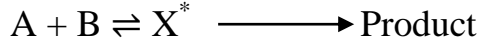


٣. تأثير القوة الأيونية على معدل سرعة التفاعل:

تمت دراسة تأثير القوة الأيونية على معدل سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد الفعال، حيث يكون التفاعل كالاتي:



حيث  $X^*$  تمثل المعقد النشط المتكون من تفاعل الجزيئات للمادتين A و B وبما ان ثابت التوازن يعطى بالمعادلة التالية:

$$K_{eq}^* = \frac{[X]^*}{[A][B]} \dots\dots\dots 1$$

ولكن ثابت التوازن الترموديناميكي الحقيقي يعطى بدلالة الفعالية حيث ان:

$$K_{Ther}^* = \frac{a_{X^*}}{a_A \cdot a_B} \dots\dots\dots 2$$

$$a = \gamma \cdot C \dots\dots\dots 3$$

حيث ان a الفعالية،  $\gamma$  معامل الفعالية، C التركيز المولاري.

$$K_{Ther}^* = \frac{\gamma_{X^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \cdot \frac{[X]^*}{[A][B]} \dots\dots\dots 4$$

ممكن إيجاد قيمة معامل الفعالية بالاعتماد على معادلة ديبياي-هيكل:

$$\log \gamma = -AZ_A Z_B \sqrt{I} \dots\dots\dots 5$$

حيث ان  $A=0.509 \text{ L}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  وهي قيمة ثابت ديبياي-هيكل بدرجة حرارة  $25^\circ \text{C}$

$Z_A, Z_B$  شحنة الأيونات A، B سالبه او موجبة على التوالي.

I القوة الأيونية للمحلول، حيث ان:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \dots\dots\dots 6$$

$C_i$  التركيز المولاري،  $Z_i$  الشحنة الأيونية، ويتضح من المعادلة ٥- ان معامل الفعالية يعتمد على القوة الأيونية، وعليه فان موقع التوازن للمعقد الفعال يتغير بتغير القوة الأيونية للمحلول. ويحدث ذلك عند إضافة ملح خامل الى خليط التفاعل حيث يعمل هذا الملح على زيادة القوة الأيونية للخليط. وهناك حالتان لتأثير الملح الخامل على التفاعل:

١. التأثير الرئيسي للملح او تأثير الملح الابتدائي.

٢. التأثير الثانوي للملح.

١. التأثير الرئيسي للملح او تأثير الملح الابتدائي: وهذا يؤثر على معدل سرعة التفاعل دون التأثير على تراكيز المواد المتفاعلة، وبما ان ثابت معدل سرعة التفاعل يعطى بالمعادلة:

$$k = mK_{eq}^* \text{ \& } m = \frac{k^*T}{h} \dots\dots\dots 7$$

(according to activated complex theory)

$$K_{Ther}^* = K_{eq}^* \cdot \frac{\gamma_{X^*}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \dots\dots\dots 8$$

$$K_{eq}^* = K_{Ther}^* \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \dots\dots\dots 9$$

$$k = mK_{Ther}^* \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \dots\dots\dots 10$$

في حالة المحلول المخفف جدا، فان القوة الأيونية تكون مساوية للصفر، وعند ذلك فان معاملات الفعالية ستكون مساوية للواحد أي ممكن كتابة المعادلة ١٠:

$$k_0 = mK_{Ther}^* \dots\dots\dots 11$$

لذا فانه ممكن كتابة المعادلة ١٠ بصيغتها العامة لمحلول ذو تركيز معين:

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \dots\dots\dots 12$$

$k_0$  ثابت معدل السرعة للمحاليل المخففة جدا. وبأخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة ١٢:

$$\log k = \log k_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{X^*} \dots\dots\dots 13$$

بالتعويض عن قيمة  $\log \gamma$  بما يساويها نحصل على:

$$\log k = \log k_0 - AZ_A Z_B \sqrt{I} (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{X^*}^2) \dots\dots\dots 14$$

وحيث ان شحنة المعقد الفعال مساوية لمجموع شحنات المواد المتفاعلة:

$$Z_{X^*}^* = Z_A + Z_B \rightarrow Z_{X^*}^2 = (Z_A + Z_B)^2 = Z_A^2 + 2Z_A Z_B + Z_B^2 \dots\dots\dots 15$$

