المحاضرة السابعة:

تعرف ديناميكية التفاعل بأنها مجموع الأسس (القوى) لمكونات التركيز المعبرة عن معدل التفاعل كما أن ديناميكية التفاعل تختلف باختلاف التفاعلات.

أنواع ديناميكية التفاعلات **Kinds of Order Kinetics**

1- Zero Order Kinetics

وهو زيادة تركيز المواد المتفاعلة كثيرا لدرجة لا تغير معدل التفاعل. ولنفرض ان المادة المتفاعلة **A** تتحول إلى ناتج التفاعل **P** كالأتي:- $A \rightleftharpoons P$ .....(1)

وعادة يقل تركيز المادة المتفاعلة بمرور الزمن ولذلك يكون $R \rightleftharpoons \frac{-dA}{dt} K$ .....(2)

حيث أن:

R: هو معدل التفاعل.

$\frac{-dA}{dt}$: هو النقص الحاصل في تركيز المادة المتفاعلة بتغير الزمن وهو يعبر عن معدل التفاعل.

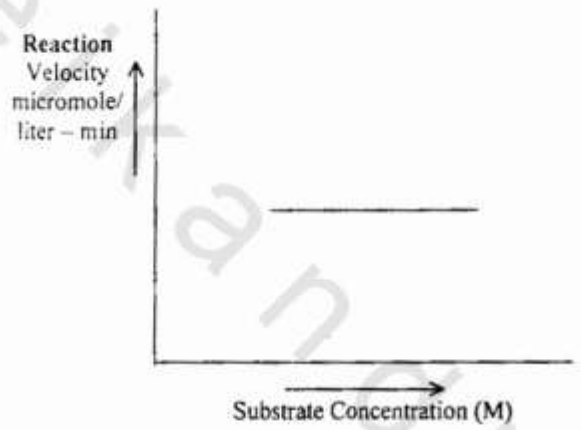
K: هي كمية ثابتة.

وعند أجراء التحويرات للمعادلة (2) يحصل الأتي $-dA = dtK$ .....(3)

وعندما نأخذ تكامل المعادلة (3) يحصل الأتي: $\int_{A0}^{A} dA = K \int_{0}^{A} dt$ ..... (4)

وبعبارة أخرى $-(A - A_0) = K(t - 0)$ .....(5) أو $A_0 - A = KT$

ان الشكل المرقم (6-1) يوضح علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من نوع **Zero Order Kinetics**



شكل رقم (٦-١): علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من نوع **Zero Order Kinetics**

2- التفاعل من نوع **First Order Kinetics**

ان معدل تفاعل من الدرجة الأولى عند درجة حرارة معينة، يعتمد فقط على القوة الأولى لتركيز مادة متفاعلة واحدة.

وهو أن زيادة تركيز المواد المتفاعلة تؤثر كثيراً على معدل التفاعل ولنفرض ان مادة التفاعل **A** تتحول الى ناتجي التفاعل **B** و **C** كالأتي: $A \longrightarrow B + C$ فيكون معدل التفاعل كالأتي:

$$R = \frac{-dA}{dt} = KA \qquad \text{.....(8)}$$

حيث أن:

R: هو معدل التفاعل.

$\frac{-dA}{dt}$: هو تعبير آخر عن معدل التفاعل

K: هي كمية ثابتة.

A : هو تركيز المادة المتفاعلة. وعند تحوير المعادل (8) يحصل الأتي:

$$\frac{-dA}{dt} = Kdt \qquad \text{.....(9)}$$

كما تحور المعادلة (9) الى ما يأتي:

$$-d\ ln\ A = Kdt \qquad \text{(10) .....}$$

وعندما يؤخذ تكامل المعادلة (10) يحدث الأتي: $-\int_{A0}^{A} d\ ln\ A = K\int_{0}^{A} dt$ ..... (11)

أو تحور الى ما يأتي: $-ln\frac{A}{A_0} = K(T-0)$ ..... (12)

أو تحور الى ما يأتي: $-ln\frac{A}{A_0} = KT$ ..... (13)

