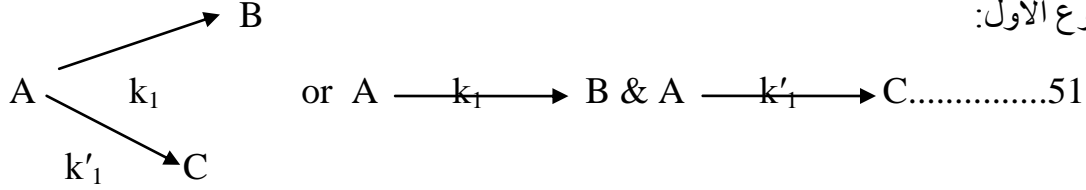


٣. التفاعلات المتوازية Parallel Reactions:

وهي أن المواد المتفاعلة تتفاعل أكثر من تفاعل واحد في نفس الوقت، وان ابسط حالة التفاعلات المتوازية هي عندما تكون جميعها من الدرجة الأولى وهي على نوعين :

النوع الأول:



معدل السرعة للتفاعلات تكون:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A] + k'_1[A] \dots\dots\dots 68$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \dots\dots\dots 69$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1[A] \dots\dots\dots 70$$

المعادلة ٦٨ تمثل تفكك المادة A بينما المعادلتين ٦٩ & ٧٠ تمثلان معادلتين تكوين B و C على التوالي، ومن المعادلة ٦٨ عند الزمن t فان $[A] = (a-x)$ وبإعادة الترتيب وإجراء الشروط الابتدائية عند التكامل:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = (k_1 + k'_1) \int_0^t dt \dots\dots\dots 71$$

$$[A] = ae^{-(k_1+k'_1)t} \dots\dots\dots 72$$

بتعويض ٧٢ في ٦٩:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 a e^{-(k_1+k'_1)t} \dots\dots\dots 73$$

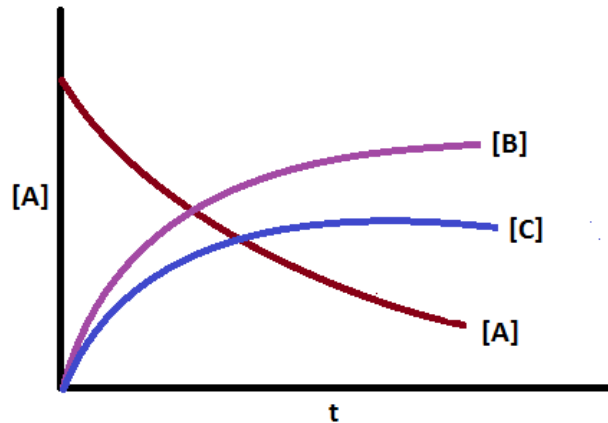
بإجراء التكامل مع إعادة الترتيب للمعادلة ٧٣:

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_1+k'_1} (1 - e^{-(k_1+k'_1)t}) \dots\dots\dots 74$$

وبنفس الطريقة للمادة C تعوض ٧٢ في ٧٠ مع التكامل:

$$[C] = \frac{k'_1 a}{k_1+k'_1} (1 - e^{-(k_1+k'_1)t}) \dots\dots\dots 75$$

وممكن تمثيل المعادلات المتوازية بالشكل ١٩ :



شكل ١٩ : التفاعلات المتوازية النوع الاول.

بقسمة المعادلة ٧٤ على ٧٥ :

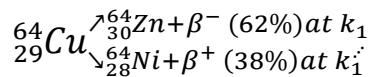
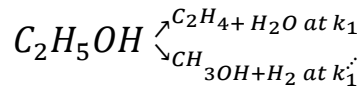
$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1'}{k_1} \dots\dots\dots 76$$

والمعادلة ٧٦ تمثل نسبة معينة لثوابت السرعة بدلالة تراكيز المواد عند أية لحظة زمنية، وهي نسبة ثابتة يمكن الاعتماد عليها للتأكد من أن التفاعل يسلك سلوكا متوازيا. فإذا كان $k_1' \gg k_1$ أو عندما يكون $k_1' \ll k_1$ عندها يكون سير التفاعل باتجاه واحد وهو تكوين الناتج الأكثر احتمالا حسب العلاقة بين k_1 و k_1' ، لذا نطبق معادلة الدرجة الأولى مثلا :

