

(7.4) التفاعلات السريعة

التفاعل السريع هو التفاعل الذي عمر نصفه يكون قصيرا جدا بحيث لا يسمح الوقت بمتابعة التغير بتركيز المادة المتفاعلة أو الناتجة بالطرق التحليلية التقليدية. فإذا كان عمر نصف التفاعل اقل من (0.1) ثانية هناك طرق تستخدم لدراسة حركية التفاعلات العالية السرعة نذكر منها :

- 1- طرق التدفق أو الجريان
- 2- إخماد إشعاع الفلورة
- 3- البولوروغرافي
- 4- طريقة القطع الدوار
- 5- طريقة الرنين النووي المغناطيسي
- 6- تفاعلات الايون - الجزيئة باستخدام مطياف الكتلة

Ion -Molecular Reactions in the Mass -Spectrometer

- 7- طريقة الارتخاء
- 8- طريقة الوميض الضوئي
- 9- طريقة الصدمة

في هذا الموضوع سيتم التطرق لبعض الطرق .

1- طرق التراخي (Relaxation Methods)

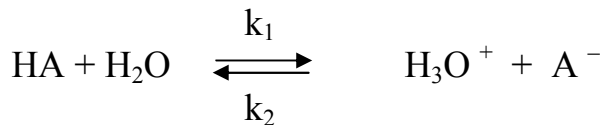
تستخدم هذه الطرق لقياس ثابت معدل السرعة للتفاعلات التي يتراوح عمر نصفها من الملي ثانية والى المايكرو ثانية ($10^{-6} - 10^{-3} \text{sec}$) وهذا الوقت اقل بكثير من الوقت اللازم لمزج أية مادتين متفاعلتين. ففي أي تفاعل متعاكس في حالة موازنة يؤدي التغير الفجائي في ظروفه (درجة الحرارة، الضغط، قوة المجال الكهربائي) إلى تغير موازنته إلى حالة موازنة جديدة ويدعى الزمن المرتبط بهذا التغير الفجائي في حالة الموازنة زمن التراخي (Relaxation time) وسنرمز له بالرمز t^* إذن تشتمل هذه الطريقة على إحداث اضطراب في منظومة تعاني تغيرا منتظما ، فيختل الاتزان فيه قليلا ، ثم لا تلبث أن تعود المنظومة ثانية إلى حالة الاطراد، وتخضع هذه العملية عادة إلى معادلة المرتبة الأولى وتتصف بزمن ارتخاء معين. وزمن الارتخاء يتناول الزمن اللازم لكي يقطع النظام $1 / \ell$ من مساره (ℓ) نحو الاتزان .

عند افتراض تأين حامض ضعيف مثل HA في الماء، حيث a التركيز الابتدائي للحامض و x تركيز الايونات (H_3O^+ , A^-) الناتجة من التأين .

$$\Delta x = x - x_e$$

يفرض أن :

حيث x_e يعبر عن تركيز الايونات عند الاتزان.



يعبر عن سرعة التفاعل dx / dt بالمعادلة :-

$$dx / dt = k_1 (a - x) - k_2 x^2 \quad (73.4)$$

بلوغ حالة الاطراد يكون:

$$k_1 (a - x) = k_2 x^2 \quad (74.4)$$

وباعتبار أن :

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-t/t^*}$$

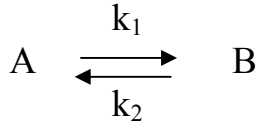
على افتراض أن الرجوع إلى حالة الاطراد هو من المرتبة الأولى فان:

$$\frac{d \Delta x}{d t} = - (k_1 + 2k_2 x_e) \Delta x = - \frac{\Delta x}{t^*}$$

