات مساوية تقريباً لنسبة الجذر التربيعي لكتلتها، كما تدل العلاقة (5-124)، وهذه الحقيقة تُدعم فكرة أنّ التواترات الاهتزازية تتشارك مع الروابط الفردية. يمتلك اهتزاز الرابطة $C-H$ مستوى طاقي صفرى أعلى بمقدار 4.7 kJ/mol من الرابطة $C-D$ عندما يكون $f = 2.9 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \cdot \text{Å}^2$ ، كما يتضح من الشكل (١٤-٥).



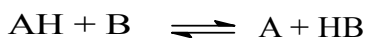
الشكل (١٤-٥) يبيّن الفروقات في الطاقة التنشيطية الناتجة عن الاختلاف في ZPE للروابط $C-H$ و $C-D$ ، في المعقد الفعّال المتناظر.

وهكذا إذا تضمن تفاعل الجزيئتين بحيث تنكسر بالكامل أو شبه تنكسر الرابطة C—H أو C—D في المعقد الفعّال فإنّ الطاقة التنشيطية للتفاعل ستكون أعلى للمركب الحاوي على الروابط C—D من التفاعل الحاوي على الروابط C—H، ومن ثم سيكون التفاعل أسرع في حالة الجزيئات الأخف. تكون نسبة ثابتي السرعة عند الدرجة العادية مساويةً $k_H/k_D = 6.7$. عندما يكون ثابت قوة الرابطة f أعلى، كما في الروابط N—H أو O—H، فإنّ تأثير النظير الأعظمي سيكون أعلى من القيمة السابقة. يُدعى تأثير تغيّر ZPE على سرعة التفاعل الكيميائي نتيجة الاستبدال بنظير بتأثير النظير الحركي الأولي (primary KIE).

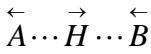
يتعارض التقريب البسيط السابق مع نظرية المعقد الفعّال أو الحالة الانتقالية (TST) لأنّ الرابطة في المعقد الفعّال لا تنكسر بشكل كامل وإنما تمتد وهناك دوماً تأثيرات ربط من الشكل $A \cdots B \cdots C$ ، وهذا الترابط هو السبب في أنّه من اللازم معرفة المعقد الفعّال أولاً، وأنّ الطاقات الصفرية للروابط C—H و C—D لا يمكن إهمالها، وهكذا فإنّ تأثير النظير الحركي الأولي سيكون دوماً أصغر من القيمة العظمى 6.7. عندما لا تنكسر الروابط C—H و C—D بصورة كاملة عند تشكّل المعقد الفعّال فإنّ الفروقات في ZPE للحركة الاهتزازية في الحالة المهيجّة ستكون مماثلة لتلك في الحالة الطبيعية، ومن ثم فإنّ الطاقة التنشيطية للتفاعل ستكون نفسها من أجل كلتا الجزيئتين وبالتالي سيكون تأثير النظير الحركي صغيراً، أي أنّه عندما تضعف الروابط C—H و C—D فإنّ تأثير النظير الحركي سيكون أصغر من الحالة التي ستنكسر الروابط بالكامل.

استخدم ويستيمر (Westheimer) عام 1961 طريقة مناسبة أكثر لتقدير KIE

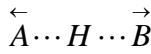
الأعظمي في تفاعل من النوع:



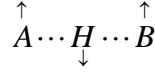
اعتماداً على اهتزازات المعقد الفعّال الخطي $A \cdots H \cdots B$ عند إهمال اهتزازات الأنواع A و B. يمتلك المعقد الفعّال الخطي أربعة نماذج اهتزازية وهي: الاهتزاز الامتطاطي غير المتناظر، والذي يوافق الحركة على طول إحداثي التفاعل، والاهتزاز الامتطاطي المتناظر، والذي يكون عمودياً على إحداثي التفاعل، ونموذجين اهتزازيين انحنائيين متوالدين أحدهما في المستوي والآخر في وخارج المستوي، كما يلي:



امتطاطية غير متناظرة



امتطاطية متناظرة



انحنائية (متوالدة)

وبإهمال مساهمة النموذجين الانحنائيين وعند الأخذ بالحسبان أنّ الاهتزاز غير المتناظر حقيقة هو الحركة الانتقالية على طول إحداثي التفاعل، فإنّ مستوى الطاقة الصفري للمعدّ الفعّال يتحدّد فقط من الاهتزاز الامتطاطي المتناظر. عندما يكون المعدّ الفعّال متناظراً تماماً فإنّ الامتطاط المتناظر ما هو إلا حركة متزامنة (synchronous) للذرات A و B وبحيث تكون المسافة $H \cdots B$ مساوية تماماً للمسافة $A \cdots H$ ، ومن ثمّ فإنّ استبدال ذرة H بنظير لها لا يُغيّر من تواتر الاهتزاز الامتطاطي، ونتيجة لذلك فإنّ ZPE للمعدّ الفعّال سيكون نفسه من أجل الانتقال المتناظر لذرة H أو D. استنتج ويستتبع بأنّ تأثير النظير الحركي سيبلغ قيمةً عظيمةً من أجل انتقال ذرات H أو D، كما بيّن الشكل (١٤-٥)، وعند هذه التقريبات فإنّ الفروقات في الطاقة التنشيطية بين انتقالات H و D ستكون مساويةً للفرق بين المستويات الطاقية الصفيرية بين الروابط الفعّالة مع H أو D.

إذا لم يكن المعدّ الفعّال متناظراً تماماً فإنّ الذرة H ستكون أقرب إلى A أو B وستتحرك مع الامتطاط المتناظر، وتؤدي هذه الحركة إلى فرقٍ في المستويات الطاقية الصفيرية بين الأنواع الحاوية على ذرات H وتلك الحاوية على ذرات D، وهذا سيعوّض جزئياً الفرق ZPE للروابط الفعّالة (في المعدّ الفعّال)، وهكذا فإنّه سيكون تأثير النظير الحركي أصغر عندما تكون H (أو D) أقرب إلى A أو B. يجب التنويه إلى أنّه في التفاعلات الناشئة للحرارة تكون بنية المعدّ الفعّال مشابهة بصورة أكثر لبنية المواد المتفاعلة بينما في التفاعلات الماصة للحرارة فتكون بنية المعدّ الفعّال مشابهة أكثر لبنية المواد الناتجة. على ضوء ما سبق نخلّص إلى أنّه في سلسلة لانتقالات H (أو H^+) مختلفة غالباً في طاقة التفاعل فإن تأثير النظير الحركي يزداد من أجل أكثر التفاعلات نشراً للحرارة ويبلغ قيمةً عظيمةً وسيتناقص كلما أصبح التفاعل ماصاً للحرارة. بالرغم من أنّ هذه المناقشة اهتمت بالموضع النسبي للذرة المركزية إلا أنّه واضح من العلاقة (5-125) بأنّ شدة الروابط أيضاً تُخفف أو تُعدّل اعتماد KIE على حرارة التفاعل.

اعتمد تفسير ويستيمر لتأثير النظير الحركي على كَوْن عامل التواتر لانتقال H و D يكون متماثلاً، كما أهمل مساهمة الاهتزازات الانحنائية وافترض أنّ الميكانيك الكلاسيكي يستطيع وصف الحركة على طول إحداثي التفاعل. ومع ذلك فإنّه تقريباً مفيدٌ للتفسير الميكانيكي لتأثير النظير الحركي. تدل القيمة الكبيرة لتأثير النظير الحركي عند استبدال H بذرة D في مركبٍ معيّن على أنّ الرابطة التي يتم فيها الاستبدال ستتكسر عملياً في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

يمكن أن يُلاحظ تأثير النظير الحركي حتى لو لم تتكسر الروابط الحاوية على H أو D أثناء سير التفاعل، وفي هذه الحالة يكون لدينا ما يُعرف بتأثير النظير الحركي الثانوي (secondary)، وهذا يتعلق باختلاف المستويات الطاقية الصفرية بين النظائر. يتم شرح تأثير النظير الحركي الثانوي بدءاً من النموذج التوافقي البسيط للرابطة، ويكون تابع مورس (Morse) هو التمثيل الحقيقي للرابطة الكيميائية، ويُعطى بالعلاقة التالية:

$$U = D_e \{1 - \exp[-\beta(l - l_{eq})]\}^2 \quad (126-5)$$

حيث تُمثّل D_e طاقة التفكك للرابطة، و l_{eq} طول الرابطة التوازنية، و β الثابت الطيفي ويُعرّف بالعلاقة التالية:

$$\beta = \omega_e \left(\frac{2\pi^2 c \mu}{h D_e} \right)^{1/2} = 0.01332 \omega_e \left(\frac{\mu}{D_e} \right)^{1/2} \quad (127-5)$$

حيث حُصل على الثابت العددي 0.01332 من التعبير عن الكتلة المختزلة μ للذرات المرتبطة بوحدة amu، وعن D_e بوحدة kJ/mol، وعن تواتر الامتطاط التوازني ω_e بوحدة cm^{-1} ، وعندها تكون وحدة β الثابت الطيفي بوحدة \AA^{-1} .

يأخذ تابع مورس بالحسبان عدم توافقية الروابط الكيميائية ويفيد في إعطاء طاقة تفككها، الشكل (١٤-٥)، وهو تابع مفيد جداً لأنّ عمق الكمون الأصغري يتعلق بطاقة تفكك الروابط المُجدولة عند الدرجة 298 K، D_{298}^o ، بالعلاقة التالية:

$$D_e = D_{298}^o - 1.5RT + 0.5hc\omega_e = D_{298}^o - 1.5RT + 0.00598\omega_e \quad (128-5)$$

ويتعلق ω_e بالعدد الموجي المعيّن بالأشعة تحت الأحمر (IR)، $\bar{\nu}$ ، بالعلاقة التالية:

$$\bar{\omega}_e = \left(\bar{\nu}\right) + 0.5hc \frac{\left(\bar{\nu}\right)^2}{D_{298}^o - 1.5RT} = \left(\bar{\nu}\right) + 0.00598 \frac{\left(\bar{\nu}\right)^2}{D_{298}^o - 1.5RT} \quad (129-5)$$

وهكذا فإنّ جميع العوامل لهذا الكمون يمكن الحصول عليها من البيانات التجريبية المُجدولة لكثير من الروابط. يظهر الحد $1.5RT$ في العلاقات السابقة بالحسبان الحركة الانتقالية لأحد الأنواع الإضافية والذي يظهر عند كسر الرابطة، ويجب أن تكون درجة الحرارة $T = 298 \text{ K}$ لتتوافق مع D_{298}^o .

يُعطى حل معادلة شرودينغر عند استخدام تابع مورس المستويات الطاقية الاهتزازية التالية:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e hc\bar{\omega}_e \quad (130-5)$$

حيث $v = 0, 1, 2, \dots$ العدد الكوانتي الاهتزازي، و x_e يُمثّل الثابت غير التوافقي وقيمته في حدود $0.01 \sim$.

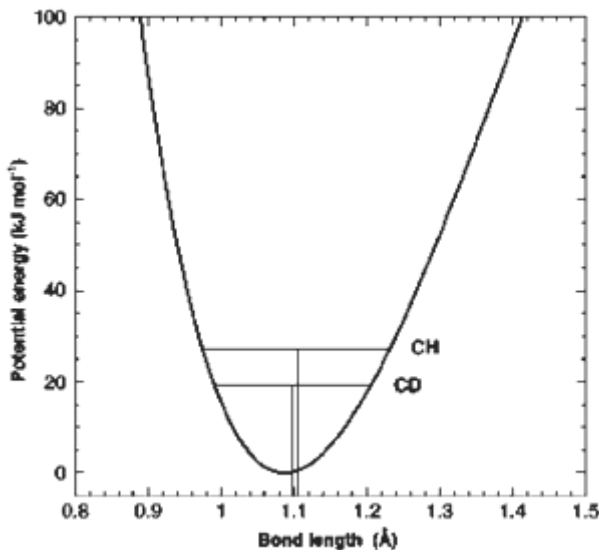
يبين الشكل (١٥-٥) التواترات الأساسية للروابط C—H و C—D الموافقة لأطوال روابط توازنية مختلفة، ويلاحظ من هذا الشكل أنه من أجل النظير الأخف يكون طول الرابطة أطول من النظير الأثقل، ولكليهما منحنى الطاقة ذاته. يقود هذا إلى النتيجتين التاليتين:

١- تستلزم الرابطة C—H الأطول أن تكون التأثيرات البنوية (steric) أكثر أهمية مما هي في الرابطة C—D الأقصر.

٢- مع الطبيعة الإلكترونية عينها ولكن برابطة أقصر، تمتلك الرابطة C—D كثافة إلكترونية أعلى على ذرة الكربون من الرابطة C—H، ونستطيع القول عندئذٍ بأنّ النظير D يبدي تأثيراً حثياً لمنح الإلكترونات أكثر من ذرة الهيدروجين.

تكون قيمة تأثير النظير الحركي الثانوي عادةً $k_H/k_D < 2$ ، وفي بعض الحالات تكون حتى أقل من الواحد. عندما تصبح الرابطة المتضمنة ذرة H في المعقد الفعّال أقوى، ويمكن أن تحدث هذه الحالة مثلاً إذا انتقلت H من ذرة إلى أخرى، وعند استبدال ذرة H بذرة D فإنّ هذا سيؤدي إلى تناقص أكبر في الطاقة في المعقد الفعّال

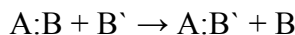
أكثر من الحالة الابتدائية، ومن ثم ستكون الطاقة التنشيطية أقل في حالة الجزيئات الأثقل، وعند هذه الشروط يقال بأنّ هناك تأثير نظير حركي عكسي (inverse KIE)، حيث تتفاعل الجزيئات الأثقل بصورةٍ أسرعٍ من الجزيئات الأخف.



الشكل (٥-١٥) يوضح كمون مورس للرابطة C—H في الميثان، مع الإشارة إلى المستويات الاهتزازية للروابط C—D و C—H.

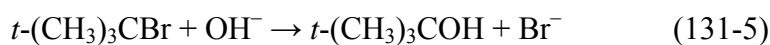
5-7: تفاعلات الاستبدال: Substitution Reactions

تحدث تفاعلات الاستبدال في جميع فروع الكيمياء، ويتم فيها استبدال ذرة أو مجموعة ذرية بأخرى. تتشكّل في تفاعلات حمض-أساس لويس رابطة تساندية بين الحمض والأساس وبحيث يمنح الأساس زوجاً إلكترونياً يتقبله الحمض، لذلك تُعرف أسس لويس بالمُحبة للنوى، نيوكليوفيلية (nucleophiles)، وحموض لويس بالمُحبة للإلكترونات، إلكتروفيلية (electrophilics). إذا كان A حمض لويس و B و B' أساساً لويس، وبحيث يكون B' أكثر أساسية من B فإنّ التفاعل:



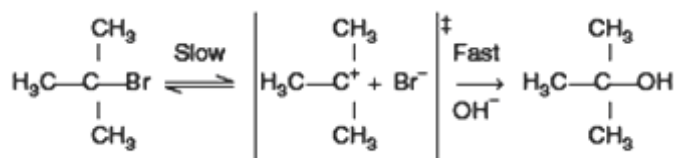
يُعدّ مثلاً عن تفاعلات حمض-أساس لويس، وكما يتضح من هذا التفاعل فإنّ الأساس الأقوى يزيح الأساس الأضعف، ويُعدّ هذا التفاعل مثلاً عن تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي.

نذكر من الأمثلة المهمة عن تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية تفاعل بروميد تيرت- بوتيل مع شوارد OH^- :



يمكن تصوّر حدوث التفاعل في آليتين مختلفتين تماماً كما يلي:

- الآلية الأولى: تفترض أنّ Br^- تترك جزيئة $t\text{-(CH}_3)_3\text{CBr}$ قبل أن ترتبط بالشوارد OH^- كما يلي:

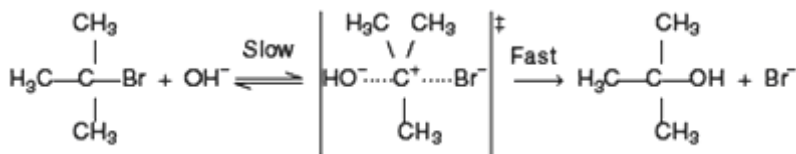


نلاحظ أنّ الحالة الانتقالية (المعقد الفعّال) يحتوي على شاردين وهما شاردة الكربوكاتيون $t\text{-(CH}_3)_3\text{C}^+$ وشاردة Br^- ، وتشكّل هاتين الشاردين يتطلب كسر الرابطة $\text{C}-\text{Br}$ والتي تكون الخطوة البطيئة، أي المحددة للسرعة، وفي هذه الحالة يتضمن المعقد الفعّال فقط جزيئة واحدة $t\text{-(CH}_3)_3\text{CBr}$ ، ويكون بالتالي قانون السرعة:

$$v = k[t\text{-(CH}_3)_3\text{CBr}] \quad (132-5)$$

نجد أنّه إذا تم التفاعل بهذا الطريق فإنّه يكون مستقلاً عن $[\text{OH}^-]$ ، ويخضع التفاعل لقانون سرعة من المرتبة الأولى، العلاقة (132-5).

- الآلية الثانية: يحدث فيها أنّ الشوارد OH^- تبدأ في الدخول قبل أن يتم خروج Br^- بصورة كاملة من جزيئة $t\text{-(CH}_3)_3\text{CBr}$ ، وتتضمن الخطوة البطيئة في هذا الطريق تشكّل معقد فعّال يتكوّن من $t\text{-(CH}_3)_3\text{CBr}$ و OH^- تبعاً للآلية التالية:



نجد في هذه الحالة أنّ تشكّل المعقد الفعّال يتطلب جزيئة $t\text{-(CH}_3)_3\text{CBr}$ و OH^- في الخطوة المحددة للسرعة، ومن ثم فإنّ قانون السرعة يكون:

$$v = k[t-(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}^-] \quad (133-5)$$

والتفاعل من المرتبة الثانية.

عند دراسة التفاعل (5-131) في المحاليل القلوية وُجد أنّ سرعة التفاعل تكون مستقلة عن $[\text{OH}^-]$ في مجال واسع من pH، وهذا يدل على أنّ التفاعل عند هذه الشروط يحدث تبعاً للآلية الأولى، والتي يشار إليها بطريق التشرد أو الفصل (dissociative) لأنه يعتمد على تفكك الرابطة C-Br في الخطوة المحددة للسرعة، ويدعى تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي ذي المرتبة الأولى بالعمليّة $\text{S}_{\text{N}}1$. إنّ حقيقة كون التفاعل في المحاليل القلوية من المرتبة الأولى وأنّ الخطوة البطيئة تتضمن الجزيئة $t-(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ فقط، فإنّ الخطوة الثانية، إضافة OH^- إلى $t-(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ، تكون سريعة تحت هذه الشروط.

عندما يكون $[\text{OH}^-]$ منخفضاً، محاليل قلوية ضعيفة، فإنّ الخطوة الثانية في الآلية الأولى يمكن أن لا تكون سريعة بالمقارنة مع الخطوة الأولى، ويمكن إيضاح السبب في ذلك من قانون توزّع بولتزمان، حيث تحتل الحالة الانتقالية سوية طاقة عالية تبعاً لتوزّع بولتزمان. إذا فرضنا أنّ الفرق بين سوية المادة المتفاعلة والحالة الانتقالية تبلغ 50 kJ/mol فإنّ التعداد النسبي عند الدرجة 300 K ، وعندما لا تؤثر عوامل أخرى مثل الحلّلة، يكون:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-E/RT} = e^{-50000/8.314 \times 300} = 2 \times 10^{-9} \quad (134-5)$$

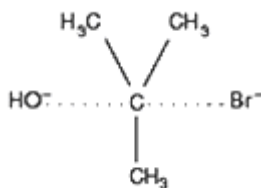
وهكذا إذا كان تركيز المواد المتفاعلة 1 M فإنّ تركيز المعقد الفعّال يكون $2 \times 10^{-9} \text{ M}$. عندما تكون pH المحلول القلوي مساويةً 12.3 ، أي $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ، فإنّ هناك حوالي 10^7 شاردة OH^- لكل شاردة كربوكاتيون $t-(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ، وبالتالي ليس من المستغرب أن تكون الخطوة الثانية في العمليّة الممثلة بالآلية الأولى سريعة عندما يكون عدد شوارد OH^- كبيراً جداً بالنسبة للكربوكاتيون. ومن جهة أخرى، عند $\text{pH} = 5$ ، $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$ ، فإنّ حركيّة التفاعل تكون دون شك مختلفة، إذ إنّ هذه الشروط لا تكون الخطوة الثانية سريعة جداً بالنسبة للخطوة الأولى، وتعتمد سرعة التفاعل على $[\text{OH}^-]$ ، وهكذا نجد أنّه عند التراكيز المنخفضة للشوارد OH^- يتبع

التفاعل حركية المرتبة الثانية، مرتبة أولى بالنسبة لكل مادة متفاعلة، ويدعى تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي ذي المرتبة الثانية بالعملية S_N2 .

يجدر الإشارة إلى أنه بما أن التفاعل يتضمن نوعين متفاعلين فإنه يمكن أن يكون هناك بعض الشروط التي يكون فيها التفاعل من المرتبة الثانية، والسبب الذي يدعو أن يكون التفاعل من المرتبة الأولى يعود إلى كون تركيز OH^- أعلى نسبياً من تركيز الكربوكاتيون في المعقد الفعّال، وحقيقةً يكون التفاعل من المرتبة الأولى الظاهرية في المحاليل القلوية.

تظهر وجهة نظر أخرى لهذا التفاعل من فحص المعقد الفعّال في الآلية الأولى، إذ أنه يحوي على شاردين، وحيث أن التفاعل يتم في المحاليل المائية فإن هذه الشوارد تكون مُميّهة بقوة نتيجة قوى شاردة - ثنائي القطب، ومن ثم فإن جزءاً من الطاقة اللازمة لكسر الرابطة $C-Br$ تُعوّض من انتالبية إماهة الشوارد المتشكلة في المعقد الفعّال، ويشار إلى هذه الحالة "تشكل الحالة الانتقالية بمشاركة المُحل" (solvent-assisted transition state formation)، وحقيقةً يكون من الصحيح عدّ تشكل المعقد الفعّال، وحيث تكون الشوارد مفصولة عن بعضها بعضاً، مفضلاً بإجراء التفاعل في مُحل قطبي قادر على حلحلة الأنواع الشاردية.

إذا أنجز التفاعل (5-131) في مُحل مثل الميثانول فإنه يتبع حركية تفاعل من المرتبة الثانية، وذلك لأن المُحل لا يكون فعّالاً مثل الماء، ويعود سبب ذلك بشكل رئيس إلى اختلاف القطبية وحجم جزيئات المُحل، ومن ثم فإنّ الشوارد لا تتفصل بشكل كامل لتشكيل معقد فعّال شاردي، وإنما يكون كما في الآلية الثانية، أي بالشكل:



ويتطلب تشكّله جزيئة $t-(CH_3)_3CBr$ وشاردة OH^- ، ونتيجة لذلك فإنه في حالة إجراء التفاعل في مُحل الميثانول يكون التفاعل من المرتبة الثانية، العلاقة (5-133)، وفي

هذه الحالة يتشارك نوعان لتشكيل المعقد الفعّال، لذلك يدعى الطريق بالطريق التشاركي (associative pathway).

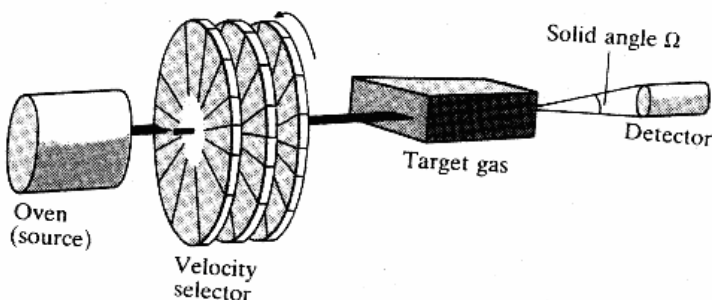
إذا تم التفاعل في مزيج مناسب من الميثانول والماء فإنّ قانون السرعة الملاحظ تجريبياً يكون:

$$v = k_1[t-(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] + k_2[t-(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}^-] \quad (135-5)$$

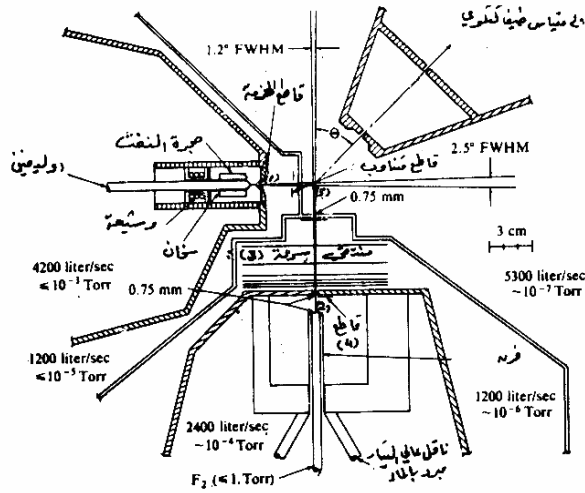
مما يدلّ على أنّ التفاعل يتبع في هذه المراتج الطريقتين S_N1 و S_N2 .

5-8: ديناميكية التصادمات الجزيئية: The dynamics of molecular collisions

قدمت التقانات والأجهزة الحديثة للعاملين في الحركة الكيميائية معلومات هامة ومفيدة، وذلك لقدرة هذه التقانات على كشف آثار من الأنواع الكيميائية الفاعلة، كما هي الحال في مقياس الطيف الكتلي الحديث الذي قدّم معلومات عن الأنواع التي تنتج من التفاعل. عندما يُراد دراسة أدق التفاصيل لفحص العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي تستخدم تقانة الحزم الجزيئية والتي تسمح من دراسة التصادمات ما بين الجزيئات في سويات طاقة منتقاة مسبقاً، وكذلك يمكن استخدامها لتحديد حالات النواتج عند حدوث التصادمات الفعّالة. وهذه المعلومات ضرورية وأساسية إذا كنا نريد بناء تصوّر كاملٍ عن التفاعل الكيميائي، وذلك لأنّ ثابت سرعة التفاعل هو متوسط عدة حوادث والتي يتم فيها انتقال المواد المتفاعلة في حالات (سويات طاقة) ابتدائية مختلفة إلى نواتج في حالتها النهائية. تأتي المعلومات التجريبية التفصيلية من تقنية الحزم الجزيئية، الشكل (١٦-٥)، أو تقنية الحزم الجزيئية المتقاطعة، والموضحة في الشكل (١٧-٥).

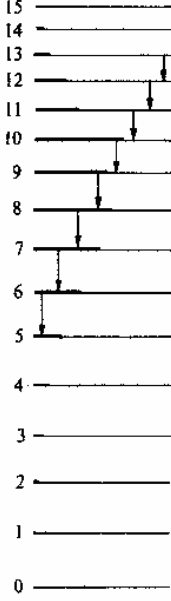


الشكل (١٦-٥): يبيّن الأجزاء الرئيسية في تقنية الحزم الجزيئية.

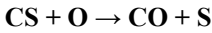


الشكل (١٧-٥): يبين جهاز الحزم الجزيئية المتقاطعة.

تتلخص هذه التقنية، أوجدها هيرشباخ (Herschbach)، التي استخدمها لي ورفاقه (Lee et al) عام 1973 لدراسة التفاعل بين الفلور والهيدروكربونات، بمرور حزمتين جزيئيتين مُنبعثتين من فوهنتين (1) و(2) وذات سرعات حرارية مختلفة، وتُقاس شدتها بتدفق الحزمة الواردة والتي هي عبارة عن عدد الجسيمات في واحدة المساحة خلال ثانية، ويمكن استخدام مُنتقي سرعة (3) للحصول على حزم جزيئية ذات طاقة حركية معينة، كما يمكن جعل خروج إحدى الحزم الجزيئية يتم بصورة متقطعة باستخدام قاطع متساوي (4)، وهذه تُمكن من تعيين زمن التأخر قبل ظهور النواتج. تتصادم الحزمتان الجزيئيتان للمادتين والمُسددة بإحكام في منطقة التصادم (5)، ويُحدّد التوزّع الزاوي للجزيئات الناتجة بوضع مقياس طيف كتلوي أمام الكاشف لانتقاء النواتج المرغوبة. حيث إن كاشف نواتج التصادم بين الحزمتين يمكن أن يُحرك إلى زوايا مختلفة، ومن ثم فإنه يمكن تحديد التوزّع الزاوي للنواتج، كما أنّ الكاشف يستطيع التفريق بين السويات الطاقية المختلفة للنواتج. بما أنّ الحزم الواردة يمكن جعلها بطاقات مختلفة، مثلاً بطاقات حركية مختلفة (باستعمال قاطعات دوارة ومنافذ فوق صوتية)، وبطاقات اهتزازية مختلفة (باستعمال التحريض المنتقى بواسطة الليزر، وبتجاهات مختلفة باستعمال حقول كهربائية)، فإنه من الممكن دراسة اعتماد التصادمات الفعالة على الجزيئات الناتجة.

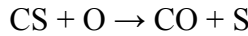


الشكل (٥-١٨) الضيائية الكيميائية تحت الحمراء لـ CO الناتجة من:



يتبين لنا أنّ تقنية تصادم الحزم الجزيئية تعطي الطاقة الحركية والتوزع الزاوي لنواتج التفاعل، ومنها يمكن حساب كمية الطاقة المتاحة (طاقة الصدم وطاقة التفاعل) والتي تظهر كطاقة حركية في النواتج، وكذلك الطاقة المتبقية بشكل طاقة اهتزازية مُحَرَّضَة.

تُعدُّ من أهم الطرائق لدراسة الطاقة المتبقية بشكل طاقة اهتزازية مُحَرَّضَة هي استخدام الضيائية الكيميائية تحت الحمراء (IR chemiluminescence) أي الضوء تحت الأحمر المُنبعث من تفاعل كيميائي. حيث عندما تكون النواتج في حالة اهتزازية مُحَرَّضَة، مثلاً في السوية الاهتزازية المُحرَّضَة الأولى، فإنّها تعود إلى سويتها الاهتزازية الطبيعية بإصدار ضوء تحت أحمر، ودراسة شدة الخطوط الطيفية الناتجة يمكن معرفة التعداد في السويات الاهتزازية، كما في الشكل (٥-١٨) الذي يبيّن الضيائية الكيميائية تحت الحمراء لـ CO الناتجة من التفاعل:



وهذه تُساعد في بناء منحنيات مفصلة لتوزع الطاقة للنواتج والمواد المتفاعلة، ومنها سطح الطاقة الكامنة للتفاعل.

تُعدُّ من أكثر الفرضيات لمناقشة نتائج الحزم الجزيئية هي سطح الطاقة الكامنة للتفاعل، أي رسم الطاقة الكامنة بدلالة المواضع النسبية لجميع الذرات المتضمنة في التفاعل. فمثلاً من أجل التصادم بين ذرة H وجزيئة H₂ أثبتت الحسابات التفصيلية أنّ اقتراب ذرة H على طول محور الجزيئة H-H يتطلّب طاقة أقل للتفاعل من أي اقتراب آخر، لذلك تركّز الاهتمام على الاقتراب الخطي، وهنا يتطلب عاملين لمعرفة المسافات بين النوى وهي r₁₂ و r₂₃، كما في الشكل (٥-٧). ففي بداية اللقاء تكون r₁₂

لا نهائية و r_{23} هي طول الرابطة التوازني في جزيئة H_2 ، أما عند نهاية اللقاء الفعّال الناجح تكون r_{12} مساوية لطول الرابطة و r_{23} لا نهائية. تعتمد الطاقة الكليّة لجملة الذرات الثلاث على المسافات النسبية بينها، ويمكن حسابها بإجراء حسابات البنية الجزيئية باستعمال تقريب بورن - اوبنهايمر (Born-Oppenheimer) والذي يُعدّ مواضع الذرات مُجمدة في مواضعها اللحظية. إنّ رسم الطاقة الكليّة للجملة بدلالة كل قيمة لـ r_{12} و r_{23} تعطي سطح الطاقة الكامنة لهذا التفاعل المُتسامت (collinear)، أي على خط مستقيم، وهذا السطح يكون عادةً رسماً بيانياً لخطوط التسوية (contour)، كما بيّنا سابقاً.