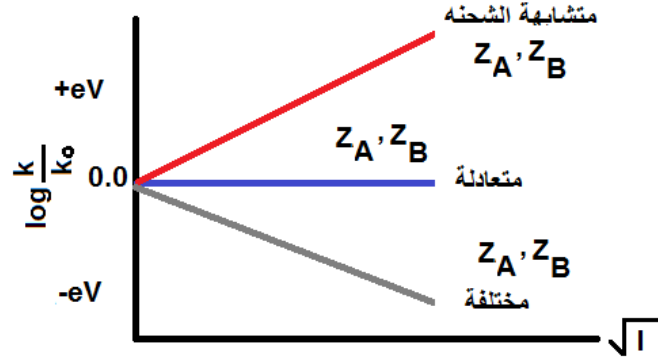
$$\log k = \log k_0 - AZ_A Z_B \sqrt{I} (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_A^2 - 2Z_A Z_B - Z_B^2) \dots\dots\dots 16$$

$$\log k = \log k_0 - 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \dots\dots\dots 17$$

$$A = 0.509 \approx 0.51$$

$$\log k = \log k_0 - 1.02Z_A Z_B \sqrt{I} \dots\dots\dots 18$$

وتعرف المعادلة ١٨ بمعادلة برونشند-جرم، لذا يمكن استخدام ظاهرة التأثير الرئيسي للملح بواسطة تطبيق المعادلة ١٨ وذلك من خلال قياس معدل سرعة التفاعل الأيوني في عدة محاليل مختلفة في القوة الأيونية واستخراج ثابت معدل سرعة لكل محلول. حيث يكمن رسم العلاقة البيانية بين  $\log(k/k_0)$  مقابل  $\sqrt{I}$  نحصل على خط مستقيم ميله  $(1.02Z_A Z_B)$  والذي يمكن من خلاله معرفة طبيعة التفاعل الأيوني من عدة حالات كما موضح في الشكل ٢٩ ادناه:



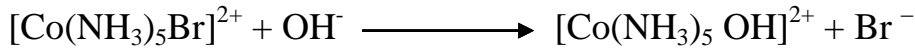
شكل ٢٩: رسم معادلة برونشنتد-جرم.

الحالة الأولى: إذا كان الميل سالبا فان ذلك يعني زيادة القوة الأيونية للمحلول تؤدي الى خفض ثابت معدل سرعة التفاعل، ويحصل ذلك إذا كانت المواد المتفاعلة متعاكسة الإشارة حيث ان حاصل ضربها يساوي كمية سالبة.

الحالة الثانية: اذا كان الميل موجبا، فاذا كانت الأيونات المتفاعلة متشابهة بالإشارة فان حاصل ضرب الشحنتين  $Z_A, Z_B$  سيكون كمية موجبة، لذا فان زيادة القوة الأيونية للمحلول ستؤدي الى زيادة ثابت معدل سرعة التفاعل.

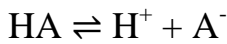
الحالة الثالثة: اذا كان الميل يساوي صفر، ويحدث ذلك اذا كانت احدى المواد المتفاعلة غير متأينة (متعادلة الشحنة) فان حاصل ضرب الشحنتين  $Z_A, Z_B$  يساوي صفر، وبذلك فان زيادة القوة الأيونية في المحلول لا تؤثر على ثابت معدل سرعة التفاعل.

س: للتفاعل التالي:



وجد ان ثابت معدل سرعة التفاعل يساوي  $911 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  عندما يكون التركيز الابتدائي للمعدن  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  وتركيز أيون الهيدروكسيل  $[\text{OH}^-] = 0.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  احسب ثابت معدل السرعة في محلول مخفف جدا.

٢. التأثير الثانوي للملح: حيث ان وجود الملح لا يؤثر مباشرة على معدل السرعة ولكن تأثيره يكون على تراكيز المواد المتفاعلة، مثلا للتفاعل التالي:



ان ثابت التوازن الترموديناميكي الحقيقي للتفاعل أعلاه:

$$K_{\text{Ther}}^* = \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}} \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} \dots \dots \dots 19$$

ان إضافة الملح تؤثر على معامل الفعالية، تركيز كلا من أيون الهيدرونيوم والجزر السالب للحامض والكمية غير المتفككة من الحامض، وبهذه الطريقة سوف يتأثر معدل السرعة الذي يشمل أحد هذه الأيونات. ان معامل الفعالية للجزية المتعادلة يتأثر قليلا بالقوة الأيونية بينما معامل الفعالية للأيونين الهيدروجين والسالب يتناقص بزيادة القوة الأيونية، والنتيجة النهائية

هي زيادة تفكك الحامض الضعيف أي زيادة تركيز كلا من أيون الهيدروجين والأيون السالب ونقصان تركيز [HA]. ويكون نفس التأثير لأيون الهيدروكسيل بوجود قاعدة ضعيفة حيث يزداد تركيزه بإضافة الملح. أما بالنسبة للحامض القوي أو القاعدة القوية يكون التأثير للملح قليل لأن تفكك كلا منهما يكون تاماً.

