(3.4)-التفاعلات المتوازية أو الجانبية Parallel (or side) Reactions

هي التفاعلات التي فيها المادة المتفاعلة تعطي النواتج في أكثر من سبيل واحد. التفاعل الذي يعطي الحد الأعلى من الناتج يسمى بالتفاعل الرئيسي main reaction والتفاعلات الأخرى التي تنتج مقادير ضئيلة من النواتج تسمى بالتفاعلات الجانبية side reactions .

$$A \xrightarrow{k_1} B \quad \text{Main reaction}$$
$$A \xrightarrow{k_2} C \quad \text{Side reaction}$$

إذا كان في التفاعلات أعلاه $k_1 > >> k_2$

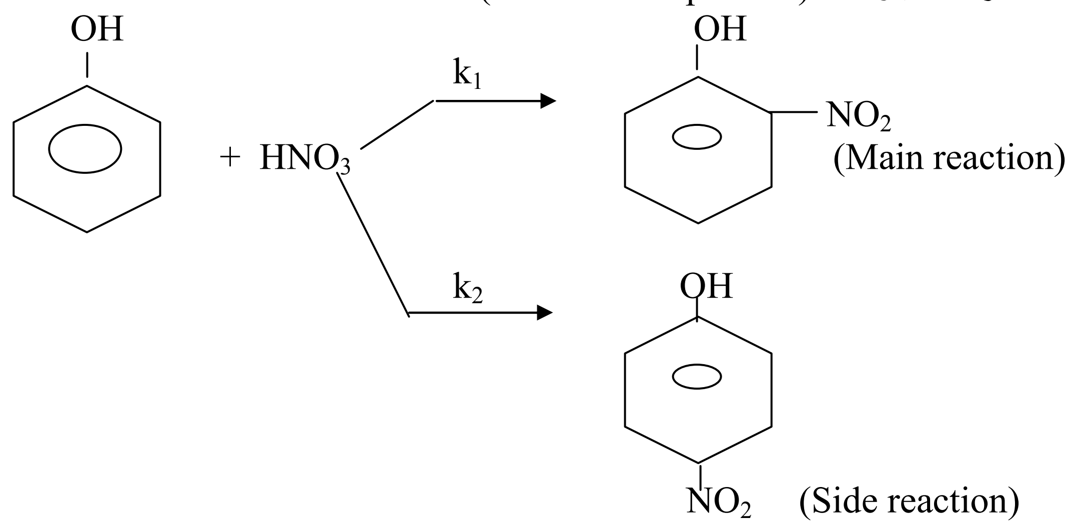
عندئذ $A \longrightarrow B$ هو التفاعل الرئيسي

و $A \longrightarrow C$ هو التفاعل الجانبي

من الممكن تحويل أي من التفاعلات الجانبية إلى التفاعل الرئيسي وذلك بضبط الظروف التجريبية المناسبة . إن التفاعلات الجانبية سائدة في الكيمياء العضوية .

أدناه أمثلة على التفاعلات المتوازية (الجانبية).

1- نترجة الفينول (Nitration of phenol)



2- تفاعل الكحول الاثيلي تحت ظروف مختلفة .

$$C_2H_5OH \xrightarrow{k_1} C_2H_4 + H_2O \quad (\text{ Main reaction })$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{k_2} CH_3CHO + H_2 \quad (\text{ Side reaction })$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{k_3} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O \quad (\text{ Side reaction })$$

3- النترجة (Nitration) لحامض البنزويك زتعطي مزيج من الاورثو ،ميتا وبارانايترو حوامض البنزويك.

4- تفكك الحامض الكاربوكسيلي كامفور comphor –carboxylic acid في محلول كحولي .

$$C_{10}H_5O.COOH + C_2H_5OH \longrightarrow C_{10}H_{16}O + CO_2 \quad \text{(Main)}$$

$$C_{10}H_5O.COOH + C_2H_5OH \longrightarrow C_{10}H_5O.COOC_2H_5 + H_2O \quad \text{(Side)}$$

A- حركيات التفاعل الجانبي Kinetics of side reaction

لنأخذ التفاعل الأتي

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

إذا كانت a = هي التركيز الابتدائي لـ A

x = الكمية التي تتفاعل من A عند الزمن t إلى B , C

$(a - x)$ = الكمية الباقية (غير المتفاعلة) من A بعد الزمن t

عندئذ ،

سرعة تكوين B من A $= k_1 (a - x)$ (35.4)

سرعة تكوين C من A $= k_2 (a - x)$ (36.4)

وعليه ، السرعة الكلية للتفاعل تساوي مجموع السرعتين أعلاه

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2 (a - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x) \qquad (37.4)$$

تكامل المعادلة (37.4) تحت الشرط عند $t = 0$ فان $x = 0$ ، سنحصل على

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a - x}\right)$$

أو

$$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a - x}\right) \qquad (38.4)$$

مقدار k يمكن الحصول عليه من متابعة التغير في تركيز A مع الزمن.
من المعادلات (35.4) و(36.4) نستطيع كتابة ما يلي :-

$$\frac{\text{سرعة تكوين } B}{\text{سرعة تكوين } C} = \frac{k_1(a-x)}{k_2(a-x)} = \frac{k_1}{k_2} = Z$$