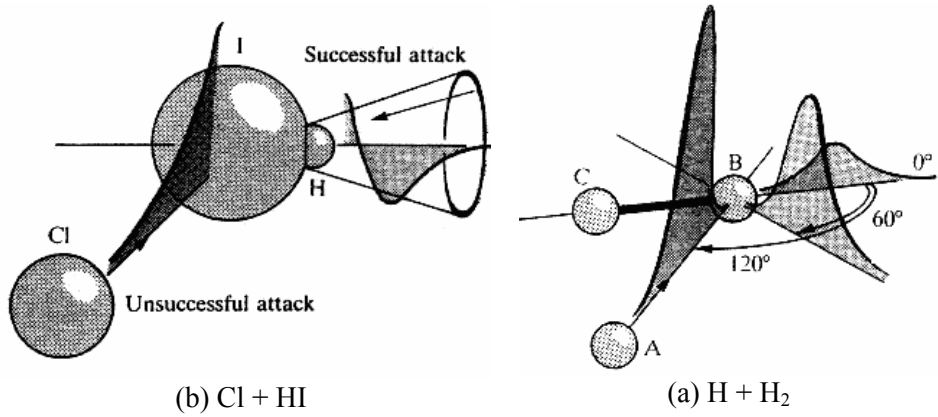
إنّ السؤال الذي يجب أن يتحقق من دراسات الحزم الجزيئية هو كيف تتحرك الجزيئات خلال سطح الطاقة الكامنة الخاص لها عندما تمتلك طاقة حركيّة؟ وحتى يتم الانتقال بنجاح على طول مسار التفاعل يجب أن تمتلك الأنواع المتفاعلة الطاقة الحركيّة الكافية لعبور نقطة الصهوة. وهكذا فإنّ شكل السطح يمكن تحقيقه تجريبياً بتغيير السرعة النسبية للاقتراب، أي بانتقاء سرعة الحزمة، وتحديد الطاقة الحركيّة التي يحدث عندها التفاعل. عند حدوث الصدم بطاقة حركيّة عالية فإنّه يمكن تخطي نقطة الصهوة والطريق المُتبع سيقود إلى طاقة اهتزازية مُحرّضة للنواتج، وبملاحظة درجة تهيج النواتج يمكن دراسة تفاصيل شكل سطح الطاقة الكامنة.

السؤال الآن، كيف تتعلق المعلومات المستنبطة من نتائج دراسة الحزم الجزيئية بقيمة ثابت سرعة التفاعل؟ إنّ هذا يُمثل أعقد جزءٍ في التحليل لأنّه في التفاعل الحقيقي تتصادم الجزيئات بطاقات مختلفة وفي سويات دورانية واهتزازية مختلفة كثيراً، وكل صدم يمكن تخيّلته كمسار للجسيمات (trajectory) في سطح الطاقة الكامنة. تكون بعض هذه المسارات ناجحة، وبعضها الآخر غير ناجحٍ إما لعدم كفاية الطاقة أو لأنّ الطاقة تكون موزّعة بصورة غير مناسبة. إنّ سرعة التفاعل هي متوسط لجميع هذه المسارات ولذلك يتطلب حساب ثابت السرعة حساب كثيرٍ من المسارات ثم يؤخذ متوسطها بطريقة ما، ونذكر من إحدى الطرق لحساب المتوسط الطريقة التي تتناسب مع توزّع بولتزمان للتعدادات على جميع السويات المُتاحة في الجملة ألا وهي طريقة مونت كارلو (Monte Carlo method).

سنبيّن فيما يلي كيف أنّ دراسة التصادمات وحساب سطوح الطاقة الكامنة تستطيع أن تلقي ضوءاً على مجرى التفاعل، وذلك من خلال التساؤلات التالية:

١- هل الاقتراب الخطي يكون الطريق الأقل طاقةً؟

يُبيّن الشكل (١٩-٥) نتائج حسابات تبادل الطاقة عندما تهاجم ذرة H (A) جزيئة H₂ (BC) من زوايا مختلفة، علماً أنّ الرابطة يمكن أن تسترخي إلى الطول المُفضّل في كل حالة، يلاحظ من الشكل أنّ الطاقة التنشيطية الأقل تكون عندما يكون الهجوم خطياً، أي زاوية الهجوم تساوي 0° بحيث تُهاجم H الجزيئة على طول محور



الشكل (١٩-٥) يبيّن تغيرات الطاقة من أجل زوايا هجوم مختلفة.

الجزيئة، وهذا الذي فُرض عند مناقشة تشكّل سطح الطاقة الكامنة للتفاعل $H + H_2$ ، ومع ذلك فإننا يجب أن نقبل بأنّ خطوط التقابل الأخرى ممكنة وستُسهّم في السرعة الكلية. وعلى العكس من ذلك، وكما يبدو من الشكل (١٩-٥) (b) الذي يبيّن تغير الطاقة الكامنة التي تحدث عندما تهاجم ذرة Cl جزيئة HI، حيث نلاحظ أنّ الاقترابات التي تؤدي إلى التفاعل تكون محصورة ضمن المخروط (زاويته النصفية تساوي 30°) المحيط بذرة الهيدروجين، أما الهجوم خارج هذا المخروط فلا يكون فعالاً. يجب أن نأخذ بالحسبان ربط هذه الحسابات بالعامل البنيوي P لنظرية التصادمات البسيطة، إذ ليس كل صدم يكون ناجحاً لأنّه ليس كل صدم يكون موافقاً لزاوية هجوم واقعة في المخروط الفعّال.

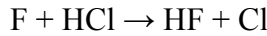
٢- ماذا يُحدّد التوزّع الزاوي للنواتج؟

إذا كان الصدم غير مرِن فإنّ الأنواع الكيميائية عندما تصطدم مع بعضها تدور حول بعضها بعضاً، وتتبعث النواتج في اتجاهات عشوائية، لأنّ كل شيءٍ قبل الصدم ينسى تماماً. بما أنّ الدوران يتطلب فترةً زمنية في حدود 10^{-12} s، وإذا حدث الصدم في أقل من ذلك فإنّ المعقد الفعّال لا يملك وقتاً كافياً للدوران مما يؤدي إلى انبثاق النواتج في اتجاهات مُحدّدة. فمثلاً عندما تتصادم K مع I_2 تخرج معظم النواتج KI في الاتجاه المباشر، بينما عند الصدم بين K و CH_3I فإنّه يحدث تفاعل فقط إذا اقتربت الأنواع المتفاعلة من بعضها جداً، وترتد النواتج في الاتجاه المعاكس.

إنّ ملاحظة هذا التباين في التوزّع الزاوي يُعطينا دلالةً على توجّه الاقتراب اللازم للتفاعل ومساهمته، كما يدل أيضاً على أنّ التفاعل يجب أن يكتمل في فترة زمنية أقل من 10^{-12} s.

٣- هل من الأفضل أن تكون طاقة الصدم في الحركة الانتقالية أم في الحركة الاهتزازية؟

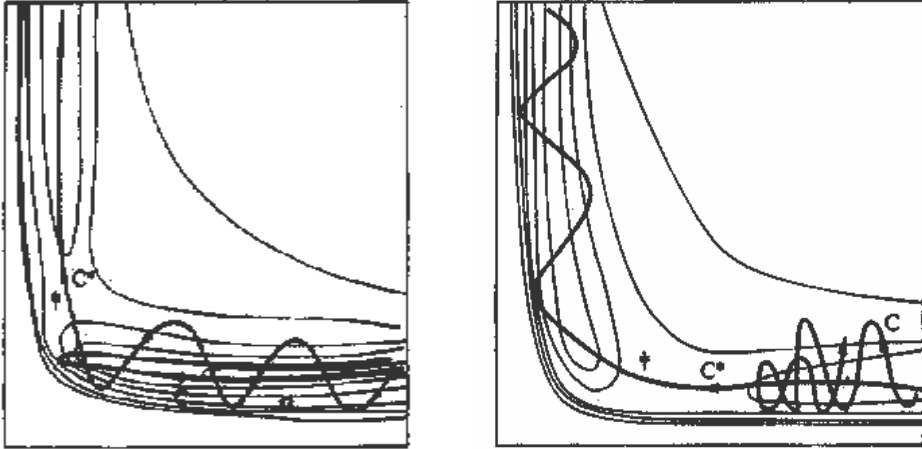
تكون بعض التفاعلات حساسةً جداً إذا ما كانت الطاقة مُخترنةً في نموذج اهتزازي أو باقيةً في الطاقة الانتقالية النسبية للأنواع المتصادمة. فمثلاً إذا دُفعت جزيئنا HI إلى بعضها بطاقة أكبر من ضعف الطاقة التنشيطية اللازمة للتفاعل فلن يحدث تفاعلٌ بينهما لأنّ كل الطاقة تكون انتقالية ولم تُخترن بعد كطاقة اهتزازية. ووجد في التفاعل:



بأنّه يكون فعّالاً أكثر بحوالي خمس مرات عندما تكون جزيئات HCl في السوية المُحرّضة الأولى مما لو كانت في سويتها الاهتزازية الطبيعية.

نستطيع أن نوجد أصل هذه المتطلبات الطاقية بفحص سطوح الطاقة الكامنة للتفاعلات غير $H + H_2$. يُبيّن الشكل (٢٠-٥) حالتين خاصتين هامتين، ففي سطح الطاقة الكامنة (a) تقع نقطة الصهوة بالقرب من بداية الطريق، ويدعى السطح عندئذٍ بالسطح الجاذب (attractive surface)، وعلى العكس يُظهر الشكل (b) سطح الطاقة

الكامنة عندما تكون نقطة الصهوة متأخرة وبالقرب من وادي النواتج ويدعى السطح عندئذٍ بسطح التنافر أو السطح الدافع (repulsive surface). وسندرس فيما يلي هذين السطحين.



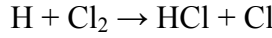
(b) سطح دافع

(a) سطح جاذب

الشكل (٢٠-٥) يبين سطوح الطاقة الكامنة: (a) سطح جاذب و (b) سطح دافع.

أ- **السطح الجاذب:** إذا كانت الجزيئة الأصلية في سوية اهتزازية مُحَرَّضَة فإنّ الصدم مع جزيئة قادمة سيقود الجملة على طريق المسار C وتميل عندئذٍ لتكون محصورةً في مجال المواد المتفاعلة ولن تتحرك مباشرةً نحو نقطة الصهوة. ولكن إذا كانت الطاقة موجودة كطاقة انتقالية فإنّ الجملة تميل لأنّ تتبع المسار المشار إليه بـ C^* عند حدوث الصدم، وهذا المسار يحمل الجملة بسهولة فوق نقطة الصهوة ومن ثمّ إلى المجال الموافق للنواتج. نستطيع الاستنتاج أنّ التفاعلات الموافقة لسطح طاقة تجاذبي ستحدث بفعالية أكبر لو كانت الطاقة في نموذج انتقالي، وأكثر من ذلك فإنّ سطح الطاقة الكامنة يُبين بجلاء أنّه عندما تُعبر نقطة الصهوة فإنّ المسار يترنح على طول جدران وادي النواتج ومن ثمّ يترنح من جانب إلى آخر ليصل إلى قعر الوادي عند انفصال الأنواع الناتجة. تنتج النواتج بسوية اهتزازية مُحَرَّضَة عندما يمتلك التفاعل سطحاً تجاذبياً، والسبب في هذا السلوك هو أنّ النواتج تتشكّل في بداية طريق التفاعل برابطة طويلة نسبياً، وعند انفصال النواتج تكون الجزيئات الناتجة ذات رابطة ممتدة وبالتالي تدخل عُنوةً في الاهتزاز.

ب- **السطح الدافع**: تكون في هذه الحالة طاقة التصادم في المسار C كَلِيَّةً انتقالية، وعند اقتراب الأنواع المتفاعلة من ارتفاعات الطاقة الكامنة يسير المسار في الاتجاه المعاكس للوادي وتقوده إلى مجال المواد المتفاعلة، وهذه توافق التصادم غير الفعّال بالرغم من أنّ الطاقة الكَلِيَّة تكون كافيةً لحدوث التفاعل. أما في المسار C* فإنّ جزءاً من الطاقة يكون متضمناً في اهتزاز الجزيئة، ويُسبب هذا الاهتزاز ترنُّح المسار من طرفٍ إلى آخر من الوادي عند تسلق الجملة نحو نقطة الصهوة عند اقتراب الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً. تكون هذه الحركة كافيةً لقلب حركة الجملة فوق نقطة الصهوة، وعندئذٍ تستطيع أن تسير باتجاه وادي النواتج. نتوقع في هذه الحالة أن تكون الجزيئة الناتجة في حالة اهتزاز طبيعية. يمكن النظر إلى هذه العملية بطريقةٍ أخرى، وهي أنّ النواتج لا تتفصل حتى تتشكّل رابطةً جديدةً وتكون حقيقةً عند الانفصال التوازني النهائي. تنطلق الأنواع الناتجة من مرحلةٍ متأخرةٍ وتحمل معها الطاقة الزائدة، ومن الأمثلة المهمة على هذه الحالة التفاعل:



إذ إنّ المعيار لهذا التفاعل هو ضرورة هضم الطاقة كاهتزاز.

نخلص من ذلك إلى أنّ سطح الطاقة الكامنة التجاذبي يوافق التفاعل الذي تكون النواتج عنه في حالة اهتزازيةٍ مُحرّضةٍ ويسير بفاعلية أكبر إذا كانت طاقة الصدم في الحركة الانتقالية النسبية للمواد المتفاعلة. أما سطح الطاقة الكامنة الدافع فإنّه يوافق التفاعل الذي يسير بفاعلية أكبر إذا قُدّمت طاقة التحريض للصدم بصورةٍ اهتزازيةٍ وعندئذٍ تظهر النواتج في حالة اهتزازيةٍ طبيعيةٍ. يجب التأكيد على أنّ التفاعل الذي يكون تجاذبياً في اتجاه سيكون تدافعيّاً في الاتجاه المعاكس.

تمارين ومسائل



عند الدرجة $400^\circ C$ فُوجِد أنّ $k_2 = 2.42 \times 10^{-2} M^{-1}.s^{-1}$ وأنّ الطاقة التنشيطية $E_a = 165 \text{ kJ/mol}$ ، فإذا علمت أنّ $d(H_2) = 2.5 \text{ \AA}$ و $d(I_2) = 6.5 \text{ \AA}$ وأنّ $[I_2] = 0.1 M$ و $[H_2] = 0.5 M$ والمطلوب حساب:

١- " E^* و Z_{AB} بوحدة $M.s^{-1}$ و A_{cal} و k_{cal} وفق نظرية التصادمات، ثم احسب العامل البنيوي. علماً أنّ الكتل الذرية $H = 1 \text{ g/mol}$ و $I = 126.9$.

٢- " ΔH^* و ΔS^* و ΔG^* وتركيز المعقد الفعّال.



عند الدرجة $400^\circ C$ فُوجِد أنّ $k_2 = 0.54 M^{-1}.s^{-1}$ و $E_a = 111 \text{ kJ/mol}$ فإذا علمت أنّ $[NO_2] = 0.2 M$ و $d(NO_2) = 4 \text{ \AA}$ ، والمطلوب حساب ما يلي:

١- " E^* و Z_{AA} بوحدة $M.s^{-1}$ و A_{cal} و k_{cal} وفق نظرية التصادمات، ثم احسب العامل البنيوي. علماً أنّ الكتل الذرية $N = 14 \text{ g/mol}$ و $O = 16$.

٢- " ΔH^* و ΔS^* و ΔG^* وتركيز المعقد الفعّال.

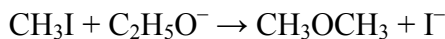


عند الضغوط العالية لتفاعل من المرتبة الأولى، ووجد أنّ ثابت السرعة عند الدرجة $25^\circ C$ يبلغ المقدار $3.35 \times 10^{-5} s^{-1}$ وعند الدرجة $65^\circ C$ يبلغ المقدار $4.80 \times 10^{-3} s^{-1}$ والمطلوب:

١- " أوجد الطاقة التنشيطية للتفاعل E_a ثم احسب ثابت السرعة عند الدرجة $45^\circ C$.

٢- " أوجد ΔH^* و ΔS^* و ΔG^* عند الدرجة $65^\circ C$.

٤- وُجِد من أجل التفاعل التالي:



أنّه من المرتبة الأولى بالنسبة لكل مادة متفاعلة، ويتغيّر k_2 مع درجة الحرارة وفق التالي:

t (°C)	0	12	18	24
k ₂ (M ⁻¹ .s ⁻¹)	5.60x10 ⁻⁵	24.4x10 ⁻⁵	48x10 ⁻⁵	100x10 ⁻⁵

والمطلوب:

١- أوجد E_a ثم احسب E* و A_{obs}.

٢- أوجد ΔH* و ΔS* و ΔG* عند الدرجة 24 °C.

٥- وُجد من أجل التفاعل بين البنزن وذرات الأوكسجين أنّ ثابت السرعة عند درجات مختلفة يأخذ القيم التالية:

T (K)	300.3	341.2	392.2
k ₂ (M ⁻¹ .s ⁻¹)	1.44x10 ⁷	3.03x10 ⁷	6.90x10 ⁷

والمطلوب: أوجد E_a و A_{obs} و σ* و P علماً أنّ d(C₆H₆) = 6.5 Å و d(O) = 1.32، ثم احسب A_{cal} و k₂ و ΔH* و ΔS* و ΔG* عند الدرجة 341.2 K.

٦- أعطيت البيانات التالية:

	N ₂	O ₂	NO	CO
r (Å)	1.10	1.211	1.154	1.131
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	2330	1556	1876	2143

والمطلوب: أوجد توابع التوزع q_{trans} و q_{rot} و q_{vib} وتابع التوزع الكلي q_t للجزيئات المذكورة من أجل واحدة الحجم وعند الدرجة 298 K.

الفصل السادس

التفاعلات العنصرية في المحاليل

THE ELEMENTARY REACTIONS IN SOLUTIONS

6-1: تأثير المُحل في سرعة التفاعل: Effect of solvent on reaction rate

عندما يحدث تفاعل في محلول فإنَّ المُحل يوجد بكميات كبيرة بالنسبة للمواد المتفاعلة، لذلك يُعدُّ تركيزه ثابتاً تقريباً أثناء حدوث التفاعل. إذا كان المُحل أحد المواد المتفاعلة، كما في تفاعلات الحلمهة، فإنَّ مرتبة التفاعل بالنسبة للمُحل في سرعة التفاعل لا نستطيع الوصول إليها من الدراسة الحركية في المُحل، إذ نفترض أنَّ تركيزه يبقى ثابتاً طيلة التفاعل، وللحصول عليها نحتاج إلى دراسات حركية في مزائج مُحلات أو استخدام جزيئات موسومة أو دراسات طيفية... الخ.

يمكن أن يعمل المُحل كوسط خامل وذلك عندما تحدث التفاعلات دون التأثير على الآلية، كما هي الحال في تفكك N_2O_5 ، حيث وُجد أنَّ الثوابت الحركية (ثابت السرعة وعامل التواتر والطاقة التنشيطية) تكون متقاربة جداً في مُحلات مختلفة ومماثلة للطور الغازي، كما يوضح الجدول (٦-١).

الجدول (٦-١) يبين الثوابت الحركية لتفكك N_2O_5 في مختلف الأوساط عند الدرجة $25^\circ C$.

الوسط	$k \times 10^5, s^{-1}$	$\log A$	$E_a, kJ/mol$
gas	3.38	13.6	103.3
CCl_4	4.69	13.6	101.3
$CHCl_3$	5.54	13.6	102.9
CH_3NO_2	3.13	13.5	102.5
Br_2	4.27	13.3	100.4
HNO_3	0.147	14.8	118.4

نُلاحظ من هذه القيم أنَّ هناك تماثلاً في قيم الثوابت الحركية، إلا في مُحل حمض الآزوت إذ تكون قيمة k منخفضة قليلاً وقيم A و E_a عالية، ويمكن أن يعود ذلك إلى تشكُّل معقد بين المُحل والمادة المتفاعلة، وهذا التشكُّل يُنقص γ_A ومن ثم k . كذلك لوحظ أنَّ بعض التفاعلات من المرتبة الثانية في المحاليل تُعطي قيم A قريبة جداً من المتوقع من نظرية التصادمات الغازية، كما يتضح من الجدول (٦-٢).

الجدول (٦-٢) يبيّن الثوابت الحركية لبعض تفاعلات المرتبة الثانية في المحاليل عند الدرجة 25 °C.

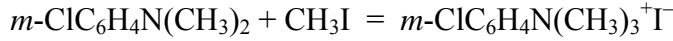
E_a , kJ/mol	A , $M^{-1}s^{-1}$	المُحل	المواد المتفاعلة
76.4	2.26×10^{10}	CH ₃ OH	I ⁻ + CH ₃ Br
76.4	1.68×10^{10}	H ₂ O	I ⁻ + CH ₃ Br
84.6	2.21×10^{11}	CCl ₄	I ₂ + N ₂ CHCOOC ₂ H ₅
106.6	1.4×10^{11}	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	(C ₂ H ₅) ₂ S + C ₂ H ₅ Br
100.4	1.76×10^{12}	CH ₃ OH	CH ₃ Cl + CH ₃ O ⁻

ولكن في حالات أخرى تكون قيم A أصغر بكثير من القيمة النظرية المعيّنة من نظرية التصادمات، إلا أنّ A و E_a لا تتأثر بطبيعة الوسط، كما في تفاعل ديمرة البنثا دايبين الحلقي في مختلف الأوساط، $2C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_{12}$ ، كما يبيّن الجدول (٦-٣).

الجدول (٦-٣) يبيّن الثوابت الحركية لتفاعل ديمرة بنثا دايبين في مختلف الأوساط

E_a , kJ/mol	log A	الوسط
69.9	6.1	gas
68.6	6.4	C ₂ H ₅ OH
70.7	6.2	CS ₂
68.6	6.1	C ₆ H ₆

لوحظ تأثير المُحل في تفاعلات مينشوتكين (Menschutkin)، كما في التفاعل:

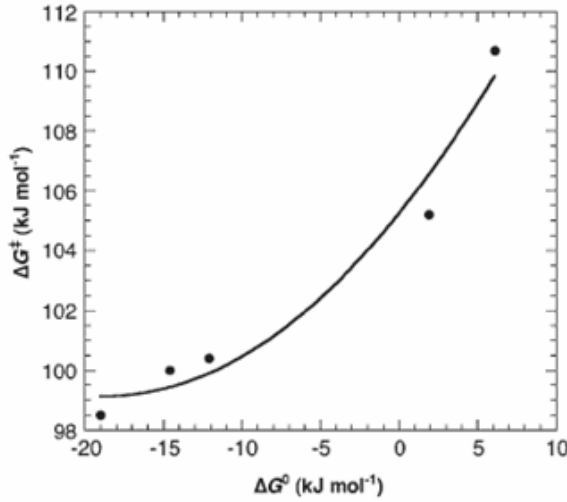


حيث وُجد أنّ قيم k و ΔG^* و K و ΔG^0 تتعلق بالمُحل، كما في الجدول (٦-٤).

الجدول (٦-٤) يبيّن تأثير المُحل في تفاعل مينشوتكين.

β_{KT}	n^*	ΔG^0 kJ mol ⁻¹	K	ΔG^* kJ mol ⁻¹	k M ⁻¹ s ⁻¹	المُحل
0.40	0.628	-19.0	2.14×10^3	98.5	3.44×10^{-5}	اسيتونتريل
0.30	0.628	-14.6	3.62×10^2	100.0	1.84×10^{-5}	نترو بنزن
0.48	0.630	-12.1	4.88	100.4	1.65×10^{-5}	أسيون
0.54	0.633	1.9	0.464	106.2	2.25×10^{-6}	نترا هيدروفوران
0.10	0.623	6.1	8.5×10^{-2}	110.7	2.50×10^{-7}	بنزن

يلاحظ من هذه القيم أنّ ثابت السرعة يتناقص ~140 مرة عند الانتقال من اسيتونتريل إلى البنزن، وأنّ المُحل يؤثر على تغيير الطاقة الحرة للتفاعل وتتناقص K بحدود 10^4 ، أي أنّ المُحل يؤثر على كلٍ من حركية التفاعل و ترمودينامكيته بالرغم من عدم تغيير الآلية، وليس هناك علاقة خطية بين العوامل الحركية والعوامل الترموديناميكية، كما



الشكل (٦-١) تغير طاقة التنشيط بدلالة الطاقة الحرة لتفاعل مينشوتكين.

يبين الشكل (٦-١)، فما هو السبب؟ بالرغم من أن المُحل يؤثر على ΔG° إلا أنه في الوقت ذاته يؤدي إلى تغيير في رتبة رابطة المعقد الفعّال (n^*) وهذا يرتبط مع عامل **كامليت-تافت** (Kamlet-Taft) للمُحل، β_{KT} ، والذي يُعدُّ قياساً تجريبياً لسعة المُحل للارتباط (التساند) عن طريق منح زوج إلكتروني غير رابط، أي يعمل المُحل كأساس لويس. إن جذب الزوج الحر للمُحل للجزء الموجب للأمين ثنائي القطب يؤدي إلى ازدياد n^* نتيجة ازدياد الكثافة الإلكترونية للرابطة N-C.

يمكن استيعاب تأثيرات حمض-أساس لويس بالأخذ بمبدأ التأثير قاسي-طري أو قوي-ضعيف (hard-soft interaction principle) والذي وضعه بيارسون (Pearson) ورفاقه عام 1960، والذي يُطبق عندما يكون هناك منح أزواج إلكترونية حرة أو تقبلها. يتعلق تعبير قاسي-طري باستقطابية الأنواع المتفاعلة، فمثلاً Γ^- ذات حجم كبير وبالتالي فإن غمامتها الإلكترونية قابلة للتشوّه أكثر بكثير من الشاردة F^- ، وبالمثل فإن Hg^{2+} شاردة معدنية كبيرة بينما Be^{2+} شاردة صغيرة جداً، وبالتالي فإن Hg^{2+} تُعدّ حمض لويس طري أو ضعيف بينما Be^{2+} حمض لويس قاسي أو قوي، ونتيجة لذلك فإن Hg^{2+} تتفاعل بصورة تفضيلية مع Γ^- أكثر من F^- ، بينما Be^{2+} تتفاعل بصورة تفضيلية مع F^- . يدل مبدأ تأثير قاسي-طري على أن الأنواع ذات الخواص الإلكترونية المتشابهة (قاسي أو طري) تتفاعل بصورة أفضل، وهذا لا يعني بأن

حموض لويس القوية لا تتفاعل مع أسس لويس الضعيفة ولكنّ التفاعل يكون مفضلاً عندما يكون الحمض والأساس متماثلين في صفة قاسي-طري. يُفيد هذا المبدأ في تفسير كثيرٍ من الحقائق، نذكر منها:

١- **تشرّد الحموض:** فمثلاً عندما توجد H^+ مع H_2O و I^- ، فالى أين تذهب H^+ ؟ إنّ H^+ حمض قوي (مُتقبل لزوج إلكتروني حرّ) يتفاعل بصورةٍ تفضيلية مع زوج إلكتروني لمدار صغير على ذرة الأكسجين أكثر من تفاعله مع زوج إلكتروني لمدار كبير على I^- ، وتبعاً لذلك فإنّ HI يتشرّد بالكامل في المحاليل المائية نتيجة انتقال البروتون إلى H_2O ، ويجدر الإشارة إلى أنّ انتقال H^+ من HI إلى H_2O يكون طاقياً غير مُفضلٍ في الطور الغازي، إذ إنّ حرارة الإماهة العالية للبروتون تجعل التفاعل يتم في المحاليل المائية، وهكذا فإنّ العملية ليست بسيطة. إذا أخذنا المنافسة بين F^- و H_2O على H^+ فإنّنا نجد أنّ الأزواج الإلكترونية في F^- وعلى ذرة الأكسجين في جزيئة الماء تكون موجودة في مدارات متماثلة الحجم، بالإضافة إلى ذلك فإنّ الشحنة السالبة على F^- تزيد من التجاذب بين H^+ و F^- ونتيجة لذلك فإنّه في المُحلول المائي تتفاعل H^+ بصورة أقوى مع F^- أكثر من H_2O وبالتالي فإنّ HF يتشرّد جزئياً في الماء ويسلك سلوك حمضٍ ضعيفٍ.

٢- **تشكّل المُعقدات:** عندما يتشكّل مُعقد بين Pt^{2+} و SCN^- ، حيث ذات شحنة منخفضة وحجم كبيرٍ ومُتقبل لزوج إلكتروني ضعيف بينما SCN^- تحوي مركزين مانحين الأول N (حجم صغير ومانح قوي) والثاني S (حجم كبير ومانح ضعيف)، فإنّ الربط سيكون $SCN^- - Pt^{2+}$. بينما في حالة Cr^{3+} (حجم صغير وشحنة عالية ومُتقبل قوي) سيكون الارتباط $Cr^{3+} - NCS$.

٣- **الانحلالية:** من المعروف أنّ "المثيل يُحل مثيله"، فمثلاً SO_2 السائل يحتوي على كثافة إلكترونية π غير مُتموضعة، يستطيع حلّ الهيدروكربونات العطرية الحاوية على كثافة إلكترونية π غير مُتموضعة أيضاً نتيجة التماثل في الصفات الإلكترونية، بينما لا يستطيع أن يُحلّ الهيدروكربونات المشبعة لعدم التماثل في الصفات الإلكترونية، لذلك يستخدم سائل SO_2 في الفصل بين المركبات العطرية والمركبات

المشبعة. إذا أخذنا NaCl الشاردي نجد أنه لا ينحل في النتروبنزن القطبي ($\mu = 4.27 \text{ D}$)، إذ إنَّ النتروبنزن ذا الحجم الكبير لا يُحلَّل الشوارد الصغيرة Na^+ أو Cl^- . يتضح تأثير حجم جزيئات المُحل وقطبيتها على الانحلالية بمقارنة انحلالية كلوريد الصوديوم في الماء والأغوال التالية:

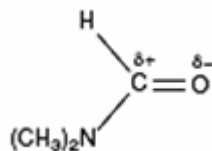
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH	H_2O	المُحل
0.00446	0.115	0.772	10.0	الانحلالية (mol%)
1.68	1.66	1.66	1.84	العزم القطبي (D)
18.3	20.1	24.6	78.5	ثابت العزل (ϵ)

يُلاحظ من هذه القيم أنه كلما ازداد حجم جزيئات المُحل وتناقص عزمها القطبي تتناقص انحلالية NaCl، وهذا يعني أنَّ حجم وخصائص مجموعة الألكيل تكون أكثر تأثيراً من مجموعة OH القطبية، وبناءً عليه فإنَّ انحلالية المواد الشارديّة تتناقص بازدياد حجم مجموعة الألكيل.

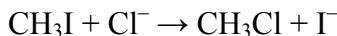
بناءً على ما تقدم نستطيع القول إنَّه كلما كانت الشاردة أو الجزيئة مرتبطة بقوة بجزيئات المُحل فإنَّه من الصعب حدوث عملية نزع جزيئات المُحل، وتتسرع التفاعلات التي تشكّل المواد المتفاعلة المعقد الفعّال كلما كان ثابت عزل المُحل وعزمه القطبي أعلى في سلسلة معيَّنة من المُحلات، وعندما تتضمن التفاعلات إتحاد شوارد لإنتاج معقدٍ فعّالٍ ذي شحنة منخفضة فإنَّها ستُعاق بالمُحلات التي ترتبط بقوة بالشوارد، حيث إنَّه حتى تتفاعل الشوارد يجب أن تنفصل عن جزيئات المُحل وهذا غير مُفضلٍ طاقياً. عموماً يتضمن تشكّل المعقد الفعّال بعض التغيّرات في توزّع الشحن في المواد المتفاعلة، حتى في الجزيئات المعتدلة يمكن أن يحدث فصل شحناتٍ حثي، وعندما يتشكّل المعقد الفعّال من أنواع شارديّة فإنَّه يتضمن اختزال أو إعادة ترتيب لبعض أجزاء الشحن. حاول كريستوفر انكولد (Christopher Ingold) ورفاقه شرح ذلك كما يلي: عندما يتضمن التفاعل تعديل الشحنة كما هي الحال عند تفاعل شوارد موجبة مع شوارد سالبة فإنَّ سرعة التفاعل تتناقص عندما يحدث التفاعل في سلسلة من المُحلات متزايدة القطبية، حيث يكون مفضلاً من الوجهة الطاقية أن تبقى الشوارد مفصولة ومُحاطة بجزيئات المُحل القطبي من أن تشكّل المعقد الفعّال بحيث تتوزّع الشحنة أو

تتعدّل. أما عندما يتضمن التفاعل توزّع الشحنة كما في التفاعلات التي توزّع الشوارد الموجبة أو السالبة شحنتها جزئياً أو كلياً على المعقد الفعّال، فإن المعقد الفعّال يمتلك بعض الفصل في الشحنة وتزداد سرعة التفاعل مع ازدياد قطبية المُحل، حيث عندما يحدث فصل للشحنات فإنها تتفاعل بشكل تفضيلي بازياد قطبية جزيئات المُحل. يجب التذكّر دوماً بأنّ العزم القطبي لوحده ليس المعيار الوحيد لسلوك المُحل تجاه الشوارد فمثلاً مُحل نثرو البنزن القطبي هو مُحلٌ ضعيفٌ جداً للمواد الحاوية على شوارد صغيرة مثل NaCl وذلك بسبب حجم جزيئة المُحل الكبيرة، وبما أنّ العزم القطبي هو جداء الشحنة الظاهرية المنفصلة في المسافة بين الشحن الظاهرية، فإنّ القيمة الكبيرة للعزم القطبي ستكون نتيجة وجود شحن ظاهرية صغيرة مفصولة بمسافات كبيرة، وأمثلة هذه المُحلات لا تكون مُحلات جيدة للأملاح الشاردية ذات الشوارد الصغيرة.