### التفاعلات السريعة:

هي تلك التفاعلات التي يكون فيها عمر التفاعل قصير جداً، بحيث لا يمكن متابعة التفاعل بالطرق التحليلية التقليدية. والطرق التي يمكن اتباعها لمتابعة هذا النوع من التفاعلات يعتمد على عمر التفاعل مثلاً:

١. التفاعلات التي يكون عمرها النصف مساوياً إلى 100s ، يمكن استخدام طرق قياس التوصيل الكهربائي وتعيين معدل ثابت السرعة ومثال عليها تطبيقها على بعض تفاعلات الدرجة الثانية.
٢. إذا كان عمر نصف التفاعل يتراوح بالمقدار (20-100)s فيمكن متابعة مثل هذه التفاعلات عن طريق طيف الامتصاص حيث تستخدم أجهزة خاصة لرسم التغير في طيف الامتصاص مع الزمن.
٣. أما التفاعلات التي يكون عمرها النصف قليل جداً أقل من 20s فيمكن اتباع إحدى الطرق الآتية:
  - أ- طرق الجريان (الانسياب).
  - ب- طرق الارتخاء.
  - ت- طرق أخرى (اللهب، الوميض الضوئي، الشعاع النبضي، انابيب الصدمات، حزم الأشعة الجزيئية).

### أولاً: طرق الجريان (الانسياب):

تستخدم هذه الطريقة لدراسة التفاعلات السريعة التي كثيراً ما تحدث في العمليات الصناعية، حيث تكون العملية الكيمائية مستمرة الجريان بدخول المواد المتفاعلة من طرف وتخرج المواد الناتجة من الطرف الآخر. وتتلخص هذه الطريقة كالتالي:

تدخل المواد المتفاعلة (سائلة أو غازية) إلى وعاء ذو حجم معلوم يتم فيه مزجها وبمعدل جريان معلوم وبدرجة حرارة معينة. تستخدم الطرق الطيفية أو قياس طيف الامتصاص بفترات زمنية محددة لمعرفة تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل.

فإذا كان حجم الوعاء  $V^{\circ}$  (الحجم المار من المواد المتفاعلة) ومعدل الجريان  $U$  فإن زمن التفاعل (زمن التماس ما بين المواد المتفاعلة) يمكن حسابه من المعادلة التالية:

$$U = \frac{V^{\circ}}{t} \dots\dots\dots 1$$

$$t = \frac{V^{\circ}}{U} \dots\dots\dots 2$$

وكمية المادة المتفاعلة تساوي الفرق بين المواد الداخلة للوعاء والخارجة منه في فترات زمنية محددة. ان طرق الجريان تكون على نوعين:

### أ- طريقة الجريان الثابت Steady Flow System:

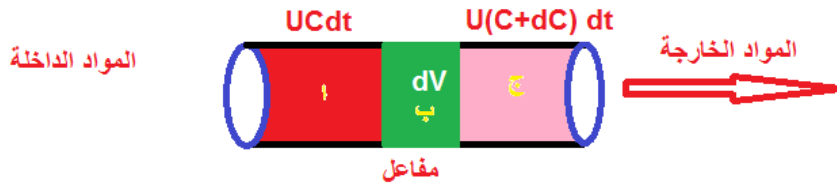
ويقصد بها بان مزيج التفاعل لا يرج داخل الوعاء، وبصورة عامة فان معدل التفاعل (مقدار التغير بالتركيز نسبة الى التغير بالزمن):

$$\frac{dC}{dt} = kC^n \dots\dots\dots 3$$

ولكن لو كان التفاعل يجري في جزء من النظام وليس كل النظام، فلو كان  $dV$  يمثل التغير بالحجم في وحدة الزمن:

$$\frac{dC}{dt} = kC^n dV \dots\dots\dots 4$$

تمثل المعادلة ٤ معدل سرعة الاضمحلال. فلو تصورنا بان تفاعل ما يتم حسب نظام الجريان الموضح في الشكل ٣٠ ادناه:



شكل ٣٠: طريقة الجريان الثابت.

عند الوصول الى الحالة المستقرة (عدم حصول تغير في تراكيز المواد المتفاعلة مع الزمن في الحجم  $dV$ ) فيجب مراعاة ثلاث عمليات مهمة:

أ- عدد جزيئات (مولات) المواد الداخلة الى الوعاء في الوقت  $dt$ :

$$n_1 = UCdt \dots\dots\dots 5$$

ب- عدد جزيئات (مولات) المواد المتفاعلة داخل الوعاء في الوقت  $dt$ :

$$dn = kC^n U dV dt \dots\dots\dots 6$$

حيث ان  $dn$  عدد المولات المضمحلة.

