الاسم: .....

20

س1: استنتج قانون السرعة لتفاعل عكوس من التفاعل المباشر من رتبة ثانية والعكس من رتبة أولى.

في الحالة العامة تكون جميع المواد موجودة في بداية التفاعل:

$$A + B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C$$

	A	B	C
$t=0$	a	b	c
t	$a-x$	$b-x$	$c+x$

تعطى علاقة السرعة بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_{-1}(c+x) \quad \text{---} \quad (1)$$

وعند التوازن يكون $\frac{dx}{dt} = 0$ و $x = x_e$ وبالتالي:

$$k_{-1} = \frac{k_2(a-x_e)(b-x_e)}{(c+x_e)} \Leftrightarrow k_2(a-x_e)(b-x_e) = k_{-1}(c+x_e) \quad \text{---} \quad (2)$$

نعوض في (1) ونعيد ترتيب العلاقة $\Leftarrow$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{(c+x_e)}\left[(a-x)(b-x)(c+x_e) - (a-x_e)(b-x_e)(c+x)\right]$$

وبعد الاختصار والاختصار نحصل على مايلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(x_e - x)\left[\frac{a(b+c)+c(b-x_e)}{(c+x_e)} - x\right] \quad \text{---} \quad (3)$$

ونفرض أنّ: $\beta = \frac{a(b+c)+c(b-x_e)}{(c+x_e)}$ ---- (*) وبالتالي تؤول العلاقة (3) الى الشكل:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(x_e - x)(\beta - x)$$

وبالمكاملة بالتجزئة ينتج لدينا العلاقة التالية:

$$k_2 t = \frac{1}{\beta - x_e} \ln \frac{x_e(\beta - x)}{\beta(x_e - x)} \quad \text{---} \quad (4)$$

وهنا نميز حالتين: ① - إذا كان $c=0$ و $a \neq b$ فإن العلاقة (*) تؤول الى $\beta = \frac{ab}{x_e}$

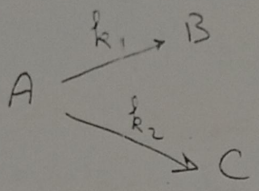
والعلاقة (4) تصبح:

$$k_2 t = \frac{x_e}{ab - x_e^2} \ln \frac{x_e^2\left(\frac{ab}{x_e} - x\right)}{ab(x_e - x)}$$

② - إذا كان $c=0$ و $a=b$ فإن العلاقة (1) تصبح بالشكل: $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k_{-1}x$

وتؤول العلاقة (*) الى $\beta = a^2/x_e$ وعنه العلاقة (4) تصبح:

$$k_2 t = \frac{x_e}{a^2 - x_e^2} \ln \frac{x_e^2\left(\frac{a^2}{x_e} - x\right)}{a^2(x_e - x)}$$



يكون معدل اختفاء المادة المتفاعلة هو :

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_1(A) + k_2(A) = k_T(A) \quad \text{---- (1)}$$

حيث $k_T = k_1 + k_2$ ويعطى تكامل هذه العلاقة مايلي :

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

$$(A) = (A)_o e^{-(k_1 + k_2)t}$$

وعنه يكون (A) عند أي زمن هو :

$$= (A)_o e^{-k_T t} \quad \text{---- (3)}$$

نلاحظ أن العلاقة (2) تمثل علاقة تفاعل مرتبة أولى تام ، ولكن ثابتة سرعته يساوي مجموع ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين ، $k_T = k_1 + k_2$.

يكون تشكل المادة B في التفاعل الأول هو :

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1 (A) \quad \text{---- (4)}$$

وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (3) ينتج

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1 (A)_o e^{-k_T t} \quad \text{---- (5)}$$

ويعطى تكاملها بعد العلم أن $(B)_o = 0$ مايلي :

$$(B) = \frac{k_1 (A)_o}{k_T} (1 - e^{-k_T t}) \quad \text{---- (6)}$$

وبالمثل يكون تشكل المادة C في التفاعل الثاني هو $\frac{d(C)}{dt} = k_2(A)$ وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (3) ينتج :

$$(C) = \frac{k_2 (A)_o}{k_T} (1 - e^{-k_T t}) \quad \text{---- (7)}$$

ونجد من العلاقتين (6) و (7) أن :

$$\frac{(B)}{(C)} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{---- (8)}$$

أي أن نسبة المادتين الناتجتين في تفاعل متوازي توافي بفرعيين يكون مساوية الى نسبة ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين ، وبالتالي يمكن حساب k_1 و k_2 بسهولة .