أو تحور الى ما يأتي: $ln\frac{A_0}{A} = KT$ ..... (14)

أو تحور الى ما يأتي: $2.31\ Log\frac{A_0}{A} = KT$ ..... (15)

وتعتبر المعادلة الأخيرة هي الأسهل تطبيقاً عند معالجة النتائج التجريبية ولهذا يقال عن تفاعل ما بأنه من الدرجة الأولى فيما لو يعطي رسم $Log\frac{A_0}{A}$ أو **Log A** ضد **t** خطاً مستقيماً كما في الشكل (6−2). ويمكن استعمال ميل الخط المستقيم الناتج للحصول على قيمة ثابت المعدل **K**.

ومن التفاعلات التي تخضع بصورة أكيدة الى معدل من الدرجة الأولى هي التفاعلات البسيطة لأنحلال المواد النشطة اشعاعياً وهنا يستعاض عن التركيز بكمية ذات علاقة به وهي شدة الأشعاع فإن كانت شدة الأشعاع الأبتدائية هي I_0 عند **t=0** فإذا تناقضت هذه الشدة وأصبحت **I** عند فترة زمنية لاحقة **t** فعندها نستطيع أن تكتب قانون المعدل بصيغ تشابه الصيغ التي ذكرت عن قانون معدل التفاعلات من الدرجة الأولى وكما يأتي

$$log\frac{I_0}{I} = \frac{K}{2.303}t$$

$$logI = -\frac{K}{2.303}t + logI_0$$

ويطلق على الثابت **K** في هذه الحالة بثابت معدل الأنحلال. فإن كان تفاعل الأنحلال من الدرجة الأولى فعلاً فإن رسم **logI** ضد **t** أو $log\frac{I_0}{I}$ ضد **t** يجب أن يعطي خطاً مستقيماً وميل هذا الخط المستقيم يساوي ثابت معدل الأنحلال.

عمر النصف لتفاعل من الدرجة الأولى:

ومما يذكر أنه عند استعمال نصف مادة التفاعل في منتصف الوقت فان المعادلة (15) تصبح كالأتي:

$$2.31\ log\frac{2}{1} = KT_{\frac{1}{2}} \qquad \text{.....} \ (16)$$

وتختصر المعادلة (16) الى ما يأتي

$$log2 = \frac{KT_{\frac{1}{2}}}{2.31} \qquad \text{.....} \ (17)$$

وعند استعمال **log 2** يكون الأتي:

$$0.3 = \frac{KT_{\frac{1}{2}}}{2.31} \qquad \text{.....}(18)$$

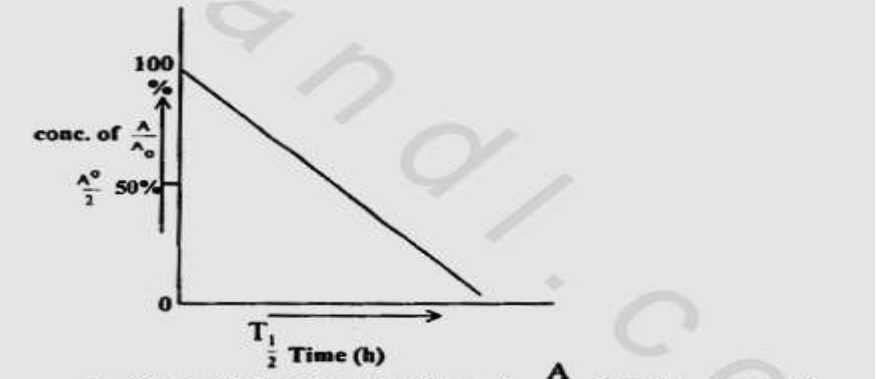
ويمكن ان تختصر المعادلة (18) الى ما يأتي $KT_{\frac{1}{2}} = 0.3 \times 2.31$

$$KT_{\frac{1}{2}} = 0.693 \qquad \text{.....} \ (19)$$

ويمكن اختصار المعادلة (19) الى أكثر من ذلك $T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K}$

