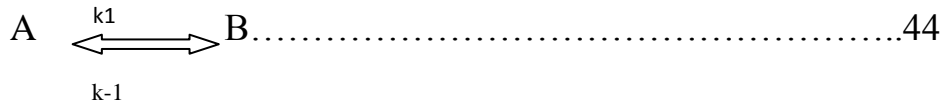


(١-٤) التفاعلات المعقدة Complex Reactions:

للتفاعلات البسيطة ممكن تطبيق القوانين السابقة لتحديد مرتبة التفاعل ومعدل سرعة التفاعل. ولكن إذا سلكت المواد المتفاعلة طريقا مكونا من عدة خطوات لتكوين نواتج فالتفاعل يكون معقدا. ويمكن تصنيف التفاعلات المعقدة إلى:

١. التفاعلات المتعكسة Oposing or Reversible Reactions:

في هذه التفاعلات فان نواتج التفاعل الكيمياوي ممكن أن يتفاعل مرة أخرى تحت نفس ظروف التجربة لتكوين المواد المتفاعلة ويؤدي ذلك إلى انخفاض في سرعة التفاعل كلما ازداد تكوين الناتج. عند الوصول إلى حالة التوازن تتساوى سرعة التفاعل الأمامي مع العكسي وتكون هذه التفاعلات على أنواع:

أ- التفاعلات من المتعكسة من الرتبة الأولى First Order Oposing Reactions:

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

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

حيث أن k_1 ، k_{-1} ثابتي سرعة التفاعل الأمامي والعكسي على التوالي:

تمثل التراكيز الابتدائية للمادة المتفاعلة والناتجة على التوالي $[A]_0 = a$ ، $[B]_0 = 0$ At $t = 0 \rightarrow$

At $t = t \rightarrow a-x = [A]$ (الكمية المتفاعلة)، الكمية المتبقية من المادة المتفاعلة $[A] = [B] = x$ الكمية الناتجة

إذن معدل سرعة تكون المادة B = معدل اضمحلال A مطروحا منه معدل اضمحلال B

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(x) \dots\dots\dots 1$$

عند حالة الاتزان:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \rightarrow k_1(a - x_e) = k_{-1}(x_e) \dots\dots\dots 2$$

$$k_1 a - k_1 x_e = k_{-1} x_e \dots\dots\dots 3$$

$$k_1 a = k_1 x_e + k_{-1} x_e \dots\dots\dots 4$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{k_1 a}{x_e} \dots\dots\dots 5$$

$$k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)}{x_e} \dots\dots\dots 6$$

بتعويض ٦ في المعادلة ١ :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)x}{x_e} \dots\dots\dots 7$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a-x)x_e - k_1(a-x_e)x}{x_e} \dots\dots\dots 8$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1ax_e - k_1x_e/x - k_1ax + k_1xx_e}{x_e} \dots\dots\dots 9$$

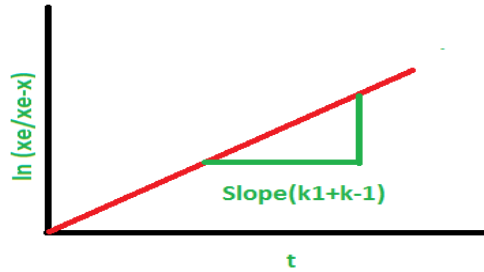
$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1a(x_e-x)}{x_e} \dots\dots\dots 10$$

بإعادة ترتيب المعادلة ١٠ وتكاملها بفصل المتغيرات بعد التعويض عن المقدار $\frac{k_1a}{x_e}$ بما يساويه في المعادلة ٥ :

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e-x)} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt \dots\dots\dots 11$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e-x)} = (k_1 + k_{-1})t \dots\dots\dots 12$$

رسم المعادلة ١٢ يكون فيه الميل يساوي $k_1 + k_{-1}$ حسب الشكل ١٧ :



شكل ١٧ : التفاعلات المعقدة من الرتبة الأولى.

