

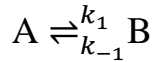
**ثانياً: طرق الارتخاء Relaxation Method:**

في بعض التفاعلات يكون وقت التفاعل اقل بكثير من وقت التفاعلات التي يمكن متابعتها بطرق الجريان، حيث يصل وقت التفاعل الى اقل من  $10^{-14}$  s وهذا الوقت اقل بكثير من الوقت اللازم لمزج أي مادتين متفاعلتين. ان دراسة هذا النوع من التفاعلات تحتاج الى طريقة خاصة تدعى طريقة التراخي ويتم بهذه الطريقة احداث تغير مفاجئ في ظروف التفاعل.

على سبيل المثال في أي تفاعل متعكس في حالة اتزان يؤدي التغير الفجائي في درجة الحرارة او الضغط او قوة المجال الكهربائي الى تبدل توازنه الى حالة توازن جديدة. ان الفترة الزمنية من عملية احداث التغير الى الوصول الى حالة التوازن الجديدة تسمى وقت او زمن التراخي ويرمز له  $t^*$ . وتستعمل الطرق التحليلية لحساب تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة من التفاعل مثل قياس التغير في التوصيل الكهربائي او التغير في طيف الامتصاص.

ان عملية تغيير الظروف يجب ان لا تستغرق وقت طويل أي ان التغير يجب ان يحدث في زمن اقل من  $10^{-6}$  s.

مثال ١: ان ابسط الحالات التي يمكن دراستها بهذه الطريقة هو التفاعل المتعكس من الدرجة الأولى:



$$t=0 \quad a \quad 0$$

$$t=t \quad a-x \quad x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x = k_1a - (k_1 + k_{-1})x \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \text{ \& } x = x_e$$

$$k_1a = (k_1 + k_{-1})x_e \dots\dots\dots 2$$

فلو فرضنا ان مقدار التغير المفاجئ في التركيز يساوي  $\Delta x$  وهو يمثل الانحراف عن التوازن الأول:

$$\Delta x = x - x_e \rightarrow x = \Delta x + x_e \dots\dots\dots 3$$

وبالتعويض في المعادلة ١:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1(a - \Delta x - x_e) - k_{-1}(\Delta x + x_e) \dots\dots\dots 4$$

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1a - (k_1 + k_{-1})x_e - (k_1 + k_{-1})\Delta x \dots\dots\dots 5$$

بتعويض المعادلة ٢ في المعادلة ٥:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1 a - k_{-1} a - (k_1 + k_{-1}) \Delta x \dots\dots\dots 6$$

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \Delta x \dots\dots\dots 7$$

بإجراء التكامل بعد فصل المتغيرات للمعادلة ٧:

$$\int_{\Delta x^0}^{\Delta x} \frac{d\Delta x}{\Delta x} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt \dots\dots\dots 8$$

$$\ln \frac{\Delta x^0}{\Delta x} = (k_1 + k_{-1}) t \dots\dots\dots 9$$

من تعريف وقت التراخي الكيمياوي الذي ينص على انه الوقت اللازم لجعل النسبة  $e^1$

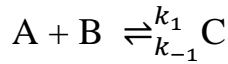
$$\ln \frac{\Delta x^0}{\Delta x} = 1 \dots\dots\dots 10$$

$$(k_1 + k_{-1}) t^* = 1 \dots\dots\dots 11$$

$$t^* = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \dots\dots\dots 12$$

من المعادلة ١٢ نجد ان زمن التراخي يعتمد على ثابتي التفاعل الامامي والعكسي معا. لذا عند معرفة زمن التراخي وثابت التوازن ممكن حساب ثابت السرعة الامامي والعكسي كلا على حدة.

مثال ٢: اشتق المعادلة الخاصة بزمن التراخي للتفاعل التالي:



الحل:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x)(c - x) \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \text{ \& } x = x_e$$

$$k_1 (a - x_e)(b - x_e) = k_{-1} x_e \dots\dots\dots 2$$

فلو فرضنا ان مقدار التغير المفاجئ في التركيز يساوي  $\Delta x$  وهو يمثل الانحراف عن التوازن الأول:

$$\Delta x = x - x_e \rightarrow x = \Delta x + x_e \dots\dots\dots 3$$

وبالتعويض في المعادلة ١:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1 [(a - (\Delta x + x_e))(b - (\Delta x + x_e))] - k_{-1} (\Delta x + x_e) \dots\dots\dots 4$$

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1 [(a - x_e) - \Delta x][(b - x_e) - \Delta x] - k_{-1} \Delta x - k_{-1} x_e \dots\dots\dots 5$$