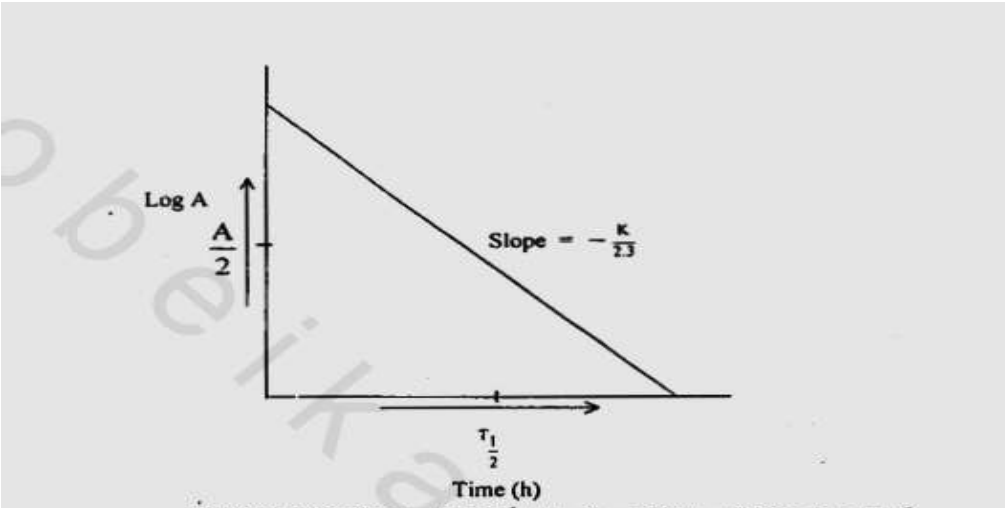
وهذه النتيجة تبين وجود علاقة عكسية بسيطة بين **K** و $t_{1/2}$ وعلاوة على ذلك بما أن التعبير الأخير لا يحتوي على مصطلح للتركيز أو لكمية المادة المعينة فإن الزمن اللازم لكي يتفاعل نصف المادة لا يعتمد على التركيز الأبتدائي أو على الكمية الأبتدائية لتلك المادة؛ ولهذا السبب فإن فكرة عمر النصف تعتبر ذات اهمية كبيرة بالنسبة للتفاعلات من الدرجة الأولى، اذ أن عمر النصف في التفاعلات ذات الدرجات الأعلى، كما سنرى يعتمد على التركيز الأبتدائي للمادة وعلى ثابت المعدل **K** ولذا يكون عمر النصف في مثل هذه الأحوال قليل الفائدة.

ومما يذكر أنه عند رسم المنحنى البياني لعلاقة $\frac{A}{A_0}$ مع الزمن يحصل الشكل المرقم (6 −2)



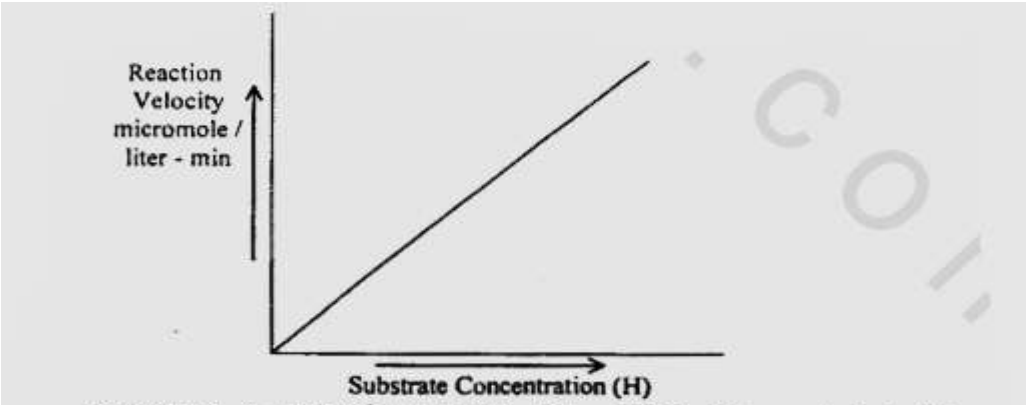
شكل رقم (٦-٢): علاقة نسبة تركيز $\frac{A}{A_o}$ مع الزمن عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