يمكن لبعض المُحلات القطبية أن تحيط بالشارسبات والشارجيات بدرجات متفاوتة تبعاً لبنية جزيئة المُحل، فمثلاً مُحل N,N- ثنائي ميثيل فورماميد القطبي له البنية التالية:



تكون الشحنة الموجبة لثنائي القطب محجوبة (shielded) بحيث لا تستطيع الارتباط بالشارسبة كما هي الحال بارتباط الشحنة السالبة لثنائي القطب بالشارجبة، وهذا أيضاً يلاحظ في بعض المُحلات مثل $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ و CH_3CN ، لذلك تكون الشارجيات أكثر قوة حلطة من الشارسبات في أمثلة هذه المُحلات، فكلما كانت حلطة الشارسبة أضعف كلما كانت قادرة أكثر على التفاعل، مثل تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية في هذه المُحلات، وتكون سرعة التفاعلات أكبر عادةً منها في حالة استخدام مُحل مثل الميثانول الذي يستطيع أن يُحيط بالشارجيات والشارسبات بصورةٍ متماثلة، فمثلاً التفاعل:



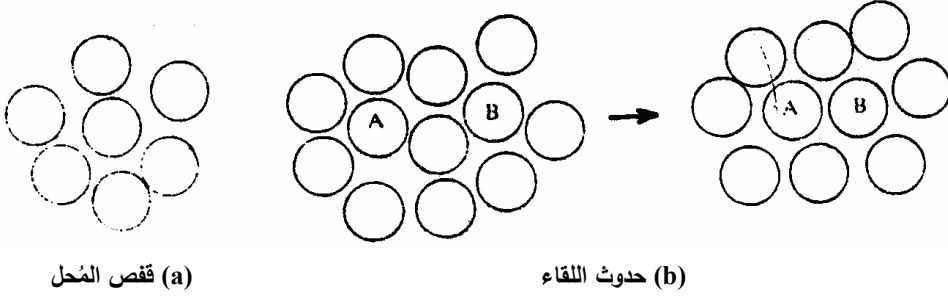
في مُحلات مختلفة يُبدي هذه الحقيقة، كما يتضح من قيمّ السرعات النسبية التالية:

المُحل	السُّرعة النسبية	المُحل	السُّرعة النسبية
CH ₃ OH	1	HCON(CH ₃) ₂	1.2x10 ⁶
HCONH ₂	1.25	(CH ₃)CON(CH ₃) ₂	7.4x10 ⁶

يُلاحظ من هذه القيم أنّ سرعة التفاعل تزداد بتناقص قابلية المُحل لحلحلة الشارسية، وتزداد بازدياد حجم جزيئة المُحل.

6-2: اللقاءات والانتشار : Encounters and Diffusion

تتميز السوائل ببنية شبه بلورية إذ هناك نوع من الاسترخاء والعشوائية في البنية السائلة، لذلك تهتز الجزيئات بالنسبة للجزيئات المجاورة مباشرةً بطاقة منخفضة، وتكون كل جزيئة مُحاطة بعددٍ من الجزيئات (وسطياً 12 جزيئة) وكأنّها في قفص من جزيئات المُحل، وهكذا فإنّ الجزيئة تهتز عدة مرات بالنسبة إلى جدران قفص مُحلها مع فرصة لهروبها إلى بعض المراكز المجاورة، كما يبدو في الشكل (٢-٦a).



الشكل (٢-٦) يبيّن (a) قفص المُحل، (b) عملية اللقاء.

تدعم هذه الصورة بمعالجة الانتشار في السوائل، إذ تُعتبر الحركة الانتشارية للجزيئات في سائل أنّها تحدث بشكل قفزات متتابعة من موضع جزيئي إلى الذي يليه، وتكون مسافة القفزة الأولية λ (حوالي قطر الجزيئة)، ويُعطى مُعامل الانتشار بالعلاقة التالية:

$$D = \lambda^2 / 6\tau \quad (1-6)$$

حيث تُمثّل τ الزمن الوسطي بين القفزات، ومن أجل الجزيئات الصغيرة $\lambda \sim 4 \text{ \AA}$ وعندما $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ عند الدرجة 298 K يكون $\tau \sim 2.5 \times 10^{-11} \text{ s}$.

إذا وضعنا في الحسبان أنّ قفص المُحل سائب بشكل كافٍ فإنّ متوسط الطاقة الاهتزازية تكون $\sim kT$ ، ومن ثمّ فإنّ تواتر الاهتزازات بالنسبة إلى جدران القفص عند

الدرجة 298 K تكون: $v = kT/h = 0.666 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ، ويكون زمن الهزة الواحدة $1.5 \times 10^{-13} \text{ s}$ ، أي أنّ الجزيئة النموذجية في محلول تهتز حوالي 100 مرة بالنسبة إلى الجزيئات المجاورة مباشرةً قبل هروبها إلى موضع وجوار جديدين.

إذا كان لدينا نوعان من جزيئات المُذاب A و B، فكيف يمكن تقدير التواتر الذي تصبح فيه الجزيئتان A و B متجاورتين بالانتشار؟ كما في الشكل (٢-٦b)، تُدعى هذه العملية باللقاء. إنّ المسألة صعبة ومعقدة وذلك لعدم إمكانية وصف بنية السائل بدقة في الوقت الحاضر، ولكن إذا فرضنا أنّ حجوم جزيئات المُحل A و B متقاربة وكروية الشكل، وأنّ كل جزيئة (A أو B) ستكون مُحاطة باثنتي عشرة جزيئة مُجاورة (قاص المُحل)، فإنّه في كل قفزة انتشارية ستجد ست جزيئات جديدة، والفرصة لأن تكون إحداها B يُعطى بالكسر المولي للجزيئات B في المُحلول، والذي يُعبّر عنه بالعلاقة $x_B = N_B^* \gamma \lambda^3$ ، حيث تُمثّل γ العامل الهندسي الذي يعكس الطريقة التي تتحزم بها الجزيئات في السائل ويساوي $0.7 \sim \lambda^3$ ويمثل الحجم الجزيئي، وهكذا فإنّ تواتر اللقاء بين A و B يكون:

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = \frac{6D_B}{\lambda^2} (N_B^* \gamma \lambda^3) (6) = 36D_B \gamma \lambda N_B^* \quad (2-6)$$

وعند الأخذ بالحسبان أنّ A و B ينتشران في المُحلول فإنّه يستعاض عن D_B بمُعامل الانتشار الفعّال $D = D_A + D_B$ و $\lambda = d_{AB} = r_A + r_B$ و $\gamma = 0.7$ فإنّ العلاقة (2-6) تتوّل إلى ما يلي:

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = 25d_{AB}DN_B^* \quad (3-6)$$

ومن ثم يكون عدد اللقاءات الكلي $Z_{e, AB}$ في واحدة الحجم خلال ثانية هو $\frac{1}{\tau_{AB}} N_A^*$ ، أي:

$$Z_{e, AB} = 25d_{AB}DN_A^* N_B^* \quad (4-6)$$

وإذا أخذنا التراكيز بوحدة M فإنّ عدد اللقاءات الكلي بوحدة $M.s^{-1}$ يُعطى بالعلاقة التالية:

$$Z_{e, AB} = 25d_{AB}DL \times 10^{-3} (A)(B) \quad (5-6)$$

أي أنّ عامل التواتر الموافق بوحدة $M^{-1}s^{-1}$ (عامل تواتر اللقاء) يكون:

$$A_e = 25d_{AB}DL \times 10^{-3} \quad (6-6)$$

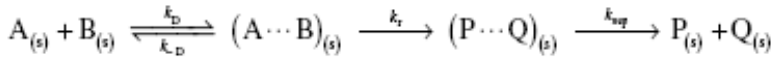
وعندما تكون $d_{AB} = 4 \text{ \AA}$ و $D_A \sim D_B = 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ فإنّ عامل تواتر اللقاء يساوي: $A_e \sim 10^9 M^{-1}s^{-1}$.

يحدث في كل لقاء بين جزيئتين متفاعلتين أربع تصادمات على الأقل قبل أن تتمكن جزيئة من الهروب من قفص المُحل المحيط بها إلى قفص مجاور، وعليه فإنّ تواتر اللقاء يكون أقل بحوالي 100 مرة من التصادمات للجزيئات نفسها في الطور الغازي، $A \sim 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ كما وجدنا سابقاً، أي أنّ زوج اللقاء (AB) يتأنى في مجالات بعضه لمدة أطول مما عليه في الطور الغازي، وهكذا فإنّ فرصتها للتفاعل تُعزز كثيراً، وأكثر من ذلك فإنّ الطاقة التنشيطية للتفاعل تكون كمية معقدة إذ إنّ الزوج المتلاقي يكون مُحاطاً أيضاً بجزيئات المُحل وطاقته تتحدّد بجميع التأثيرات المتبادلة. وعلى هذا الأساس فإنّ التفاعل في محلول يمكن أن يتألف من ثلاث خطوات وهي:

١- انتشار المواد المتفاعلة من عمق المُحلول إلى مسافة الصدم، أي حدوث اللقاء بينها.
٢- التفاعل الكيميائي بين المواد المتفاعلة ضمن قفص المُحل.

٣- انتشار النواتج من قفص المُحل إلى عمق المُحلول.

يمكن تمثيل هذه العمليات حركياً كما يلي:



حيث يدل الدليل (s) على الإحاطة بجزيئات المُحل. وتكون سرعة التفاعل هو:

$$v = -d(A)/dt = k_D(A)(B) - k_{-D}(AB) \quad (7-6)$$

وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة على زوج اللقاء، $d(AB)/dt = 0$ ، ينتج لدينا:

$$k_D(A)(B) - k_{-D}(AB) - k_r(AB) = 0$$

ومن ثم يكون تركيز زوج اللقاء:

$$(AB) = k_D(A)(B)/(k_{-D} + k_r) \quad (8-6)$$

وبالتعويض في العلاقة (7-6) نحصل على علاقة سرعة التفاعل التالية:

$$v = k_D(A)(B) - \frac{k_{-D}k_D(A)(B)}{k_{-D} + k_r} = \frac{k_r k_D}{k_{-D} + k_r}(A)(B) \quad (9-6)$$

أي أن ثابت سرعة التفاعل تُعطى بالعلاقة التالية:

$$k_2 = \frac{k_r k_D}{k_{-D} + k_r} \quad (10-6)$$

نلاحظ من العلاقاتين (9-6) و(10-6) الحالتين الحديتين التاليتين:

١- إذا كانت سرعة تكسر زوج اللقاء إلى المواد الأصلية أبطأ بكثير من سرعة تشكّل النواتج، أي $k_{-D} \ll k_r$ ، فإن $k_2 = k_D$ وتؤول العلاقة (9-6) إلى ما يلي:

$$v = k_D(A)(B) \quad (11-6)$$

أي أن سرعة التفاعل تتحدّد بالسرعة التي تنتشر فيها الأنواع المتفاعلة إلى بعضها خلال المحل، ويكون التفاعل موجّهاً بالانتشار.

٢- إذا كان تحوّل زوج اللقاء إلى نواتج بطيئاً جداً، أي هناك طاقة تنشيطية كبيرة، أي $k_r \ll k_{-D}$ فإن $k_2 = k_r k_D / k_{-D} = k_r K$ وتؤول العلاقة (9-6) إلى ما يلي:

$$v = k_r K(A)(B) \quad (12-6)$$

أي أن سرعة التفاعل تتحدّد بالسرعة التي يتحول فيها زوج اللقاء إلى نواتج، ويكون التفاعل موجّهاً بالتنشيط.

6-3: سرعة التفاعل الموجّه بالانتشار:

Rate of Diffusion-controlled Reactions

نستطيع حساب سرعة التفاعل الموجّه بالانتشار من حساب السرعة التي تنتشر فيها الجزيئات المتفاعلة إلى بعضها بعضاً. لهذا نبدأ بالافتراض أن الجزيئة A ثابتة في محلول يحتوي على الجزيئات B المتحركة، ثم سنعالج الحالة التي تكون فيها الجزيئة A متحركة أيضاً. لنعتبر كرة وهمية ذات نصف قطر r تحيط بالجزيئة A، الشكل (5-6a)، يكون تدفق B المولري عبر السطح هو كمية (عدد مولات) جزيئات B التي تمر خلال واحدة السطح في ثانية، z ، وحيث إن سطح الكرة يساوي $4\pi r^2$ فإن التدفق الكلي لجزيئات B في ثانية هو:

$$J = 4\pi r^2 z \quad (12-6)$$

وتبعاً لقانون فيك (Fick) الأول في الانتشار، يكون التدفق متناسباً مع تدرج التركيز، أي:

$$j = D_B d(B)/dr \quad (13-6)$$

حيث تُمثّل (B) التركيز المولري لجزيئات B و D_B مُعامل انتشارها في الوسط، وبالتعويض في العلاقة (12-6) ينتج لدينا:

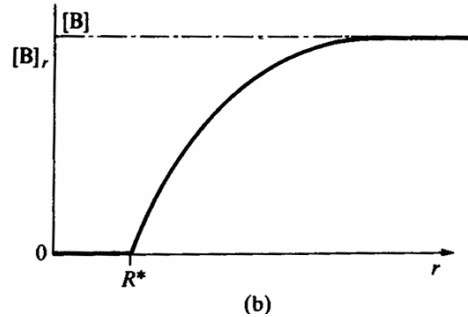
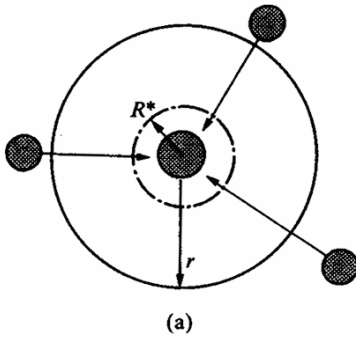
$$J = 4\pi r^2 D_B d(B)/dr \quad (14-6)$$

نستطيع الآن حساب تركيز B عند أيّة مسافة من A وذلك من مُكاملة العلاقة السابقة، مع العلم أنّه عندما $r = \infty$ فإنّ تركيز B يكون مساوياً لتركيزها في العمق (B)، وأنّ التدفق الكلي خلال الطبقة يكون نفسه مهما كان نصف القطر لأنّه لا يحدث تفاعل إلا عندما تتلامس A مع B، الشكل (٦-٥)، وهكذا عند شروط الحالة الثابتة يكون J ثابتاً ومستقل عن r، ومن العلاقة (14-6) نحصل على:

$$\int_{(B)_r}^{(B)} d(B) = \frac{J}{4\pi D_B} \int_r^{\infty} \frac{dr}{r^2}$$

أو:

$$(B) - (B)_r = J/4\pi D_B r \quad (15-6a)$$



الشكل (٦-٥) يوضح تدفق جزيئات B باتجاه جزيئات A.

ويلاحظ أنّ $(B)_r$ يتناسب عكساً مع r. الآن إذا فرضنا أنّه عند المسافة الحرجة R^* تتلامس المواد المتفاعلة ويحدث التفاعل، أي تتلاشى B، أي أنّه عندما $r = R^*$ يكون $(B)_r = 0$ ، عندئذٍ تُؤول العلاقة (15-6a) إلى سرعة تدفق B باتجاه A، أي:

$$J = 4\pi R^* D_B (B) \quad (15-6b)$$

وهذا التدفق ما هو إلا الكمية المتوسطة لجزيئات B التي تمر خلال واحدة الزمن خلال أيّ سطح كروي يتمركز حول أيّ جزيئة A.

تكون سرعة تفاعل موجّه بالانتشار مساويةً إلى معدل تدفق جزيئات B إلى جميع جزيئات A في الوسط، فإذا كان تركيز جزيئات A هو (A) فإنّ عدد جزيئات A في المحلول الذي حجمه V هو $L(A)V$ ، ومن ثمّ فإنّ التدفق الكروي لجميع جزيئات B إلى جميع جزيئات A يكون: $4\pi R^* D_B L(A)(B)V$ ، ولكن غير صحيح افتراض أنّ جميع جزيئات A ثابتة، ويمكن تفادي هذا المحذور بالاستعاضة عن D_B بمجموع مُعاملَي الانتشار للنوعين، أي بمُعامل الانتشار الفعّال D ، وبالتالي فإنّ سرعة التفاعل الموجّه بالانتشار تصبح بالشكل التالي:

$$v = d(P)/dt = 4\pi R^* DL(A)(B) \quad (16-6)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة (11-6) نحصل على ثابت سرعة تفاعل موجّه بالانتشار، أي:

$$k_2 = k_D = 4\pi R^* DL \quad (17-6)$$

وإذا عبرنا عن كلٍ من D و R^* بالجملة السعّية و k_D بوحدة $M^{-1}.s^{-1}$ فإنّ العلاقة (17-6) تُؤوّل إلى الشكل التالي:

$$k_D = 4\pi R^* DL \times 10^{-3} \quad (18-6)$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع العلاقة (6-6)، بعد ملاحظة أنّ $R^* = d_{AB} = r_A + r_B$ ، نلاحظ مباشرةً أنّ k_D يساوي نصف عامل تواتر اللقاء في حال غياب التفاعل، أي: $k_D \sim A_e/2$. تتعلق سرعة التفاعل الموجّه بالانتشار بلزوجة المُحل وهذا ما سنوضحه في الفقرة القادمة.

يُعطى مُعامل الانتشار لنوع في محلول وفقاً لقانون ستوكس - اينشتاين (Stokes-Einstein) بالعلاقة التالية:

$$D_i = kT / 6\pi\eta r_i \quad (19-6)$$

حيث تُمثّل r_i نصف القطر الهيدروديناميكي للنوع i و η لزوجة الوسط. وبالتعويض في العلاقة (17-6) ينتج لدينا ما يلي:

$$k_D = \frac{2kLT(r_A + r_B)}{3\eta} \left[\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right] = \frac{2RT(r_A + r_B)^2}{3\eta r_A r_B} \quad (20-6)$$

إذا كانت الجزيئات المتفاعلة متماثلة الحجم فإن $r_A = r_B = R^*/2$ ، وتؤول العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$k_D = 8RT/3\eta \quad (21-6)$$

يتضح من هذه العلاقة أنها لا تحوي على أنصاف أقطار المواد المتفاعلة، بالرغم من أن معاملات الانتشار تعتمد عكساً على r_i ، أي أن معاملات الانتشار تكون أصغر عندما تكون أنصاف أقطار المواد المتفاعلة أكبر، إلا أن نصف قطر الصدم الفعال يكون أكبر وتحتاج الأنواع المتفاعلة إلى مسافات أقصر حتى تتلاقى. كما يُلاحظ أنه عندما $r_A = r_B$ يكون ثابت سرعة تفاعل موجّه بالانتشار مستقل عن نوعيّة الأنواع المتفاعلة ويتعلق فقط بدرجة الحرارة ولزوجة المُحل.

مثال: احسب ثابت سرعة التفاعل $I + I \rightarrow I_2$ في الهكسان الحلقي عند الدرجة 298 K، علماً أن لزوجة الهكسان عند هذه الدرجة تساوي 0.326 cP (حيث P البواز ويكون $1 \text{ cP} = \text{mPa}\cdot\text{s}$ و $1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$).

الحل: بتطبيق العلاقة (21-6) نحصل على:

$$k_2 = k_D = \frac{8(8.314 \text{ J} / \text{K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}{3(3.26 \times 10^{-4} \text{ kg} / \text{m}\cdot\text{s})}$$

وحيث إن $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ فإنه يكون:

$$k_2 = k_D = 2 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{s} = 2 \times 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{s} (= \text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$$

إنّ القيمة التجريبية لثابت السرعة هي $1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ، وهذا يؤكد على التطابق الجيد مع القيمة النظرية الآخذة بالحسبان التقريبات المفروضة.

يبين الجدول (٥-٦) قيم ثوابت السرعة للتفاعلات الموجّهة بالانتشار والمحسوبة من العلاقة (21-6) في بعض المُحلات الشائعة عند الدرجة 298 K. يُلاحظ من هذا الجدول أنّه في التفاعلات بين أنواع متماثلة الحجم في الماء عند الدرجة 298 K يكون $k_D = 7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ، إنّ هذا يكون صحيحاً في بعض التفاعلات مثل $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ حيث $k_D = 7.75 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ولكنّه يكون أقل قليلاً في بعض الحالات مثل $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ حيث $k_D = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

الجدول (٦-٥) قيم k_D من العلاقة (21-6) في بعض المُحلات عند الدرجة 298 K

$k_D(M^{-1}.s^{-1})$	$\eta(mPa.s)$	المُحل
2.98×10^{10}	0.222	ثنائي ايتيل ايتير
2.20×10^{10}	0.298	هكسان
2.10×10^{10}	0.316	اسيتون
1.2×10^{10}	0.558	تولوين
1.1×10^{10}	0.604	بنزن
7.7×10^9	0.861	ديكان
7.4×10^9	0.890	ماء
6.1×10^9	1.083	ايتانول
3.4×10^9	1.945	بريانول
3.2×10^9	2.044	ايزو بروبانول
3.3×10^8	19.9*	ايتلين غليكول
7.0×10^6	945	جليسيرول

* عند الدرجة 20 °C

تكون الطاقة التنشيطية في التفاعلات الموجّهة بالانتشار منخفضة تكون الطاقة التنشيطية في التفاعلات الموجّهة بالانتشار منخفضة $< 20 \text{ kJ/mol}$ ، كما يتضح من القيم المبينة في الجدول (٦-٦) لبعض التفاعلات في أوساط مختلفة. حيث يُلاحظ أنّ ثابت السرعة لتفاعل اتحاد ذرات اليود في الطور الغازي وفي محل الهكسان تكون متقاربة جداً وبطاقة تنشيطية صغيرة، وكذلك تفاعل اتحاد الجذور CCl_3 في مزائج مُحلات يمتلك ثوابت حركية متماثلة.

تُبدى بعض التفاعلات من النوع حمض - أساس $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$ والتي تُعتبر تفاعلات بسيطة، أي التفاعل الكلي هو الآلية، أنّ التفاعل العكسي يكون موجّهاً بالانتشار، كما يوضح الجدول (٦-٧).

الجدول (٦-٦) الثوابت الحركية لبعض التفاعلات الموجّهة بالانتشار.

$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$k \text{ (M}^{-1}.s^{-1})$	$t(^{\circ}C)$	الوسط	التفاعل
13.39	7.0×10^9	23	gas	$I + I \rightarrow I_2$
---	1.8×10^9	50	C_6H_{14}	
< 20	5.0×10^7	30	$C_6H_{14} + CCl_3Br$	$2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$
< 20	5.0×10^7	30	$C_6H_5COOCH_3 + CCl_3Br$	

الجدول (٦-٧) ثوابت السرعة للتفاعلات $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ عند الدرجة 298 K.

HA	pK _a	log k ₁	log k ₂
H ₂ O	15.7	-4.6	11.1
H ₂ S	7.0	3.9	10.9
CH ₃ COOH	4.8	5.9	10.7
HF	3.3	7.7	11.0
HSO ₄ ⁻	1.6	9.4	11.0

يُلاحظ من هذا الجدول أنّ قِيم ثابت السرعة للتفاعل العكسي k₂ تقع في مجال قِيم ثابت السرعة للتفاعل الموجّه بالانتشار، ولكنّها أكبر من القيمة $7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ويعود سبب ذلك إلى أمرين هامين:

١- تكون المواد المتفاعلة متعاكسة الشحنة وهناك تجاذب كهروساكن بينها يُدعم انتشارها باتجاه بعضها بعضاً.

٢- إنّ حركيّة H⁺ كبيرة حيث تكون مرتبطة مع جزيئات الماء المرتبطة بدورها بروابط هيدروجينية، وتستطيع الشحنة الانتقال بسرعة عن طريق انزياح الرابطة الهيدروجينية بالإضافة إلى ارتباط A⁻ مع H₃O⁺ المجاورة.

إنّ المسألة معقدة وصعبة الحل نظرياً، ولكن يمكن أن تُعدّل العلاقة (6-18) عندما يكون هناك تفاعل بين الشوارد لتأخذ الشكل التالي:

$$k_D = 4\pi d_{AB} D L \times 10^{-3} e^{-\Phi/kT} \quad (22-6)$$

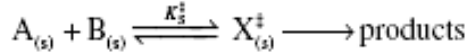
حيث $\Phi \propto z_A z_B$ ، وبما أنّه في التفاعلات السابقة يكون $z_A z_B = -1$ فإنّ عامل التصحيح الأسي يعمل على زيادة k_D عن القيمة المعتادة. عموماً يُمكن القول إنّّه إذا كان التفاعل الموجّه بالانتشار يتم بين شوارد من الإشارة نفسها فإنّه يتوقع أن تكون سرعة اللقاء أقل من القيمة المحسوبة نظرياً، أما إذا كانت من إشارتين مختلفتين فإنّها ستكون أكبر من القيمة النظرية.

تتعلق لزوجة المُحل بدرجة الحرارة بعلاقة من الشكل $\eta \sim A' e^{E_a/RT}$ وبالتالي فإنّ العلاقتين (6-20) و(6-21) تأخذ شكل علاقة أرينيوس، أي:

$$k_D = \frac{8RT}{3A'} e^{-E_a/RT} \quad (23-6)$$

6-4: التفاعلات الموجّهة بالتنشيط: Activation- controlled Reactions

عندما لا يكون التفاعل موجّهاً بالانتشار فإنه يمكن معالجة الموضوع بالأخذ بنظرية المعقد الفعّال وتطبيقها على التفاعلات في المحاليل. تتطلب المعالجة الإحصائية إدخال تأثير المُحل في توابح التقسيم للمواد المتفاعلة والمعقد الفعّال، وهذا ليس بالأمر السهل، لذلك سنستخدم المعالجة الترموديناميكية لإيجاد ثابت السرعة. يُعبر عن التفاعل ثنائي الجزيئة في المُحلول وفقاً لنظرية المعقد الفعّال بالشكل الآتي:



وتكون سرعة التفاعل هي:

$$v = k^*(X^*) = (kT/h)(X^*) \quad (24-6)$$

ويُعطي ثابت توازن تشكّل المعقد الفعّال بالعلاقة التالية:

$$K_s^* = \frac{a^*}{a_A a_B} = \frac{(X^*)\gamma^*}{(A)(B)\gamma_A \gamma_B} \quad (25-6)$$

حيث تُمثّل γ_A و γ_B و γ^* معاملات الفعّالية للمواد المتفاعلة والمعقد الفعّال على التوالي، ومن هذه العلاقة يكون تركيز المعقد الفعّال:

$$(X^*) = K_s^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} (A)(B) \quad (26-6)$$

وبالتعويض في العلاقة (24-6) نحصل على ما يلي:

$$v = \frac{kT}{h} K_s^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} (A)(B) \quad (27-6)$$

ومنه نجد أنّ ثابت سرعة تفاعل موجّه بالتنشيط يكون:

$$k_2 = \frac{kT}{h} K_s^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} \quad (28-6)$$

ومن أجل المحاليل الممددة جداً تنتهي γ_i إلى الواحد، ومن ثم يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل الآتي:

$$k_2 = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} \quad (29-6)$$

عندما تكون ثابت السرعة في الطور الغازي وفي محلول متساوية مما يعني أن $\gamma_A \gamma_B / \gamma^* = 1$ ، ومن ثم فإن $k_2 = k_0$ ، وهذه توافق أيضاً المحاليل الممددة بشكل كافٍ. تكون هذه الحالة صحيحة أيضاً في التفاعلات أحادية الجزيئة حيث يكون $\gamma_A / \gamma^* \approx 1$ إذ تكون بنيتا المادة المتفاعلة والمعد الفعّال متماثلة، كما في تفكك N_2O_5 في مختلف الأوساط حيث تكون قيم ثابت السرعة في الطور الغازي وفي المحلات المختلفة متساوية، راجع الجدول (٦-١)، وفي هذه الحالة يكون $E_a = \Delta H^* + RT$ وبالتالي يُصبح ثابت السرعة بالشكل التالي:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-(E_a - RT)/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-E_a/RT} \quad (30-6)$$

6-4-1: الضغط الداخلي: Internal Pressure

تتناسب قوى التجاذب بين الجزيئات عكساً مع r^6 ، حيث r المسافة الفاصلة ما بين الجزيئات، وتكون قيمتها مُعتبرة عندما تكون المسافات قريبة من الأقطار الجزيئية. إن هذه الحقيقة صحيحة من أجل السوائل، إذ إن قوى التماسك تكون مسؤولة عن كثير من خواص الحالة السائلة. كما أن قوى التماسك موجودة في الطور الغازي وبسببها أُدخل عامل تصحيح فاندرفالس (a/V^2) للضغط الداخلي. تعمل قوى التدافع في السوائل أيضاً عند مسافات قصيرة بين الجزيئات لتوازن قوى التجاذب، أي قوى التماسك ما بين الجزيئات، وتتعلق الطاقة التي تمسك جزيئات السائل مع بعضها بالحرارة اللازمة لتبخير السائل والتي تفصل الجزيئات عن بعضها، وتُعطى طاقة التماسك بالعلاقة التالية:

$$E_C = \Delta H_v - RT \quad (31-6)$$

هذا وإن العمل الذي يقوم به البخار بالنسبة للضغط الخارجي (الجو) يكون RT . تُدعى الكمية E_C/V ، حيث V الحجم المولي، بكثافة طاقة التماسك (cohesion energy density)، أي أنها طاقة التماسك من أجل وحدة الحجم.

نعلم أن تغيير الطاقة الداخلية dE لأي مادة تُعطى ترموديناميكياً بالعلاقة:

$$dE = TdS - PdV \quad (32-6)$$

ويكون بالتالي:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (33-6)$$

حيث $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ و P الضغط الخارجي.

يُعطى الضغط الداخلي بالعلاقة التالية:

$$P_i = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V \quad (34-6)$$

يُمكن أن يقدر الضغط الداخلي تجريبياً من دراسة زيادة الضغط مع درجة الحرارة عند حجم ثابت، وحيث أنّ:

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = (\frac{\partial P}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_P \quad (35-6)$$

ولكن $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = \frac{1}{\beta}$ ، حيث β مُعامل الانضغاطية، و $(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \alpha$ عامل التمدد

الحجمي، ومن ثم فإنّ $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{\alpha}{\beta}$ ، وبالتالي تؤول العلاقة (34-6) إلى ما يلي:

$$P_i = T\alpha/\beta \quad (36-6)$$

تكون قيم P_i من أجل معظم السوائل في المجال 8000 – 2000 atm وهي أكثر بكثير من الضغط الخارجي وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = P_i - P \approx P_i \quad (37-6)$$

إذا كان لسائلين قيم E_C/V نفسها فإنّ حرارة المزج تكون معدومة لأنّها تشكّل محلولاً مثالياً، أما إذا كانت غير متساوية فإنّ حرارة المزج تكون موجبة والمُحلول غير مثالي. تدعى الكمية $(E_C/V)^{1/2}$ بعامل الانحلالية (solubility parameter) ويرمز له بالرمز δ ، وتكون وحداتها $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ أو $(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ ، ومن الجدير ذكره أنّ الواحدة $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ تدعى بهيلدبراند (Hildebrand) ويُرْمز لها بالرمز h وذلك تيمناً بالعالم هيلدبراند الذي عمل كثيراً في المحاليل، ويبين الجدول (٨-٦) قيم مُعامل الانحلالية لبعض السوائل. ويُلاحظ أنّها تكون محصورة بين القيمة $(\text{cal/cm}^3)^{1/2} \sim 7$ للهكسان، الذي تكون القوى المؤثرة بين الجزيئات فقط قوى لندن، و $(\text{cal/cm}^3)^{1/2} \sim 26$ للماء، والذي يحتوي على روابط هيدروجينية وقوى ثنائية القطب-ثنائية القطب بالإضافة إلى قوى لندن.

يمكن حساب طاقة التماسك من العلاقة (31-6) إذا كانت قيم ΔH_v معلومة، وهذا متوفر لكثير من السوائل، أما إذا كانت غير معروفة فإنه يمكن حسابها من معرفة تغيّر ضغط البخار مع درجة الحرارة، حيث:

الجدول (٦-٨) معاملات الانحلالية لبعض السوائل.