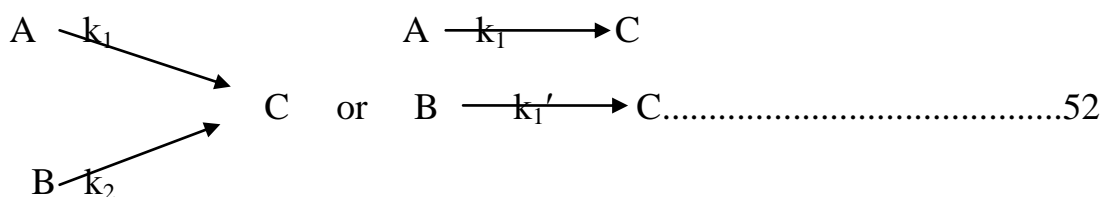
$$\ln \frac{a}{a-b} = k_1 t \text{ when } k_1 \gg k_1' \dots\dots\dots 77$$

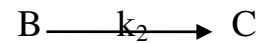
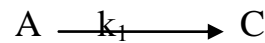
$$\ln \frac{a}{a-c} = k_1' t \text{ when } k_1 \ll k_1' \dots\dots\dots 78$$

من الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات:



النوع الثاني :





$$\text{at } t=0 \quad a \quad 0 \quad \text{at } t=0 \quad b \quad 0$$

$$\text{at } t=t \quad a-x \quad 0 \quad \text{at } t=t \quad b-y \quad 0$$

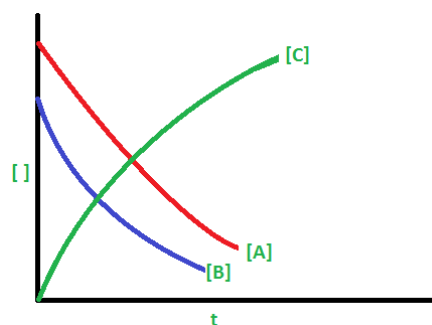
$$\frac{dx}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2[B]$$

$$[A] = ae^{-k_1t}$$

$$[B] = be^{-k_2t}$$

ويمكن تمثيلها بالشكل ٢٠:



شكل ٢٠: التفاعلات المتوازية النوع الثاني.

$$[A] = a - x \rightarrow x = a - [A] \quad [B] = b - y \rightarrow y = b - [B]$$

$$[C] = x + y \rightarrow [C] = a - [A] + b - [B] \rightarrow [C] = (a + b) + [A] - [B]$$

$$[C] = (a + b) - ae^{-k_1t} - be^{-k_2t} \dots\dots\dots 79$$

مثال ٥: تتفكك المادة A بتفاعل متوازي إلى B و C فإذا علمت أن التركيز الابتدائي للمادة A يساوي (0.20M) وان قيم k_1 و k_1' (3×10^{-4} و 3×10^{-3}) احسب تراكيز A، B، C بعد مرور 20min.

مثال ٦: تتفكك كلا من المادة A، B بتفاعل متوازي إلى C فإذا علمت أن التركيز الابتدائي للمادة A يساوي (0.05M) والمادة B (0.02M) وان قيم k_1 و k_2 احسب تراكيز A، B، C بعد مرور 20min.

مثال ٧: للتفاعل المتوازي التالي: $C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_4 + H_2O \text{ at } k_1 \text{ in presence of Cu}} \xrightarrow{CH_3OH + H_2 \text{ at } k_1' \text{ in presence of } Al_2O_3}$

اشتق المعادلات التي تكون لازمة لإيجاد تراكيز والايثانول والاسيتالديهيد الاثيلين بعد مرور زمن قدره t .