(٤-٢) طرق تعيين ثابت معدل سرعة التفاعل الأمامي k_1 :

أ- من قيمة الميل: من العلاقة ٥ :

$$k_1 + k_{-1} = \frac{k_1a}{x_e} \dots\dots\dots 5$$

$$k_1 = (k_1 + k_{-1}) \frac{x_e}{a} \dots\dots\dots 6$$

$$\text{Slope} = (k_1 + k_{-1}) \dots \dots \dots 7$$

$$k_1 = \text{Slope} \frac{x_e}{a} \dots \dots \dots 8$$

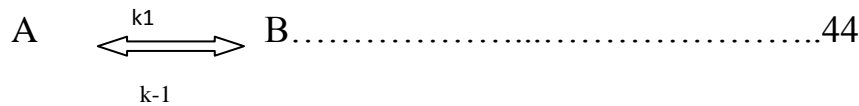
ب- بدلالة التركيز: بتعويض المعادلة ٥ في المعادلة وإعادة الترتيب ١٢:

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1})t \dots \dots \dots 12$$

$$k_1 = \frac{x_e}{at} \ln \frac{x_e}{(x_e - x)} \dots \dots \dots 13$$

أي من الممكن إيجاد ثابت السرعة الأمامي نظريا من المعادلة ١٣.

ت- بدلالة ثابت الاتزان والميل:



$$t=0 \quad a-x_e \quad x_e \text{ at equilibrium}$$

عند الاتزان فان معدل سرعة التفاعل الأمامي = عند الاتزان فان معدل سرعة التفاعل العكسي .

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

بإعادة الترتيب للمعادلة أعلاه.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a-x_e} \dots \dots \dots 14$$

$$K_{eq} = \frac{(\text{Conc. of Product})^y}{(\text{Conc. of Reactant})^x} \dots \dots \dots 15$$

حيث x، y عدد مولات النواتج والمتفاعلات التي تظهر في المعادلة الكيمائية على التوالي.

$$K_{eq} = \frac{x_e}{a-x_e} \dots \dots \dots 16$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \dots \dots \dots 17$$

$$\text{Slope} = (k_1 + k_{-1}) \dots \dots \dots 7$$

$$k_{-1} = \text{Slope} - k_1 \dots \dots \dots 18$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{\text{slope} - k_1} \dots \dots \dots 19$$

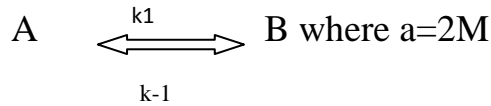
$$K_{eq} \cdot Slope - K_{eq} \cdot k_1 = k_1 \dots\dots\dots 20$$

$$K_{eq} \cdot k_1 + k_1 = K_{eq} \cdot Slope \dots\dots\dots 21$$

$$k_1(K_{eq} + 1) = K_{eq} \cdot Slope \dots\dots\dots 22$$

$$k_1 = \frac{K_{eq} \cdot Slope}{K_{eq} + 1} \dots\dots\dots 23$$

مثال ١: للتفاعل التالي:



t(min)	5	10	15	20	25	30	∞
x M	0.087	0.17	0.247	0.32	0.39	0.45	1.5

$$K_{eq} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{1.5}{2 - 1.5} = 3$$

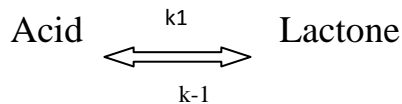
$$k_1 = 9 \times 10^{-3}, k_{-1} = 3 \times 10^{-3} \rightarrow 9 \times 10^{-3} = \frac{1.5}{2 \times 5} \ln \frac{1.5}{1.5 - x}$$

$$\rightarrow x = 0.087$$

مثال ٢: درست عملية تحول γ -hydroxybutaric acid تركيزه الابتدائي 18.23×10^{-3} مولاري إلى نظيره اللاكتون بأوقات مختلفة كالمبينة أدناه:

t(min)	21	36	50	65	80	100	∞
$x \times 10^{-3} M$	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

احسب ثابت التوازن ، وثوابت معدل السرعة الأمامي والعكسي.