δ (cal/cm ³) ^{1/2}	السائل	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	السائل	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	السائل
10.4	CH ₃ COOH	9.76	(CH ₃) ₂ O	7.3	n-C ₆ H ₁₄
8.84	o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	10.0	1,4-dioxane	7.5	n-C ₇ H ₁₆
9.9	CH ₂ Cl ₂	16.1	HOC ₂ H ₄ OH	7.66	(C ₂ H ₅) ₂ O
12.1	HCON(CH ₃) ₂	10.0	CS ₂	8.2	cy-C ₆ H ₁₂
12.7	C ₂ H ₅ OH	11.9	CH ₃ CN	8.6	CCl ₄
14.5	CH ₃ OH	11.5	Br ₂	9.1	C ₆ H ₆
9.7	C ₆ H ₅ CN	20.0	C ₃ H ₈ CN	8.9	C ₆ H ₅ CH ₃
26.0	H ₂ O	12.6	CH ₃ NO ₂	9.5	THF
9.0	CH ₃ COOC ₂ H ₅	11.6	C ₆ H ₅ NO ₂	9.3	CHCl ₃

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \Delta H_v \quad (38-6)$$

نذكر من العلاقات التي تربط بين P ودرجة الحرارة علاقة أنتويني (Antoine)

التالية:

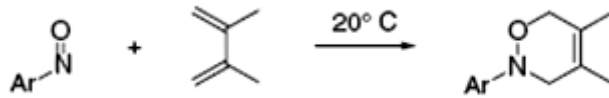
$$\log P = A - \frac{B}{C + t} \quad (39-6)$$

حيث A و B و C ثوابت أنتويني، وهي ثابتة مميزة للسائل وهي مُجدولة لمعظم السوائل، و t درجة الحرارة (°C). وعلى كل حال، إذا كان ضغط البخار لسائل معروف عند عدة درجات حرارة فإنه يمكن حساب ثابت أنتويني. تؤول العلاقة (31-6) باستخدام العلاقتين (38-6) و (39-6) إلى الشكل التالي:

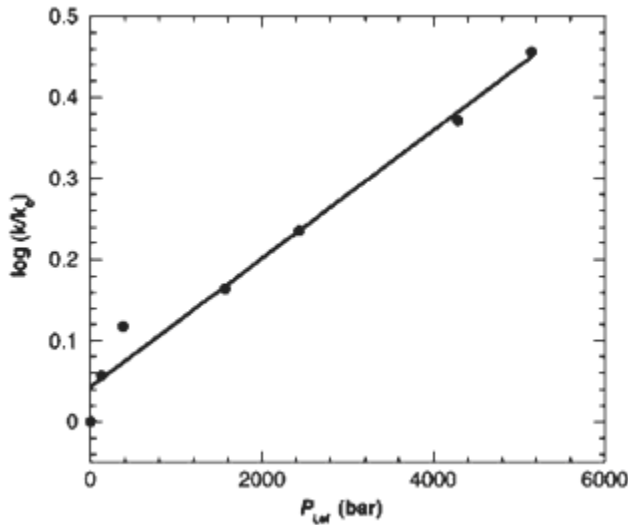
$$E_c = RT \left(\frac{2.303RT}{(C + t)^2} - 1 \right) \quad (40-6)$$

عندما تُحدّد E_c يمكن حساب عامل الانحلالية من معرفة الحجم المولي للسائل. يعكس عامل الانحلالية القوى مابين الجزيئات في سائل، لذلك يُعدّ عاملاً مهماً. تنتج التأثيرات المتبادلة مابين الجزيئات نتيجة التأثيرات ثنائي القطب-ثنائي القطب وقوى لندن التشتتية والربط الهيدروجيني.

يؤدي الضغط الداخلي للمحل إلى تغيّرات في حركيّة التفاعلات عندما تكون التأثيرات مُحل- مذاب ضعيفة وحجوم التنشيط متضمنة، ونذكر من الأمثلة المهمة تفاعل ديلز-الدر (Diels-Alder) بين بارا برومو نتروزو بنزن و 2،3- ثنائي ميتيل بوتادايئين في محاليل فوق الكلورات في الأسيتون:



حيث وُجد أنّ سرعة التفاعل تتعلق خطياً بالضغط الداخلي الفعّال للمحاليل، كما في الشكل (٦-٦).



الشكل (٦-٦) يبيّن تأثير حركيّة تفاعل ديلز-الدر بالضغط الداخلي للمحلول.

طور هيلدبراند وسكوت علاقات لمعاملات الفعّالية للمواد غير الكهرليتيّة بدلالة الحجوم المولرية (V_x) وطاقات التبخير ($\Delta H_{v,x}$)، والتي ترتبط بالضغط الداخلي المتوسط بالعلاقة التالية:

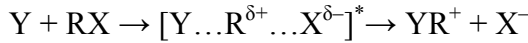
$$P_{i,x} = \Delta H_{v,x}/V_x \quad (41-6)$$

وتأخذ العلاقة (29-6) عندئذ الشكل التالي:

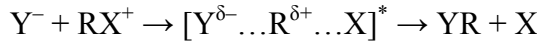
$$\ln k = \ln k_o + \frac{V_A}{RT} (\sqrt{P_{i,s}} - \sqrt{P_{i,A}})^2 + \frac{V_B}{RT} (\sqrt{P_{i,s}} - \sqrt{P_{i,B}})^2 - \frac{V^*}{RT} (\sqrt{P_{i,s}} - \sqrt{P_{i,*}})^2 \quad (42-6)$$

حيث $P_{i,A}$ و $P_{i,B}$ و $P_{i,*}$ و $P_{i,s}$ الضغوط الداخلية للمواد المتفاعلة وللمعقد الفعّال والمُحلّ على التوالي، وذلك بفرض أنّ $P_{i,*}$ وسط بين الضغوط الداخلية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة. نلاحظ من هذه العلاقة أنّه عندما تكون $P_{i,A}$ و $P_{i,B}$ و $P_{i,*}$ متماثلة فإنّ المُحلّ يكون مثالياً، $k \approx k_0$ ، وعندما $P_{i,*} > P_{i,s}$ وتختلف عن المواد المنحلة فإنّ الحدّ $(\sqrt{P_{i,s}} - \sqrt{P_{i,*}})^2$ يكون مُسيطرًا وتكون $k < k_0$ ، وعلى العكس من ذلك إذا كان $P_{i,s} \approx P_{i,*}$ وتختلف بشكلٍ كبيرٍ عن $P_{i,A}$ و $P_{i,B}$ فإنّ الضغوط الداخلية للمواد المتفاعلة تكون مُسيطرًا و $k > k_0$.

عند تطبيق هذه الأفكار على تفاعل مينشوتكن التالي:



حيث يكون المعقد الفعّال مُتشرّد جزئياً وسيكون مُرتبط بقوة بجزيئات المُحلّ القطبية مثل نيترو بنزن، وهذه ستؤدي إلى تناقص γ^* أكثر من γ_A و γ_B ، وبالتالي فإنّ $k > k_0$ كما توضح العلاقة (29-6). أما من أجل الحالة:



فإنّ المعقد الفعّال سيكون أقلّ حلحلةً من المواد المتفاعلة، أي إنّ $\gamma^* > \gamma_A \gamma_B$ وبالتالي $k < k_0$.

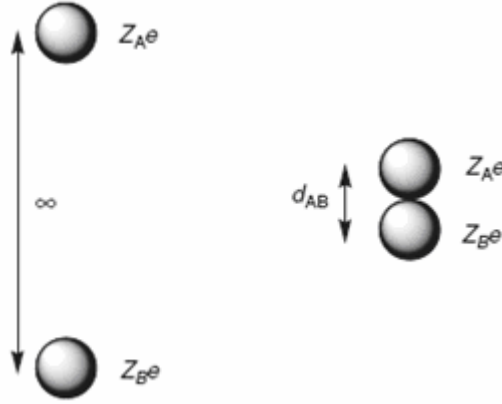
6-4-2: التفاعلات بين الشوارد: Reactions between ions

عندما يحدث التفاعل بين شوارد في محلول فإنّه يجب أخذ التأثيرات الكهرساكنة بين الأنواع المشحونة Z_A و Z_B في مُحلّ له ثابت عزل ϵ . إذا كانت الشوارد عند مسافات لانهائية فإنّه يجب حساب الطاقة اللازمة لجلبها إلى بعضها وبحيث تكون مسافة التلامس d_{AB} لتتشكّل كُرات مُضاعفة، كما في الشكل (7-6). إذا كانت المسافة الفاصلة بين الشوارد هي r فإنّ القوة بينها تبعاً لقانون كولون تكون:

$$f = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (43-6)$$

حيث تُمثّل ϵ_0 سماحية الفراغ ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). ويكون العمل المبذول عندما تقترب الشوارد مسافة dr هو:

$$dw = -fdr = -\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} dr \quad (44-6)$$



الشكل (٦-٧) يبين اقتراب شاردتين إلى مسافة التلامس.

ويكون العمل اللازم لجعل الشوارد عند المسافة d_{AB} هو:

$$w = -\int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} dr = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB}} \quad (45-6)$$

يكون هذا العمل موجباً إذا كانت شحنة الشوارد متماثلة وسالباً إذا كانت الشحنات متعاكسة. يُمثل هذا العمل مساهمة التأثيرات الكهرساكنة، عندما تشكل الشاردتان المعقد الفعّال، في الطاقة الحرة للتنشيط، ΔG_{es}^* ، ومن أجل مول من الشوارد يكون:

$$\Delta G_{es}^* = \frac{Z_A Z_B e^2 L}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB}} = 1.3893 \times 10^{-4} \frac{Z_A Z_B}{\epsilon d_{AB}} \quad (46-6)$$

وعليه تكون الطاقة الحرة للتنشيط هي مجموع مساهمات التأثيرات الكهرساكنة والتأثيرات غير الكهرساكنة، أي:

$$\Delta G^* = \Delta G_{nes}^* + \frac{Z_A Z_B e^2 L}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB}} \quad (47-6)$$

وبالتعويض في علاقة ثابت السرعة وفق نظرية المعقد الفعّال نحصل على:

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{nes}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} kT}\right) \quad (48-6)$$

حيث $k = R/L$ ثابت بولتزمان، وبأخذ اللوغاريتم النيبري ينتج لدينا:

$$\ln k_2 = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G_{nes}^*}{RT} - \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d_{AB} kT} \quad (49-6)$$

والتي يُفضل كتابتها بالشكل التالي:

$$\ln k_2 = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_o \epsilon d_{AB} kT} \quad (50-6)$$

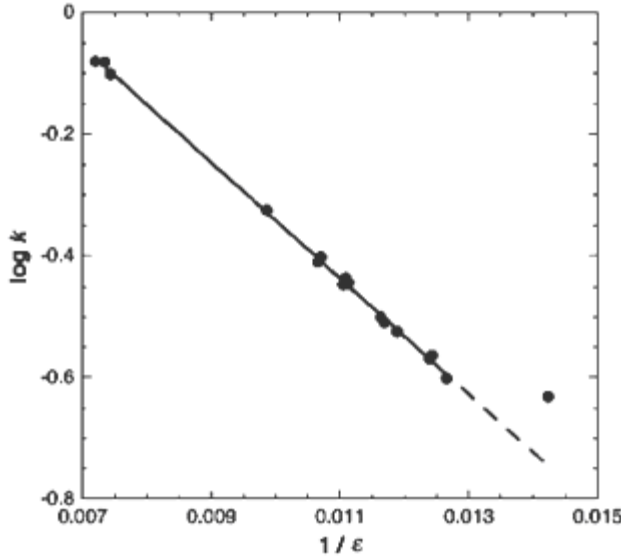
حيث تُمثّل k_o ثابت السرعة في وسط ثابت عزله لا نهائي. تتنبأ العلاقة (50-6) أنه إذا دُرِس تفاعل في مُحلات مختلفة فإنّ $\ln k_2$ سيتغيّر خطياً مع $1/\epsilon$ وميله $m = -Z_A Z_B e^2 / 4\pi\epsilon_o d_{AB} kT = -1.6718 \times 10^{-5} Z_A Z_B / \epsilon T d_{AB}$ ، ويوضح الشكل (٦-٨) دراسة التفاعل بين $S_2O_3^{2-}$ مع $BrCH_2COO^-$ في مُحلات مختلفة، ومن ميل الخط المستقيم يكون $d_{AB} = 5.1 \text{ \AA}$.

تسمح العلاقة (46-6) في تقدير مساهمة التأثير الكهروساكن في انتروبية التنشيط، ΔS_{es}^* ، وبما أنّ $S = (\partial G / \partial T)_P$ فإنّ اشتقاق العلاقة (46-6) يعطي:

$$\Delta S_{es}^* = -\frac{Z_A Z_B e^2 L}{4\pi\epsilon_o d_{AB}} \left(\frac{\partial(1/\epsilon)}{\partial T} \right)_P = \frac{Z_A Z_B e^2 L}{4\pi\epsilon_o d_{AB} \epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P = \frac{Z_A Z_B e^2 L}{4\pi\epsilon_o d_{AB} \epsilon} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P \quad (51-6)$$

ومن أجل المحاليل المائية، حيث $\epsilon = 78.5$ و $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_P = -0.0046 K^{-1}$ ، وباعتبار $d_{AB} = 2 \text{ \AA}$ تؤول العلاقة (51-6) إلى الشكل البسيط التالي:

$$\Delta S_{es}^* \approx -40 Z_A Z_B \text{ J/mol.K} \quad (52-6)$$



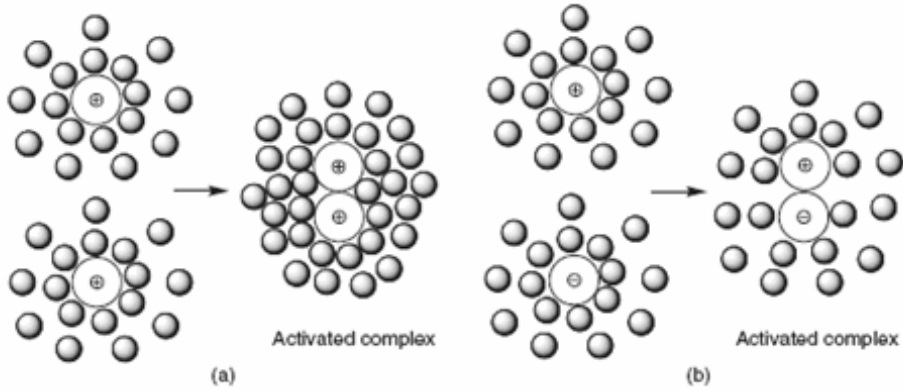
الشكل (٦-٨) يبيّن اعتماد k_2 على ϵ للتفاعل بين $S_2O_3^{2-}$ مع $BrCH_2COO^-$.

تُعد هذه النتيجة مُهمة لأنها تبيّن أنّ العامل $A \propto e^{\Delta S^*/RT}$ سيتغيّر بالعامل 100 من أجل تغيّر بمقدار واحدة الشحن في الجداء $Z_A Z_B$. يوضح الجدول (٦-٩) مقارنة بين القيم التجريبية لكل من A و ΔS^* والقيم النظرية لبعض التفاعلات بين الشوارد، ويلاحظ أنّ هناك تطابق في بعض التفاعلات ولكن في بعضها الآخر يكون هناك اختلافات والتي تعود إلى كون $d_{AB} > 2 \text{ \AA}$.

الجدول (٦-٩) قيم A و ΔS^* التجريبية والنظرية لبعض التفاعلات بين الشوارد.

المواد المتفاعلة	التجريبية		النظرية	
	$A, M^{-1}.s^{-1}$	$\Delta S^*, J/K.mol$	$A, M^{-1}.s^{-1}$	$\Delta S^*, J/K.mol$
$Cr(H_2O)_6^{3+} + CNS^-$	$\approx 10^{19}$	~ 126	10^{19}	126
$Co(NH_3)Br^{2+} + OH^-$	5×10^{17}	92	10^{17}	84
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	6×10^{10}	-50	10^{11}	-42
$ClO^- + ClO_2^-$	9×10^8	-84	10^{11}	-42
$Co(NH_3)Br^{2+} + Hg^{2+}$	1×10^8	-100	10^5	-167

إنّ التفسير الفيزيائي لهذا التأثير يظهر في الشكل (٦-٩)، فعندما تكون الشوارد متماثلة الشحنة (a) فإنّ كل شاردة تكون مُحاطة بعدد معين من جزيئات المُحل وعند تشكّل المعقد الفعّال فإنّ الشحنة تزداد وتؤدي إلى جذب أكثر لجزيئات المُحل مما يُقيّد حركتها في المعقد الفعّال بالنسبة للمواد المتفاعلة، وهذا يؤدي إلى تناقص في انتروبية التنشيط ΔS^* ومن ثم A ، ويزداد هذا التقييد في حركة جزيئات المُحل بازدياد شحنة الشوارد، يُعرف هذا التأثير بالتقبُّض الكهربائي (electrostriction) أو ارتباط المُحل (solvent bonding)، لاحظ أنّ ΔS^* تتعلق بـ $1/\epsilon$ ، العلاقة (6-51)، والذي يكون أكثر أهمية من تغيّرات $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p$ ، وهذا يعني أنّ تأثير التقبُّض الكهربائي في ΔS^* سيكون أكثر أهمية في المُحلات ذات القطبية المنخفضة. أما في المُحلات عالية القطبية فإنّ قيم ϵ العالية تضعف أي تأثير لشحنات الشوارد ويكون تأثير التقبُّض الكهربائي في الثابت A أو ΔS^* ضعيفاً. عندما تكون الشوارد متعاكسة الشحنة، الشكل (b)، يحدث تناقص في التقبُّض الكهربائي ويكون هناك عدد أقل من جزيئات المُحل محيطة بالمعقد الفعّال، وهذا يؤدي إلى ازدياد ΔS^* و A والتي تكون أكثر بكثيرٍ من القيم النموذجية لأنواع غير المشحونة حيث $A \sim 10^{13} M^{-1}.s^{-1}$.



الشكل (٦-٩) نماذج التقبض الكهربائي

(a) اقتراب شحنات متماثلة الشحنة (b) اقتراب شوارد متعاكسة الشحنة.

6-4-3: تأثير القوة الأيونية: Effect of Ionic Strength

تُعدُّ القوة الأيونية قياساً لشحنة الشوارد المشحونة في محلول، وتعطى بالعلاقة

التالية:

$$I = \sum_i C_i Z_i^2 / 2 \quad (53-6)$$

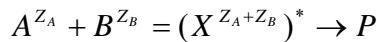
حيث تُمَثَّل C_i تركيز الشاردة i و Z_i شحنتها. تختلف التأثيرات بين الشوارد في المحاليل التي لا تكون $I = 0$ عن تلك التأثيرات بين زوج من الشوارد والتي رأيناها سابقاً. إذا أخذنا محاليل ذات قوة أيونية منخفضة نسبياً فإنَّ مُعامل الفعالية لشاردة يمكن تقديره من نظرية ديبياي - هيوكل (Debye-Huckel)، والتي تعتمد على أنَّ كل شاردة تكون مُحاطة بجو شاردي ذي شحنة مُساوية ومُخالفة للشاردة المركزية، وهذا الجو الشاردي يُخفِّض الكمون الكيميائي للشاردة المركزية بتعادلته لشحنتها، ويُعبر عن

العلاقة بين γ و I بعلاقة ديبياي - هيوكل الحدية التالية:

$$\log \gamma_i = -QZ_i^2(I)^{1/2} \quad (54-6)$$

حيث Q ثابت يعتمد على المُحل ودرجة الحرارة، ومن أجل المحاليل المائية عند الدرجة 298 K يكون $Q = 0.509 \text{ l}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.

من أجل تفاعل من الشكل:



تكون شحنة المعقد الفعّال مساويةً للمجموع الجبري لشحنات الشوارد المتفاعلة، أي $(Z_A + Z_B)$ ، ويكون ثابت السرعة وفقاً للعلاقة (29-6) هي:

$$k = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} \quad (29-6)$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري لهذه العلاقة نحصل على:

$$\log k = \log k_o + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^*$$

وبالتعويض عن $\log \gamma_i$ وفق العلاقة (54-6) ينتج لدينا:

$$\log k = \log k_o - Q[Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2](I)^{1/2}$$

وبعد الاختصار نحصل على ما يلي:

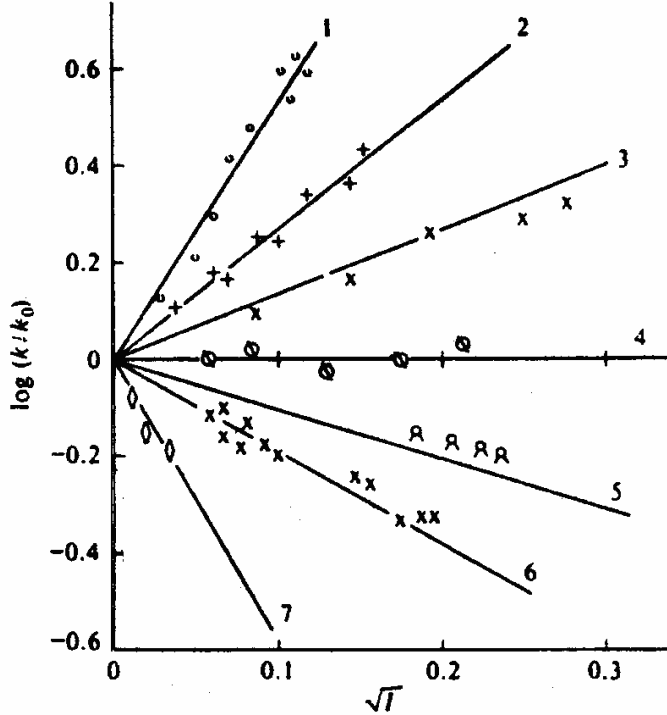
$$\log k = \log k_o + 2QZ_A Z_B (I)^{1/2} \quad (55-6)$$

ومن أجل المحاليل المائية عند الدرجة 298 K تؤول العلاقة السابقة إلى:

$$\log k/k_o = + 1.02Z_A Z_B (I)^{1/2} \quad (56-6)$$

تدل العلاقتان (55-6) و (56-6) على أنّ ثابت السرعة بين الشوارد في محلول يعتمد على القوة الأيونية للمحلول، ويدعى هذا التأثير الحركي للملح (kinetic salt effect)، وأنّ رسم $\log k$ أو $\log k/k_o$ بدلالة $I^{1/2}$ سيعطي خطاً مستقيماً ميله $m = 2QZ_A Z_B$ ، أي يعتمد على الجداء $Z_A Z_B$. إذا أضفنا ملحاً خاملاً إلى وسط التفاعل لزيادة القوة الأيونية فإنّ ثابت السرعة يزداد إذا كانت الشوارد المتفاعلة من الشحنة نفسها، بينما يتناقص إذا كانت شحنات الشوارد المتفاعلة متعاكسة. يمكن تفسير ذلك كما يلي: إنّ شحنة المعقد الفعّال عندما تكون شحنة الشوارد المتفاعلة من النوع ذاته تزداد، ويؤدي ازدياد القوة الأيونية إلى ازدياد التأثير المتبادل بين المعقد الفعّال ومحيطها عالي الكثافة الشاردية مما يُدعم حدوث التفاعل، أما إذا كانت الشوارد متعاكسة الشحنة فإنّ شحنة المعقد الفعّال تكون أقل وازدياد القوة الأيونية يجعل التأثير المتبادل بين شحنة المعقد الفعّال الصغيرة وجّوها الشاردي ضعيفاً مما يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل. يبيّن الشكل (٦-١٠) اختبار تأثير الملح الحركي على بعض التفاعلات بين الشوارد، وهي:

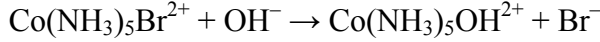
- (1) $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+} + \text{HgBr}^+$, $Z_A Z_B = 4$
(2) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$, $Z_A Z_B = 2$
(3) $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}-\text{NO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $Z_A Z_B = 1$
(4) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $Z_A Z_B = 0$
(5) $\text{H}^+ + \text{Br}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Br}_2$, $Z_A Z_B = -1$
(6) $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+} + \text{Br}^-$, $Z_A Z_B = -2$
(7) $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, $Z_A Z_B = -6$



الشكل (٦-١٠) يبين تأثير القوة الأيونية في سرعة التفاعلات الشاردية.

يُلاحظ من الشكل السابق التطابق الجيد بين القيم النظرية وفق العلاقة (56-6) (الخطوط المستقيمة) والقيم التجريبية. إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة معتدلة الشحنة، أي أن $Z_A Z_B = 0$ ، كما في التفاعل (4) وتفاعلات حلمة الشوارد المعقدة والسكراروز، فإن القوة الأيونية لا تؤثر على ثابت السرعة ويكون رسم $\log k$ أو $\log k/k_0$ خطأً مستقيماً موازياً لمحور $(I)^{1/2}$. عملياً يلاحظ بعض التأثيرات الطفيفة عند تغير القوة الأيونية للتفاعلات الحفزية حمض/أساس، والتي تدعى بتأثير الملح الثانوي، وهذه التأثيرات تنتج عن تأثير القوة الأيونية على التوازنات حمض/أساس.

مثال: وُجد أنّ ثابت سرعة التفاعل:



عند الدرجة 298 K يتغيّر مع القوة الأيونية وفق المعطيات التالية:

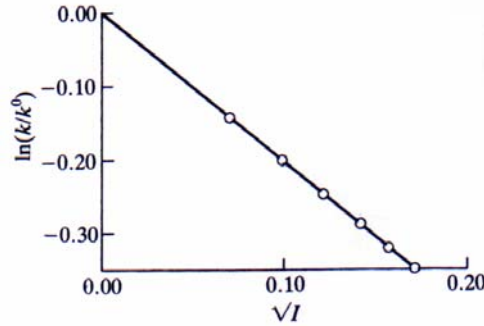
I	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
k_2/k_0	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

ماذا يمكن أن تستنتج عن طبيعة المعقد الفعّال في الخطوة المحددة للسرعة؟

الحل: نحسب $(I)^{1/2}$ و $\log k_2/k_0$ ، ثم نرسم $\log k_2/k_0$ بدلالة $(I)^{1/2}$ ونوجد الميل.

$(I)^{1/2}$	0.071	0.100	0.122	0.141	0.158	0.173
$\log k_2/k_0$	-0.14	-0.20	-0.25	-0.29	-0.32	-0.35

نحسب من ميل الخط المستقيم الناتج فنجد أنّ قيمته $m = -2.0$ ، وبما أنّ $1.02Z_A Z_B = -2.04$ وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة التجريبية، وهذا يعني أنّ شحنة المعقد الفعّال $Z_A + Z_B = -1$ ، أي أنّ المعقد الفعّال يتشكّل من الشارنتين المتفاعلتين، وهذا يتطلب تساند OH^- مع الشاردة المعقدة المتفاعلة، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}(\text{OH})]^-$.



6-4-4: تأثير الضغط الهيدروستاتيكي: Effect of Hydrostatic Pressure

نعلم أنّ جداء الضغط في الحجم له أبعاد العمل أو الطاقة، ومن ثم فإنّ تطبيق ضغط على جملة كيميائية مكافئ لتطبيق عمل على الجملة، وحسب مبدأ لوشاتوليه فإنّ تطبيق ضغط على جملة متوازنة سيؤدي إلى إزاحة الجملة إلى الاتجاه الموافق لحجم أصغر. فرضنا في التفاعلات الكيميائية أنّ كمية صغيرة من تركيز المعقد الفعّال تكون في حالة توازن مع المواد المتفاعلة، وأنّ هذا التركيز يُحدّد مقدار ثابت السرعة، أي $k_2 = k^*K^*$ ، حيث $K^* = (\text{AB})^*/(\text{A})(\text{B})$ ، وعلى هذا الأساس فإنّ الضغط يمكن أن

يؤثر في قيمة k_2 إذا كان المعقد الفعّال يشغل حجماً مختلفاً عن الأنواع المتفاعلة، فإذا كان المعقد الفعّال يشغل حجماً أصغر من المواد المتفاعلة فإنّ زيادة الضغط سيزيح التوازن في اتجاه تشكّل تركيز أعلى من المعقد الفعّال والذي بدوره يزيد من سرعة التفاعل، أما إذا كان المعقد الفعّال يشغل حجماً أكبر من المواد المتفاعلة فإنّ زيادة الضغط سينقص من تركيز المعقد الفعّال وبالتالي من سرعة التفاعل.

عموماً تكون حساسية تغيّر سرعة التفاعل بتأثير الضغط أقل بكثير من تغيّره بتأثير درجة الحرارة، وتكون دراسة تأثير الضغط الخارجي على تفاعل في محلول أكثر صعوبةً ويحتاج إلى ضغوط عالية جداً، عادةً عدة آلاف من الضغوط الجوية أو الكيلو بار. عند إجراء تفاعل في محلول عند درجة ثابتة فإننا نستطيع أن نكتب ترموديناميكياً ما يلي:

$$(\partial G / \partial P)_T = V \quad (57-6)$$

حيث تُمثّل V الحجم المولي الجزئي. ومن أجل تفاعل كيميائي يكون تغيّر الطاقة الحرة للتنشيط هي:

$$\Delta G^* = G^* - \Sigma G_R \quad (58-6)$$

حيث تُمثّل G^* الطاقة الحرة للمعقد الفعّال و ΣG_R مجموع الطاقات الحرة للمواد المتفاعلة. يُعطى حجم التنشيط بالعلاقة التالية:

$$\Delta V^* = V^* - \Sigma V_R \quad (59-6)$$

حيث تُمثّل V^* حجم المعقد الفعّال و ΣV_R مجموع الحجوم المولية للمواد المتفاعلة، وبالتالي فإنّ العلاقة (57-6) يمكن أن تكتب بالشكل التالي:

$$(\partial \Delta G^* / \partial \Delta P)_T = \Delta V^* \quad (60-6)$$

يُعطى تأثير الضغط في ثابت التوازن بعلاقة فانت هوف التالية:

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (61-6)$$

حيث تُمثّل ΔV تغيّر الحجم القياسي والذي يساوي الفرق بين الحجوم القياسية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة، أي: $\Delta V = V_P - V_R$ ، وبإدخال V^* حجم المعقد الفعّال يكون:

$$\Delta V = (V^* - V_R) - (V^* - V_P) = \Delta V_R^* - \Delta V_P^* \quad (62-6)$$

حيث تُمثّل ΔV_R^* تغيّر الحجم القياسي في التفاعل المباشر أو حجم التنشيط للتفاعل المباشر و ΔV_P^* تغيّر الحجم القياسي في التفاعل العكسي أو حجم التنشيط للتفاعل العكسي، وبما أنّ $K_C = k_f/k_b$ فإنّ العلاقة (61-6) يمكن أن تكتب بالشكل التالي:

$$\left(\frac{\partial \ln k_f}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_b}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_f^*}{RT} + \frac{\Delta V_b^*}{RT} \quad (63-6)$$

ومن ثم فإنّ تغيّر ثابت السرعة مع الضغط يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (64-6)$$

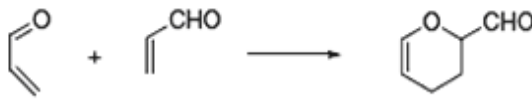
أو بالشكل التفاضلي التالي:

$$d \ln k = -\frac{\Delta V^*}{RT} dP \quad (65-6)$$

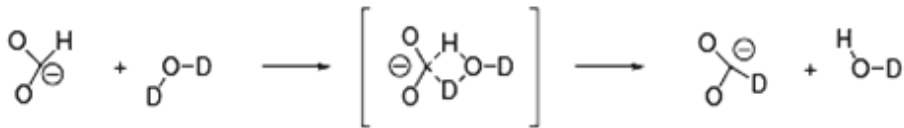
وبالمكاملة ينتج لدينا ما يلي:

$$\ln k = -\frac{\Delta V^*}{RT} P + C = \ln k_o - \frac{\Delta V^*}{RT} P \quad (66-6)$$

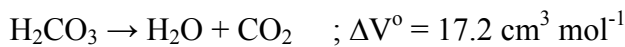
حيث تُمثّل $C = \ln k_o$ ثابت التكامل و k_o ثابت السرعة عند الضغط الهيدروستاتيكي القياسي، والذي يؤخذ مساوياً للضغط الجوي. تدل العلاقة (66-6) على أنّ رسم $\ln k$ بدلالة P سيعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي $-\Delta V^*/RT$ ومنه يُحسب حجم التنشيط للتفاعل، ΔV^* . ويبين الشكل (٦-١١) البيانات الناتجة من دراسة تأثير الضغط على سرعة التفاعلات التالية:

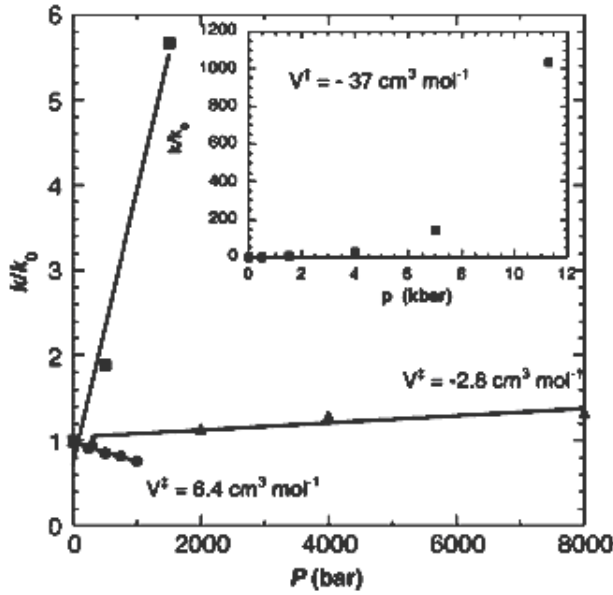


$$\Delta V^0 = -28.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$



$$\Delta V^0 = 0$$





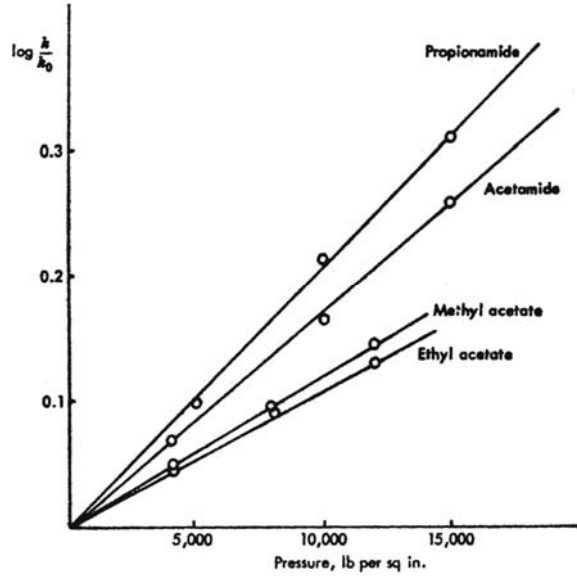
الشكل (٦-١١) يبيّن تأثير الضغط على سرعة التفاعلات: ■ التفاعل الأول، ▲ التفاعل الثاني، ● التفاعل الثالث.