الحل:

١. نحسب معدل سرعة التفاعل بدلالة سرعة اختفاء والايثانول:

$$\frac{-d[C_2H_5OH]}{dt} = (k_1 + k_2)[C_2H_5OH] \dots \dots \dots 1$$

$$\text{at } t = 0 \rightarrow [C_2H_5OH]_0, \text{ at } t = t \rightarrow [C_2H_5OH] = a - x,$$

$$\int_0^x \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t$$

$$[C_2H_5OH] = [C_2H_5OH]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

٢. للاستالديهيد:

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = k_1 [C_2H_5OH]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \dots \dots \dots 2$$

بأجراء التكامل للمعادلة ٢ من $t=0$ إلى $t=t$

$$[CH_3CHO] = \frac{-k_1}{k_1 + k_2} [C_2H_5OH]_0 e^{-(k_1+k_2)t} + Constant$$

وبتطبيق الشروط الابتدائية فان عندما $t=0$ فان تركيز الاستالديهيد يساوي صفر.

$$Constant = \frac{k_1}{k_1+k_2} [C_2H_5OH]_0 \dots \dots \dots 3$$

$$[CH_3CHO] = \frac{k_1}{k_1+k_2} [C_2H_5OH]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \dots \dots \dots 4$$

٣. لإيجاد تركيز الاثيلين:

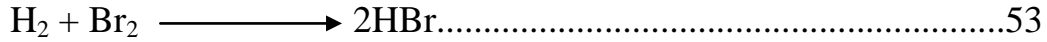
$$\frac{[C_2H_4]}{dt} = k_2 [C_2H_5OH] \dots \dots \dots 5$$

وبنفس طريقة حساب الالديهيد نعوض المعادلة ٢ في هونكمل الاشتقاق:

$$[C_2H_4] = \frac{k_1}{k_1+k_2} [C_2H_5OH]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \dots \dots \dots 6$$

٤. التفاعلات المتسلسلة وسلاسل الجذور الحرة Chain Reactions:

تمت دراسة التفاعل المتجانس بين الهيدروجين والبروم عند درجة حرارة $C^\circ (230-300)$:



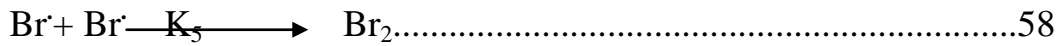
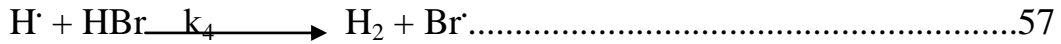
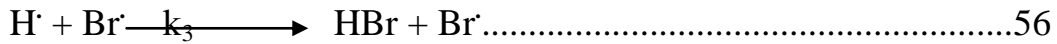
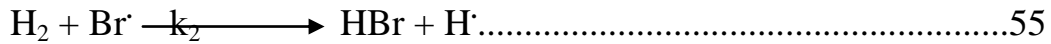
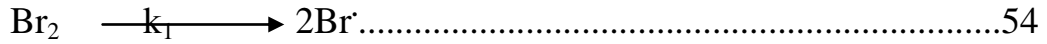
ومن المتوقع بان التفاعل من المرتبة الثانية بدلالة تكوين HBr أي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k[H_2][Br_2] \dots\dots\dots 80$$

ولكن وجد عمليا بان التفاعل يتبع قانون المرتبة المعقد التالي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{\left\{ \frac{1+[HBr]}{k_5[Br_2]} \right\}} \dots\dots\dots 81$$

حيث يعتبر هذا التفاعل من التفاعلات المتسلسلة والتي هي عبارة عن سلسلة من التفاعلات المتوالية (التي لا تبدأ إلا بتسليط الحرارة أو الضوء أو الإشعاع). وتتكون خلالها الجذور الحرة أو الذرات كمركبات وسطية، لذلك تكون هذه التفاعلات معقدة ولا تخضع لقوانين السرعة البسيطة. حيث يلاحظ بان التفاعل أعلاه يخضع للميكانيكية التالية:

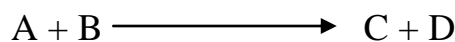


تمثل المعادلة ٥٤ خطوة البداية أما المعادلات ٥٥-٥٧ تمثل خطوات الانتشار، والمعادلة ٥٨ تمثل خطوة النهاية. إن جميع التفاعلات المتسلسلة تشترك في الخطوات الرئيسية التالية:

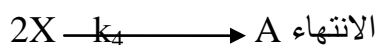
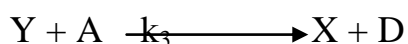
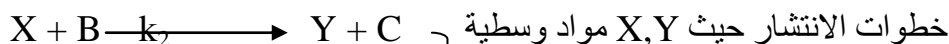
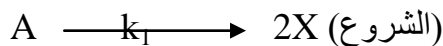
- أ- خطوات الشروع (البداية) Initiation Steps: وتتكون من خطوة واحدة في الغالب وأحيانا بأكثر من خطوة، حيث تتفكك المواد المتفاعلة (الجزيئات المستقرة) وينتج عنها ذرات أو جذور حرة أولية (تسمى حامل السلسلة) وتتم هذه الخطوة بوجود العوامل المساعدة.
- ب- خطوات الانتشار Propagation Steps: وتتكون من خطوتين أو أكثر، حيث تتكون فيها ذرات أو جذور حرة أخرى نتيجة لتفاعل الجذور الأولية مع المواد المتفاعلة، أو مع مواد أخرى في خليط التفاعل. أو تفككها إلى جذور أخرى.
- ت- خطوات الانتهاء Termination Steps: ويتم فيها تكوين المواد المستقرة النهائية نتيجة لتفاعل الجذور الحرة مع نفسها أو مع جذور حرة أخرى. أي يحدث فيها اختفاء حوامل السلسلة وجميع المركبات الوسيطة الأخرى أما عن طريق تفاعلها مع بعضها، أو يمكن التخلص منها بإضافة مواد تسمى المواد المانعة Inhibitors أو المثبطة من أجل اختزال معدل سرعة التفاعل المتسلسل بتفاعل هذه المواد مع الذرات أو الجذور الحرة وتكوين مركبات مستقرة نهائية.

الخطوات لحساب معدل السرعة:

مثال ٨: للتفاعل التالي:



وجد بان ميكانيكية التفاعل وفق المعادلات التالية:



اثبت أن :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} A^{\frac{1}{2}} [B]$$

١. نعبر عن معدل سرعة التفاعل بدلالة معدل استهلاك المادة المتفاعلة بالخطوات المشاركة في الميكانيكية أو بدلالة النواتج المتكونة في خطوات الانتشار. وبما أن C موجود في المعادلة ٢ فقط:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [X][B] \dots \dots \dots 1$$

٢. نكتب معدل سرعة التفاعل بدلالة تكوين المواد الوسطية:

$$\frac{d[X]}{dt} = 2k_1[A] - k_2[X][B] + k_3[Y][A] - 2k_4[X]^2 \dots \dots \dots 2$$

معادلة ٤ معادلة ٣ استهلاك ٢ تكوين ١

وبما أن Y مركب وسطي أيضا فمعدل تكوين Y يكون:

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][B] - k_3[Y][A] \dots \dots \dots 3$$

استهلاك ٣ تكوين معادلة ٢

٣. باستخدام طريقة الحالة المستقرة Steady State أو تدعى بفرضية حالة الاضطراب والتي تتلخص بالتالي "أن المركبات الوسطية الناتجة تكون فعالة جدا ولذلك تتفاعل بشدة بحيث إن تركيزها أثناء التفاعل يكون قليل جدا نسبة إلى تركيز المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل و عليه فان معدل سرعة تكوين المركبات الوسطية يساوي معدل سرعة اختفاؤها".