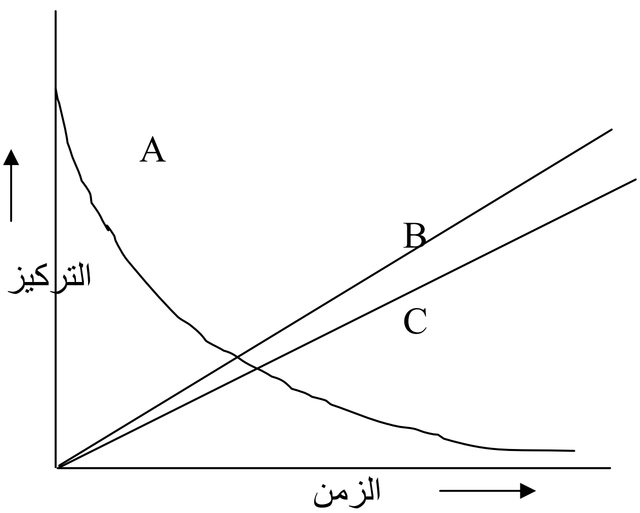
ولكن

$$\frac{\text{سرعة تكوين } B}{\text{سرعة تكوين } C} = \frac{\text{كمية } B \text{ عند الزمن } t}{\text{كمية } C \text{ عند الزمن } t}$$

وعليه

$$\frac{\text{كمية } B \text{ عند أي مرحلة}}{\text{كمية } C \text{ عند أي مرحلة}} = \frac{k_1}{k_2} = Z \qquad (39.4)$$

إن معرفة C,B عند نهاية التفاعل سوف يعطي قيمة Z .إن k $(k = k_1 + k_2)$ و$(Z = k_1/ k_2)$ Z تقاس تجريبيا" . لذا k_1 و k_2 بالإمكان تعينهما . التغير في تركيز B ,A ,C مع الزمن موضح في الشكل (4.4) أدناه.



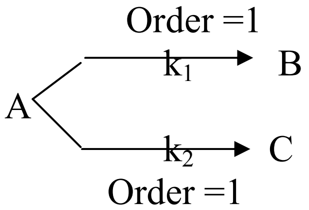
الشكل (4.4) تغير تركيز A , B, C مع الزمن

B - **اختبار وجشيدر للتفاعلات الجانبية** Wegscheider's Test for Side Reactions

طبقا" لهذا الاختبار النسبة لكميات المواد المتكونة في تفاعلين جانبية لا تعتمد على الزمن. بشرط أن تكون المرتبة للتفاعلين الجانبين نفسها.بمعنى أخر هذا الاختبار سيكون غير ملائم إذا المرتبة للتفاعلين الجانبين غير متساوية .

الصحة للتعبير أعلاه يمكن اختبارها كما يلي :

الحالة1. عندما تكون المرتبة لكل تفاعل جانبي تساوي واحد.



الكمية عندما $t = 0$ a

الكمية عند زمن t $(a - x)$

إذن

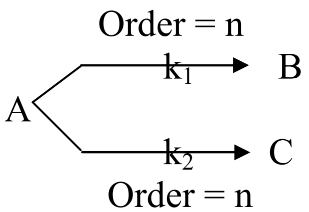
$$\frac{\text{سرعة تكوين } B}{\text{سرعة تكوين } C} = \frac{\text{كمية } B \text{ عند أي مرحلة}}{\text{كمية } C \text{ عند المرحلة نفسها}}$$

$$= \frac{k_1 (a - x)}{k_2 (a - x)}$$

$$= \frac{k_1}{k_2} = Z$$

بما أن Z ثابت ،إذن اختبار Wegscheider صحيح.

الحالة2. عندما تكون المرتبة لكل تفاعل جانبي تساوي n.



الكمية عندما $t = 0$ a

الكمية عند زمن t $(a - x)$

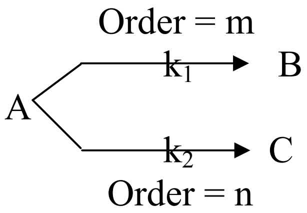
$$\frac{\text{سرعة تكوين } B}{\text{سرعة تكوين } C} = \frac{\text{كمية } B \text{ عند أي مرحلة}}{\text{كمية } C \text{ عند المرحلة نفسها}}$$

$$= \frac{k_1 (a - x)^n}{k_2 (a - x)^n}$$

$$= \frac{k_1}{k_2} = Z$$

بما أن $Z = constant$ (أي لا يعتمد على الزمن) ،إذن اختبار Wegscheider صحيح.

الحالة 3. عندما المراتب مختلفة للتفاعلات الجانبية .



الكمية عندما $t = 0$	a
الكمية عند زمن t	$(a - x)$

$$\frac{\text{سرعة تكوين } B}{\text{سرعة تكوين } C} = \frac{\text{كمية } B \text{ عند أي مرحلة}}{\text{كمية } C \text{ عند المرحلة نفسها}}$$

$$= \frac{k_1 (a - x)^m}{k_2 (a - x)^n}$$

$$= \frac{k_1}{k_2} \left[(a - x)^{(m - n)} \right]$$

لكن $(a - x)$ تعتمد على الزمن، لذا يفشل اختبار Wegscheider في مثل هذه الحالات.