كما ويبيّن الشكل (٦-١٢) رسومات $\log k/k_0$ بدلالة الضغط المُطبّق من أجل الحمهة القلوية لبعض الاستيريات والأميدات. تكون الرسومات خطية تقريباً في بعض الحالات، إلا أنّها في حالات أخرى تُظهر بعض الإنحنائية، مما يدل على أنّ قيم ΔV^* تتعلق إلى حد ما بالضغط. يمكن إدراك قيمة تأثير الضغط على التفاعل إذا عدّنا أنّ $W = P\Delta V$ فإذا كان التغيّر في الحجم $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ أي 0.01 l/mol عند الضغط 1000 atm فإنّ العمل يكون:

$$W = 1000 \times 0.01 = 10 \text{ l.atm/mol}$$

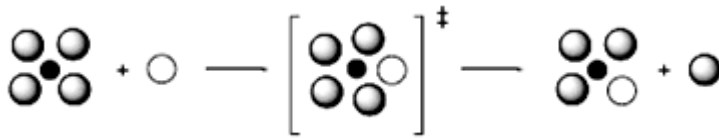
وحيث إنّ $1 \text{ l.atm/mol} = 101 \text{ J/mol}$ فإنّ العمل السابق يكون 1.01 kJ/mol ، وعندما يُطبق ضغطاً قدره $\sim 10 \text{ kbar}$ فإنّ قيم ΔV^* تكون في حدود $\pm 25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ، لذا فإنّ تأثير الضغط على التفاعل يكون أقل بكثير من تأثير درجة الحرارة.

عموماً إذا كانت $\Delta V^* < 0$ فإنّ سرعة التفاعل تزداد بازدياد الضغط، وهذا يدل على أنّ المعقد الفعّال يشغل حجماً أقل من حجم المواد المتفاعلة وتشكّله يُدعم بالضغط المُطبّق. كقاعدة عامة فإنّ تشكّل رابطة (كما في آلية المشاركة) تسبب تغيّراً في



الشكل (٦-١٢) يبين رسومات $\log k/k_0$ بدلالة P من أجل الحمهة القلوية لبعض الاستيريات والأميدات. (Laidler & Chen, *Trans. Faeaday Soc.* 1958)

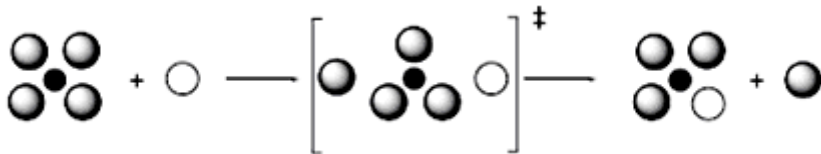
ΔV^* يقع في المجال $-5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ إلى $-15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ، بينما في تفاعلات تكسر رابطة (كما في آلية التفكك dissociative) فإنها تُسبب تغييراً في ΔV^* من $+5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ إلى $+15$. فمثلاً عند حدوث تبادل جزيئات الماء في الشوارد المعدنية المُمِهية، يحدث في آلية التشارك ازدياد في عدد تساند الشاردة المركزية في المعقد الفعّال كما في التمثيل التالي:



ويكون تغيير حجم التنشيط هو:

$$\Delta V_A^* = [V^*(\text{solvated ion})] - [V^*(\text{solvated ion} + V_{\text{H}_2\text{O}})] \approx -V_{\text{H}_2\text{O}} \approx -18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

حيث إنّ الحجم المولي للماء يساوي $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$. بينما في آلية التفكك والتي يتناقص فيها عدد تساند الشاردة المركزية في المعقد الفعّال:



ويكون تغير حجم التنشيط هو:

$$\Delta V_D^* = [V^*(\text{solvated ion} + 2V_{H_2O})] - [V^*(\text{solvated ion} + V_{H_2O})] \approx +V_{H_2O} \approx +18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

ويبين الجدول (٦-١٠) قيم ΔV^* و ΔS^* لتفاعلات تبادل H_2O لبعض الشوارد المعدنية.

الجدول (٦-١٠) يبين قيم ΔV^* و ΔS^* لتفاعلات تبادل H_2O لبعض الشوارد المعدنية.

الشاردة	ΔV^* , cm^3/mol	ΔS^* , J/mol.K
Ni^{2+}	+7.7	+32
Co^{2+}	+6.1	+21
V^{3+}	-10.0	-67
Cr^{3+}	-9.3	+20
Fe^{2+}	+3.8	--
Fe^{3+}	-5.4	+12

وعلى كل حال، فإنه عندما تتكسر رابطة وتتشكل شوارد فإن ΔV^* تكون من $20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ إلى $-40 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ، ويعود سبب ذلك إلى أن الشوارد تُحاط بقوة بجزيئات المُحل والتي تقود إلى تحزّم وانتظام المُحل المحيط بالشوارد، وهكذا فإن ΔV^* يمكن أن تتألف من جزأين:

١- جزء ذاتي (intrinsic)، ΔV_{int}^* ، والذي يعتمد على تغيرات الأبعاد الجزيئية عند تشكل المعقد الفعّال.

٢- جزء الحَلطة (solvation)، ΔV_{sol}^* ، والذي يعتمد على طبيعة ومدى حَلطة المعقد الفعّال.

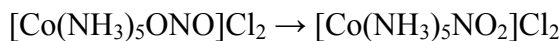
أي أن:

$$\Delta V^* = \Delta V_{int}^* + \Delta V_{sol}^* \quad (67-6)$$

عندما يحدث نزع جزيئات المُحل (desolvation) عند تشكل المعقد الفعّال فإن ΔV_{sol}^* تكون موجبة، أما عندما يتضمن تشكل المعقد الفعّال تشكل شوارد فإن ΔV_{sol}^* يكون سالباً لأنه يحدث انتظام للمُحل بالقرب من الشوارد المشحونة، ظاهرة التقبُّض الكهربائي. أما إذا تم التفاعل بين أنواع غير مشحونة فإنه يتحكّم في ΔV^* التأثيرات البنيوية أي ΔV_{int}^* ، بينما إذا تم التفاعل بين شوارد فإن تأثير الحَلطة يكون هو

المُسبِطِر. وتبعاً لنموذج التقبُّض الكهربائي فإنَّه عندما يكون التفاعل بين شوارد من نوع واحد من الشحن فإنَّ كلِّ من ΔV^* و ΔS^* تتناقص، بينما عندما تكون الشوارد مختلفة الشحنة فإنَّ ΔV^* و ΔS^* تزداد.

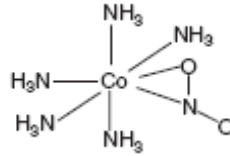
تُفيد دراسة تأثير الضغط على سرعة التفاعلات الكيميائية في المحاليل في استنباط معلومات مهمة عن آلية التفاعل والتي من الصعب الحصول عليها بطرائق أخرى. نذكر من التفاعلات التي درست عند ضغوط عالية والتي أعطت معلومات مفيدة عن آلية التفاعل، تفاعلات التماثر التساندي والتي تتضمن نماذج ارتباط مختلفة لـ NO_2^- في المعقدات التساندية مثل التفاعل:



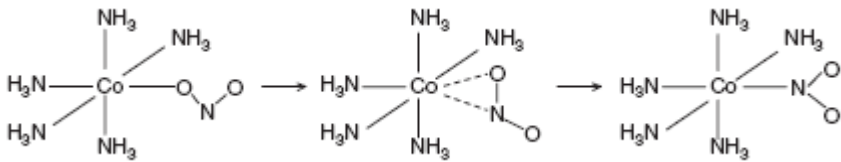
دُرِس هذا التفاعل حرارياً وكيميائياً في المُحلول وفي الحالة الصلبة، ووجد أنَّه يتم بسرعة بخلاف معظم تفاعلات التبادل لمعقدات الكوبالت. اقترح البعض من أجل شرح العملية أنَّ الرابطة Co-ONO تنكسر وتشكِّل الشوارد NO_2^- التي ترتبط عن طريق ذرة النتروجين لإعطاء التساند Co-NO_2 ، كما يرى آخرون أنَّ الرابطة Co-ONO لا تنكسر وإنما فقط تنزلق (slides) لتشكِّل التساند Co-NO_2 . درس مارس وبالمير وكيلم (Mares, Palmer and Kelm) سرعات تفاعلات التماثر التساندي لهذا المعقد ومعقدات Ir^{3+} و Rh^{3+} المشابهة عند الضغوط العالية في المحاليل المائية، ووجدوا أنَّ التفاعلات تحدث بسرعة أكبر عند الضغوط العالية، ومن دراسة تأثير الضغط على ثوابت السرعة حصلوا على قيم ΔV^* التالية: -6.7 ± 0.4 و -7.4 ± 0.4 و -5.9 ± 0.6 لمعقدات Co^{3+} و Rh^{3+} و Ir^{3+} على التوالي. تدل هذه القيم على أنَّ المعقد الفعَّال يشغل حجماً أقل من المواد المتفاعلة، وهذا مُخالف للمعقد المتضمن زوج شاردي $\text{NO}_2^- \text{M}^{3+}$ والذي يمكن أن يتشكِّل من كسر الرابطة M-NO_2 . لذلك يمكن القول بأنَّ هذا التفاعل لا يمكن أن يتم بآلية كسر الرابطة وتشكِّل رابطة، وأكثر من ذلك فلقد بيَّنت الدراسة أنَّ التفاعل مستقل عن تركيز NO_2^- في المُحلول، وهذا يعني أنَّ NO_2^- المرتبطة لا تترك كُرة التساند للشاردة المعدنية.

أتى دعم البنية لارتباط NO_2 بالشاردة المعدنية بكلتا ذرتي O و N من الدراسة الكيمياء ضوئية للتفاعل في الحالة الصلبة وتجميد الصلب إلى درجات حرارة منخفضة

جداً، حيث دلّ طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة على أنّ هناك رابطة جديدة لا تميّز التساند $\text{Co} - \text{ONO}$ أو $\text{Co} - \text{NO}_2$ ولكن يعتقد أنّها تعود إلى الارتباط كما في الشكل التالي:



لذلك فإنّ التفاعل يتم كما يلي:



تمارين ومسائل

١- احسب ثابت السرعة لتفاعل موجّه بالانتشار k_D عند الدرجة 298 K لأنواع في المُحلات التالية: (a) الماء (b) البنّتان (c) ديسيل بنزن، علماً أنّ لزوجة المُحلات هي: 0.89 cP و 0.22 cP و 3.36 cP على التوالي.

الجواب: (a) $7.423 \times 10^9\text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، (b) 3.0×10^9 ، (c) 2.0×10^9

٢- تخضع الجزيئتان المعتدلتان A و B إلى تفاعل موجّه بالانتشار في مُحلّ لزوجته عند الدرجة $40\text{ }^\circ\text{C}$ تبلغ $2.37 \times 10^{-4}\text{ kg/m} \cdot \text{s}$ ، فإذا علمت أنّ $d_A = 5.88\text{ \AA}$ و $d_B = 16.5\text{ \AA}$ وأنّ التراكيز البدائية $(A)_0 = 0.15\text{ M}$ و $(B)_0 = 0.33\text{ M}$ ، فاحسب السرعة الابتدائية للتفاعل بينهما. الجواب: $v_0 = 1.67 \times 10^8\text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

٣- يبلغ ثابت السرعة للتفاعل: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \Gamma^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HIO}(\text{aq})$ المقدار $k = 122\text{ M}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ عند الدرجة 298 K والقوة الأيونية $I = 0.0525\text{ mol/kg}$ ، احسب ثابت السرعة عندما تكون القوة الأيونية $I = 0$. الجواب: $k_0 = 209\text{ M}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

٤- يتغيّر ثابت سرعة التفاعل: $\Gamma^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-(\text{aq})$ ببطء مع القوة الأيونية، بالرغم من أنّ قانون ديبي-هيوكل الحدي يتنبؤ بعدم تأثر k بالقوة الأيونية، ووجدت النتائج التالية عند الدرجة 298 K :

$I, \text{ mol/kg}$	0.0207	0.0525	0.0925	0.1575
$k_r, \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.663	0.670	0.729	0.794

احسب k_0 ، ماذا تستنتج من اعتماد $\log \gamma$ على I من أجل جزيئة معتدلة في محلول كهربي؟ الجواب $k_0 = 0.66\text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

٥- دُرس تفاعل ثنائي الجزيئة بين شوارد في محلول مائي فوجد أنّ قيم k_2 عند الدرجة 298 K ما يلي:

$I, \text{ mol/kg}$	0.0025	0.0037	0.0045	0.0065	0.0085
$k_2, \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26

فإذا علمت أنّ إحدى الشوارد أحادية الشحنة، فما هي شحنة الشاردة الثانية؟

٦- دُرِس التفاعل $A^{2-} + H^+ \rightarrow AH^-$ عند الدرجة 298 K وبمُحَلات مُختلفة ثابت العزل، فحُصل على النتائج التالية:

ε	27	35	45	55	65	79
$\log k$	12.95	12.22	11.58	11.14	10.73	10.34

أ- أثبت أن هذه المُعطيات تنطبق على العلاقة (6-49)، ثم احسب k_0 و d_{AB} و ΔG_{es}^* و ΔG_{nes}^* .

ب- إذا علمت أنه من أجل المحاليل المائية يكون ثابت العزل $\varepsilon = 79$ و $\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_p = -0.0046 K^{-1}$ فاحسب مساهمة التأثيرات الكهرساكنة في انتروبية التنشيط ΔS_{es}^* .

٧- وُجد من أجل التفاعل: $Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + Br^- = Co(NH_3)_5Br^{2+} + H_2O$ عند الدرجة 298 K أن $K = 0.37 M^{-1}$ و $k_b = 6.3 \times 10^{-6} s^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- أوجد ثابت السرعة للتفاعل المباشر عندما $I = 0$.

ب- أوجد k_2 عندما يكون تركيز كل مادة متفاعلة 0.05 M.

ج- أوجد k_2 عند إضافة $NaClO_4$ بتركيز 0.1 M إلى وسط التفاعل.

٨- دُرِس التفاعل: $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- = [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$ عند الدرجة 298 K وعندما كان $(OH^-) = 0.705 \times 10^{-3} M$ وتركيز الشاردة المعقدة المتفاعلة $0.5 \times 10^{-3} M$ ، وُجد أن $k_f = 91 M^{-1} \cdot min^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- أوجد ثابت سرعة التفاعل المباشر عند تمديد لا نهائي.

ب- أوجد k_f عند الشروط التالية:

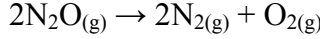
(NaCl)	$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} \times 10^3$	$(OH^-) \times 10^3$	التجربة
---	0.596	1.004	1
0.005	0.600	0.696	2
0.020	0.600	0.696	3
0.030	0.600	0.696	4

ثم ناقش النتائج.

الفصل السابع

تمارين ومسائل محلولة

١- يتبع تفكك غاز أكسيد الآزوتي عند الدرجة 986 K التالي:



حركية تفاعل من المرتبة الثانية بثابت سرعة $k_2 = 6.72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ، فإذا علمت أنّ التفاعل تام وأنّ الغازات تسلك سلوكاً مثالياً، فأوجد ثابت السرعة بدلالة الفعالية.

الحل:

بما أنّ التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ:

$$v = k_c [N_2O]^2 \quad (i)$$

وحيث إنّ المواد غازية ومثالية فإنّ $a = \gamma P = P$ ، ويكون أيضاً:

$$v = k_p P_{N_2O}^2 \quad (ii)$$

ومن معادلة الغاز المثالي يمكن أن نكتب ما يلي:

$$P_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{V} RT = [N_2O] RT \Rightarrow [N_2O] = \frac{P_{N_2O}}{RT}$$

وبالتبديل في العلاقة (i) نحصل على ما يلي:

$$v = k_c \left(\frac{P_{N_2O}}{RT} \right)^2 = \frac{k_c}{(RT)^2} P_{N_2O}^2 \quad (iii)$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أنّ:

$$k_p = \frac{k_c}{(RT)^2} = \frac{6.72 \times 10^{-3}}{(0.082 \times 986)^2} = 1.028 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{l.atm}^2 \cdot \text{s}$$

٢- يخضع تفاعل غازي من الشكل: $A + 2B \rightarrow P$ إلى قانون السرعة التالي:

$$-d[A]/dt = k [A][B]$$

وبحيث يكون $k = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ عند الدرجة 298 K، فإذا علمت أنّ مزيج التفاعل في بداية التفاعل يحوي 20% من المادة A و80% من المادة B وكان الضغط الكلي

$P_0 = 2 \text{ atm}$ ، والمطلوب:

أ- احسب النسبة المئوية المتفاعلة من كل من A وB بعد مضي 1 h.

ب- احسب زمن نصف حياة التفاعل في الحالات التالية:

$$[B]_o = 0.02M \text{ و } [A]_o = 0.5M \text{ (b) ، } [B]_o = 0.5 M \text{ و } [A]_o = 0.02 M \text{ (a)}$$

$$[B]_o = 0.04 M \text{ و } [A]_o = 0.02 M \text{ (c)}$$

المادة عالية التركيز توجد بكمية زائدة.

الحل:

أ- إذا فرضنا أن التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة هي a و b فإنه بعد مضي فترة من

الزمن قدرها t تصبح التراكيز $[A] = a - x$ و $[B] = b - 2x$ ، وتكتب علاقة السرعة

بالشكل التالي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x)$$

وتكاملها يكون من الشكل:

$$kt = \frac{1}{2a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-2x)} \quad (i)$$

نوجد أولاً التراكيز الأولية من المعطيات، وحيث إن المواد المتفاعلة غازية وبفرض

أنها مثالية يكون:

$$a = \frac{P_A^o}{RT} = \frac{(2atm)(20/100)}{0.082 \times 298.15} = 0.01635M$$

$$b = \frac{P_B^o}{RT} = \frac{(2atm)(80/100)}{0.082 \times 298.15} = 0.0654M$$

وبالتعويض في العلاقة (i)، حيث $k = 2 \times 10^{-4} M^{-1} \cdot s^{-1}$ و $t = 3600 s$ نحصل على:

$$2 \times 10^{-4} \times 3600 = \frac{1}{2 \times 0.01635 - 0.0654} \ln \frac{0.654(a-x)}{0.01635(b-2x)}$$

وبعد الاختصار نجد أن:

$$\frac{a-x}{b-2x} = 0.24418 = \frac{0.01635-x}{0.0654-2x} \Rightarrow x = 7.439 \times 10^{-4} M$$

ومن ثم فإن النسبة المئوية المتفاعلة بعد ساعة من المادة A هي:

$$\frac{7.439 \times 10^{-4}}{0.01635} \times 100 = 4.55\%$$

ومن المادة B هي:

$$\frac{2 \times 7.439 \times 10^{-4}}{0.0654} \times 100 = 2.27\%$$

ب- الحالة (a): $[A]_0 = 0.02 \text{ M}$ و $[B]_0 = 0.5 \text{ M}$ وبفرض أنّ B توجد بكمية زائدة فإن سرعة التفاعل التفاضلية تؤول إلى ما يلي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_{app} (a - x)$$

حيث $k_{app} = k[B]_0 = 2 \times 10^{-4} \times 0.05 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_{app}} = \frac{0.693}{1.0 \times 10^{-4}} = 6930 \text{ s}$$

الحالة (b): $[A]_0 = 0.5 \text{ M}$ و $[B]_0 = 0.02 \text{ M}$ وباعتبار أنّ A توجد بكمية زائدة فإن سرعة التفاعل التفاضلية تؤول إلى ما يلي:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_{app} (b - 2x) = k_{app} [B] \Rightarrow -\frac{d[B]}{dt} = k_{app} [B]$$

حيث: $k_{app} = 2k[B]_0 = 2 \times 2 \times 10^{-4} \times 0.5 = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ويكون زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_{app}} = \frac{0.693}{2.0 \times 10^{-4}} = 3465 \text{ s}$$

الحالة (c): عندما $[B]_0 = 2[A]_0$ فإن علاقة السرعة تؤول إلى الشكل التالي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]$$

ومن ثم يكون زمن نصف التفاعل الموافق هو:

$$t_{1/2} = 1/2k[A]_0 = 1/2 \times 2 \times 10^{-4} \times 0.02 = 1.25 \times 10^5 \text{ s}$$

٣- وُجد أنّ التفاعل الغازي عند شروط معينة: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ يخضع لقانون

السرعة التالي:

$$d[\text{HBr}]/dt = k[\text{H}_2]^x[\text{Br}_2]^y[\text{HBr}]^z$$

وعند درجة معينة وُجدت النتائج التالية:

التجربة	$[\text{H}_2], \text{M}$	$[\text{Br}_2], \text{M}$	$[\text{HBr}], \text{M}$	السرعة
1	0.1	0.1	2	v
2	0.1	0.4	2	8v
3	0.2	0.4	2	16v
4	0.1	0.2	3	1.88v

أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل.

الحل: من معادلة التفاعل يكون: $\frac{1}{2} \frac{d(HBr)}{dt} = k[H_2]^x [Br_2]^y [HBr]^z$

$$v = 2k[H_2]^x [Br_2]^y [HBr]^z$$

نطبق هذه العلاقة على التجارب الأربع فنحصل على:

$$v = 2k[0.1]^x [0.1]^y [2]^z \quad \dots(1)$$

$$8v = 2k[0.1]^x [0.4]^y [2]^z \quad \dots(2)$$

$$16v = 2k[0.2]^x [0.4]^y [2]^z \quad \dots(3)$$

$$1.88v = 2k[0.1]^x [0.2]^y [3]^z \quad \dots(4)$$

من (1) و (2) ينتج لدينا:

$$\frac{8v}{v} = \frac{(0.1)^x (0.4)^y (2)^z}{(0.1)^x (0.1)^y (2)^z} = 8 \Rightarrow 4^y = 8 \Rightarrow y = \frac{3}{2}$$

من (3) و (2) ينتج لدينا:

$$\frac{16v}{8v} = \frac{(0.2)^x (0.4)^y (2)^z}{(0.1)^x (0.4)^y (2)^z} = 2 \Rightarrow 2^x = 2 \Rightarrow x = 1$$

من (4) و (1) ينتج لدينا:

$$\frac{1.88v}{v} = \frac{(0.1)^x (0.2)^y (3)^z}{(0.1)^x (0.1)^y (2)^z} = 1.88 \Rightarrow 2^y (1.5)^z = 1.88 \Rightarrow z = -1$$

وبالتالي تكون المرتبة الكلية هي:

$$n = x + y + z = 1 + 1.5 - 1 = 1.5$$

٤- دُرِس التفاعل الغازي التالي: $4A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} + 6C_{(g)}$ فوجدت النتائج التالية عند

الدرجة T:

P, Torr	500	687.5	781.5
t, s	0	60	120

وبفرض أنه في بداية التفاعل لا يوجد إلا المادة A وأن P يُعبّر عن الضغط الكلي،

فأوجد مرتبة التفاعل وثابت سرعته وحياة النصف.

الحل: نلاحظ أن 4 مول من المادة المتفاعلة تعطي 7 مول من النواتج أي أن:

$$\frac{P_{\infty}}{P_0} = \frac{7}{4} = 1.75$$

وبما أن الضغط خاصة جمعية فإن:

$$\frac{P - P_{\infty}}{P_o - P_{\infty}} = \frac{[A]}{[A]_o} \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_o} = \frac{(P_{\infty}/P_o) - (P/P_o)}{(P_{\infty}/P_o) - 1} = \frac{1.75 - (P/P_o)}{0.75}$$

عندما $t = 60$ s يكون الضغط الكلي $P = 687.5$ Torr عندئذ يكون:

$$\left(\frac{[A]}{[A]_o} \right)_{60} = \frac{1.75 - 687.5/500}{0.75} = \frac{1.75 - 1.375}{0.75} = 0.5$$

أي أنه بعد مضي 60 s تُستهلك نصف المادة المتفاعلة أي أن $t_{60} = t_{1/2} = 60$ s

عندما $t = 120$ s يكون الضغط الكلي $P = 781.5$ Torr وبالتعويض يكون:

$$\left(\frac{[A]}{[A]_o} \right)_{120} = \frac{1.75 - 781.5/500}{0.75} = \frac{1.75 - 1.563}{0.75} = 0.25$$

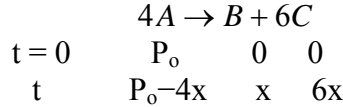
أي أنه بعد مضي 120 s تُستهلك ثلاثة أرباع المادة المتفاعلة أي أن $t_{3/4} = 120$ s

نلاحظ أن $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ فالتفاعل من المرتبة الأولى.

ومن أجل التفاعل من المرتبة الأولى يكون: $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ أي:

$$k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/60 = 0.0116 \text{ s}^{-1}$$

طريقة أخرى: نتبع الطريقة العادية بإيجاد P_A في كل لحظة، أي:



$$P_t = P_o - 4x + x + 6x = P_o + 3x$$

ويكون الضغط الكلي

ويكون $x = (P_t - P_o)/3$ ، نحسب x في كل زمن فيكون:

$$x_{60} = (687.5 - 500)/3 = 62.5 \text{ Torr}$$

$$(P_A)_{60} = 500 - 4 \times 62.5 = 250 \text{ Torr}$$

ويكون $(P_A)_{60} = P_o - 4x$ ، أي

$$x_{120} = (781.5 - 500)/3 = 93.83 \text{ Torr}$$

وعند الزمن 120 s يكون:

$$(P_A)_{120} = 500 - 4 \times 93.83 = 125 \text{ Torr}$$

ويكون الضغط الموافق هو:

إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فإن:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{P_A}$$

وبالتعويض عند الزمنين 60 s و 120 s يكون:

$$(k_1)_{60} = \frac{1}{60} \ln \frac{500}{250} = 0.01155 \text{ s}^{-1}$$

$$(k_1)_{120} = \frac{1}{120} \ln \frac{500}{125} = 0.01155s^{-1}$$

نلاحظ أنّ هناك ثبات في قيم k_1 فالتفاعل من المرتبة الأولى.

٥- دُرِس تفاعل التبادل التالي: $H_2 + D_2 = 2HD$ عند درجات الحرارة العالية وعند

استخدام مزائج متساوية التركيز من H_2 و D_2 فحصل على النتائج التالية:

T, K	1008	1008	946	946
$P_o, Torr$	4.0	8.0	4.5	8.0
$t_{1/2}, s$	196	135	1330	1038

فأوجد مرتبة التفاعل واحسب ثابت السرعة عند الدرجتين 1008 K و 946 K ثم احسب

الطاقة التنشيطية للتفاعل وعامل التواتر A.

الحل:

نُلاحظ من المعطيات أنّ تغيّر التركيز البدائي يترافق بتغيّر في أزمنة نصف التفاعل وهذا يعني أنّ التفاعل ليس من المرتبة الأولى، كذلك يلاحظ أنّ مُضاعفة التركيز البدائي لا يُقلل من زمن نصف التفاعل إلى النصف حيث ينخفض من 196 s عندما يكون الضغط البدائي 4.0 Torr إلى 135 s عندما يتضاعف الضغط البدائي وهذا يدل على أنّ المرتبة محصورة بين المرتبة الأولى والمرتبة الثانية، أي كسرية، لذلك لمعرفة المرتبة الصحيحة نطبق العلاقة التالية:

$$n = \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log(P_o)_2 - \log(P_o)_1} + 1 \quad (i)$$

عند الدرجتين 1008 K و 946 K فنحصل على ما يلي:

$$n = \frac{\log 1330 - \log 1038}{\log 8 - \log 4.5} + 1 \approx 1.5$$

$$n = \frac{\log 196 - \log 135}{\log 8 - \log 4} + 1 \approx 1.5$$

أي أنّ مرتبة التفاعل هي 1.5.

لحساب ثابت السرعة نأخذ العلاقة:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \frac{1}{P_o^{n-1}} \quad (ii)$$

وبإعادة الترتيب ووضع $n = 1.5$ وعزل k ينتج لدينا ما يلي:

$$k = \frac{0.8284}{t_{1/2}} \frac{1}{P_o^{1/2}} \quad (\text{iii})$$

نحسب k_{1008} وذلك بتعويض قيم P_o و $t_{1/2}$ في العلاقة (iii) فينتج:

$$k = \frac{0.8284}{196} \frac{1}{4^{1/2}} = 2.112 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{0.8284}{135} \frac{1}{8^{1/2}} = 2.168 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1008} = 2.14 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{ويكون المتوسط:}$$

وكذلك عند الدرجة 946 K فيكون:

$$k = \frac{0.8284}{1330} \frac{1}{4.5^{1/2}} = 2.935 \times 10^{-4} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{0.8284}{1038} \frac{1}{8^{1/2}} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

ويكون المتوسط عند الدرجة 946 K:

$$k_{946} = 2.785 \times 10^{-4} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

تُحسب الطاقة التنشيطية من العلاقة التالية:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

وبالتبديل ينتج لدينا ما يلي:

$$E_a = \frac{(8.314 \times 10^{-3})(1008)(946)}{1008 - 946} \ln \frac{2.14 \times 10^{-3}}{2.785 \times 10^{-4}} = 260.75 \text{ kJ}$$

نوجد الثابت السابق للأس من علاقة أرينيوس حيث يكون:

$$A = k e^{E_a / RT} \quad (\text{iv})$$

وبالتعويض عند الدرجتين 946 K و 1008 نحصل على ما يلي:

$$A_{946} = 2.785 \times 10^{-4} e^{260750 / 8.314 \times 946} = 6.963 \times 10^{10} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_{1008} = 2.14 \times 10^{-3} e^{260750 / 8.314 \times 1008} = 6.963 \times 10^{10} \text{ Torr}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

لاحظ أنّ قيم A عند الدرجتين تكون متساوية.

٦- دُرِس التفاعل الغازي التالي: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ عند الدرجة 450°C فوجد أنّ

السرعة البدائية $v_o = -dP_i/dt$ من أجل ضغوط بدائية مختلفة كانت على النحو

التالي:

$v_0, \text{Torr.h}^{-1}$	$P_0(\text{N}_2), \text{Torr}$	$P_0(\text{H}_2), \text{Torr}$	التجربة
0.01	1.0	100	1
0.04	1.0	200	2
0.08	0.5	400	3

والمطلوب: أ- أوجد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية للتفاعل $v = kP_{\text{H}_2}^x P_{\text{N}_2}^y$

ب- احسب k عند الدرجة 450°C .