بتعويض المعادلة ٢ في المعادلة ٥:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k_1(a - x_e)(b - x_e) - k_1\Delta x(a - x_e) - k_1\Delta x(b - x_e) + k_1\Delta x^2 - k_{-1}\Delta x - k_{-1}x_e \dots \dots \dots 6$$

بتعويض المعادلة ١ في المعادلة ٦

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -\Delta x[(k_1(a - x_e) + k_1(b - x_e) - k_1\Delta x + k_{-1})] \dots \dots \dots 7$$

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -\Delta x k_1[(a - x_e) + (b - x_e) - \Delta x + \frac{k_{-1}}{k_1}] \dots \dots \dots 8$$

يمكن اهمال  $\Delta x$  لصغر قيمتها:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -\Delta x k_1(a - x_e) + k_1(b - x_e) + k_{-1} \dots \dots \dots 9$$

بإجراء التكامل بعد فصل المتغيرات للمعادلة ٩:

$$\ln \frac{\Delta x_0}{\Delta x} = [k_1(a - x_e) + k_1(b - x_e) + k_{-1}]t \dots \dots \dots 10$$

من تعريف وقت التراخي الكيمياوي الذي ينص على انه الوقت اللازم لجعل النسبة  $e^1$

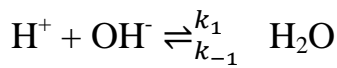
$$\frac{\Delta x_0}{\Delta x} = e^1 \leftarrow \ln \frac{\Delta x_0}{\Delta x} = 1 \ \& \ t = t^* \dots \dots \dots 11$$

$$t^* = \frac{1}{k_1[(a-x_e)+(b-x_e)]+k_{-1}} \dots \dots \dots 12$$

وممكن كتابة المعادلة ١٢ بالشكل:

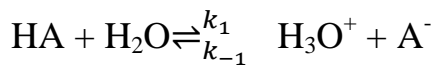
$$t^* = \frac{1}{k_1([A]_{eq}+[B]_{eq})+k_{-1}} \dots \dots \dots 13$$

س: تم قياس زمن التراخي للتفاعل التالي:



وكان يساوي  $36\mu s$  عند درجة حرارة  $25^\circ C$  اوجد قيمة  $k_1$

س٢: اشتق المعادلة الخاصة بزمن التراخي للتفاعل:



**العوامل المساعدة (المحفزة) Catalyst:**

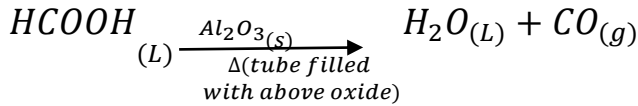
يعرف العامل المساعد على انه مادة كيميائية تغير من سرعة التفاعل حيث يدخل العامل المساعد للتفاعل الكيماوي مكونا مركبا وسطيا معقدا مع المواد المتفاعلة ثم يتفكك المركب الوسطي مكونا المواد الناتجة من التفاعل مع تحرر جزيئة العامل المساعد.

ان دور العامل المحفز هنا هو زيادة العامل المساعد في كلا الاتجاهين الامامي والعكسي دون التأثير على موضع التوازن الكيماوي. من ناحية أخرى فان العامل المساعد لا يؤثر على الديناميكية الحرارية للتفاعل وانا يكمن دوره فقط بتعجيل سرعة التفاعل والوصول الى موضع التوازن الخاص به عند درجة حرارة معينة وبزمن قصير جدا. ان إضافة بعض المواد الكيماوية يمكن ان يقلل من سرعة التفاعل وتدعى هذه بالحفازات السالبة او الكوابت Inhibitors حيث تستهلك هذه الكوابت في نهاية التفاعل. ان العوامل المساعدة تكون على نوعين.

**١. العوامل المساعدة غير المتجانسة مع المواد المتفاعلة:**

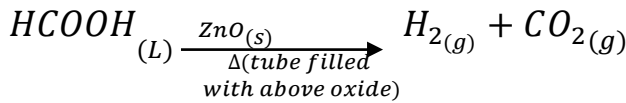
وفيها تكون العوامل المساعدة في طور مختلف من المواد المتفاعلة، فمثلا يكون العامل المساعد مادة صلبة بينما تكون المواد المتفاعلة في طور سائل او غازي وهناك امثلة عدة:

مثال ١: يتفكك حامض الفورميك عند امرار بخاره في أنبوب زجاجي مسخن وفق التفاعل:



وبإمكان العامل المساعد ان يغير ناتج التفاعل حيث ان التفاعل يسلك طريقة او ميكانيكيات مختلفة بتغيير العامل المساعد.