التوازن معناه توقف التفاعل ($t = \infty$) ، $x_e = 13.28 \times 10^{-3} M$ ، $a = 18.23 \times 10^{-3} M$

$$K_{eq} = \frac{13.28 \times 10^{-3}}{18.23 \times 10^{-3}} = 2.68$$

لحساب ثابت معدل السرعة الأمامي والعكسي:

١. من علاقة التراكيز نجد ثابت معدل السرعة الأمامي:

$$k_1 = \frac{x_e}{at} \ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = 6.90 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

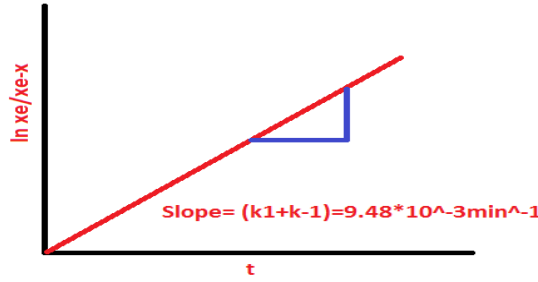
حيث يستخرج ثابت معدل السرعة الأمامي من معدل قيمه المحسوبة من المعادلة أعلاه.

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K_{eq}} = \frac{6.90 \times 10^{-3}}{2.68} = 2.58 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

٢. الطريقة البيانية:

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1})t$$

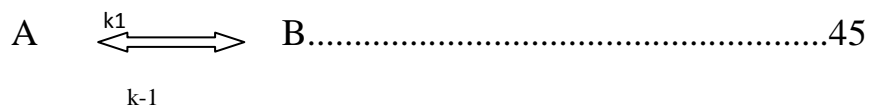
حيث نحسب قيمة اللوغاريتم الطبيعي من الجدول أعلاه ثم نرسم مقابل الزمن:



$$\begin{aligned} K_{eq} &= \frac{k_1}{k_{-1}} \rightarrow k_1 = K_{eq} \cdot k_{-1} \rightarrow k_1 = 2.68k_{-1} \rightarrow \text{Slope} \\ &= k_1 + 2.68k_{-1} \rightarrow k_{-1} = 2.58 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \rightarrow k_1 \\ &= 6.90 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

ب- التفاعل الأمامي والعكسي من المرتبة الأولى والتركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة (a) والتركيز الابتدائي للمادة الناتجة (b):

إذا كان تركيز المادة الناتجة هو x فان :



at $t=0$

a

b

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

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) \dots\dots\dots 24$$

تمثل كمية المادة المتكونة في حالة التوازن وبما أن معدل السرعة عند الاتزان مساوي صفر:

$$k_1(a-x_e) = k_{-1}(b+x_e) \dots\dots\dots 25$$

$$k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)}{(b+x_e)} \dots\dots\dots 26$$

للرجوع إلى المعادلة ٢٤ مع التبسيط وفصل المتغيرات :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1a - k_{-1}b) - (k_1 + k_{-1})x \dots\dots\dots 27$$

بأخذ المقدار $(k_1 + k_{-1})$ عامل مشترك :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left\{ \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}} - x \right\} \dots\dots\dots 28$$

$$y = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}} \text{ نفرض} \dots\dots\dots 29$$

نعوض ٢٦ في ٢٩ :

$$y = \frac{k_1a - \frac{k_1(a-x_e)b}{(b+x_e)}}{k_1 + \frac{k_1(a-x_e)}{(b+x_e)}} \dots\dots\dots 30$$

بتوحيد المقامات:

$$y = \frac{\frac{[k_1a(b+x_e) - k_1(a-x_e)b]}{(b+x_e)}}{\frac{[k_1(b+x_e) + k_1(a-x_e)]}{(b+x_e)}} \dots\dots\dots 31$$

$$y = \frac{-k_1x_e(a+b)}{-k_1(a+b)} = x_e \dots\dots\dots 32$$

بتعويض المعادلة ٣٢ في المعادلة ٢٨ :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_e - x) \dots\dots\dots 33$$

بإعادة الترتيب وفصل المتغيرات والتكامل:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t \dots\dots\dots 34$$

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \dots\dots\dots 35$$

بأخذ الطرف الأيسر للمعادلة ٣٥ والتعويض عن قيمة k_{-1} في المعادلة ٢٦:

$$(k_1 + k_{-1}) = k_1 + \frac{k_1(a - x_e)}{(b + x_e)} = \frac{k_1 b + \cancel{k_1 x_e} + k_1 a - \cancel{k_1 x_e}}{b + x_e}$$