ت- عدد جزيئات (المولات) الخارجة من الوعاء في الوقت  $dt$ :

$$n_2 = U(C + dC)dt \dots\dots\dots 7$$

في الحالة المستقرة يكون معدل دخول المواد المتفاعلة يساوي لمعدل التفاعل مضاف اليه معدل خروج المواد الناتجة أي ان:

$$UCdt = U(C + dC)dt + kC^n U dV dt \dots\dots\dots 8$$

بقسمة المعادلة ٨ على  $dt$  وفتح الاقواس:

$$UC = UC + UdC + kC^n UdV \dots\dots\dots 9$$

$$-UdC = kC^n UdV \dots\dots\dots 10$$

$$\frac{-dC}{C^n} = \frac{k}{U} dV \dots\dots\dots 11$$

المعادلة ١١ تمثل المعادلة التفاضلية للتغير بالتركيز مع التغير بالحجم بدلالة معدل السرعة الجريان، بتكامل المعادلة ١١:

$$- \int_{C_i}^{C_f} \frac{dC}{C^n} = \frac{k}{U} \int_0^{V^0} dV \dots\dots\dots 12$$

حيث ان  $C_f$ ،  $C_i$  تمثل التركيز الابتدائي والنهائي للمواد المتفاعلة،  $V^0$  تمثل حجم الوعاء، وبعد اجراء التكامل نحصل على معادلة لحساب ثابت سرعة التفاعل بطريقة الجريان الثابت:

$$\frac{1}{n-1} = \left[ \frac{1}{C_f^{n-1}} - \frac{1}{C_i^{n-1}} \right] = k \frac{V^0}{U} \dots\dots\dots 13$$

والمعادلة ١٣ تمثل معادلة التفاعل لأي درجة n ماعدا n=1 ويمكن تبسيط المعادلة ١٣ لمقارنتها مع المعادلة التكاملية لتفاعلات الدرجة n حيث ان:

$$t = \frac{V^0}{U}, C_f = a - x, C_i = a$$

في حالة خاصة عندما n=1 وهي التفاعل من الدرجة الأولى:

$$-(\ln C_f - \ln C_i) = k \frac{V^0}{U} \dots\dots\dots 14$$

$$\ln \frac{C_i}{C_f} = k \frac{V^0}{U} \dots\dots\dots 15$$

$$\frac{C_i}{C_f} = e^{k \frac{V^0}{U}} \dots\dots\dots 16$$

وبهذا فان  $\frac{V^0}{U}$  يمثل وقت التماس نسبة الى المواد المتفاعلة، فعند معرفة التراكيز المواد الداخلة والخارجة منها يمكن السيطرة على سرعة المواد الداخلة الى حيز التفاعل من اجل الحصول على التراكيز المطلوبة من العملية الصناعية.

س١: يتمياً حامض الخليك في ثلاثة متفاعلات مربوطة على التوالي، فاذا كان حجم المفاعل الواحد يساوي  $1800 \text{cm}^3$  وسرعة تغذية المفاعل تساوي  $980 \text{cm}^3/\text{mm}$ . احسب درجة التحلل لحامض الخليك عند خروجه من المفاعل الأخير إذا علمت ان التفاعل من الدرجة الأولى بثابت معدل سرعة مقداره  $0.158 \text{min}^{-1}$  عندما يكون التركيز الابتدائي لحامض الخليك مساويا الى  $6.202 \text{M}$ .

س٢: ما هو زمن التفاعل في مفاعل حجمه  $5400 \text{ cm}^3$  إذا كانت المواد المتفاعلة تجري فيه بسرعة  $980 \text{ cm}^3/\text{mm}$ . وما هو التركيز النهائي للمادة المتفاعلة إذا أدخلت بتركيز قدره  $6M$  بتفاعل من الدرجة الأولى بثابت معدل سرعة قدره  $0.158 \text{ min}^{-1}$ .

### ب- طريقة الجريان المتحرك Stirrer Flow System:

حيث يريج المزيج في وعاء التفاعل وتحفظ التراكيز ثابتة في الوعاء. ويحسب حجم الوعاء الكلي في العملية وليس جزءا ضئيلا منه.

$UC_i$  يمثل معدل جريان المواد المتفاعلة الى الوعاء.

$UC_f$  يمثل معدل جريان المواد خارج الوعاء.

معدل جريان المواد خارج الوعاء = معدل جريان المواد المتفاعلة الى الوعاء-معدل سرعة التفاعل داخل الوعاء بوحدات الحجم. أي ان:

$$rV = UC_i - UC_f \dots\dots\dots 17$$

$$r = \frac{UC_i - UC_f}{V} \dots\dots\dots 18$$

المعادلة ١٨ تعطي قيمة معدل سرعة التفاعل، فاذا كانت قيم  $C_i$ ،  $C_f$ ،  $U$  معلومة فيمكن حساب ثابت معدل سرعة التفاعل او قيمة درجة التفاعل.