ج- إذا كانت $E_a = 188.28 \text{ kJ/mol}$ ، فاحسب k و A عند الدرجة 500°C .

الحل:

أ- بما أنّ $v = kP_{\text{H}_2}^x P_{\text{N}_2}^y$ نعوض المعطيات من الجدول في هذه العلاقة فنحصل على

ما يلي:

$$0.01 = k(100)^x(1)^y \quad (1)$$

$$0.04 = k(200)^x(1)^y \quad (2)$$

$$0.08 = k(400)^x(0.5)^y \quad (3)$$

وينتج من العلاقتين (1) و (2) ما يلي:

$$\frac{0.04}{0.01} = \frac{(200)^x(1)^y}{(100)^x(1)^y} = 4 \Rightarrow 4 = 2^x \Rightarrow x = 2$$

وينتج من العلاقتين (1) و (3) ما يلي:

$$\frac{0.08}{0.01} = \frac{(400)^x(0.5)^y}{(100)^x(1)^y} = 8 \Rightarrow 8 = 4^x(0.5)^y \Rightarrow 8 = 4^2(0.5)^y \Rightarrow y = 1$$

وتكون المرتبة الكلية:

$$n = x + y = 2 + 1 = 3$$

أي أنّ التفاعل من المرتبة الثالثة، ويكون قانون السرعة من الشكل:

$$v = kP_{\text{H}_2}^2 P_{\text{N}_2} \quad (4)$$

ب- لايجاد قيمة ثابت السرعة نُعوض في العلاقة (4) القيم المعطاة من الجدول فينتج

لدينا ما يلي:

$$(k_3)_1 = \frac{0.01}{(100)^2(1)} = 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (5)$$

$$(k_3)_2 = \frac{0.04}{(200)^2(1)} = 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (6)$$

$$(k_3)_3 = \frac{0.08}{(400)^2 (0.5)} = 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \quad (7)$$

وإذا عَدَدْنَا أَنْ الهيدروجين يوجد بكميات زائدة فإنَّ ثوابت السرعة الظاهرية تكون كما يلي:

$$(k_{app})_1 = k_3 P_{H_2}^2 = 10^{-6} (100)^2 = 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

$$(k_{app})_2 = k_3 P_{H_2}^2 = 10^{-6} (200)^2 = 4 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

$$(k_{app})_3 = k_3 P_{H_2}^2 = 10^{-6} (400)^2 = 16 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

لاحظ أنَّ ثابت السرعة الظاهري غير ثابتٍ وإنما يعتمد على ضغط الهيدروجين.
ج- لحساب ثابت السرعة عند الدرجة 500 °C نطبق علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

$$k_2 = k_1 \exp\left[\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\right]$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

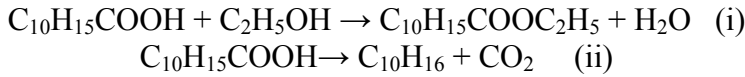
$$k_2 = 10^{-6} \exp\left[\frac{188280(773 - 723)}{8.314 \times 773 \times 723}\right] = 7.585 \times 10^{-6} \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$$

ولحساب عامل التواتر نكتب من علاقة أرينيوس ما يلي:

$$A = k e^{E_a / RT}$$

$$A_{773} = 7.585 \times 10^{-6} e^{188280 / 8.314 \times 773} = 4.016 \times 10^7 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$$

٧- يتفكك الحمض $C_{10}H_{15}COOH$ في وسط كحولي عند الدرجة 298 K بشكل تفاعل متوازي وفق التالي:



وحُصل على النتائج التالية:

t, min	0	10	20	30	40	60	80
V_{base} , ml	20.00	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99
m(CO ₂), g	----	0.0841	0.1545	0.2095	0.2482	0.3054	0.3556

حيث تُمثّل V_{base} حجم القلوي N 0.1 اللازم لمعايرة 20 ml من المزيج المتفاعل والنتيجة من التفاعل الأول (i)، و $m(CO_2)$ كتلة غاز الفحم المُتحرر والنتيجة عن تفكك 200 ml من الحمض في وسط كحولي. عيّن مرتبة التفاعلين (i) و (ii) بفرض أنَّ التفاعلات تامة.

الحل:

إنّ التفاعلين هما تفاعلين متوازيين بثابتي سرعة k_1 و k_2 على التوالي. بما أنّه في التفاعل الأول يكون الوسط كحولي فإنّ تركيز الكحول يبقى ثابتاً، ومن ثمّ يمكن أن نكتب أنّ سرعة تشكل الاستر هي:

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x)^n \quad (1)$$

وتعطى سرعة تشكل غاز الفحم بالعلاقة:

$$\frac{dz}{dt} = k_2(a - x)^{n'} \quad (2)$$

وتكون سرعة اختفاء الحمض المتفاعل، وبفرض أنّ $n = n' = 1$ ، بالعلاقة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x) \Rightarrow \ln \frac{a}{a - x} = (k_1 + k_2)t \quad (3)$$

ينتج لدينا من العلاقتين (1) و (2) ما يلي:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[Est.]}{[CO_2]} \quad (4)$$

إذا كانت الفرضية صحيحة فإنّ رسم $\ln a/(a - x)$ بدلالة الزمن يجب أن يعطي خطاً مستقيماً ميله يساوي $(k_1 + k_2)$ ، أو تُطبق العلاقتان (3) و (4) وعندها يجب أن تعطي ثباتاً في قيم الثوابت.

يجب حساب التركيز الأولي للحمض العضوي a من الشروط البدائية والمبيّنة

في الجدول، وذلك بتطبيق علاقة مور:

$$NV = N'V' \Rightarrow 20 \times 0.1 = 20a \Rightarrow a = 0.1 \text{ M}$$

ويحسب تركيز الحمض عند كل زمن $(a - x)$ من المعطيات بتطبيق علاقة مور:

$$\begin{aligned} (a - x)_1 = 0.0813 \text{ M} &\Rightarrow 16.26 \times 0.1 = 20(a - x)_1 \Rightarrow t = 10 \text{ min} \\ (a - x)_2 = 0.0662 \text{ M} &\Rightarrow 13.25 \times 0.1 = 20(a - x)_2 \Rightarrow t = 20 \text{ min} \\ (a - x)_3 = 0.0534 \text{ M} &\Rightarrow 10.68 \times 0.1 = 20(a - x)_3 \Rightarrow t = 30 \text{ min} \\ (a - x)_4 = 0.0437 \text{ M} &\Rightarrow 8.74 \times 0.1 = 20(a - x)_4 \Rightarrow t = 40 \text{ min} \\ (a - x)_5 = 0.0294 \text{ M} &\Rightarrow 5.88 \times 0.1 = 20(a - x)_5 \Rightarrow t = 60 \text{ min} \\ (a - x)_6 = 0.01995 \text{ M} &\Rightarrow 3.99 \times 0.1 = 20(a - x)_6 \Rightarrow t = 80 \text{ min} \end{aligned}$$

عندئذٍ يمكن أن نحسب $(k_1 + k_2)$ من العلاقة (3) كما يلي:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (5)$$

بعد معرفة (a - x) عند مختلف الأزمنة نستطيع حساب الكمية المستهلكة من الحمض x، ويحسب تركيز غاز الفحم z عند كل زمن من المعطيات كما يلي:

$$[CO_2] = z = \frac{m}{M} \frac{1000}{200} = \frac{m}{44} \times 5 = 0.113636m$$

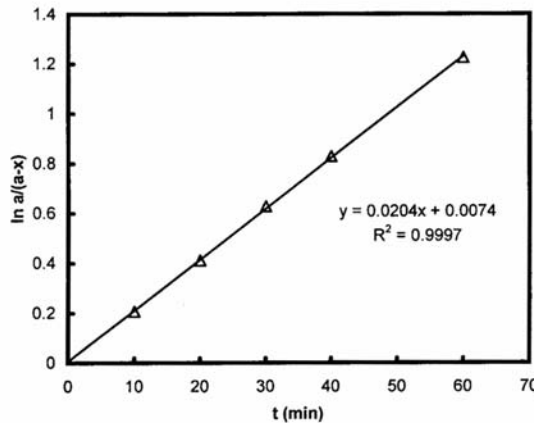
ومن ثم يمكن حساب y = [Est.] من العلاقة: y = x - z، وتُرتب النتائج في الجدول التالي:

t, min	0	10	20	30	40	60
(a - x), M	0.1	0.0813	0.0663	0.0534	0.0437	0.0294
x, M	0	0.0187	0.0337	0.0466	0.0563	0.0706
(k ₁ +k ₂), min ⁻¹	---	0.0207	0.0206	0.0209	0.0207	0.0204
[CO ₂] = z, M	---	0.00956	0.01756	0.0238	0.0282	0.0346
[Est.] = y, M	---	0.00914	0.0162	0.0228	0.0281	0.0360
$\frac{Y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$		0.95607	0.92255	0.95798	0.99645	1.04046
$\ln \frac{a}{a-x}$	---	0.20702	0.41098	0.62736	0.82782	1.22418

نلاحظ من قيم (k₁ + k₂) والمحسوبة من العلاقة (5)، السطر الرابع، تكون ثابتة ومن ثم فإن الفرضية صحيحة والتفاعل متوازي من المرتبة الأولى في الفرعين، ويكون المتوسط الحسابي هو:

$$(k_1 + k_2)_{av} = 2.0575 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (6)$$

يمكن الوصول إلى النتيجة ذاتها بالطريقة البيانية أي من رسم ln a/(a - x) بدلالة الزمن، كما في الشكل التالي:



تُلاحظ أنّ النقاط تقع على خطٍ مستقيم دون تبعثر، عامل الترابط $R^2 = 0.9997$ ، وميل هذا الخط:

$$m = (k_1 + k_2) = 2.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة من الطريقة الحسابية.

تبيّن قيم النسبة k_1/k_2 ، والموضحة في السطر السابع من الجدول السابق، أنّها ثابتة ويكون متوسطها هو:

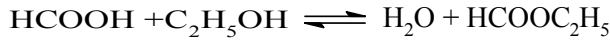
$$(k_1/k_2)_{av} = 0.97472 \quad (7)$$

وبحل المعادلتين (6) و(7) ينتج لدينا:

$$k_1 = 1.0156 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 1.0419 \text{ min}^{-1}$$

٨- دُرس التفاعل العكوسي:



عند الدرجة 298 K باستخدام محلول مائي للايتانول، وأضيف إليه 0.0677 M من حمض النمل المُضاف إليه قليل من حمض كلور الماء كحفاز، وتُتبع تفاعل الأسترة بمعايرة دورية بأخذ 5 ml من مزيج التفاعل ومعايرتها بمحلول 0.01 N من قلوي، فحصل على النتائج التالية:

$t, \text{ min}$	0	50	100	160	290	∞
$V_{\text{base}}, \text{ ml}$	43.52	40.40	37.75	35.10	31.09	24.29

فاحسب k_f و k_b و K عندما لا تتضمن علاقة السرعة $[\text{H}^+]$ وعندما تتضمنها.

الحل:

نحسب أولاً تركيز الحمض الكلي الأولي من معرفة كمية القلوي اللازمة

للمعايرة في اللحظة $t = 0$ بتطبيق قانون مور:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1} = \frac{43.52 \times 0.01}{5} = 0.08704 \text{ M}$$

وبالتالي يكون تركيز حمض كلور الماء الحفاز هو:

$$0.08704 - 0.0677 = 0.01934 \text{ M}$$

وبالطريقة عينها يكون تركيز الحمض الكلي عند التوازن هو:

$$N_\infty = \frac{N_2 V_\infty}{V_1} = \frac{0.01 \times 24.29}{5} = 0.04858 \text{ M}$$

وهذه الكمية تساوي تركيز حمض كلور الماء وحمض النمل المتبقي عند التوازن،
ومن ثم يكون تركيز حمض النمل عند التوازن هو:

$$[A]_{\infty} = 0.04858 - 0.01934 = 0.02924 \text{ M}$$

يكون في كل الأوقات:

$$[A]_0 = [A] + [C] = 0.0677 \text{ M}$$

حيث تُمثل [C] تركيز الـاستر الناتج أو تركيز حمض النمل المستهلك. وحيث إنَّ حجم القلوي المستخدم يُعابير حمض كلور الماء وحمض النمل المتبقي، وبما أنَّ كمية حمض كلور الماء ثابتة، فإنَّ حجم الأساس يتناسب مع [A]، أي:

$$V_{\text{base}} = a + b[A]$$

ومن ثم فإنَّنا نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$\frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}} = \frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A]_0 - [A]_{\infty}}$$

وبما أنَّنا استخدمنا محلولاً مائياً كحولياً فإنَّ تركيز الكحول والماء تبقى ثابتة، وهذا يعني أنَّ التفاعل عكوسي من المرتبة الأولى، وبالتالي يكون لدينا:

$$\ln \frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A]_0 - [A]_{\infty}} = -kt \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln \frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}} \quad (i)$$

حيث تمثل $k = k_1 + k_{-1}$.

نحسب من المعطيات $V - V_{\infty}$ عند كل الأزمنة و $\frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}}$ و $\ln \frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}}$

الموافقة، علماً أنَّ $V_0 - V_{\infty} = 43.52 - 24.29 = 19.23 \text{ ml}$ ، ونحسب k بتطبيق

العلاقة (i)، ونرتب نتائج الحسابات في الجدول التالي:

t, min	50	100	160	290
V _{base} , ml	40.40	37.75	35.10	31.09
V - V _∞ , ml	16.11	13.46	10.81	6.80
$\frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}}$	0.83775	0.69995	0.5621	0.3536
$\ln \frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}}$	-0.17703	-0.35675	-0.5760	-1.0395
k, min ⁻¹	3.54x10 ⁻³	3.567x10 ⁻³	3.60x10 ⁻³	3.584x10 ⁻³

نلاحظ أنّ هناك ثبات في قيم k مما يؤكد على أنّ التفاعل عكوسي من المرتبة الأولى، ويكون المتوسط:

$$k_{av} = k_1 + k_{-1} = 3.57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

- إذا لم تتضمن علاقة السرعة $[H^+]$ أي تركيز الحفاز فإنّه يكون:
 $v_f = k_1[A][H^+] = k_{app}[A]$, $v_b = k_{-1}[C]$
 وعند التوازن يكون:

$$K = \frac{k_{app}}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{0.0677 - 0.02924}{0.02924} = 1.315$$

ولكن k يساوي:

$$k = k_{app} + k_{-1} = k_{-1}(K + 1)$$

$$k_{-1} = \frac{3.57 \times 10^{-3}}{1.315 + 1} = 1.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad \text{ومنه:}$$

$$k_{app} = 1.315 k_{-1} = 1.315 \times 1.54 \times 10^{-3} = 2.025 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

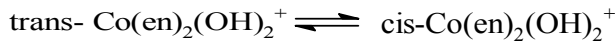
- إذا تضمنت عبارة علاقة السرعة $[H^+]$ فإنّه يكون:

$$v_f = k_f[A][H^+] \quad , \quad v_b = k_b[C][H^+]$$

$$k_1 = 2.025 \times 10^{-3} / [H^+] = 2.025 \times 10^{-3} / 0.01934 = 0.105 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 1.54 \times 10^{-3} / [H^+] = 1.54 \times 10^{-3} / 0.01934 = 0.0797 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

٩- دُرِس التفاعل العكوسي من المرتبة الأولى عند الدرجة 298 K:



فوجد أنّ $k_1 = 3.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ و $k_{-1} = 3.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ، فإذا علمت أنّه في البداية لا يوجد إلا الشكل المفروق وبتركيز 0.001 M، والمطلوب:

أ- أوجد الزمن اللازم حتى يصبح تركيز الشكل المقرون 0.0002 M.

ب- إذا علمت أنّ $\Delta H_o^* = 28 \text{ kcal/mol}$ في كلا الاتجاهين، فاحسب ΔS^* للتفاعل المباشر وللتفاعل العكسي ثم احسب ΔS^o و ΔH^o للتفاعل الكلي.

الحل:

أ- يمكن حساب الزمن اللازم حتى يصبح تركيز الشكل المقرون 0.0002 M بتطبيق علاقة التفاعل العكوسي من المرتبة الأولى التالية:

$$kt = \ln \frac{[A]_o - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}} \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}} \quad (i)$$

حيث $k = k_1 + k_{-1} = 3.2 \times 10^{-6} + 3.7 \times 10^{-6} = 6.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ويكون $[A]$ هو:
 $[A] = [A]_0 - [B] = 0.001 - 0.0002 = 0.0008 \text{ M}$

ويحسب $[A]_\infty$ من ثابت التوازن كما يلي:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{3.2 \times 10^{-6}}{3.7 \times 10^{-6}} = 0.865 = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{[A]_0}{[A]_\infty} - 1 \Rightarrow$$

$$\frac{[A]_0}{[A]_\infty} = K + 1 \Rightarrow \frac{[A]_\infty}{[A]_0} = \frac{1}{K + 1} = \frac{1}{1 + 0.865} = 0.536 \Rightarrow [A]_\infty = 0.536 \times [A]$$

$$[A]_\infty = 0.536 \times 0.001 = 0.000536 \text{ M}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على المطلوب:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = \frac{1}{6.9 \times 10^{-6}} \ln \frac{0.001 - 0.000536}{0.0008 - 0.000536} = 8.25 \times 10^4 \text{ s}$$

يمكن الوصول إلى النتيجة ذاتها بتطبيق علاقة سرعة تفاعل عكوسي من
المرتبة الأولى التالية:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t \Rightarrow t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad (\text{ii})$$

وهنا يجب حساب x_e من ثابت التوازن:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[cis]}{[tran]} = \frac{x_e}{0.001 - x_e} = \frac{3.2 \times 10^{-6}}{3.7 \times 10^{-6}} = 0.865$$

ومن ثم يكون التركيز التوازني هو:

$$x_e = 4.638 \times 10^{-4} \text{ M}$$

وبالتعويض في العلاقة (ii) ينتج لدينا:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{1}{6.9 \times 10^{-6}} \ln \frac{4.638 \times 10^{-4}}{4.638 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}} = 8.25 \times 10^4 \text{ s}$$

ب- للحصول على ΔS^* يجب حساب تغير انتروبية التنشيط للتفاعل المباشر وللتفاعل
العكسي وذلك من تطبيق العلاقة التالية:

$$\Delta S_1^* = \frac{\Delta H_1^*}{T} + R \ln \frac{k_1 h}{k T} = \frac{28000}{298} + 8.314 \ln \frac{3.2 \times 10^{-6} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1,38 \times 10^{-23} \times 298}$$

$$\Delta S_1^* = 10.24 \text{ cal / mol.K}$$

$$\Delta S_{-1}^* = \frac{\Delta H_{-1}^*}{T} + R \ln \frac{k_{-1} h}{k T} = \frac{28000}{298} + 8.314 \ln \frac{3.7 \times 10^{-6} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1,38 \times 10^{-23} \times 298}$$

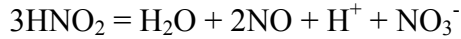
$$\Delta S_1^* = 10.52 \text{ cal/mol.K}$$

ومن ثم يكون:

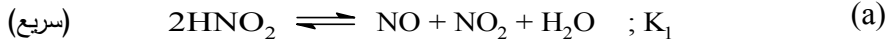
$$\Delta S^o = \Delta S_1^* - \Delta S_{-1}^* = 10.24 - 10.52 = -0.28 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H^o = \Delta H_1^* - \Delta H_{-1}^* = 28000 - 28000 = 0 \text{ cal/mol}$$

١٠- فُرضت للتفاعل التالي:



الآلية التالية:



أوجد علاقة السرعة المستتبطة من هذه الآلية.

الحل:

إنَّ المرحلة البطيئة هي الخطوة المحددة للسرعة، أي أن:

$$v = k' [\text{N}_2\text{O}_4][\text{H}_2\text{O}] = k [\text{N}_2\text{O}_4] \quad (i)$$

حيث يبقى $[\text{H}_2\text{O}]$ عملياً ثابت لأنَّ المحلول مائي. ونحصل من ثابت توازن التفاعل

(b) على ما يلي:

$$K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_4] = K_2 [\text{NO}_2]^2 \quad (ii)$$

ونحصل على $[\text{NO}_2]$ من ثابت توازن التفاعل (a) وذلك كما يلي:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}][\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_2]^2} \Rightarrow [\text{NO}_2] = K_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{NO}]^{-1} \quad (iii)$$

وبالتعويض في العلاقة (ii) ينتج لدينا:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = K_2 K_1^2 [\text{HNO}_2]^4 [\text{NO}]^{-2} \quad (iv)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نجد أنَّ سرعة التفاعل تكون:

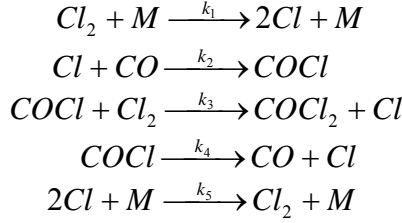
$$v = k K_1^2 K_2 [\text{HNO}_2]^4 [\text{NO}]^{-2} = k_{app} [\text{HNO}_2]^4 [\text{NO}]^{-2}$$

حيث $k_{app} = k K_1^2 K_2$ ، والتفاعل من المرتبة الرابعة بالنسبة لحمض الآزوتي ومن

المرتبة -2 بالنسبة لأحادي أكسيد الآزوت، وتكون المرتبة الكلية للتفاعل هي من

المرتبة الثانية.

١١- فرضت للتفاعل: $CO + Cl_2 = COCl_2$ عند درجة معينة الآلية التالية:



أوجد قانون السرعة المُستنتج من هذه الآلية، ثم ناقشه.

الحل:

تُعطى سرعة تشكل النواتج بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl][Cl_2] \quad (1)$$

لإيجاد $[COCl]$ نطبق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة Cl و $COCl$ ، فنجد ما يلي:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2k_1[Cl_2][M] - k_2[CO][Cl] + k_3[COCl][Cl_2] + \quad (2)$$

$$k_4[COCl] - 2k_5[Cl_2]^2[M] = 0$$

$$\frac{d[COCl]}{dt} = k_2[CO][Cl] - k_3[COCl][Cl_2] - k_4[COCl] = 0 \quad (3)$$

نحصل من العلاقة الأخيرة على $[COCl]$:

$$[COCl] = \frac{k_2[CO][Cl]}{k_4 + k_3[Cl_2]} \quad (4)$$

بجمع العلاقتين (2) و (3) نحصل على ما يلي:

$$2k_1[Cl_2][M] = 2k_5[Cl]^2[M]$$

ومن هنا يكون:

$$[Cl] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} \quad (5)$$

وبالتعويض في العلاقة (4) نحصل على ما يلي:

$$[COCl] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}}{k_4 + k_3[Cl_2]} [CO][Cl_2]^{1/2} \quad (6)$$

نُعوّض في العلاقة (1) فنحصل على علاقة السرعة التالية:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_3 k_2 (k_1 / k_5)^{1/2}}{k_4 + k_3 [Cl_2]} [CO][Cl_2]^{3/2} \quad (7)$$

إذا كان $k_4 \gg k_3 [Cl_2]$ ، وهذا ما نجده فعلاً لأنّ التفاعل الثالث يتطلب طاقة مُعتبرة وكون $COCl$ غير مستقر، عندئذٍ توول العلاقة الأخيرة إلى ما يلي:

$$v = \frac{k_3 k_2 (k_1 / k_5)^{1/2}}{k_4} [CO][Cl_2]^{3/2} = k_{app} [CO][Cl_2]^{3/2} \quad (8)$$

أي أنّ التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى CO ومن المرتبة 3/2 بالنسبة إلى الكلور، وبحيث تكون المرتبة الكلية تساوي 2.5. ويكون ثابت السرعة الظاهري:

$$k_{app} = \frac{k_2 k_3 (k_1 / k_5)^{1/2}}{k_4}$$

ومن ثم تكون الطاقة التنشيطية للتفاعل بدلالة الطاقات التنشيطية للمراحل المختلفة هي:

$$E_a = E_2 + E_3 - E_4 + (E_1 - E_5)/2$$

١٢- دُرِس التفاعل التام التالي: $NO + ClNO_2 \rightarrow NOCl + NO_2$ عند الدرجة

300 K فُوجِد أنّ $E_a = 28863 \text{ J/mol}$ ، والمطلوب:

أ- احسب E^* و Z_{AB} بوحدة $M \cdot s^{-1}$ و A_{cal} و k_{cal} وفق نظرية التصادمات، علماً أنّ

$d(ClNO_2) = 5.5 \text{ \AA}$ و $d(NO) = 2.5 \text{ \AA}$ و $[ClNO_2]_0 = [NO]_0 = 0.1 \text{ M}$

والكتل الذرية $O = 16$ و $N = 14$ و $Cl = 35.5$.

ب- إذا كان العامل البنيوي $P = 0.01$ فاحسب σ^* و k_{obs} و v_0 و $t_{1/2}$ و k_{310} .

ج- احسب ΔH^* و ΔS^* و ΔG^* لتشكل المعقد الفعّال عند الدرجة 300 K.

الحل:

أ- $E^* = E_a - RT/2 = 28863 - 8.314 \times 300/2 = 27615.9 \text{ J/mol}$

$$Z_{AB} = \frac{L}{10^3} 2\sqrt{2} d_{AB}^2 \left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} [A][B]$$

حيث Z_{AB} عدد المولات المتصادمة في واحدة الحجم خلال ثانية و L عدد أفوغادرو

و d_{AB} نصف قطر الصدم و μ الكتلة المختزلة.

$$d_{AB} = (d_A + d_B)/2 = (2.5 + 5.5)/2 = 4 \text{ \AA} = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} / L = \frac{30 \times 81.5}{30 + 81.5} / L = 21.928 / L$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على:

$$Z_{AB} = 6.022 \times 10^{20} \times 2\sqrt{2} (4 \times 10^{-8})^2 \left(\frac{3.14 \times 8.314 \times 10^7 \times 300}{21.928} \right)^{1/2} (0.1)(0.1)$$

حيث: $kL = R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg}$

$$Z_{AB} = 1.629 \times 10^9 \text{ M.s}^{-1}$$

ويكون عامل التواتر:

$$A_{cal} = Z_{AB}/[A][B] = 1.629 \times 10^9 / 0.1 \times 0.1 = 1.629 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ويُحسب ثابت السرعة من تطبيق العلاقة:

$$k_{cal} = A_{cal} e^{-E^*/RT} = 1.629 \times 10^{11} e^{-27615.9/8.314 \times 300} = 2.5316 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ب- نكتب من تعريف العامل البنيوي:

$$P = \sigma^*/\sigma \Rightarrow \sigma^* = P\sigma = 0.01 \times \pi (d_{AB})^2 = 0.01 \times 3.14 (4 \times 10^{-8})^2$$

$$\sigma^* = 5.024 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

وأيضاً يكون:

$$k_{obs} = P k_{cal} = 0.01 \times 2.5316 \times 10^6 = 2.5316 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وتكون السرعة الابتدائية هي:

$$v_o = k_{obs}[A]_o[B]_o = 2.5316 \times 10^4 \times 0.1 \times 0.1 = 2.5316 \times 10^2 \text{ M.s}^{-1}$$

بما أن التراكيز البدائية متساوية والتفاعل حركياً من المرتبة الثانية فإن حياة

النصف تُعطى بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = 1/k_{obs}[A]_o = 1/2.5316 \times 10^4 \times 0.1 = 3.95 \times 10^{-4} \text{ s}$$

ولحساب k_{310} نطبق علاقة أرينيوس بالشكل التالي:

$$k_{310} = k_{300} e^{E_a \Delta T / RT_1 T_2}$$

$$k_{310} = 2.5316 \times 10^4 \exp(28863 \times 10 / 8.314 \times 300 \times 310) = 3.677 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ج- لحساب التوابع الترموديناميكية لتشكل المعقد الفعّال نُطبق العلاقات التالية:

$$\Delta H^* = E_a - 2RT = 28863 - 2 \times 8.314 \times 300 = 23874.6 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^*}{T} + R \ln \frac{k_{obs} h}{kT}$$

حيث h ثابت بلانك و k ثابت بولتزمان، وبالتعويض ينتج لدينا:

$$\Delta S^* = \frac{23874.6}{300} + 8.314 \ln \frac{2.5316 \times 10^4 \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = -81.079 \text{ J / K.mol}$$

وبالتالي تكون الطاقة الحرة لتشكل المعقد الفعّال هي:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = 23874.6 - 300(-81.079) = 48198.3 J.mol^{-1}$$

١٣- دُرِس التفاعل الغازي التالي: $2HI = H_2 + I_2$ عند درجات مختلفة فحُصِل على

النتائج التالية:

T, K	556	629	683	716	781
k, M ⁻¹ s ⁻¹	3.52x10 ⁻⁷	3.02x10 ⁻⁵	5.12x10 ⁻⁴	2.50x10 ⁻³	3.95x10 ⁻²

والمطلوب:

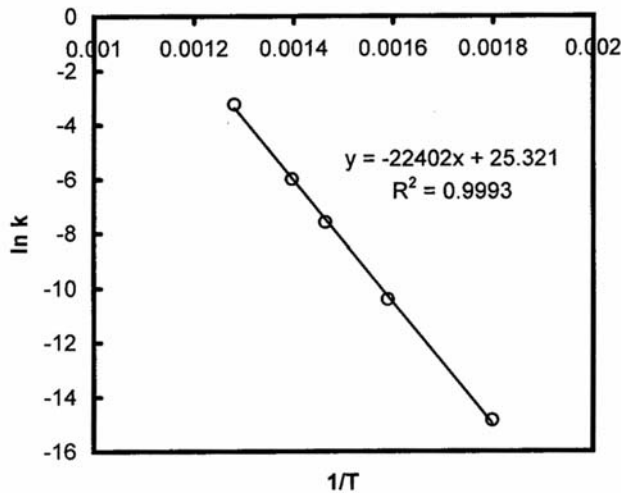
- أ- أوجد الطاقة التنشيطية E_a للتفاعل وعامل التواتر A (الثابت السابق للأس).
- ب- بفرض أن قطر الصدم لجزيئة HI يساوي $d = 3.5 \text{ \AA}$ والتركيز البدائي $[HI]_0 = 0.1 \text{ M}$ ، فاحسب Z_{AA} و A و k عند الدرجتين 556 K و 781 K وقارنها مع القيم التجريبية (أي احسب العامل البنيوي).
- ج- احسب ΔH^* و ΔS^* و ΔG^* لتشكل المعقد الفعّال عند الدرجة 629 K.

الحل:

أ- لإيجاد الطاقة التنشيطية للتفاعل نتبع الطريقة البيانية من رسم $\ln k$ بدلالة $1/T$ ، أو بالطريقة الحسابية بتطبيق علاقة أرينيوس. يبيّن الجدول التالي قيم $1/T$ و $\ln k$:

1/T	0.001799	0.001590	0.001464	0.001397	0.001280
ln k	-14.85963	-10.40767	-7.57719	-5.99146	-3.23145

ويبيّن الشكل التالي رسم $\ln k$ بدلالة $1/T$ ، ونلاحظ أنّ النقاط تقع على خطٍ مستقيم دون تبعثر.