ـ السرعات الأولية
طريقة اللوغاريتمية
طريقة أرفنة نصف التفاعل

٤- طريقة نسب التفاعل
٥- طريقة الدوال الحسية
٦- طريقة العزل.

* طريقة العزل: تستخدم لشكل مركب، وتفيد عندما تكون المراتب الجزئية أعداداً صحيحة، وتعتمد هذه الطريقة على جعل تراكيز المواد المتفاعلة عدا واحدة كبيرة جداً، وبهذا يتم عزل تأثير المادة ذات التركيز الصغير في سرعة التفاعل، لنوضح ذلك على التفاعل التالي:

$$A + B + C \longrightarrow P$$

وكانت علاقة السرعة الموافقة تأخذ الشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k\,[A]^x[B]^y[C]^z \quad \text{---} \quad ①$$

حيث تمثل x و y و z المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد A و B و C على التوالي، نجعل أولاً تركيز المادة A صغيراً جداً بالنسبة للمادتين B و C وبالتالي يكون تغير تركيز B و C مهملاً، أي يعد ثابتاً وبالتالي تؤول العلاقة ① إلى ما يلي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k\,[A]^x[B]_0^y[C]_0^z = k_{app}\,[A]^x \quad \text{---} \quad ②$$

حيث تمثل $k_{app} = k\,[B]_0^y[C]_0^z$ ثابت السرعة الظاهري، أي أنه سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة A ويمكن تحديد المرتبة الجزئية x بإحدى الطرق السابقة (البقاء).

وهنا نلاحظ أن التفاعل أصبح من المرتبة x الظاهرية بالنسبة للمادة A.

تحدد المرتبة الجزئية y بالنسبة للمادة B بالطريقة ذاتها. وذلك بجعل تركيز A و C كبيراً وبالتالي سيكون تغير تراكيز A و C مهملاً أي يعد ثابتاً وتؤول العلاقة ① إلى المرتبة y الظاهرية التالية:

$$v = k[A]_0^x\,[B]^y\,[C]_0^z = k'_{app}\,[B]^y$$

حيث تمثل $k'_{app} = k[A]_0^x[C]_0^z$ ثابت السرعة الظاهري أي أنه سرعة التفاعل أصبحت تعتمد على تركيز المادة B ويتم تحديد المرتبة الجزئية بإحدى الطرائق، وهنا نلاحظ أن التفاعل أصبح من المرتبة y الظاهرية بالنسبة للمادة B، وأخيراً نجعل C صغيراً بالنسبة لتركيز المادتين A و B وتؤول العلاقة ① إلى

$$v = k\,[A]_0^x[B]_0^y[C]^z = k''_{app}\,[C]^z$$

حيث تمثل $k''_{app} = k\,[A]_0^x[B]_0^y$ ثابت السرعة الظاهري ويصبح التفاعل من المرتبة z الظاهرية ويمكن تحديد z بسهولة، وهكذا تحدد المراتب الجزئية x و y و z تُعرف المرتبة الكلية وبالتالي يُعرف قانون سرعة التفاعل المدروس.

$k_2 = 1.3 \times 10^6 \ M^{-1} s^{-1}$ ، تفاعل من المرتبة الثانية

$t = 2\ s$ عند $[NO] = ?$ $[O_3] = ?$ ، $[NO]_0 = [O_3]_0 = 1$

- بما أن التراكيز البدائية متساوية فنضع من هذه الحالة علاقة السرعة بالشكل التالي:

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

- بالتعويض نجد ونعزل نحصل على مايلي:

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k_2 t = \frac{1}{1 \times 10^{-6}} + 1.3 \times 10^6 \times 2 = 3.6 \times 10^6 \ M^{-1}.$$

- ومنه ثم فإن تراكيز المواد المتفاعلة المتبقية هي:

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

- ويكون زمن نصف التفاعل:

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