وبذا يصبح :-

$$t^* = (k_1 + 2k_2 x_e)^{-1} \quad (75.4)$$

وإذا أخذ تفاعل أبسط مثل



فان :-

$$\frac{d \Delta x}{d t} = - (k_1 + k_2) \Delta x \quad (76.4)$$

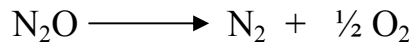
وأن

$$t^* = (k_1 + k_2)^{-1} \quad (77.4)$$

2- طريقة الصدمة Shock Method

تستخدم هذه الطريقة لمتابعة حركية التفاعلات الغازية، بوضع غاز خامل بضغط عال في إناء يحتوي على حاجز ويعمل الحاجز على حصر الغاز في جهة من الإناء. أما الجهة الأخرى فتضم الغاز الذي يعاني التفاعل ويكون تحت ضغط واطئ. يتم تمزيق الحاجز الفاصل بسرعة فيندفع الغاز الخامل إلى الجهة الأخرى من الإناء المشتمل على الغاز المتفاعل. ويسبب الاندفاع السريع للغاز الخامل إلى إحداث موجات عنيفة تتسرب خلال جزيئات الغاز التي تكون بضغط واطئ مما ينتج عنها انضغاط الغاز بصورة اديباتيكية. ويسبب هذا الانضغاط رفع درجة حرارة الغاز إلى 2000°C أو أكثر. ويحدث تغير درجة الحرارة خلال فترة قصيرة جدا بقدر الفترة التي تستغرقها عدة اصطدامات غازية. ويحدث تفاعل كيميائي خلال فترة ارتفاع حرارة الغاز وخلال زمن يقرب من المايكروثانية أو مضاعفاته. ويتم متابعة سير التفاعل بطريقة كهروضوئية وبطريقة أخرى دقيقة مثل مطياف الكتلة.

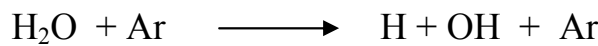
درست تفاعلات كثيرة بهذه الطريقة منها دراسة تفكك N_2O وفق المعادلة



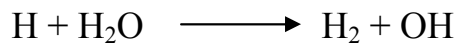
وتمت كذلك دراسة التفكك الحراري لبخار الماء في المدى الحراري من 3500 إلى 6000 درجة مطلقاً بطريقة الصدمة وكانت نسبة الأركون إلى بخار الماء عند طرفي الحاجز تتراوح من 500 إلى 5000. ودلت الدراسة على أن التفاعل أحادي الجزيئة ومن المرتبة الثانية، وان للتفكك ثابت سرعة نوعي k معطى بالعلاقة :-

$$k = 10^{14.7} \exp(-105 / RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

والخطوة المقررة للتفاعل اشتملت على تفكك جزيئة بخار الماء وفق العلاقة:-



وهذا التفاعل يتبعه تفاعل آخر في درجات حرارة أوطأ وفق المعادلة :-



3- طرق الومض الضوئي والنبض الإشعاعي Flash photolysis and pulse radiolysis

في طريقة الومض الضوئي ، يجري إحداث اضطراب في منظومة بواسطة تسليط ومض ضوئي حاد أو مكثف لفترة حوالي مايكروثانية أو أقل وطاقته حوالي 10^5 جول على المواد المتفاعلة، إن الطاقة الممتصة تسبب تهيجا الكترونيا بجانب إحداث تفاعل كيميائي، وتولد الدقائق الفعالة وبتراكيز عالية. ويمكن تشخيص ودراسة هذه التراكيز بوحدة الزمن من قياسات أطياف الامتصاص .

أما طرق التحلل بواسطة النبض الإشعاعي فتشبه إلى حد كبير طرق التحلل بواسطة الومض الضوئي ولكن بدلا من استعمال الومض الضوئي الكثيف يستخدم نبض إشعاعي منفرد وحاد أمده يتراوح من المايكروثانية والبيكوثانية ($10^{-6} - 10^{-12}$ sec) وذو طاقة عالية يأتي من أشعة معجلة بواسطة المعجلات المعروفة ،يولد تسليط النبض الإشعاعي على المواد المتفاعلة مركبات وسطية فعالة تشمل بالإضافة إلى حالات الإثارة والجذور الحرة ذات الطاقة العالية أيونات موجبة وسالبة والكترونات حرة ذات طاقة عالية أيضا".

4- طرق التدفق أو الجريان (Flow methods)

توجه المواد المتفاعلة سائلة كانت أم غازية إلى وعاء ذي حجم معلوم وبمعدل تدفق معلوم وطبعا عند درجة حرارة معينة ثم يتابع التغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الناتجة بوحدة الزمن بواسطة الطرق الطيفية . فمن حجم الوعاء (V_0) ومعدل التدفق (u) يحسب متوسط الزمن (mean time) الذي يقضيه مزيج التفاعل في الوعاء ، وتحسب الكمية المتفاعلة في ذلك الزمن من الفرق بمكونات المواد الكيميائية عند مدخل ومخرج الوعاء . وعند تقسيم هذه الكمية على زمن التماس (contact time) نحصل على قيمة معدل سرعة التفاعل ، ويحسب زمن التماس بتقسيم حجم الوعاء على معدل التدفق.

تقسم طرق التدفق إلى قسمين :

a- لا يرج مزيج التفاعل في الوعاء (Plug flow system) في هذه الحالة نستخدم المعادلة (78.4) لحساب ثابت معدل السرعة.