نلاحظ أنّ النقاط تقع على خط مستقيم دون تبعثر، عامل الارتباط $R^2 = 0.9993$ ،

ويكون ميل الخط المستقيم يساوي: $m = -22402$ والنقاط $i = 25.321$ وبالتالي:

$$E_a = -mR = -(-22402) \times 8.314 = \mathbf{186250.23 \text{ J/mol}} \Rightarrow m = -E_a/R$$

$$A = e^i = e^{25.321} = \mathbf{9.926 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \Rightarrow i = \ln A$$

أما بالطريقة الحسابية فتُطبق العلاقة التالية على جميع الحالات الممكنة ونأخذ

المتوسط:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_{a,1} = \frac{8.314 \times 556 \times 629}{629 - 556} \ln \frac{3.02 \times 10^{-5}}{3.52 \times 10^{-7}} = 177323 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,2} = \frac{8.314 \times 683 \times 629}{683 - 629} \ln \frac{5.12 \times 10^{-4}}{3.02 \times 10^{-5}} = 187218 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,3} = \frac{8.314 \times 683 \times 716}{716 - 683} \ln \frac{2.5 \times 10^{-3}}{5.12 \times 10^{-4}} = 195369 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,4} = \frac{8.314 \times 716 \times 781}{781 - 716} \ln \frac{3.95 \times 10^{-2}}{2.5 \times 10^{-3}} = 197411 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,5} = \frac{8.314 \times 556 \times 781}{781 - 556} \ln \frac{3.95 \times 10^{-2}}{3.52 \times 10^{-7}} = 186580 \text{ J/mol}$$

وبأخذ المتوسط نحصل على:

$$(E_a)_{avr} = 188780 \text{ J/mol}$$

يُحسب عامل التواتر من علاقة أرينيوس حيث يكون:

$$A = k e^{E_a/RT}$$

وأيضاً هنا يجب حساب A عند مختلف درجات الحرارة ونأخذ المتوسط:

$$A_1 = 3.52 \times 10^{-7} e^{186250.23/8.314 \times 556} = 1.109 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_2 = 3.95 \times 10^{-2} e^{186250.23/8.314 \times 781} = 1.132 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_3 = 5.12 \times 10^{-4} e^{186250.23/8.314 \times 683} = 8.992 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_4 = 3.02 \times 10^{-5} e^{186350.23/8.314 \times 629} = 8.862 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_5 = 2.5 \times 10^{-3} e^{186350.23/8.314 \times 716} = 9.683 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

وتكون القيمة المتوسطة:

$$A = 9.9894 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

نلاحظ أنّ قيم كل من E_a و A المحسوبة تكون قريبة جداً من القيم المُستنتجة بيانياً.
ب- بما أنّ الجزيئات المتفاعلة من نوع واحد فإن:

$$Z_{AA} = \frac{L}{10^3} 2d^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} [A]^2 = \frac{L}{10^3} 2d^2 \left(\frac{\pi R}{M}\right)^{1/2} T^{1/2} [A]^2$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$Z_{AA} = 6.022 \times 10^{20} \times 2(3.5 \times 10^{-8})^2 \left(\frac{3.14 \times 8.314 \times 10^7}{127.91}\right)^{1/2} (0.1)^2 T^{1/2}$$

$$Z_{AA} = 2.108 \times 10^7 T^{1/2} M \cdot s^{-1}$$

عند الدرجة 556 K يكون:

$$Z_{AA} = 2.108 \times 10^7 (556)^{1/2} = 4.9705 \times 10^8 M \cdot s^{-1}$$

$$A_{cal} = Z_{AA}/[A]^2 = 4.9705 \times 10^8 / (0.1)^2 = 4.9705 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$E^* = E_a - RT/2 = 186250.23 - 8.314 \times 556/2 = 183938.94 \text{ J/mol}$$

$$k_{cal} = A_{cal} \exp(-E^*/RT) = 4.9705 \times 10^{10} \exp(-183938.94/8.314 \times 556)$$

$$k_{556} = 2.6015 \times 10^{-7} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

وبالتالي يكون العامل البيئي:

$$P = k_{obs}/k_{cal} = 3.52 \times 10^{-7} / 2.6015 \times 10^{-7} = 1.353$$

عند الدرجة 781 K يكون:

$$Z_{AA} = 2.108 \times 10^7 (781)^{1/2} = 5.891 \times 10^8 M \cdot s^{-1}$$

$$A_{cal} = Z_{AA}/[A]^2 = 5.891 \times 10^8 / (0.1)^2 = 5.891 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$E^* = E_a - RT/2 = 186250.23 - 8.314 \times 781/2 = 183003.61 \text{ J/mol}$$

$$k_{cal} = A_{cal} \exp(-E^*/RT) = 5.891 \times 10^{10} \exp(-183003.61 / 8.314 \times 781)$$

$$k_{556} = 3.3896 \times 10^{-2} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

وبالتالي يكون العامل البيئي:

$$P = k_{obs}/k_{cal} = 3.95 \times 10^{-2} / 3.3896 \times 10^{-2} = 1.165$$

٤-1 وُجد من أجل التفاعل العنصري: $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ عند الدرجة 373 K

أنّ $\log A' = 7.25$ و $E^* = 41.844 \text{ kJ/mol}$ ، والمطلوب:

أ- أوجد E_a و k_2 و σ^* (سطح مقطع الصدم الفعال).

ب- إذا علمت أنّ أقطار الصدم لكل من H_2 و CH_3 هي 2.5 Å و 3.5 Å على

التوالي، و $[\text{H}_2] = 0.1 \text{ M}$ و $[\text{CH}_3] = 10^{-4} \text{ M}$ فاحسب σ و Z_{AB} بوحدة $M \cdot s^{-1}$

و k_{cal} وفق نظرية التصادمات البسيطة، ثم أوجد العامل البيئي.

الحل:

$$E_a = E^* + RT/2 = 41844 + 8.314 \times 373/2 = 44945.122 \text{ J/mol} \quad \text{أ-}$$

يُعطى ثابت السرعة التجريبي بالعلاقة التالية:

$$k_{obs} = A' T^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

$$\log A' = 7.25 \Rightarrow A' = 1.78 \times 10^7 \quad \text{ولكن:}$$

وبالتعويض في قانون ثابت السرعة ينتج لدينا:

$$k_{obs} = 1.78 \times 10^7 (373)^{1/2} e^{-44945.122/8.314 \times 373} = 1.7456 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

لحساب σ^* نكتب:

$$A' = \frac{2\sqrt{2}L}{10^3} \sigma^* \left(\frac{k}{\pi\mu}\right)^{1/2} \Rightarrow \sigma^* = \frac{10^3}{2\sqrt{2}L} \left(\frac{\pi\mu}{k}\right)^{1/2} A'$$

حيث تُمثل k ثابت بولتزمان و μ الكتلة المختزلة، والتي تُحسب من العلاقة:

$$\mu = \frac{M_{H_2} M_{CH_3}}{M_{H_2} + M_{CH_3}} / L = \frac{2 \times 15}{2 + 15} / L = 1.765 / L$$

وبالتعويض في علاقة σ^* ، بعد معرفة أن $R = kL$ ، نحصل على الآتي:

$$\sigma^* = \frac{10^3}{2\sqrt{2} \times 6.022 \times 10^{23}} \left(\frac{3.14 \times 1.765}{8.314 \times 10^7}\right)^{1/2} (1.78 \times 10^7) = 2.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

ب- يُحسب سطح مقطع الصدم من العلاقة:

$$\sigma = \pi(d_{AB})^2 = 3.14 \times (3 \times 10^{-8})^2 = 2.826 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$d_{AB} = (d_A + d_B)/2 = (2.5 + 3.5)/2 = 3 \text{ \AA} \quad \text{حيث}$$

تُعطى Z_{AB} بالعلاقة التالية:

$$Z_{AB} = \frac{2\sqrt{2}L}{10^3} \sigma \left(\frac{kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} [H_2][CH_3]$$

$$Z_{AB} = 6.022 \times 10^{20} \times 2 \times 2^{1/2} \times (2.826 \times 10^{-15}) \left(\frac{8.314 \times 10^7 \times 373}{3.14 \times 1.765}\right)^{1/2} (0.1)(10^{-4})$$

$$Z_{AB} = 3.601 \times 10^6 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

ويكون عامل التواتر وفق نظرية التصادمات:

$$A_{cal} = Z_{AB}/[H_2][CH_3] = 3.601 \times 10^6 / 0.1 \times 10^{-4} = 3.601 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

يُعطى ثابت السرعة وفق نظرية التصادمات بالعلاقة:

$$k_{cal} = A_{cal} e^{-E^*/RT}$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$k_{cal} = 3.601 \times 10^{11} e^{-41844/8.314 \times 373} = 4.97 \times 10^5 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

ويُحسب العامل البنيوي كما يلي:

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{2.7 \times 10^{-18}}{2.826 \times 10^{-15}} = 9.554 \times 10^{-4}$$

١٥- دُرس التفاعل: $CH_3I + C_2H_5O^- = CH_3OC_2H_5 + I^-$ في مجال درجة الحرارة $0 - 24^\circ C$ فوجد أنّ التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لكل مادة متفاعلة، ويتغير k مع درجة الحرارة وفق ما يلي:

t, °C	0	12	18	24
k ₂ , M ⁻¹ s ⁻¹	5.6x10 ⁻⁵	24.4x10 ⁻⁵	48.0x10 ⁻⁵	100x10 ⁻⁵

فأوجد A و E* ثم احسب ΔH* و ΔS* و ΔG* عند الدرجة 24 °C.

الحل:

لحساب A و E* يجب أولاً حساب E_a إما بالطريقة البيانية من رسم ln k بدلالة 1/T، أو بالطريقة الحسابية بتطبيق علاقة أرينيوس. يبيّن الجدول التالي قيما 1/T و ln k:

1/T	0.003663	0.00351	0.003436	0.003367
ln k	-9.79016	-8.31834	-7.64172	-6.90776

برسم ln k بدلالة 1/T فنحصل على الشكل التالي.

نلاحظ من الشكل أنّ العلاقة خطية، عامل الارتباط $R^2 = 0.9995$ ، وميل الخط

يساوي: $m = -9669.3$ ، ومن ثم يكون:

$$E_a = -mR = 9669.3 \times 8.314 = \mathbf{80390.6 \text{ J/mol}}$$

ويبلغ التقاطع المقدار: $i = 25.62$ أي أنّ:

$$A = e^i = e^{25.62} = \mathbf{1.3385 \times 10^{11} M^{-1} \cdot s^{-1}} \Rightarrow \ln A = i = 25.62$$

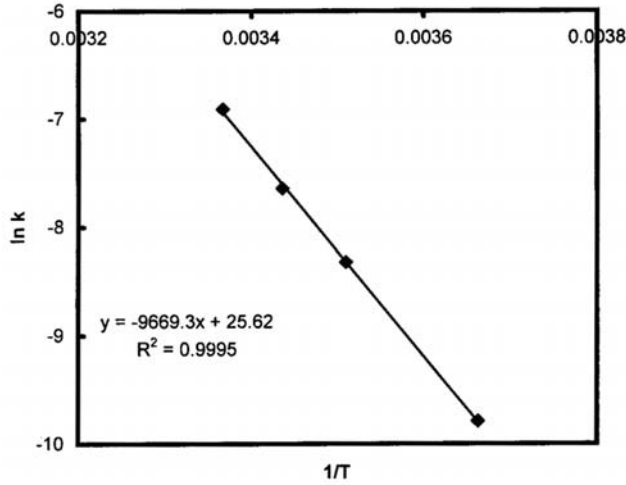
أما بالطريقة الحسابية فتُطبق العلاقة التالية على جميع الحالات الممكنة ونأخذ

المتوسط:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_{a,1} = \frac{8.314 \times 273 \times 285}{285 - 273} \ln \frac{24.4 \times 10^{-5}}{5.6 \times 10^{-5}} = 79339.6 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,2} = \frac{8.314 \times 291 \times 285}{291 - 285} \ln \frac{48 \times 10^{-5}}{24.4 \times 10^{-5}} = 77757.1 \text{ J/mol}$$



$$E_{a,3} = \frac{8.314 \times 291 \times 297}{297 - 291} \ln \frac{100 \times 10^{-5}}{48 \times 10^{-5}} = 87899.4 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,1} = \frac{8.314 \times 273 \times 285}{285 - 273} \ln \frac{24.4 \times 10^{-5}}{5.6 \times 10^{-5}} = 79339.6 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,4} = \frac{8.314 \times 273 \times 291}{291 - 273} \ln \frac{48 \times 10^{-5}}{5.6 \times 10^{-5}} = 78834.3 \text{ J/mol}$$

$$E_{a,5} = \frac{8.314 \times 273 \times 297}{297 - 273} \ln \frac{100 \times 10^{-5}}{5.6 \times 10^{-5}} = 80960.4 \text{ J/mol}$$

وهكذا يكون المتوسط الحسابي لهذه القيم هو:

$$(E_a)_{av} = 80964.1 \text{ J/mol}$$

وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة الناتجة من الطريقة البيانية.

يُحسب عامل التواتر من علاقة أرينيوس حيث يكون:

$$A = k e^{E_a / RT}$$

وأيضاً هنا يجب حساب A عند مختلف درجات الحرارة ونأخذ المتوسط:

$$A_1 = 5.6 \times 10^{-5} e^{80390.6 / 8.314 \times 273} = 1.35 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_2 = 24.4 \times 10^{-5} e^{80390.6 / 8.314 \times 285} = 1.324 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_3 = 48 \times 10^{-5} e^{80390.6 / 8.314 \times 291} = 1.294 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$A_4 = 100 \times 10^{-5} e^{80390.6 / 8.314 \times 297} = 1.378 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

وتكون القيمة المتوسطة:

$$A = 1.3365 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة المحسوبة بيانياً.

وتكون قيمة الطاقة الحرة هي:

$$E^* = E_a - RT/2 = 80390.6 - 8.314 \times 297/2 = 79156 \text{ J/mol}$$

بما أنّ التفاعل في محلول فإنّ:

$$\Delta H^* = E_a - RT = 80390.6 - 8.314 \times 297 = 77921.3 \text{ J/mol}$$

وتكون علاقة انتروبية التنشيط هي:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^*}{T} + R \ln \frac{k_{obs} h}{kT}$$

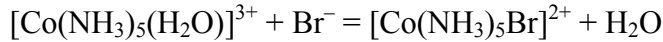
وبالتعويض نحصل على:

$$\Delta S^* = \frac{77921.3}{297} + 8.314 \ln \frac{10^{-3} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 297} = -39.95 \text{ J / K.mol}$$

وتكون الطاقة الحرة لتشكيل المعقد الفعّال هي:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = 77921.3 - 297(-39.95) = 89785.1 \text{ J.mol}^{-1}$$

١٦- يُجد من أجل التفاعل عند الدرجة 298 K والذي يتم في محلول مائي:



أنّ $K = 0.37 \text{ M}^{-1}$ و $k_b = 6.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- احسب ثابت السرعة للتفاعل المباشر k_f عندما تكون القوة الأيونية مهملة.

ب- احسب k_f عندما يكون تركيز كل مادة متفاعلة يساوي 0.05 M .

ج- احسب k_f عند إضافة 0.1 M من الملح الخامل NaClO_4 .

الحل:

أ- يحسب ثابت السرعة للتفاعل المباشر عندما تكون القوة الأيونية مهملة من علاقة

ثابت التوازن:

$$K = \frac{k_f}{k_b} \Rightarrow k_f = k_o = k_b K = 6.3 \times 10^{-6} \times 0.37 = 2.33 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ب- لحساب k_f عندما تكون التراكيز البدائية تساوي 0.05 M للمادتين المتفاعلتين،

نُطبق العلاقة التالية:

$$\log k_f = \log k_o + 1.02 Z_A Z_B (I)^{1/2}$$

والتي تكتب بالشكل التالي:

$$k_2 = k_o \times 10^{1.02 Z_A Z_B \sqrt{I}} \quad (i)$$

وحيث إن $Z_A Z_B = (+3)(-1) = -3$ فإن القوة الأيونية تكون:

$$I = \frac{\sum_i Z_i^2 C_i}{2} = 0.5[(3)^2 \times 0.05 + (-1)^2 \times 0.05] = 0.25 \Rightarrow \sqrt{I} = 0.5$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$k_2 = 2.33 \times 10^{-6} \times 10^{1.02(-3)(0.5)} = 6.9 \times 10^{-8} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

ج- عند وجود الملح الخامل $NaClO_4$ بتركيز $0.1 M$ تتغير القوة الأيونية، وحيث إن

ملح فوق كلورات الصوديوم كهربيته من النوع 1:1 أحادي الشحنة فإن قوته

الأيونية تساوي تركيزه، ومن ثم فإن القوة الأيونية الكلية هي:

$$I = I + [NaClO_4] = 0.25 + 0.1 = 0.35$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على التالي:

$$k_2 = k_o \times 10^{1.02 Z_A Z_B \sqrt{I}} = 2.33 \times 10^{-6} \times 10^{-1.02 \times 3 \times \sqrt{0.35}} = 3.63 \times 10^{-8} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

١٧- دُرس تفاعل غازي تام من الشكل: $A + B \rightarrow P$ عند الدرجة $127^\circ C$ فوجد أن

$$E_a = 90 \text{ kJ/mol} \text{، والمطلوب:}$$

أ- احسب Z_{AB} بوحدة $M \cdot s^{-1}$ و E^* و k_{cal} وفق نظرية التصادمات، علماً أن

$$M_A = 80 \text{ g/mol} \text{ و } M_B = 40 \text{ g/mol} \text{ و } d_A = 5 \text{ \AA} \text{ و } d_B = 3 \text{ \AA} \text{ و } [A]_o = 0.1 M$$

$$\text{و } [B]_o = 0.01 M$$

ب- إذا كان العامل البنيوي $P = 0.1$ فاحسب k_{obs} ثم احسب ΔH^* و ΔS^* و ΔG^*

لتشكل المعقد الفعّال.

ج- اكتب علاقة السرعة بشكلها التكاملي ثم احسب $t_{1/2}$ بالنسبة للمادة B.

د- احسب k_{obs} عند الدرجة $147^\circ C$.

الحل:

أ- لحساب Z_{AB} بوحدة $M \cdot s^{-1}$ تُطبق العلاقة التالية:

$$Z_{AB} = \frac{L}{10^3} 2\sqrt{2} d_{AB}^2 \left(\frac{\pi k T}{\mu} \right)^{1/2} [A][B]$$

حيث تُمثل Z_{AB} عدد المولات المتصادمة في واحدة الحجم خلال ثانية و L عدد أفوغادرو و d_{AB} نصف قطر الصدم و μ الكتلة المختزلة.

$$d_{AB} = (d_A + d_B)/2 = (5 + 3)/2 = 4 \text{ \AA} = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} / L = \frac{40 \times 80}{40 + 80} / L = 26.6667 / L$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على التالي:

$$Z_{AB} = 6.022 \times 10^{20} \times 2 \sqrt{2} (4 \times 10^{-8})^2 \left(\frac{3.14 \times 8 \times 3.14 \times 10^7 \times 300}{26.6667} \right)^{1/2} (0.1)(0.01)$$

$$Z_{AB} = 1.7054 \times 10^8 \text{ M.s}^{-1}$$

$$\text{حيث } kL = R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg}$$

ويكون عامل التواتر:

$$A_{cal} = Z_{AB}/[A][B] = 1.7054 \times 10^8 / 0.1 \times 0.01 = 1.7054 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وتُحسب الطاقة الحرجة كما يلي:

$$E^* = E_a - RT/2 = 90000 - 8.314 \times 400/2 = 88337.2 \text{ J/mol}$$

ويُحسب ثابت السرعة من تطبيق العلاقة:

$$k_{cal} = A_{cal} e^{-E^*/RT} = 1.7054 \times 10^{11} e^{-88337.2/8.314 \times 400} = 0.4963 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ب- يكون ثابت السرعة الحقيقي:

$$k_{obs} = P k_{cal} = 0.1 \times 0.4963 = 4.963 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وبما أنّ التفاعل من المرتبة الثانية فإنّ:

$$\Delta H^* = E_a - 2RT = 90000 - 2 \times 8.314 \times 400 = 83348.8 \text{ J/mol}$$

وتكون انتروبية التنشيط:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^*}{T} + R \ln \frac{k_{obs} h}{kT}$$

حيث h ثابت بلانك و k ثابت بولتزمان، وبالتعويض ينتج لدينا:

$$\Delta S^* = \frac{83348.8}{400} + 8.314 \ln \frac{4.963 \times 10^{-2} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 400} = -63.94 \text{ J / K.mol}$$

وبالتالي تكون الطاقة الحرة لتشكل المعقد الفعّال هي:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = 83348.8 - 400(-63.94) = 108926 \text{ J.mol}^{-1}$$

ج- يُعطى الشكل التكاملي لتفاعل من المرتبة الثانية عندما لا تكون التراكيز البدائية متساوية بالعلاقة التالية:

$$k_2 t = \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

حيث تُمثل a و b التراكيز البدائية للمادة A والمادة B على التوالي، و x مقدار ما يستهلك منهما في اللحظة t .

ومن أجل $t_{1/2,B}$ يكون $x = b/2$ وبالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على ما يلي:

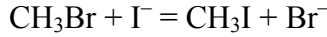
$$t_{1/2,B} = \frac{1}{k(b-a)} \ln \frac{a}{2a-b} = \frac{1}{4.963 \times 10^{-2} (0.01 - 0.1)} \ln \frac{0.1}{0.2 - 0.01} = 143.6 \text{ s}$$

د- لحساب ثابت السرعة عند الدرجة 420 K تُطبق علاقة أرينيوس:

$$k_{420} = k_{400} e^{E_a \Delta T / RT_1 T_2}$$

$$k_{310} = 4.963 \times 10^{-2} \exp(90000 \times 20 / 8.314 \times 400 \times 420) = 0.18006 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

١٨- دُرس التفاعل:



في محلول مائي عند الدرجة 298 K وعند التراكيز البدائية: $[\text{CH}_3\text{Br}]_0 = [\Gamma^-]_0 = 1 \text{ M}$ فُوجد أنّ $E_a = 76.4 \text{ kJ/mol}$ ، فإذا علمت أنّ العامل البنيوي $P = 0.163$ وأنّ أقطار الأنواع المتفاعلة متساوية وتساوي 4 \AA وأنّ معامل الانتشار الفعّال $D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ والمطلوب أحسب كلٍ من Z_{AB} و A و k_2 وعامل تواتر اللقاء A_e و Z_e و v_0 .
الحل:

يُحسب Z_{AB} من العلاقة التالية:

$$Z_{AB} = \frac{L}{10^3} 2\sqrt{2} d_{AB}^2 \left(\frac{\pi k T}{\mu} \right)^{1/2} [A][B]$$

حيث $d_{AB} = 4 \text{ \AA} = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ والكتلة المختزلة:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \frac{1}{L} = \frac{94.94 \times 126.9}{94.94 + 126.9} \frac{1}{L} = \frac{54.3}{L} \text{ g}$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على الآتي:

$$Z_{AB} = 6.022 \times 10^{20} \times 2\sqrt{2} (4 \times 10^{-8})^2 \left(\frac{3.14 \times 8.314 \times 10^7 \times 298}{54.3} \right)^{1/2} (1)(1)$$

$$Z_{AB} = 1.03 \times 10^{11} \text{ M.s}^{-1}$$

ويكون عامل التواتر وفق نظرية التصادمات هو:

$$A_{cal} = \frac{Z_{AB}}{[CH_3Br][I^-]} = \frac{1.03 \times 10^{11}}{1 \times 1} = 1.03 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

ويكون عامل التواتر الملاحظ تجريبياً هو:

$$A_{obs} = P A_{cal} = 0.163 \times 1.03 \times 10^{11} = 1.68 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

وبالتالي يكون ثابت السرعة التجريبي:

$$k_2 = A_{obs} e^{-E_a/RT}$$

وبالتعويض ينتج لدينا:

$$k_2 = 1.68 \times 10^{10} e^{-76400/8.314 \times 298} = 6.93 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

يُحسب عامل تواتر اللقاء من العلاقة التالية:

$$A_e = \frac{25d_{AB}DL}{10^3} = \frac{25(4 \times 10^{-8})(2 \times 10^{-5})(6.0225 \times 10^{23})}{10^3} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

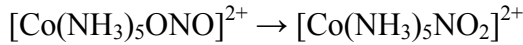
ويكون تواتر اللقاء:

$$Z_e = \frac{25d_{AB}DL}{10^3} [A][B] = A_e [A][B] = 1.2 \times 10^{10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

تُعطى السرعة البدائية بالعلاقة التالية:

$$v_0 = k_2 [A]_0 [B]_0 = (6.93 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})(1\text{M})(1\text{M}) = 6.93 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

١٩- وُجد من أجل التفاعل التالي:



الذي درس عند الدرجة 30°C أنّ سرعة التفاعل تتغير مع الضغط كما يلي:

P, bar	$10^5 k, \text{s}^{-1}$	P, bar	$10^5 k, \text{s}^{-1}$
1	13.7	1000	20.2
250	15.9	1500	21.5
500	17.5	2000	23.9
750	18.4	2500	27.8

حدّد من هذه البيانات حجم التنشيط لهذا التفاعل.

الحل:

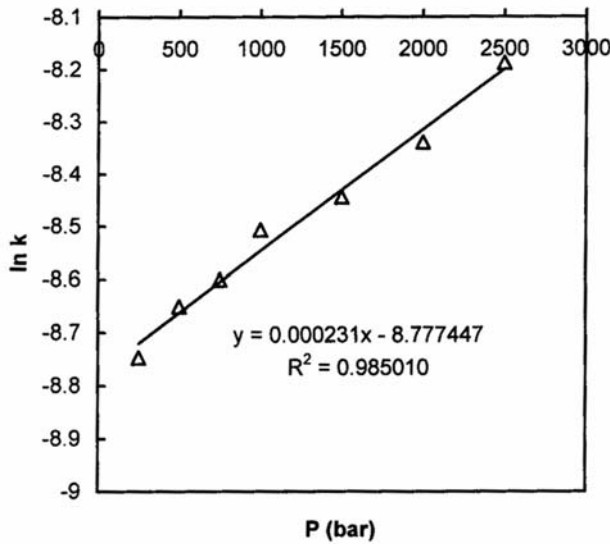
يرتبط ثابت السرعة بالضغط بالعلاقة التالية:

$$\ln k = -\frac{\Delta V^*}{RT}P + C = \ln k_0 - \frac{\Delta V^*}{RT}P \quad (i)$$

نجد من هذه العلاقة أنّ رسم $\ln k$ بدلالة P يعطي خطاً مستقيماً ميله $m = -\Delta V^* / RT$ وتقاطع $i = \ln k_0$. نحسب $\ln k$ عند الضغوط المختلفة ونرتب في الجدول التالي:

P, bar	$10^5 k, s^{-1}$	$\ln k$	P, bar	$10^5 k, s^{-1}$	$\ln k$
1	13.7	-8.8955	1000	20.2	-8.5072
250	15.9	-8.7466	1500	21.5	-8.4449
500	17.5	-8.6507	2000	23.9	-8.3390
750	18.4	-8.6006	2500	27.8	-8.1879

نرسم $\ln k$ بدلالة P ، مع إهمال النقطة الأولى لأنها أعطت انحرافاً كبيراً، فينتج الشكل التالي:



يُلاحظ من هذا الشكل أنّ العلاقة خطية بمعامل ارتباط $R^2 = 0.985$ ويكون الميل $m = 0.000231$ والتقاطع $i = -8.777447$. وحيث إنّ الضغط مُعطى بالبار لذلك يكون الميل هو:

$$m = -\frac{\Delta V^*}{1.01325RT} \quad (ii)$$

حيث يُعبّر عن حجم التنشيط بوحدة l/mol و $R = 0.082 \text{ l.atm/K.mol}$ ، ومن ثم يكون من العلاقة (ii) ما يلي:

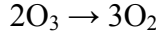
$$\Delta V^* = -1.01325RTm = -1.01325 \times 0.082 \times 303 \times 0.000231 = -0.0058151 \text{ / mol}$$

$$\Delta V^* = -5.815 \text{ cm}^3 \text{ / mol}$$

ومن النقاط نجد أن:

$$i = \ln k \Rightarrow k_o = e^i = e^{-8.777447} = 15.417 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

٢٠- يتفكك الأوزون في الطور الغازي بوجود N_2O_5 كحفاز:

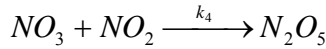
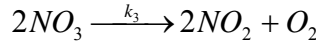
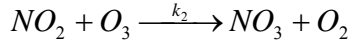
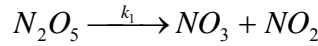


ووجد أن سرعة التفاعل تخضع لقانون السرعة التالية:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = k_{app} [N_2O_5]^{2/3} [O_3]^{2/3} \quad (i)$$

ضع الآلية المناسبة التي تحقق قانون السرعة التجريبي السابق.

الحل: يُفرض للتفاعل الآلية التالية:



نلاحظ أن الأوزون يُستهلك في التفاعل الثاني، ومن ثم تكون السرعة:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [NO_2] [O_3] \quad (ii)$$

نُطبق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة NO_3 و NO_2 :

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1 [N_2O_5] - k_2 [NO_2] [O_3] + 2k_3 [NO_3]^2 - k_4 [NO_3] [NO_2] = 0 \quad (iii)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1 [N_2O_5] + k_2 [NO_2] [O_3] - 2k_3 [NO_3]^2 - k_4 [NO_3] [NO_2] = 0 \quad (iv)$$

ب طرح العلاقة (iv) من العلاقة (iii) ينتج لدينا:

$$2k_3 [NO_3]^2 - k_2 [NO_2] [O_3] = 0 \Rightarrow [NO_2] = \frac{2k_3 [NO_3]^2}{k_2 [O_3]} \quad (v)$$

ويجمع العلاقة (iv) مع العلاقة (iii) ينتج لدينا:

$$k_1 [N_2O_5] - k_4 [NO_3] [NO_2] = 0 \quad (vi)$$

وبتعويض $[NO_2]$ وفق العلاقة (v) ينتج لدينا ما يلي:

$$k_1[N_2O_5] = 2k_3k_4[NO_3]^3 / k_2[O_3] \Rightarrow [NO_3] = \left(\frac{k_1}{2k_3k_4} [N_2O_5][O_3] \right)^{1/3} \quad (\text{vii})$$

وبالتعويض في العلاقة (v) نحصل على ما يلي:

$$[NO_2] = \frac{2k_3 \left(\frac{k_1[N_2O_5][O_3]}{2k_3k_4} \right)^{2/3}}{k_2[O_3]} \quad (\text{viii})$$

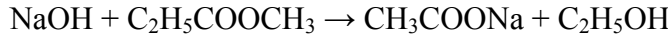
وبالتعويض في العلاقة (ii) ينتج لدينا:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = 2k_3 \left(\frac{k_1}{2k_3k_4} \right)^{2/3} [N_2O_5]^{2/3} [O_3]^{2/3} = k_{app} [N_2O_5]^{2/3} [O_3]^{2/3}$$

وهي تتطابق مع العلاقة (i) وبحيث يكون:

$$k_{app} = 2k_3^{1/3} \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{2/3}$$

٢١- درس تفاعل الحمضة القلوية لخلات الايتيل عند الدرجة 298 K:



فُوجد أنّ $k = 0.11 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، والمطلوب:

أ- أوجد علاقة الكمية المستهلكة من كلٍ من القلوي والاستر عندما لا تكون التراكيز البدائية متساوية.

ب- إذا كان $[\text{NaOH}]_0 = 0.05 \text{ M}$ و $[\text{Est.}]_0 = 0.1 \text{ M}$ فأوجد تركيز كلٍ من القلوي والاستر بعد مضي 10 s و 10 min و 1 hr.

الحل:

أ- إذا فرضنا أنّ تركيز القلوي البدائي هو a وتركيز الاستر هو b ، فإنّه بعد مضي فترة من الزمن قدرها t تصبح التراكيز $a - x$ و $b - x$ على التوالي، وتكون سرعة التفاعل هي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (\text{i})$$

وتكامل هذه العلاقة يكون من الشكل:

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

ومنها يُمكن أن نكتب ما يلي:

$$\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = e^{(b-a)kt} \Rightarrow \frac{b-x}{a-x} = \frac{b}{a} e^{(b-a)kt}$$

وبالترتيب والإصلاح نحصل على ما يلي:

$$x\left[\frac{b}{a} e^{(b-a)kt} - 1\right] = b[e^{(b-a)kt} - 1]$$

ويعزل x لينتج لدينا:

$$x = \frac{b[e^{(b-a)kt} - 1]}{\frac{b}{a} e^{(b-a)kt} - 1} \quad (\text{iii})$$

ب- نُعوّض قيمة $k = 0.11 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ و $a = 0.05 \text{ M}$ و $b = 0.1 \text{ M}$ في العلاقة (iii)

فتؤول إلى الشكل التالي:

$$x = \frac{0.1[e^{0.0055t} - 1]}{2e^{0.0055t} - 1} \quad (\text{iv})$$

- عندما $t = 10 \text{ s}$ نحصل على ما يلي:

$$x_{10} = \frac{0.1[e^{0.055} - 1]}{2e^{0.055} - 1} = 0.00508 \text{ M}$$

ومن ثم فإنّ تركيز كلٍ من NaOH و $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ بعد 10 s هو:

$$[\text{NaOH}]_{10} = 0.05 - 0.00508 = 0.04492 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3]_{10} = 0.1 - 0.00508 = 0.09492 \text{ M}$$

- عندما $t = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$ نحصل على ما يلي:

$$x_{600} = \frac{0.1[e^{3.3} - 1]}{2e^{3.3} - 1} = 0.04906 \text{ M}$$

ومن ثم فإنّ تركيز كلٍ من NaOH و $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ بعد 10 min هو:

$$[\text{NaOH}]_{600} = 0.05 - 0.04906 = 0.00094 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3]_{600} = 0.1 - 0.04906 = 0.05094 \text{ M}$$

- عندما $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ نحصل على ما يلي:

$$x_{3600} = \frac{0.1[e^{19.8} - 1]}{2e^{19.8} - 1} = 0.0499999 \text{ M}$$

ومن ثم فإنّ تركيز كلٍ من NaOH و $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ بعد 1 hr هو:

$$[\text{NaOH}]_{3600} = 0.05 - 0.0499999 \approx 0 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3]_{3600} = 0.1 - 0.0499999 = 0.05 \text{ M}$$

لاحظ أنّ هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل تقريباً بصورةٍ تامةٍ بعد مضي ساعة واحدة.