إذن معدل التغيير في تركيز المركبات الوسيطة مع الزمن = صفر، بتطبيق هذه الفرضية على جميع حوامل السلسلة "ذرات أو جذور حرة" (المركبات الوسيطة المتكونة أثناء التفاعل). أي:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 \text{ \& } \frac{d[Y]}{dt} = 0 \dots\dots\dots 4$$

$$2k_1[A] - k_2[X][B] + k_3[Y][A] - 2k_4[X]^2 = 0 \dots\dots\dots 5$$

$$k_2[X][B] - k_3[Y][A] = 0 \dots\dots\dots 6$$

٤. نحل المعادلتين ٥ و ٦ أنيا بجمعهم جبريا وشطب الحدود المتشابهه والمختلفة بالإشارة فقط لحساب حالة الاضطراب حيث:

$$[X] = [X]_{ss} \text{ \& } [Y] = [Y]_{ss} \dots\dots\dots 7$$

ينتج عن حل المعادلتين أعلاه:

$$2k_1[A] - 2k_4[X]_{ss}^2 = 0 \dots\dots\dots 8$$

$$[X]_{ss} = \left(\frac{k_1[A]}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 9$$

$$[Y]_{ss} = \frac{k_2[B]}{k_3[A]} [X]_{ss} \dots\dots\dots 10$$

٥. بالتعويض عن التراكيز المستخرجة للمركبات الوسيطة (معادلة ٩ أو ١٠) في معادلة معدل سرعة التفاعل (المعادلة ١) يمكن الحصول على معدل سرعة التفاعل بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة في بعض الأحيان، إذن بالتعويض عن قيمة $[X]_{ss}$ من المعادلة ٩ بالمعادلة ١:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} A^{\frac{1}{2}} [B]$$

وبنفس الطريقة ممكن حساب :

$$\frac{-d[A]}{dt}, \frac{-d[B]}{dt}, \frac{-d[D]}{dt}$$

حيث أن:

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A] - k_3[Y][A] - 2k_4[X]^2$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[X][B]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[Y][A] \text{ بدلالة المادة دي} \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{d[X]}{dt} = 2k_1[A] - k_2[X][B] + k_3[Y][A] - 2k_4[X]^2 \dots\dots\dots 2$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][B] - k_3[Y][A] \dots\dots\dots 3$$

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 \text{ \& } \frac{d[Y]}{dt} = 0 \dots\dots\dots 4$$

$$2k_1[A] - k_2[X][B] + k_3[Y][A] - 2k_4[X]^2 = 0 \dots\dots\dots 5$$

$$k_2[X][B] - k_3[Y][A] = 0 \dots\dots\dots 6$$

$$2k_1[A] - 2k_4[X]^2 = 0 \dots\dots\dots 7$$

$$[X]_{ss} = \left(\frac{k_1[A]}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 8$$

$$[Y]_{ss} = \frac{k_2[B]}{k_3[A]} [X]_{ss} \dots\dots\dots 9$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 \frac{k_2[B]}{k_3[A]} [X]_{ss} [A] \dots\dots\dots 10$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 \frac{k_2[B]}{k_3[A]} \left(\frac{k_1[A]}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [A] \dots\dots\dots 11$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [B] [A]^{\frac{1}{2}}}{(k_4)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots 12$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 [B] [A]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 13$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = 2k_1[A] + k_3[Y][A] - 2k_4[X]^2 \dots\dots\dots 1$$

$$[X]_{ss} = \left(\frac{k_1[A]}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 2$$

$$[Y]_{ss} = \frac{k_2[B]}{k_3[A]} [X]_{ss} \dots\dots\dots 3$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = 2k_1[A] + k_3 \frac{k_2[B]}{k_3[A]} \left(\frac{k_1[A]}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} - 2k_4 \left[\left(\frac{k_1[A]}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 \dots\dots\dots 4$$

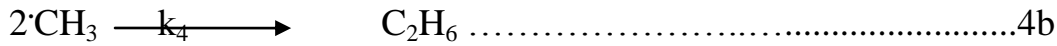
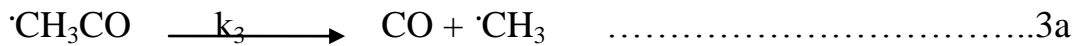
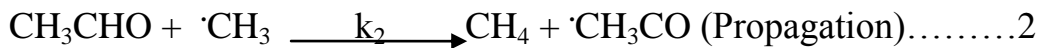
$$\frac{-d[A]}{dt} = k' [[A] - [A] + [A]^{\frac{1}{2}}] \dots \dots \dots 5$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k' [A]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots 6$$

$$\frac{-d[B]}{dt} = k_2 [X][B] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [A]^{\frac{1}{2}} [B] = k' [A]^{\frac{1}{2}} [B]$$