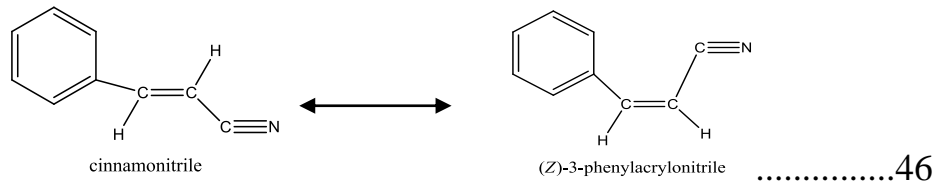
$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1(a+b)}{b+x_e} \dots\dots\dots 36$$

نعوض المعادلة ٣٥ في المعادلة ٣٦:

$$\frac{k_1(a+b)}{b+x_e} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \dots\dots\dots 37$$

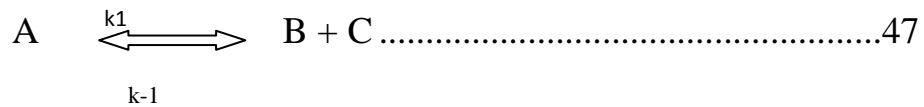
$$k_1 t = \frac{(b+x_e)}{(a+b)} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \dots\dots\dots 38$$

وتطبق هذه المعادلة عندما تكون المعادلة المتفاعلة والناجثة في آن واحد:



$$K_{eq} = \frac{(b+x_e)}{(a+b)} \dots\dots\dots 39$$

ب- تفاعل من الرتبة الأولى يعاكس تفاعل من الرتبة الثانية First Order reaction
:oppose second order reaction



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

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

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x^2 \dots\dots\dots 40$$

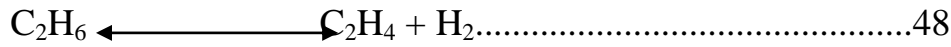
تمثل x_e كمية المادة المتكونة في حالة التوازن وبما أن معدل السرعة عند الاتزان مساوي صفر:

$$k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e^2 \dots\dots\dots 41$$

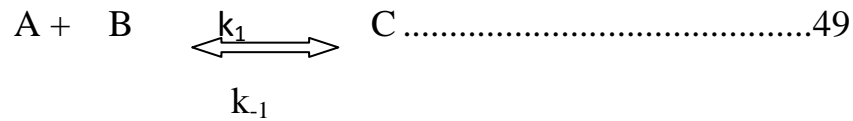
$$k_1 t = \frac{x_e}{(2a-x_e)} \ln \frac{ax_e + x(a-x_e)}{a(x_e-x)} \dots\dots\dots 42$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a-x_e} \dots\dots\dots 43$$

مثال ذلك النوع تفكك الإيثان حسب المعادلة التالية:



ت- تفاعل من الرتبة الثانية يعاكس تفاعل من الرتبة الأولى
:First order Reaction



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

$$\text{at } t=t \quad a-x \quad a-x \quad x \text{ (تراكيز متشابهة)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_{-1}x \dots\dots\dots 44$$

تمثل x_e كمية المادة المتكونة في حالة التوازن وبما أن معدل السرعة عند الاتزان مساوي صفر:

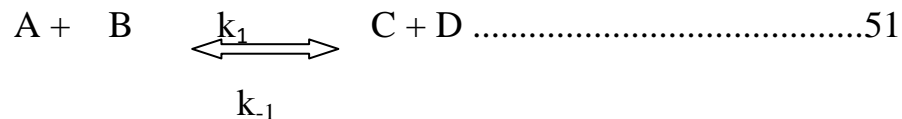
$$k_1 t = \frac{x_e}{(a^2-x_e^2)} \ln \frac{x_e^2+x(a-xx_e)}{a(x_e-x)} \dots\dots\dots 45$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{(a-x_e)^2} \dots\dots\dots 46$$

مثال ذلك النوع التفاعل التالي:



ث- تفاعل من الرتبة الثانية يعاكس تفاعل من الرتبة الثانية
:Second order.