ولكن عندما يؤخذ منحنى علاقة لوغارتم تركيز مادة التفاعل مع الزمن يحدث الشكل المرقم (3-6)



شكل رقم (٦-٣): علاقة لوغاريتم مادة التفاعل مع الزمن عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

أما إذا أخذ منحنى علاقة سرعة التفاعل بتركيز مادة التفاعل يحدث الشكل المرقم (6 -4)



شكل رقم (٦-٤): منحنى علاقة سرعة التفاعل مع تركيز مادة التفاعل عندما يكون التفاعل من نوع First Order Kinetics

3- التفاعل من نوع **Second order kinetics**

يصنف تفاعل ما من الدرجة الثانية ان كان معدل يتناسب مع مربع تركيز أحدى المواد او مع حاصل ضرب تركيز مادتين وكل منهما مرفوعة الى القوة 1.0

وأبسط صيغة لقانون المعدل هي :

أ. $\mathbf{2A \longrightarrow B + C}$ ..... (21)

ويكون معدل التفاعل كالأتي: $R = \frac{-dA}{dt} = K(A)^2$ .....(22)

ويمكن تحوير المعادلة الى ما يأتي: $\frac{-dA}{A^2} = -Kdt$ ..... (23)

وعند أخذ تكامل هذه المعادلة من حالة التركيز الأصلي او البدائي **(A0)** الى التركيز المعين

يحصل الأتي: $\int_{A_0}^{A} \frac{-dA}{A^2} = -K \int_{X_0}^{X} dt$ ..... (24)

ان ذلك يعني ما يأتي : $\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = KT$

ويمكن التعبير عنها ايضاً $\frac{A_{0-A}}{AA_0} = KT$ ..... (25)

عمر النصف لتفاعل من الدرجة الثانية:

أما نصف العمر فيعادل ما يأتي: $T_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{KA_0}$ ..... (26)

ولذلك فإن عمر النصف لتفاعل من الدرجة الثانية يعتمد على التركيز الأبتدائي.

ب. أما إذا حدث التفاعل الأتي: **A + B = C** ..... (27)

فأن معدل التفاعل سيكون كالأتي: $\frac{dx}{dt} = K(A_0 - x)(B_0 - x)$ ..... (28)

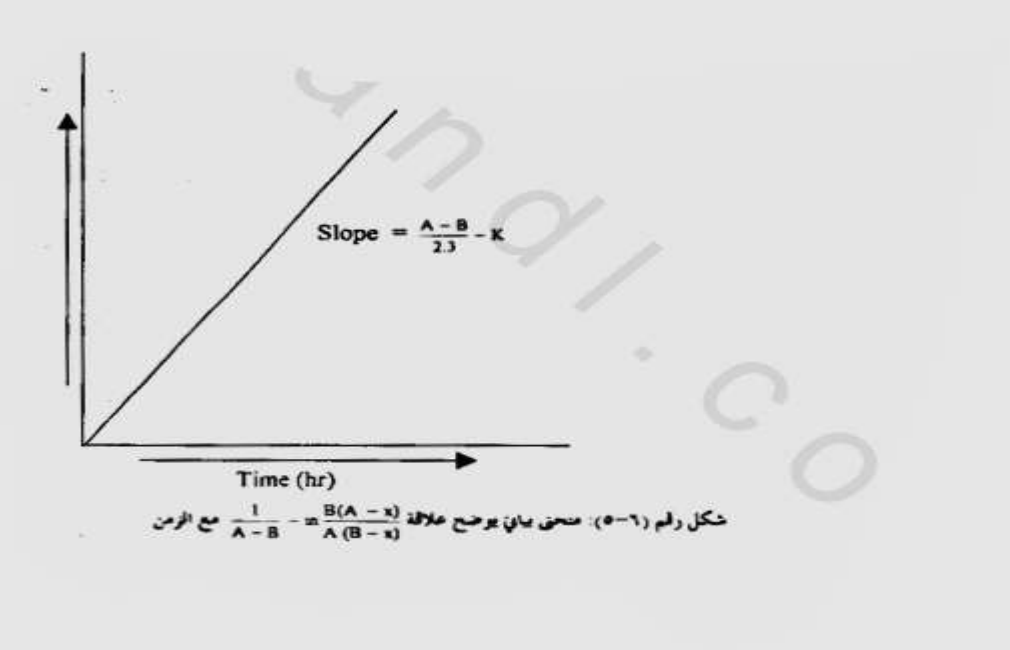
حيث أن **X** = تمثل عدد مولات **A** التي تفاعلت مع **B**