سلاسل الجذور الحرة: الجذور الحرة هي جزيئات فعالة ذات الكترولونات منفردة، وغالبا أن الجزيئات العضوية ممكن أن تفكك لتعطي جذور حرة عند الدرجات الحرارية العالية، هذه الجذور الحرة تكون حاملات السلسلة.

مثال ٩: التفكك الحراري للاستالديهايد وجد انه يجري وفقا للخطوات التالية:



اكتب معادلة سرعة التفاعل بدلالة تكوين الميثان:

الحل:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \dots \dots \dots 1$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}] - 2k_4 [\text{CH}_3]^2 \dots \dots \dots 2$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}] \dots \dots \dots 3$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}] = [\text{CH}_3\text{CO}]_{ss} \text{ \& } [\text{CH}_3] = [\text{CH}_3]_{ss} \dots \dots \dots 4$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 \text{ \& } \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} = 0 \dots \dots \dots 5$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}] - 2k_4 [\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}] = 0$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4 [\text{CH}_3]^2 = 0 \dots \dots \dots 6$$

$$[CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \sqrt{[CH_3CHO]} \dots\dots\dots 7$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_2 [CH_3CHO] \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \sqrt{[CH_3CHO]} \dots\dots\dots 8$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_2 ([CH_3CHO])^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots 9$$

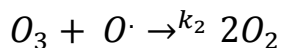
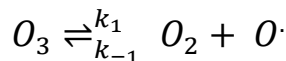
سؤال: اكتب معادلة سرعة التفاعل أعلاه بدلالة $[CO]$ و $[CH_3CHO]$

الجواب:

$$\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k_1 [CH_3CHO] + k_2 ([CH_3CHO])^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} ([CH_3CHO])^{\frac{3}{2}}$$

مثال ١٠: تتفكك جزيئة غاز الأوزون حسب الميكانيكية التالية:



اكتب معادلة لحساب معدل سرعة تفكك المواد المتفاعلة:

الحل: بتطبيق حالة الاطراد (الحالة المستقره) على تركيز ذرات الأوكسجين المتكونة نحصل على:

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2][O] - k_2 [O_3][O]$$

$$[O] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

معادلة حساب سرعة التفاعل بدلالة تفكك المادة المتفاعلة $[O_3]$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2][O] + k_2 [O_3][O] \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{-d[O]}{dt} = k_1 [O_3] - (k_{-1} [O_2] - k_2 [O_3])[O] \dots \dots \dots 2$$

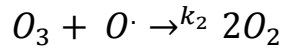
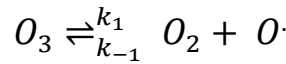
بالتعويض عن قيمة [O] في المعادلة ٢

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1 [O_3] - (k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]) \times \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \dots \dots \dots 3$$

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_1 k_{-1} [O_2][O_3] + k_1 k_2 [O_3]^2 - k_1 k_{-1} [O_2][O_3] + k_1 k_{-1} [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \dots \dots \dots 4$$

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \dots \dots \dots 5$$

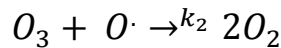
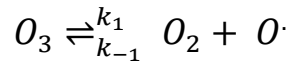
س: تتفكك جزيئة غاز الأوزون حسب الميكانيكية التالية:



اثبت بان :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

س: تتفكك جزيئة غاز الأوزون حسب الميكانيكية التالية:



وجد بان هذا التفاعل تقريبا من الدرجة الثانية نسبة إلى الأوزون ودرجة (-1) نسبة إلى الأوكسجين، اكتب علاقة تربط بين التركيز وثابت معدل السرعة تتطابق مع هذه الحقيقة.