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_f^{n-1}} - \frac{1}{c_i^{n-1}} \right) = \frac{kV_0}{u} \quad (78.4)$$

إن المعادلة أعلاه هي معادلة تفاعلات المرتبة الأولى نفسها في النظام المستقر إذا أبدلنا (V_0 / u) بالزمن t و (c_i) بالتركيز الابتدائي (a) و (c_f) بالتركيز المتبقي ($a - x$) بالمدة الزمنية (t) .

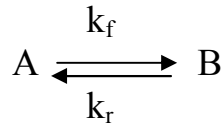
b- يرج المزيج في وعاء التفاعل (stirred flow system)

في هذه الطريقة معدل سرعة التفاعل داخل الوعاء (v V) يساوي الفرق بين قيمتي معدل تدفق المادة المتفاعلة داخل الوعاء (uc_i) وتدفقها خارج الوعاء (uc_f) و (v) يساوي معدل سرعة التفاعل مقدرًا بوحدة الحجم (V) .

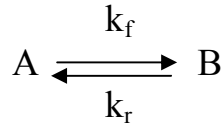
$$v = (uc_i - uc_f) / V \quad (79.4)$$

إن قياس كل من (c_i) و (c_f) بمعدل تدفق معلوم يسمح لنا بحساب معدل سرعة تفاعل وبالإمكان تعيين رتبة التفاعل وثابت معدل سرعته إذا عمل بتراكيز ابتدائية ومعدلات تدفق مختلفة. ويدرس بهذه الطريقة تفاعل ايوني الحديدك والثايوسلفات . إن ظهور اللون البنفسجي بعد مزج المواد المتفاعلة يعزى إلى تكون الايون ($FeS_2O_3^+$) الذي يتلاشى خلال دقيقة أو دقيقتين . يمتص هذا الايون الضوء في المنطقة المرئية وبذلك يمكن متابعة التغير في تركيزه.

أمثلة محلولة
مثال (4.4) : للتفاعل الآتي



احسب k_f ، k_r علماً أن $[A]_0 = 0.15M$ ، $[A]_e = 0.086 M$ ، $[A]_{10} = 0.142$ و $[A]_{100} = 0.102M$.
الحل :



Initial conc.	a	0
Conc.at time t	(a - x)	x
Eqm.conc	(a - x _e)	x _e

طبقاً إلى المسألة

$[A]_0 = a = 0.15 M$
 $[A]_e = a - x_e = 0.086 M$
 $x_e = a - 0.086$
 $x_e = 0.15 - 0.086 = 0.064 M$
 At time 10 sec: $[A]_{10} = a - x = 0.142$
 $x = a - 0.142 = 0.150 - 0.142 = 0.008 M$
 نعرف بأن

$$k_f = \frac{2.303 x_e}{a t} \log \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$$

بالتعويض

$$k_f = \frac{2.303 \times 0.064}{0.15 \times 10} \log \left(\frac{0.064}{0.064 - 0.008} \right)$$

$$= 5.69 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

At time 100 sec: $[A]_{100} = 0.102M = a - x$
 $x = a - 0.102$
 $x = 0.150 - 0.102 = 0.048 M$

$$k_f = \frac{2.303 x_e}{a \cdot t} \log \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$$

$$k_f = \frac{2.303 \times 0.064}{0.15 \times 100} \log \left(\frac{0.064}{0.064 - 0.048} \right)$$

$$= 5.91 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$$

لذلك معدل قيمة k_f

$$= \frac{5.69 \times 10^{-3} + 5.91 \times 10^{-7}}{2} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

الآن

$$K = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{0.064}{0.086} = 0.744$$

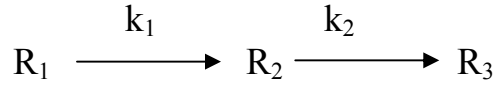
ولكن

$$K = \frac{k_f}{k_r}$$

إذن

$$k_r = \frac{k_f}{K} = \frac{5.8 \times 10^{-3}}{0.744} = 7.79 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

مثال (5.4): التفاعل المتتالي التالي



(a) إذا تركيز R_1 الابتدائي = 100 M و $1.0 : 0.15 = k_1 : k_2$ ، احسب التراكيز لكل الأصناف بعد 10 seconds . علماً $k_1 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

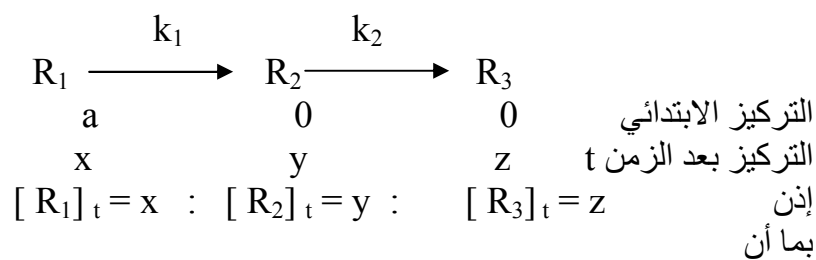
(b) احسب $[R_2]_{\max}$ و t_{\max} .