ان المعادلة (28) تحور الى ما يأتي: $\frac{dx}{(A_0-x)(B_0-x)} = Kdt$ ..... (29)

وعند أخذ تكامل المعادلة (29) ينتج الأتي: $\frac{1}{(A_0-B_0)} Ln \frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} = Kt$ ..... (30)

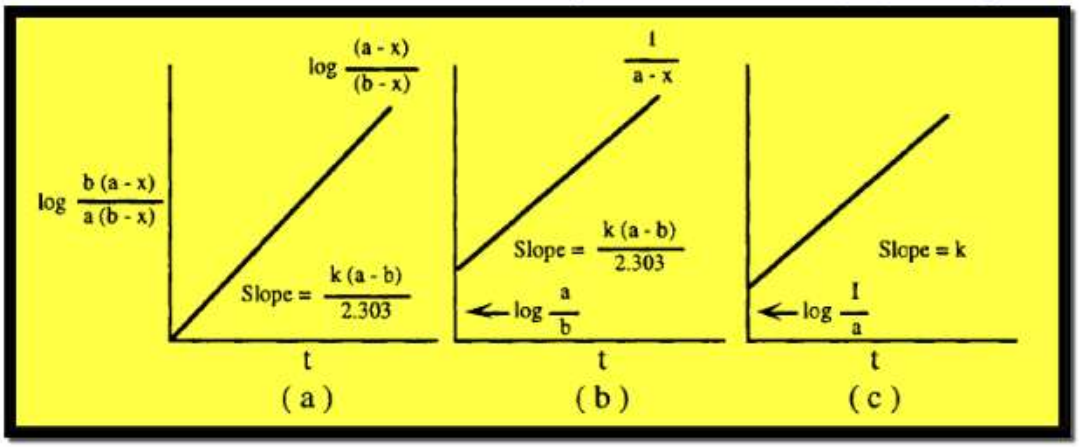
أو تحرر المعادلة (30) الى ما يأتي: $\frac{2.3}{(A_0-B_0)} Log \frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} = Kt$ ..... (31)

وهذا وأن الشكل المرقم (6 -5) يوضح علاقة $\frac{1}{(A-B)} Ln \frac{B(A-X)}{A(B-X)} = Kt$ مع الزمن



شكل رقم (٦-٥): منحنى بياني يوضح علاقة $\frac{1}{A-B} - \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$ مع الزمن

وايضا ممكن ان تمثل المعادلات من الرتبة الثانية بالصور الأتية:



وكتوضيح لتفاعل من الدرجة الثانية نأخذ التفاعل المشهور المتضمن تحضير اليوريا وهي مركب عضوي من سيانات الأمونيوم وهي مركب لا عضوي.

مثال/ سجلت المعلومات الأتية لتكوين اليوريا من محلول يحتوي على **22.9** غم/لتر من سيانات المونيوم عند درجة حرارة 65 مئوية بواسطة التفاعل الأتي:

$$NH_4\overset{O}{\underset{C}{\text{II}}}NO \rightarrow NH_2CNH_2$$

4- التفاعل من النوع **Third Order Kinetics**

لنفرض حدوث التفاعل الأتي: **A + A+A→ Product** ..... (32)

حيث أن **A** هو تركيز مادة التفاعل في الوقت **T**

أو أن **A0** هو تركيز مادة التفاعل في الوقت **T0**

أو لنفرض حدوث التفاعل كالأتي: **A + B+C→ Product** ..... (33)