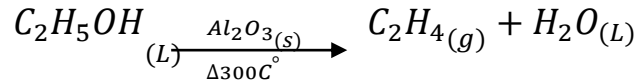
مثال ٢: التفكك الحراري لحامض الفورميك ممكن ان يعطي ناتج آخر باستخدام ZnO كعامل مساعد بدلا من  $Al_2O_3$  وفق التفاعل التالي:



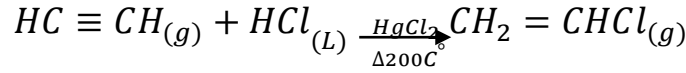
حيث يتضح بان وجود العامل المحفز يؤدي الى تغيير طريقة التفاعل. كما ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة أعلاه لسطح المادة الصلبة (العامل المحفز) لذلك يجب ان تكون المادة ذات مساحة سطحية كبيرة لكي تساعد أكبر كمية ممكنة من المادة المتفاعلة على ملامستها في أن واحد.

وهناك العديد من الأمثلة مثلا التفاعلات الصناعية التي تجري بالطور الغازي ويتم تحفيزها بواسطة العوامل المساعدة الصلبة:

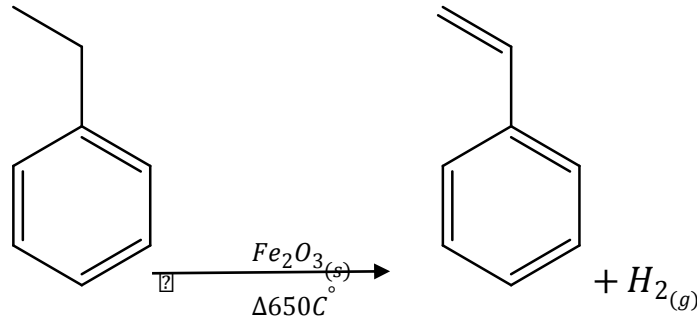
أ- تحضير الاثيلين من الايثانول:



ب- تحضير كلوريد الفينيل من الأسيتيلين:



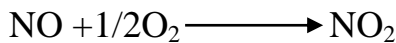
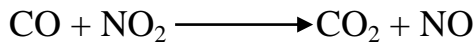
ت- تحضير الستايرين من اثيل البنزين:



## ٢. العوامل المساعدة المتجانسة مع المواد المتفاعلة:

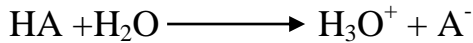
في هذا النوع من التفاعلات تكون المواد المتفاعلة والعامل المساعد في نفس الطور حيث يمكن ان تجري التفاعلات في الطور الغازي او السائل.

أ- تفاعلات الطور الغازي: ويكون العامل المساعد على شكل غاز مثلا اكسدة غاز اول أكسيد الكربون بمساعدة غاز ثاني أكسيد النيتروجين:

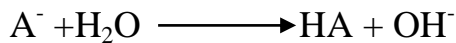


ب- تفاعلات الطور السائل: وتحدث في تفاعلات المحاليل حيث يكون العامل المساعد في الطور السائل، اذ يكون على شكل وسط حامضي او قاعدي. ومثال عليها التحلل المائي للأستر بوجود حامض او قاعدة:

يعرف الحامض HA على انه المادة التي لها القابلية على إعطاء البروتون في محيط مائي:



تعرف القاعدة على انها المادة التي لها القابلية على اكتساب بروتون في محيط مائي:



وتدعى الحوامض والقواعد المعرفة بهذه الطريقة بحوامض او قواعد برونشتد.

ت- التحفيز النوعي: إذا وجدنا مادة معينة S لها القابلية على التفاعل بوجود عامل محفز حامضي او قاعدة.

إذا كان العامل المحفز حامضي:



$$r = k_{H^+}^+[H^+][S] \dots\dots\dots 1$$

حيث ان  $k_{H^+}$  ثابت معدل سرعة التفاعل بوجود الحامض كعامل مساعد. بما ان التفاعل من الدرجة الثانية ولكن تركيز أيون الهيدرونيوم عالي جدا نسبة الى تركيز المواد المتفاعلة ، لذا يمكن اعتباره ثابتا خلال التفاعل ويمكن كتابة المعادلة رقم ١ كالتالي:

$$r = k_{H^+}^+[S] \dots\dots\dots 2$$

يصبح التفاعل من الدرجة الأولى الظاهرية وبالتالي ممكن حساب ثابت معدل سرعة التفاعل الأصلي حيث ان:

$$k_{H^+}^+ = k_{H^+}^+[H^+] \dots\dots\dots 3$$

في المحاليل القاعدية المركزة يكون تركيز أيون الهيدرونيوم قليل بحيث يمكن اهمال تأثيره كعامل محفز، من الممكن كتابة ثابت معدل سرعة التفاعل من الدرجة الأولى الظاهرية:

$$k_{OH^-}^- = k_{OH^-}^- [OH^-] \dots\dots\dots 4$$

$$r = k_{OH^-}^- [S] \dots\dots\dots 5$$

التحفيز العام: إذا كان التحفيز بواسطة أيوني الهيدرونيوم والهيدروكسيل في آن واحد، بالإضافة الى احتمالية حدوث التفاعل التلقائي يمكن كتابة معدل سرعة التفاعل كالاتي:

$$r = k_0[S] + k_{H^+}^+[H^+][S] + k_{OH^-}^- [OH^-] [S] \dots\dots\dots 6$$

$k_0$  ثابت معدل سرعة التفاعل التلقائي :

$$r = k^-[S] \dots\dots\dots 7$$

$$k^- = k_0 + k_{H^+}^+[H^+] + k_{OH^-}^- [OH^-] \dots\dots\dots 8$$

ويمكن حساب ثابت معدل سرعة التفاعل الظاهري اما بدلالة تركيز أيون الهيدروكسيل او أيون الهيدرونيوم كالاتي:

$$k_w = [H^+][OH^-] \dots\dots\dots 9$$

$$[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]} \dots\dots\dots 10$$

$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]} \dots\dots\dots 11$$

بتعويض المعادلة ١١ بالمعادلة ٨:

$$k^- = k_0 + k_{H^+}^+[H^+] + \frac{k_w k_{OH^-}^-}{[H^+]} \dots\dots\dots 12$$

في حالة تركيز الحامض  $10^{-1}M$  تكون قيمة الحد الثالث في المعادلة ١٢ مساوية الى  $10^{-13}M$  حيث يمكن اهماله لصغر قيمته وتصبح المعادلة ١٢ كالآتي:

$$k^- = k_0 + k_H^+[H^+] \dots\dots\dots 13$$

في المحلول القاعدي المركز يمكن القول ان:

$$k^- = k_0 + k_{OH}^-[OH^-] \dots\dots\dots 14$$

وعلى هذا الأساس يكون تأين أحد الأيونين هو السائد في التفاعل.

يقسم التحفيز الحامضي او القاعدي للتفاعلات الى قسمين رئيسيين:

١. التحفيز النوعي للحامض-القاعدة: هذا النوع من التفاعلات يتناسب معدل سرعة التفاعل

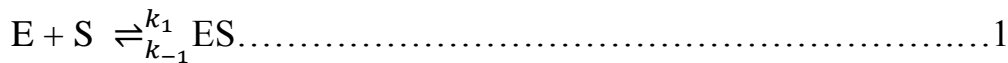
مع تركيز كل من أيونات  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  الموجودة في المحلول.

٢. التحفيز العام للحامض-القاعدة: يمثل هذا النوع من التحفيز التفاعلات التي تتأثر بجميع

حوامض او قواعد برونشند الموجودة في المحلول وبالتالي يتأثر معدل سرعة التفاعل.

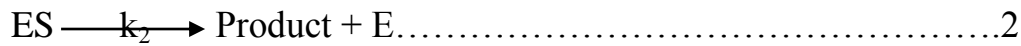
### الانزيمات كعوامل محفزة:

ان غالبية التفاعلات الحيوية داخل جسم الكائن الحي تحفز بواسطة الانزيمات، وعلى الاغلب تكون الانزيمات فعالة ماعدا بعض منها يحتاج الى جزيئات مساعدة لتنشيطها وتدعى بالانزيم المساعد. الميكانيكية المقترحة للتفاعلات المحفزة بالانزيمات تتضمن تكوين معقد عن طريق تفاعل المادة المتفاعلة مع الانزيم (E) وهذا يمكن ان يتفكك ليعطي ناتج التفاعل او المواد المتفاعلة:



حيث ان E الانزيم، S المواد المتفاعلة المحفزة بالانزيم،  $k_1$  ثابت معدل سرعة تكوين المعقد،

$k_{-1}$  ثابت معدل سرعة التفاعل العكسي .