الحل : $k_1 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
بما أن

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1.0}{0.15}$$

إذن

$$k_2 = 0.15 \times 4.0 \times 10^{-2} \\ = 0.16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



$$x = a \cdot e^{-k_1 t}$$

بالتعويض
 $a = 100 \text{ M}$, $t = 10 \text{ sec}$, $k_1 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 x &= 100 \cdot e^{-4.0 \times 10^{-2} \times 10} \\
 x &= 100 \cdot e^{-0.4}
 \end{aligned}$$

or

$$\begin{aligned}
 \log_e e^{-0.4} &= -0.4 \\
 2.303 \log_{10} e^{-0.4} &= -0.4
 \end{aligned}$$

$$\log e^{-0.4} = -0.4 / 2.303$$

$$= -0.1736 = \bar{1}.8264$$

بأخذ مقابل (مضاد) اللوغاريتم antilog

$$\begin{aligned}
 e^{-0.4} &= \text{antilog } \bar{1}.8264 = 0.6707 \\
 [R_2]_{10} = x &= 100 \times 0.6707 = 67.07 \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [R_2]_{10} = y &= \frac{k_1 a}{(k_2 - k_1)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \\
 &= \frac{100 \times 4.0 \times 10^{-2}}{(0.6 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-2})} \left[e^{-4 \times 10^{-2} \times 10} - e^{-0.6 \times 10^{-2} \times 10} \right] \\
 &= - \frac{4}{3.4 \times 10^{-2}} [e^{-0.4} - e^{-0.06}]
 \end{aligned}$$

$$[R_2]_{10} = y = 31.76 \text{ M}$$

بما أن

$$x + y + z = a$$

$$\begin{aligned}
 z &= a - (x + y) \\
 &= 100 - (67.07 + 31.76)
 \end{aligned}$$

$$[R_3]_{10} = z = 1.17 \text{ M}$$

(b)
$$[R_2]_{\text{Max}} = [R_1]_0 = \left(\frac{k_2}{k_1} \right) k_2 / (k_1 - k_2)$$

$$= 100 \left(\frac{0.15 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} \right) 0.15 \times 10^{-2} / (1 - 0.15) 10^{-2}$$

$$= 100 \left(\frac{0.15}{1.0} \right) (0.15 / 0.85)$$

$$[R_2]_{\text{Max}} = 71.55 \text{ M}$$

$$t_{\text{Max}} = \frac{2.303}{(k_1 - k_2)} \log(k_1 / k_2)$$

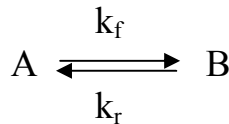
$$= \frac{2.303}{(1.0 - 0.15) \times 10^{-2}} \log(1 \times 10^{-2} / 0.15 \times 10^{-2})$$

$$= \frac{2.303}{0.85 \times 10^{-2}} \log(1/0.15)$$

$$t_{\text{Max}} = 55.80 \text{ minutes}$$

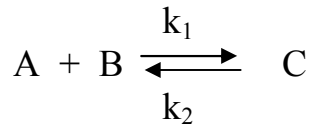
أسئلة

1- احسب k_f و k_r من البيانات أدناه للتفاعل



Time(min)	0	10	100
A(mole dm ⁻³)	0.15	0.142	0.102

التركيز عند التوازن لـ A = 0.086 mole dm⁻³
 الجواب $k_f = 5.6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$; $k_r = 7.8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$
 2- للتفاعل



تم الحصول على البيانات التالية
 $[A]_0 = 0.1164 \text{ mole litre}^{-1}$; $[B]_0 = 0.0758 \text{ mole litre}^{-1}$
 $[C] = 0.0711 \text{ mole litre}^{-1}$ بعد 73.33 دقيقة يساوي $[A]_e = 0.772 \text{ mole litre}^{-1}$
 احسب k_1 و k_2 ؟
 الجواب $k_1 = 1.794 \times 10^{-3} \text{ liter mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.293 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