يمكن تبسيط العلاقات بشكل كبير إذا أخذنا الشروط البدائية $b = 2a$ عندها تؤول العلاقة (i) إلى الشكل التالي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = 2k(a-x)^2$$

وتكاملها يُعطي قانون السرعة التكاملي التالي:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = 2kt \quad (\text{v})$$

وبالترتيب نحصل على ما يلي:

$$a-x = \frac{a}{1+2akt} \Rightarrow x = \left(a - \frac{a}{1+2akt} \right) = a \left(1 - \frac{1}{1+2akt} \right) \quad (\text{vi})$$

وبالتعويض من المعطيات ينتج لدينا:

$$x = 0.05 \left(1 - \frac{1}{1+0.011t} \right) \quad (\text{vii})$$

عندما $t = 10 \text{ s}$ نحصل على ما يلي:

$$x_{10} = 0.05 \left(1 - \frac{1}{1+0.11} \right) = 0.004955 \text{ M}$$

ومن ثم فإنّ تركيز كلٍ من $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ و NaOH هو:

$$[\text{NaOH}]_{10} = 0.05 - 0.004955 = 0.04505 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3]_{10} = 0.1 - 0.004955 = 0.09505 \text{ M}$$

وعندما $t = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$ نحصل على ما يلي:

$$x_{600} = 0.05 \left(1 - \frac{1}{1+6.6} \right) = 0.04342 \text{ M}$$

ومن ثم فإنّ تركيز كلٍ من $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ و NaOH بعد 10 min هو:

$$[\text{NaOH}]_{600} = 0.05 - 0.04342 = 0.00658 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3]_{600} = 0.1 - 0.04342 = 0.05658 \text{ M}$$

وعندما $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ نحصل على ما يلي:

$$x_{3600} = 0.05 \left(1 - \frac{1}{1+39.6} \right) = 0.04877 \text{ M}$$

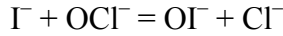
ومن ثم فإن تركيز كلٍ من NaOH و C₂H₅COOCH₃ بعد 1 h هو :

$$[\text{NaOH}]_{3600} = 0.05 - 0.04877 = 0.00123 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3]_{3600} = 0.1 - 0.04877 = 0.05123 \text{ M}$$

لاحظ أن النتائج لا تختلف إلا قليلاً عن تلك المعيّنة من العلاقة العامة (iii).

٢٢- تتعلق سرعة التفاعل:



الذي يتم في محلول مائي بشكل كبير بـ pH الوسط، حُدّدت السرعة الابتدائية للتفاعل عند الدرجة 298 K وعند pH ثابتة وعند تراكيز مختلفة من المواد المتفاعلة فحُصل على النتائج التالية:

التجربة	$[\Gamma]_0, \text{M}$	$[\text{OCI}^-]_0, \text{M}$	$v_0, \text{M.s}^{-1}$
1	0.0010	0.0010	6.1×10^{-5}
2	0.0010	0.0012	7.3×10^{-5}
3	0.0010	0.0014	8.5×10^{-5}
4	0.0011	0.0010	6.7×10^{-5}
5	0.0013	0.0010	7.9×10^{-5}

والمطلوب:

أ- عيّن المراتب الجزئية والمرتبة الكلية وثابت السرعة للتفاعل.

$$v = k[\Gamma]^x[\text{OCI}^-]^y$$

ب- احسب في التجربة الثانية الزمن اللازم حتى يصبح $[\Gamma] = [\Gamma]_0/5$ ثم الزمن

اللازم حتى يصبح $[\text{OCI}^-] = [\text{OCI}^-]_0/5$.

ج- احسب زمن نصف التفاعل عند شروط التجربة الأولى.

الحل:

أ- لإيجاد المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة لليوديد، x، نأخذ البيانات من التجربة الأولى

والرابعة الخامسة، فنحصل على ما يلي:

$$6.1 \times 10^{-5} = k(0.0010)^x(0.001)^y \quad \text{(i)}$$

$$6.7 \times 10^{-5} = k(0.0011)^x(0.001)^y \quad \text{(ii)}$$

$$7.9 \times 10^{-5} = k(0.0013)^x(0.001)^y \quad \text{(iii)}$$

نحصل من العلاقتين (i) و (ii) على ما يلي:

$$\frac{6.7 \times 10^{-5}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{k(0.0011)^x(0.001)^y}{k(0.0010)^x(0.001)^y} \Rightarrow \frac{6.7}{6.1} = \left(\frac{11}{10}\right)^x \Rightarrow 1.1 = (1.1)^x \Rightarrow x = 1$$

أو من العلاقتين (iii) و(ii) نحصل على ما يلي:

$$\frac{7.9 \times 10^{-5}}{6.7 \times 10^{-5}} = \frac{k(0.0013)^x (0.001)^y}{k(0.0011)^x (0.001)^y} \Rightarrow \frac{7.9}{6.7} = \left(\frac{13}{11}\right)^x \Rightarrow 1.18 = (1.18)^x \Rightarrow x = 1$$

أو من العلاقتين (iii) و(i) نحصل على ما يلي:

$$\frac{7.9 \times 10^{-5}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{k(0.0013)^x (0.001)^y}{k(0.0010)^x (0.001)^y} \Rightarrow \frac{7.9}{6.1} = \left(\frac{13}{10}\right)^x \Rightarrow 1.3 = (1.3)^x \Rightarrow x = 1$$

أي أنّ المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لشوارد اليوديد هي من المرتبة الأولى.

لإيجاد المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لشاردة الهيبوكلوريت، y ، نأخذ البيانات

من التجربة الأولى والثانية والثالثة، فنحصل على ما يلي:

$$7.3 \times 10^{-5} = k(0.0010)^x (0.0012)^y \quad (\text{iv})$$

$$6.1 \times 10^{-5} = k(0.0010)^x (0.001)^y \quad (\text{v})$$

$$8.5 \times 10^{-5} = k(0.001)^x (0.0014)^y \quad (\text{vi})$$

نحصل من العلاقتين (iv) و(v) على الآتي:

$$\frac{7.3 \times 10^{-5}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{k(0.001)^x (0.0012)^y}{k(0.001)^x (0.001)^y} \Rightarrow \frac{7.3}{6.1} = \left(\frac{12}{10}\right)^y \Rightarrow 1.2 = (1.2)^y \Rightarrow y = 1$$

أو من العلاقتين (vi) و(v) نحصل على ما يلي:

$$\frac{8.5 \times 10^{-5}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{k(0.001)^x (0.0014)^y}{k(0.001)^x (0.001)^y} \Rightarrow \frac{8.5}{6.1} = \left(\frac{14}{10}\right)^y \Rightarrow 1.4 = (1.4)^y \Rightarrow y = 1$$

أو من العلاقتين (vi) و(iv) نحصل على الآتي:

$$\frac{8.5 \times 10^{-5}}{7.3 \times 10^{-5}} = \frac{k(0.001)^x (0.0014)^y}{k(0.001)^x (0.0012)^y} \Rightarrow \frac{8.5}{7.3} = \left(\frac{14}{12}\right)^y \Rightarrow 1.6 = (1.16)^y \Rightarrow y = 1$$

أي أنّ المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لشوارد الهيبوكلوريت هي من المرتبة الأولى.

وتكون المرتبة الكلية للتفاعل هي المرتبة الثانية. يُصبح قانون السرعة بالشكل التالي:

$$v_o = k_2 [I^-]_o [OCl^-]_o \quad (\text{vii})$$

نحسب ثابت سرعة التفاعل من العلاقة (vii) وذلك كما يلي:

$$k_2 = \frac{v_o}{[I^-]_o [OCl^-]_o} \quad (\text{viii})$$

وبالتعويض من التجارب المختلفة ينتج لدينا ما يلي:

$$(k_2)_1 = \frac{6.1 \times 10^{-5}}{(0.001)(0.001)} = 61 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$(k_2)_2 = \frac{7.3 \times 10^{-5}}{(0.001)(0.0012)} = 60.833 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$(k_2)_3 = \frac{8.5 \times 10^{-5}}{(0.001)(0.0014)} = 60.714 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$(k_2)_4 = \frac{6.7 \times 10^{-5}}{(0.0011)(0.001)} = 60.909 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$(k_2)_5 = \frac{7.9 \times 10^{-5}}{(0.0013)(0.001)} = 60.769 M^{-1} \cdot s^{-1}$$

وتكون القيمة المتوسطة لثابت السرعة هي:

$$(k_2)_{av} = 61 + 60.833 + 60.714 + 60.909 + 60.769 = \mathbf{60.846 M^{-1} \cdot s^{-1}}$$

ب- بما أنه في التجربة الثانية التراكيز البدائية غير متساوية لذلك نطبق قانون السرعة التكاملي في الحالة العامة التالي:

$$k_2 t = \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (\text{ix})$$

وبعزل t ينتج لدينا:

$$t = \frac{1}{(b-a)k_2} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (\text{x})$$

وفي هذه الحالة يجب حساب (a-x) و (b-x) عند الزمن $t_{4/5}$ بالنسبة لشوارد اليوديد، ويتم ذلك كما يلي:

$$\frac{[I^-]}{[I^-]_o} = \frac{(a-x)}{a} = \frac{1}{5} \Rightarrow (a-x) = \frac{a}{5} = \frac{0.001}{5} = 2 \times 10^{-4} M$$

وبالتالي فإن:

$$x = a - (a-x) = 0.001 - 2 \times 10^{-4} = 8 \times 10^{-4} M$$

$$(b-x) = 0.0012 - 0.0008 = 0.0004 M$$

وبالتعويض في العلاقة (x) نحصل على ما يلي:

$$t_{4/5, I^-} = \frac{1}{(0.0012 - 0.001)60.846} \ln \frac{0.001 \times 0.0004}{0.0012 \times 0.0002} = 41.977 s$$

أما من أجل حساب الزمن حتى يكون $[OCI^-] = [OCI^-]_o / 5$ فننتبع ما يلي:

$$\frac{[OCl^-]}{[OCl^-]_0} = \frac{(b-x)}{b} = \frac{1}{5} \Rightarrow (b-x) = \frac{b}{5} = \frac{0.0012}{5} = 0.00024M$$

وبالتالي فإن:

$$x = b - (b-x) = 0.0012 - 0.00024 = 0.00096 M$$

$$(a-x) = 0.001 - 0.00096 = 0.00004 M$$

وبالتعويض في العلاقة (x) نحصل على ما يلي:

$$t_{4/5, OCl^-} = \frac{1}{(0.0012 - 0.0001)60.846} \ln \frac{0.001x0.00024}{0.0012x0.00004} = 132.255s$$

ج- نلاحظ من التجربة الأولى أن التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة متساوية ومن ثم

فإن علاقة السرعة تُصبح بالشكل التالي:

$$-\frac{d[I^-]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$$

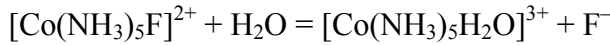
وتكاملها يُعطي علاقة السرعة بشكلها التكاملي التالي:

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \Rightarrow t = \frac{1}{k_2} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (xi)$$

عندما $t = t_{1/2}$ فإن $(a-x) = a/2$ ونؤول العلاقة (xi) إلى:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} = \frac{1}{60.846 \times 0.001} = 16.435s$$

٢٣- درس التفاعل:



في محلول مائي بوجود حفاز حمضي، فوجد أن حركية التفاعل تتبع قانون السرعة

من الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[Co(NH_3)_5F^{2+}]}{dt} = k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^x [H^+]^y$$

وحُصل على النتائج التالية:

T, K	$[Co(NH_3)_5F^{2+}]$, M	$[H^+]$, M	$t_{1/2}$, h	$t_{3/4}$, h
298	0.1	0.01	1.0	2.0
298	0.2	0.02	0.5	1.0
308	0.1	0.01	0.5	1.0

والمطلوب:

- أ- أوجد قيم المراتب الجزئية، وثابت السرعة عند الدرجتين 298 K و 308.
- ب- احسب المعامل الدرحراري والطاقة التنشيطية للتفاعل.
- ج- احسب تراكيز المعقد بعد مضي 0.5 h و 1 h و 2 h وذلك من مُعطيات السطر الأول.

الحل:

أ- بما أنّ مُعطيات السطر الأول من الجدول نجد أنّ $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ فالتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للشاردة المعقدة، أي أنّ $x = 1$. كما يُلاحظ من مقارنة السطرين الأول والثاني أنّ تضاعف $[H^+]$ يؤدي إلى تناقص زمن نصف التفاعل إلى النصف مع تضاعف الزمن $t_{3/4}$ فالتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للحفاز، أي $y = 1$. ويصبح قانون السرعة بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[Co(NH_3)_5F^{2+}]}{dt} = k[Co(NH_3)_5F^{2+}][H^+]$$

وحيث إنّ التفاعل حفزي حمضي فإنّ تركيز H^+ يبقى ثابتاً، وبالتالي تؤول علاقة السرعة إلى الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[Co(NH_3)_5F^{2+}]}{dt} = k_{app}[Co(NH_3)_5F^{2+}]$$

حيث يكون ثابت السرعة الظاهري هو:

$$k_{app} = k[H^+] \quad (i)$$

وبما أنّ التفاعل من المرتبة الأولى الظاهرية فإنّ:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{app} = 0.693/k_{app} \quad (ii)$$

ومن ثم يكون ثابت السرعة الظاهري:

$$k_{app} = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad (iii)$$

ويكون عند الدرجة 298 K ما يلي:

$$(k_{app})_{298} = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1} = 0.693 hr^{-1} \Rightarrow$$

$$k_{298} = \frac{(k_{app})_{298}}{[H^+]} = \frac{0.693}{0.01} = 69.3 M^{-1} hr^{-1}$$

وعند الدرجة 308 K ما يلي:

$$(k_{app})_{308} = \frac{0.693}{(t_{1/2})_{308}} = \frac{0.693}{0.5} = 1.386 \text{ hr}^{-1}$$

$$k_{2308} = \frac{(k_{app})_{308}}{[H^+]} = \frac{1.386}{0.01} = 138.6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$$

ب- يُعرّف المعامل الدرحراري بالعلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{k_{308}}{k_{298}} = \frac{138.6}{69.3} = 2$$

تُستخدم لحساب الطاقة التنشيطية علاقة أرينيوس عند درجتَي حرارة التالية:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = \frac{8.314 \times 308 \times 298}{308 - 298} \ln \frac{138.6}{69.3} = 52893.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ج- يُحسب تركيز المادة المتفاعلة (الشاردة المعقدة) من أجل تفاعل من المرتبة الأولى

الظاهرية من العلاقة التالية:

$$[A] = [A]_o \exp(-k_{app}t)$$

ومن ثم يكون تركيز الشاردة المعقدة بعد 0.5 hr هو:

$$[Co(NH_3)_5 F^{2+}] = 0.1 \exp(-0.693 \times 0.5) = 0.0707 \text{ M}$$

وبعد مضي ساعة من الزمن يُصبح تركيز الشاردة المعقدة هو:

$$[Co(NH_3)_5 F^{2+}] = 0.1 \exp(-0.693 \times 1) = 0.05 \text{ M}$$

يمكن التوصل إلى النتيجة عينها إذا لاحظنا أنّ $t = 1 \text{ hr}$ ما هو إلا زمن نصف

التفاعل. وبعد مضي ٢ ساعة من الزمن يصبح تركيز الشاردة المعقدة هو:

$$[Co(NH_3)_5 F^{2+}] = 0.1 \exp(-0.693 \times 2) = 0.025 \text{ M}$$

يمكن التوصل إلى النتيجة ذاتها أيضاً إذا لاحظنا أنّ $t = 2 \text{ hr}$ ما هو إلا زمن

$t_{3/4}$ التفاعل.

الملاحق

الملاحق (١) قيم ثابت العزل الكهربائي (السماحية النسبية) ϵ_r لبعض المواد عند الدرجة العادية.

المادة	ϵ_r	المادة	ϵ_r
Vacuum	1	Air	1.0059
CCl ₄	2.228	cyclohexane	2.015
C ₆ H ₆	2.274	CS ₂	2.6
CH ₃ OH	32.63	C ₂ H ₅ OH	24.30
Ethylene glycol	37	C ₆ H ₅ NO ₂	34.82
H ₂ O	78.54 80.4 (20 °C) 55.3 (100 °C)	glycerol	42.5 41.2 (0 °C) 47 (25 °C)
Furfural	42.0	Formamide	84.0 (20 °C)
HF	83.6 (0 °C)	HCN	158 (0 °C)
Polyethylene	2.25	Teflon	2.1
Paper	3.85	Glass	5-10
Rubber	7	SiO ₂	3.9

الملاحق (٢) وحدات مختارة من الجملة الدولية SI.

أ- وحدات أساسية:

الرمز	اسم الوحدة	الكمية الفيزيائية
m	المتر	الطول
kg	الكيلوغرام	الكتلة
s	الثانية	الزمن
A	الأمبير	التيار الكهربائي
K	كلفن	درجة الحرارة

ب- وحدات مشتقة:

$N = \text{kg.m.s}^{-2} = \text{J.m}^{-1}$	نيوتن	القوة
$\text{Pa} = \text{N.m}^{-2}$	باسكال	الضغط
$\text{J} = \text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$	الجول	الطاقة
$C = \text{A.s}$	الكولوم	الشحنة الكهربائية
$V = \text{N.m.C}^{-1} = \text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}.\text{A}^{-1}$	الفولت	فرق الجهد الكهربائي
$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$	الهرتز	التردد

ج- عوامل التحويل:

1 Pa	1 m
1 N.m ⁻²	10 ⁶ μm
10 ⁻³ bar	10 ⁹ nm
9.899x10 ⁻⁶ atm	10 ¹⁰ Å
7.501x10 ⁻³ Torr	10 ¹² pm

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 101325 \text{ N.m}^{-2} (= \text{Pa}) = 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ N.m}^{-1} = 1 \text{ kg.s}^{-2} = 6.022 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{Å}^2$$

الملحق (٣) معاملات تحويل الطاقة

	kJ.mol ⁻¹	kcal.mol ⁻¹	eV	cm ⁻¹
1 kJ.mol ⁻¹ =	1	0.23901	0.010363	83.591
1 kcal.mol ⁻¹ =	4.184	1	0.043360	349.73
1 eV =	96.490	23.062	1	8066
1 cm ⁻¹ =	0.011963	2.8594x10 ⁻³	1.2397x10 ⁻⁴	1

الملحق (٤) قيم بعض الثوابت الفيزيائية.

القيمة	الرمز	الثابت
6.626176x10 ⁻³⁴ J s	h	ثابت بلانك
6.022045x10 ²³ mol ⁻¹	L or N _A	عدد افوغادرو
9.648456x10 ⁴ C mol ⁻¹	F	ثابت فاراداي
8.31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹	R	ثابت الغازات العام
1.987192 cal K ⁻¹ mol ⁻¹		
0.0820569 L atm K ⁻¹ mol ⁻¹		
1.380662x10 ⁻²³ J K ⁻¹	k = R/L	ثابت بولتزمان
2.99792458x10 ⁸ m s ⁻¹	c	سرعة الضوء في الفراغ
1.6605655x10 ⁻³¹ kg	amu	وحدة الكتل الذرية

دليل المصطلحات العلمية

عربي - إنكليزي

-A-

Accommodation coefficient	مُعامل الإِراحة
Acid-base reaction	تفاعل حمض - أساس
Activated complex theory	نظرية المعقد الفعّال
Activation energy	طاقة التنشيط، طاقة التفعيل
Activity	فعالية
Activity coefficient	مُعامل الفعالية
Adhesion	التصاق
Adsorbate	ممتز، مدمص
Adsorbent	ماز، دامص
Adsorption isotherm	منحني امتزاز متساوي الدرجة
Affinity	إلفة
Analysis	تحليل
Apparatus	جهاز
Aqueous solution	محلول مائي
Athermal	ليس هناك تأثير حراري
Attractive forces	قوى تجاذب
Autocatalysis	تحفيز ذاتي، وساطة ذاتية

-B-

Balance	ميزان
Base	قاعدة، أساس
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائي الجزيئة
Binary liquid mixtures	مزائج سائلة ثنائية
Boiling point (B.P.)	درجة الغليان، نقطة الغليان

Boltzmann`s constant (k)	ثابت بولتزمان
Branching reaction	تفاعلات متفرعة (متوازية)
-C-	
Cage solvent	قفص المُحل
Capacity	سعة
Catalysis	حفز، وساطة
Catalyst	حفاز، وسيط
Catalytic reaction	تفاعل حفزي، تفاعل وساطي
Chain carrier	حامل السلسلة
Chain reaction	تفاعل سلسلي
Character	صفة، ميزة
Characteristic frequency	تواتر مميز
Charge	شحنة
Chemical change	تغير كيميائي، تحوّل كيميائي
Chemical potential	كمون كيميائي
Classification	تصنيف
Cohesion energy density	كثافة طاقة التماسك
Collapse	تقوض
Collision	اصطدام، تصادم
Collisional efficiency	مردود الصدم
Collisions theory	نظرية التصادمات
Combination	اتحاد
Compacting	تراص
Complex	معقد
Conductor	ناقل
Concurrent reaction	تفاعلات متوازية

Consecutive reaction	تفاعلات متعاقبة (متتالية)
Counter	عدّاد
Counter- ions	شوارد معاكسة
Cracking	تكسير، تقطير هدام (لنواتج البترول)
Cracks	تشققات
Critical	حرج
Cross section area	سطح المقطع العرضي

-D-

Deactivation	تخميد، تثبيط
Decomposition	تفكك
Dehydration	نزع الماء
Denaturation	تحويل الصفات الطبيعية
Density	كثافة
Deposition	ترسيب
Depression	انخفاض
Desorption	مخ، انتزاز
Detector	كاشف
Diameter of collision	قطر الصدم
Diffusion-controlled reaction	تفاعل موجّه بالانتشار
Diffusion potential	كمون نفوذّي
Dipole	ثنائي قطب
Discharge	انفراغ
Dispersion forces	قوى تشتت
Displacement reaction	تفاعل إزاحة
Dissociation	تشرّد، تحلّل، تفكك
Dissolve	حل، يذيب

Dissolution تحلل، تفكك

Distribution توزع

-E-

Effect تأثير، مفعول

Efficiency مردود

Electrical double layer طبقة كهربائية مزدوجة

Electrolyte كهليلت

Electrostatic كهرساكن

Electrostriction التقبض الكهربائي

Elevated temperature درجة حرارة مرتفعة

Emigration هجرة

Energy level مستوي طاقي

Equation معادلة

Equilibrium توازن

Exchange reaction تفاعل تبادل

Expanded مُتمددة

Explosion reaction تفاعل انفجاري

Exothermic reaction تفاعل ناشر للحرارة

-F-

Factor عامل

Fast reaction تفاعل سريع

Film غشاوة، فلم

First order reaction تفاعل مرتبة أولى

Flash photolysis التحلل بالضوء الوميضي

Flow system جملة تدفقية

Formation تشكّل، تكوّن

Forward reaction تفاعل مباشر (مُتقدم)

Fragment	نُتْقَة، شظية
Free energy	طاقة حرة
Frequency	تواتر
Function	تابع، وظيفة

-G-

Gap energy	فجوة طاقة
Gauges	مقاييس
Graphical	بياني
Ground state	السوية الطبيعية
Group	مجموعة

-H-

Half - time	زمن نصف، حياة النصف
Hard-soft interaction principle	مبدأ التأثير قاسي - طري (قوي-ضعيف)
Heterogeneous catalysis	حفز غير متجانس
Homogeneous catalysis	حفز متجانس، وساطة متجانسة
Hydration	إمَاهَة
Hydrolysis	حلْمَة
Hydrostatic pressure	الضغط الهيدروستاتيكي
Hygroscopic	ماص للرطوبة

-I-

Ideal solution	محلول مثالي
Internal pressure	الضغط الداخلي
Inert	خامل
Infinitely dilute	لا متناه التمديد
Inflection point	نقطة انعطاف
Infra-red (IR)	تحت الحمراء ، مادون الحمراء
Inhibitor	مُثَبِّط، مُعَيِّق

Initiation reaction	تفاعل بدء
Intermediate	مركب مرحلي
Intermolecular inter actions	القوى المتبادلة ما بين الجزيئات
Intimate mechanism	آلية حميمية
Ionic conductivity	ناقلية شاردية، ناقلية أيونية
Ionic strength	القوة الشاردية، القوة الأيونية
Irreversible reaction	تفاعل لا عكوسي
Isosteric	متساوي التركيب
Isotherm	متساوي الدرجة
Isotropic	متماثل الخواص
	-J-
Joule	جول
	-K-
Kinetic energy	الطاقة الحركية
Kinetic salt effect	تأثير الملح الحركي
Kinetics	حركية
	-L-
Labelled	موسومة
Lattice	شبكة
Ligand	مُرتبطة
Limiting	حدي
Localized	مُتوضع
	-M-
Mean ionic activity	متوسط الفعالية الشاردية
Mechanism of reaction	آلية التفاعل
Metal	معدن
Method	طريقة

Microporosity	المسامية الدقيقة
Mixture	مزيج
Mobility	قابلية الحركة
Molecularity of reaction	جزيئية التفاعل
Mole fraction	الكسر المولي
Moment of inertia	عزم العطالة
Monochromatic	وحيد اللون
Monolayer capacity (v_m or x_m)	سعة الطبقة الأحادية
Moving boundary	الحدّ المتحرك
-N-	
Neutralization	التعديل
Non-porous	غير مسامي
Normality	العيارية
-O-	
Optical density	الكثافة الضوئية
Order of reaction	مرتبة التفاعل
Oxidation-reduction reaction	تفاعل أكسدة - إرجاع
Oxidizing agent	عامل مؤكسد
-P-	
Parallel reactions	تفاعلات متوازية
Perturbation	إزاحة، تخريب
Photochemical reaction	تفاعل فوتوكيميائي أو ضوئي
Plateau	هضبة ، سهل مسطح
Polarization	قطبية، استقطاب
Porous solid	صلب مسامي
Potential energy	الطاقة الكامنة
Potential theory of adsorption	نظرية كمون الامتزاز

Precipitation	ترسيب
Pre-exponential	السابق للأس
Preferentially adsorption	امتزاز تفضيلي
Pressure	ضغط
Probability	احتمالية
Propagation reaction	تفاعل الانتشار
-Q-	
Quantity	كمية
Quantum yield	المردود الكوانتي
Quartz	كوارتز
Quencher	مُخمّد
-R-	
Radiant energy	طاقة إشعاعية
Radical	جذر حر
Radius	نصف قطر
Rate	مُعدّل، سرعة
Rate constant	ثابت السرعة
Reactants	مواد متفاعلة
Reaction coordinate	إحداثي التفاعل، مسار التفاعل
Refractive index	قربنة انكسار
Relative pressure (P/P ₀)	ضغط نسبي
Relaxation methods	طرائق الاستراحة (الاسترخاء)
Relaxation time	زمن الاستراحة
Replacement	إزاحة
Reproducible	مُتكررة، يمكن إعادة إنتاجها
Repulsive forces	قوى تدافع
Residence time	زمن الإقامة

Resistance	مقاومة
Resonance	طنين
Retraction	انكماش، تقلص
Reverse reaction	تفاعل عكسي
Reversible reaction	تفاعل عكوس

-S-

Saddle point	نقطة الصهوة
Sample	عينة
Saturated	مُشبع
Sequential reactions	تفاعلات متتالية
Shock tube	أنبوب الصدمة
Sintering	تلبّد حراري
Solubility parameter	عامل الانحلالية
Solubility product	جداء قابلية الانحلال
Solvation	استحلال، حلّة
Solvent bonding	ارتباط المُحل
Sorption	النشف (امتزاز وامتصاص معاً)
Specific surface area	السطح النوعي، المساحة السطحية النوعية
Spectrum	طيف
Spreading coefficient	مُعامل الانتشار
Stationary-state hypothesis	فرضية الحالة المستقرة
Surface area	السطح النوعي
Surface tension	توتر سطحي
Symmetry	تناظر، تناسق
Synthesis	اصطناع

-T-

Termination reaction	تفاعل الانتهاء
----------------------	----------------

Thermal treatment	المُعَالَجَة الحرّارِيَة
Thermodynamic quantities	كَمِيّات ترمودِينامِيكِيَة
Thermostat	مُنظَم حرّارِي (ترموسِتات)
Thin films	غشّاوات رَقِيقَة، أَفلام رَقِيقَة
Trajectory	مَسار المَقْدُوف
Transient equilibrium	توازِن موقْت أو عابِر
Transition state	حالة انْتِقالِيَة
Transport property	خاصَة النَقْل
Trimolecular reaction	تفاعل ثلاثِي الجزيئَة
	-U-
Ultra-violet (UV)	فوق البنفسجِي
Unstable	غير ثابت
	-V-
Vapour	بخار
Variation	اختلاف، انحراف، تغيّر
Velocity of reaction	سرعة التفاعل
Vibration	اهتزازِي
Viscosity	لزوجة
Visible (Vis)	مرئي
	-W-
Wave length (λ)	طول الموجة
Weight	وزن
	-X-
Xerogel	هلام جاف
X-ray	أشعة سينيّة
	-Z-
Zero-point energy	طاقة نقطة الصفر

المراجع الأجنبية

- 1- ARNAUT, L.; FORMOSINHO, S.; BURROWS, H., 2007- "**Chemical Kinetics from Molecular Structure to Chemical Activity**", Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Netherlands.
- 2- MORTIMER, R.G., 2000- "**Physical Chemistry**", 2nd Ed., Academic Press, San Diego, USA.
- 3- ADAMSON, A.W., 1982- "**Physical Chemistry of Surfaces**", 4th Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore.
- 4- ATKINS, P.W., 1990- "**Physical Chemistry**", 4th Ed., ELBS with Oxford University Press, Oxford.
- 5- BHADURI S. AND MUKESH D., 2000- "**Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications**", Wiley Interscience, New York.
- 6- GATES, B.C., 1992- "**Catalytic Chemistry**", John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore.
- 7- HOUSE J.E., 2007- "**Principles of Chemical Kinetics**", 2nd Ed., Academic Press, Amsterdam, London and New York.
- 8- INGLEZAKIS V.J. and POULOPOULOS S.G., 2006- "**Adsorption, Ion Exchange, Catalysis**", Elsevier, London and New York.
- 9- JACKSON S.D. and HAGREAVES J.S.J., Ed., 2009- "**Metal Oxide Catalysis**", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 10- MURZIN D. and SALMI T., 2005- "**Catalytic Kinetics**", Elsevier Science, London and New York.
- 11- SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W. and NIBLER, J.W., 1989- "**Experiments in Physical Chemistry**", 5th Ed., McGraw-Hill Book Com., New York, London and Tokyo.
- 12- SOMORJAI G.A., 1994- "**Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**", Wiley Interscience, New York.
- 13- PANCHENKOV G.M., LEBEDEF F.P., 1985- "**Chemical Kinetics and Catalysis**", Jimia, Moscow (in Russian).
- 14- MOORE, W.J., 1970- "**Physical Chemistry**", 4th Ed., Longman, London.
- 15- ROSENBERG, R. M., 1977- "**Principles of Physical Chemistry**", Oxford Univ. Press, New York.
- 16- ADAMSON, A.W., 1979- "**A Textbook of Physical Chemistry**", 2nd Ed., International Edition, Academic Press, London and New York.

- 17- BARROW G.M., 1973- "***Physical Chemistry***", 3rd Ed., Mc Graw Hill, London and New York.
- 18- GERAMISOV, Ta., 1974- "***Physical Chemistry***", Mir Pub. (In English), Moscow.
- 19- LAIDLER K.J., 1973- "***Chemical Kinetics***", 2nd Edition, Mc Graw Hill Pub., New Delhi and New York.
- 20- CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J.W., 2003- "***Concepts of Modern Catalysis and Kinetics***", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 21- WOJCIECHOWSKI. B. W.; RICE, N.M., 2003- "***Experimental Methods in Kinetic Studies***", Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Netherlands.

Aleppo University Publications
Faculty of Science



KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS (THEORITICAL PART)

By

Dr. M. NASOUH ALAYA

Prof. Physical Chemistry

Academic Year
2012/2013

تم تدقيق الكتاب علمياً من قبل:

الدكتور
ماهر كرمان

الدكتور
نبيل شيخ قروش

الدكتور
بهجت فلاذي

تم تدقيق الكتاب لغوياً من قبل:

مدير الأعمال
كمال جاموس

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة
لمدرسة الكتب والمطبوعات الجامعية