فيكون معدل التفاعل كالأتي: $\frac{-dA}{dt} = KA^3$ ..... (34)

وعند اخذ التفاضل والتكامل يكون الأتي: $K = \frac{1}{(3-1)t}(\frac{1}{A^2-A_0^2})$ ..... (35)

وتحور المعادلة (35) الى ما يأتي: $K = \frac{1}{2t}(\frac{1}{A^2-A_0^2})$ .....(36)

وتحور المعادلة (36) الى ما يأتي: $Kt = \frac{1}{2}(\frac{1}{A^2-A_0^2})$ ..... (37)

أما نصف العمر **T1/2** فيقاس كالأتي: $T_{\frac{1}{2}} = (\frac{2^2-1}{KA_0^2\,(2)})$ .....(38)

وتختصر المعادلة (38) الى ما يأتي $T_{\frac{1}{2}} = (\frac{3}{2KA_0^2})$ .....(39)

هذا ويمكن استنباط المعادلة العامة الأتية: $\frac{-dA}{dt} = KA^0$ .....(40)

حيث أن **n** هي نوع التفاعل ما عدا نوع **First order**

كما أن **K** تحتسب كالأتي: $K = \frac{1}{(n-1)t}(\frac{1}{A^{n-1}-A_0^{n-1}})$ .....(41)

وأن نصف العمر يقاس كالأتي: $T_{\frac{1}{2}} = (\frac{2^{n-1}-1}{KA_0^{n-1}\,(n-1)})$ ..... (42)

مثال / ان تجمع أيونات النترات NO_3^{-1} في جذور الشعير النامي في محلول مغذ قيس من نقصان النترات في المحلول الغذائي كالأتي:

الوقت ساعة	صفر	1	2	3	4
تركيز النترات	50	40	30	20	10

أ- بين ما نوعية الـ**Kinetics** للتفاعل (الأمتصاص) وما هو السبب؟

ب-ما عدد الساعات التي تأخذها الخلايا لأمتصاص 95% من مول واحد من النترات؟

ت-أحسب ثابت التفاعل **K** بوحدة **1/sec** وكذلك أحسب.

الحل

بأتباع المعادلة المرقمة (15) بعد تحويرها الى ما يأتي $Log\frac{S_0}{S_t} = \frac{K_t}{2.3}$

وعند تعويض الأرقام يكون $Log\frac{50}{40} = \frac{K\,60\times60}{2.3}$

$$Log\,5 - log4 = \frac{K\,60\times60}{2.3}$$

$$0.7 - 0.6 = \frac{K\,60\times60}{2.3}$$

$$0.1 = \frac{K3600}{2.3}$$

$$K3600 = 0.23$$

$$K = \frac{0.23}{3600}\frac{1}{sec}\,or\,7\times10^{-5}sec^{-1}$$

وكذلك يحدث الأتي: $Log\frac{50}{30} = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$

$$Log\ 5 - log3 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.7 - 0.47 = \frac{K \times 2 \times 60 \times 60}{2.3}$$

$$0.23 = \frac{K7200}{2.3}$$

$$K7200 = 0.23 \times 2.3$$

$$K = \frac{0.23 \times 2.3}{7200}\frac{1}{sec} = \frac{0.23}{3600}\frac{1}{sec} = or\ 7 \times 10^{-5} sec^{-1}$$

أي أن التفاعل من نوع **first order kinetics** لأتباعه معادلة (15)

ب- ان التركيز الأصلي من نوع **1000 millimole =1mole** = ويكون التركيز بعد أمتصاص 95% هو 5% ويعادل $50 = 1000 \times \frac{5}{100}$ مليمول

وبتطبيق المعادلة (15) يكون $log\frac{1000}{50} = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$

$$log\frac{100}{5} = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$log100 - log5 = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$2 - 0.7 = \frac{(7 \times 10^{-5})(t)}{2.3}$$

$$1.3 = \frac{0.23\ (t)}{3600 \times 2.3}$$

$$t = \frac{0.23 \times 3600 \times 1.3}{0.23 \times 3600}$$

$$t = 13\ hours$$