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

$$\text{at } t=t \quad a-x \quad a-x \quad x \quad x \text{ (تراكيز متشابهة)}$$

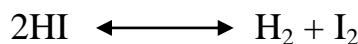
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_{-1}x^2 \dots\dots\dots 47$$

تمثل x_e كمية المادة المتكونة في حالة التوازن وبما أن معدل السرعة عند الاتزان مساوي صفر:

$$k_1 t = \frac{x_e}{2a(a-x_e)} \ln \frac{ax_e + x(a-2x_e)}{a(x_e-x)} \dots\dots\dots 48$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e^2}{(a-x_e)^2} \dots\dots\dots 49$$

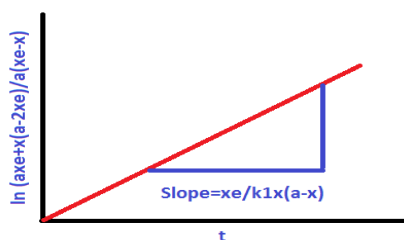
مثال ٣: احسب ثابت معدل السرعة الأمامي والعكسي للتفاعل التالي من النتائج المبينة في الجدول:



t(min)	50	100	150	200	∞
$X \times 10^{-3} \text{ M}$	2.79	4.95	6.16	7.37	9.38

$$a = 4.40 \text{ M}$$

أ- نرسم:



$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(9.38 \times 10^{-3})^2}{(4.4 \times 10^{-3} - 9.38 \times 10^{-3})^2} \dots\dots\dots \text{ب-}$$

ت- نستخرج k_1 من الميل حيث:

$$k_1 t = \frac{x_e}{2a(a-x_e)} \ln \frac{ax_e + x(a-2x_e)}{a(x_e-x)}$$

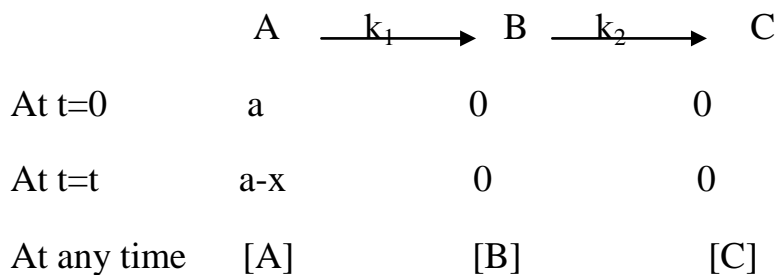
ثم نعوض بالمعادلة الأولى أعلاه لإيجاد k_{-1}

٢. التفاعلات المتعاقبة Consecutive Reactions:

في هذا النوع تحدث التفاعلات في عدة مراحل حيث أن المواد الناتجة من الخطوة الأولى تتفاعل هي الأخرى لتعطي الناتج النهائي. ويمكن تصنيف البسيط من هذه التفاعلات ضمن ماياتي:

- أ- تفاعلات متعاقبة من الدرجة الأولى.
 ب- تفاعلات متعاقبة من الدرجة الثانية.
 ت- تفاعلات متعاقبة من الدرجة مختلطة.

ونستطيع معالجة الصنف الأول منها فقط بدقة على شرط أن تكون غير متعكسة للتفاعل التالي:



والمعادلات التفاضلية للتفاعل هي:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A] \dots \dots \dots 50$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \dots \dots \dots 51$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \dots \dots \dots 52$$

تمثل المعادلة ٥٠ معادلة معدل تفكك المادة A أما المعادلتين ٥١ & ٥٢ فتمثلان معدلي تكوين B و C على التوالي:

من المعادلة ٥٠ عند الزمن t فان [A]=(a-x) لذا:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \dots \dots \dots 53$$

بإعادة الرتيب مع التكامل :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt \dots \dots \dots 54$$

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t \dots \dots \dots 55$$

$$\frac{a}{(a-x)} = e^{k_1 t} \dots \dots \dots 56$$

بالتعويض عن قيمة (a-x) ب [A] في المعادلة ٥٦:

$$[A] = ae^{-k_1 t} \dots \dots \dots 57$$

بتعويض المعادلة ٥٧ في المعادلة ٥١:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 [B] \dots \dots \dots 58$$

وممكن إجراء التكامل للمعادلة ٥٨ (معادلة تفاضلية خطية من الدرجة الأولى) بعد إيجاد عامل التكامل وهو $e^{-k_2 t}$ وبعد ضرب حدود المعادلة بهذا العامل وتكاملها بتطبيق الشروط الابتدائية نحصل على:

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots \dots \dots 59$$

إذا كانت المادة A موجودة لوحدها عند بدء التفاعل وبتركيز مقداره a فان:

$$a = [A] + [B] + [C] \dots \dots \dots 60$$

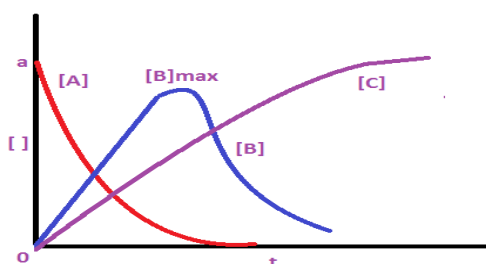
$$[C] = a - [A] - [B] \dots \dots \dots 61$$

بتعويض ٥٩ & ٦١ في ٦١:

$$[C] = a - a e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \dots \dots \dots 62$$

$$[C] = a \left[1 - \frac{(e^{-k_1 t} - 1)}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_1 t} + k_2 - e^{-k_2 t}) \right] \dots \dots \dots 63$$

المعادلة ٦٣ تمثل تركيز C الناتج عند الزمن t، ويمكن توضيح تغير تراكيز $[C]$ ، $[B]$ ، $[A]$ بمرور الزمن بيانياً:



شكل ١٨: التفاعلات المتعاقبة.

يلاحظ من الشكل ١٨ ان تركيز المادة A يتناقص مع مرور الزمن حتى يقترب من الصفر نهاية الزمن في نهاية التفاعل بينما يزداد تركيز المادة B إلى درجة معينة بلغ فيها القيمة B_{max} بعد مرور زمن معين ثم يبدأ بالتناقص حتى يقترب من الصفر قبل نهاية التفاعل، أما بالنسبة للمادة C يزداد تركيزها باستمرار حتى يصل إلى قيمة التركيز الابتدائي للمادة A.

ولحساب الزمن اللازم لأعلى تركيز من المادة B أي B_{max} بإجراء التفاضل على المعادلة ٥٩ نسبة إلى الزمن نحصل على:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{-k_1 a}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}) \dots \dots \dots 64$$

المعادلة ٦٤ تساوي صفر عندما يتوقف تركيز المادة B أي أن:

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t} \dots \dots \dots 65$$

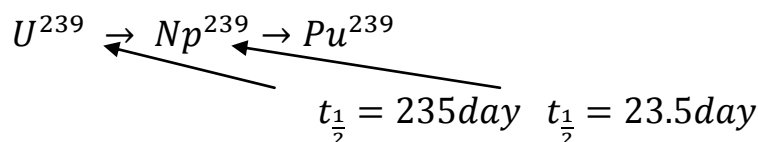
$$\ln k_1 - k_1 t = \ln k_2 - k_2 t \dots \dots \dots 66$$

$$t = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} \dots \dots \dots 67$$

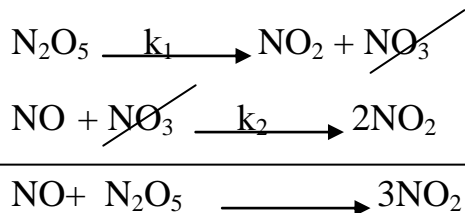
تمثل المعادلة ٦٧ الزمن الذي فيه ممكن إيجاد قيمة B_{\max}

من الأمثلة على التفاعلات المتعاقبة :

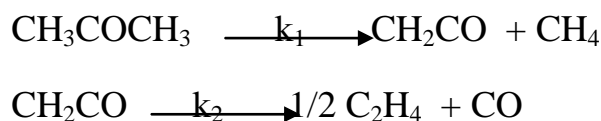
أ- تفاعلات الانحلال الإشعاعي الناتج عن تفاعلات نووية أحادية الجزيئية :



ب- تفاعل مكون من عدة خطوات تتكون فيها نواتج وسطية تختفي عند انتهاء التفاعل :



ت- التفكك الحراري للأسيتون:



مثال ٤: لتفاعل الانحلال الإشعاعي أعلاه حسب الزمن اللازم للوصول إلى أعلى تركيز من النبتونيوم Np ، ثم احسب التركيز المتبقي من U ، Np ، Pu بعد مرور الزمن أعلاه.

مثال ٥: في عملية تحول A إلى B ثم إلى C في تفاعل متعاقب: احسب تركيز كل من B و C بعد مرور 10 min علما بان التركيز الابتدائي $a = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ وان قيمة $k_1 = 0.10 \text{ min}^{-1}$ بينما $k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$ ، ثم احسب الزمن اللازم للوصول إلى أعلى تركيز من المركب B .