$k_2$  ثابت معدل سرعة تفكك المعقد معطيا الناتج، ولأجل الحصول على معادلة سرعة التفاعل

نطبق طريقة الاطراد على المعقد الوسيط المتكون ES :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \dots\dots\dots 1$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2+k_{-1}} \dots\dots\dots 2$$

حيث [E] تركيز الانزيم الحر غير المرتبط مع المادة S ، اذا كان  $[E]^\circ$  الابتدائي فان:

$$[E] = [E^{\circ}] - [ES] \dots\dots\dots 3$$

بتعويض ٣ في ٤:

$$[ES] = \frac{k_1[S]\{[E^{\circ}] - [ES]\}}{k_2 + k_{-1}} \dots\dots\dots 5$$

بفتح الاقواس وإعادة الترتيب:

$$[ES] = \frac{k_1[S][E^{\circ}]}{k_2 + k_{-1} + k_1[S]} \dots\dots\dots 6$$

وبما ان كتابة معدل سرعة التفاعل ممكن تمثيلها بالمعادلة التالية (للتفاعل البطيء):

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \dots\dots\dots 7$$

بتعويض ٦ في ٧:

$$r = \frac{k_1 k_2 [S][E^{\circ}]}{k_2 + k_{-1} + k_1[S]} \dots\dots\dots 8$$

وبقسمة البسط والمقام على  $k_1$ :

$$r = \frac{k_2[S][E^{\circ}]}{\frac{(k_2 + k_{-1})}{k_1} + [S]} \dots\dots\dots 9$$

$$k_m = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \dots\dots\dots 10$$

حيث ان  $k_m$  ثابت ميكاليس، وبالحقيقة فان ثابت ميكاليس هو مقلوب ثابت التوازن للمعادلة التالية:

$$K_{eq} = \frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}} = \frac{1}{k_m} \dots\dots\dots 11$$

$$r = \frac{k_2[S][E^{\circ}]}{k_m + [S]} \dots\dots\dots 12$$

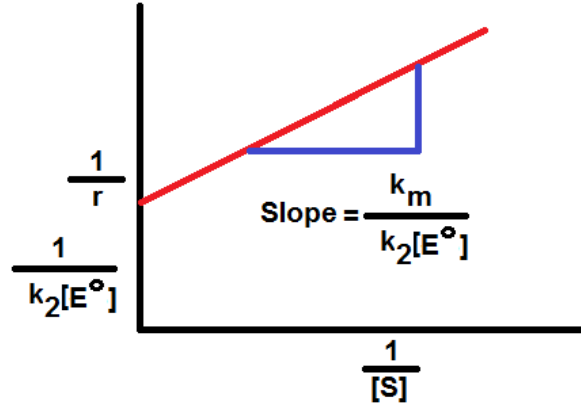
ولحساب ثابت معدل السرعة  $k_2$  ممكن كتابة المعادلة ١٢:

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m + [S]}{k_2[S][E^{\circ}]} = \frac{k_m}{k_2[S][E^{\circ}]} + \frac{[S]}{k_2[S][E^{\circ}]} \dots\dots\dots 13$$

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{k_2[S][E^{\circ}]} + \frac{1}{k_2[E^{\circ}]} \dots\dots\dots 14$$

برسم العلاقة ١٤ كما في الشكل ٣١ نحصل على:





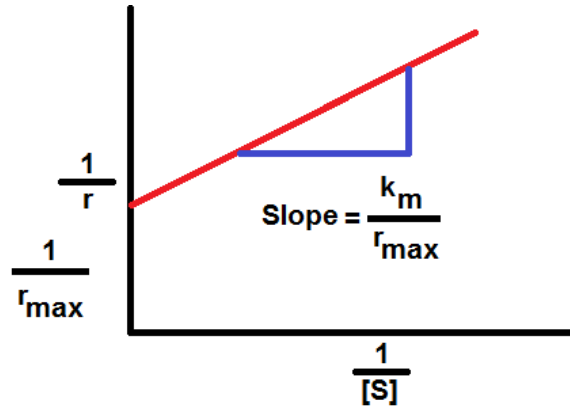
شكل ٣١: حساب ثابت ميكاليس.

حيث ان القيمة:

$$r_{max} = k_2[E^\circ] \dots\dots\dots 15$$

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{r_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2[E^\circ]} \dots\dots\dots 16$$

تدعى معادلة ١٦ بمعادلة لاين ويفر-بيرك ويمكن رسمها كما في الشكل ٣٢:



شكل ٣٢: معادلة لاين ويفر-بيرك.

س: عند التحلل المائي لمادة هايدروسيانامات المثل S المحفزة بواسطة انزيم كايموترايين بدرجة حرارة 25°C و pH=7.6 حصلت البيانات التالية:

$[S] \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$	30.8	8.57	4.6	2.24	1.28	0.32
$[S] \times 10^8 \text{ mol.dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	20	15.0	11.5	7.5	5.0	1.5

احسب قيمة كلا من  $r_{max}$  و  $k_m$  للتفاعل.