



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

University Kasdi Merbah-Ouargla

كلية الرياضيات وعلوم المادة

Faculty of Mathematics and Material Science

قسم الكيمياء

Chemistry Departement

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء محيط

من إعداد الطالب:

محمد خروبي حسين

بعنوان:

الدراسة الحركية للتفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها

على تآكل النحاس

نوقشت يوم: 06 / 06 / 2022
تحت إشراف اللجنة المناقشة المكونة من:

رئيساً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر قسم (أ)	عطية سالم
مناقشاً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذة محاضر قسم (ب)	شاوش خولة
مشرفاً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر قسم (أ)	بن منين عبد القادر

السنة الجامعية: 2022/2021

الأمم المتحدة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ، اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى مُحَمَّدٍ وَعَلَى آلِهِ وَصَلِّ عَلَى سَائِرِ الْمُرْسَلِينَ

اهدي ثمرة جهدي إلى:

من بلغ الرسالة وأدى الأمانة. ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين
سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم .

إلى نبع الحنان وبحر الأمان التي رافقتني دعواتها دائما إلى القلب الناصح بالبياض إلى
"أمي الغالية" **مباركه**.

من تعب وضحي من أجلي، إلى الذي سهل لي طريق العلم و المعرفة و علمني الصبر وحب
الخير "أبي العزيز" **حمه العيد** .

إلى الأنوار التي نارت بيتنا وجعلته جميلا لي " إخوتي وأخواتي "

كل باسمه ومقامه

إلى الأصدقاء والصديقات الأحبة وزملاء الدراسة.

كما اشكر اختي دليله علي مساعدتي علي هذه المذكرة

إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد .

إلى كل من كتبهم قلبي ولم يكتبهم قلمي.

ورعاهم الله حفظهم



شكر و تقدير

الحمد لله نحمده ونشكره على توفيقه لي والهامة لي هبة الصبر و تحميل عناء هذا المشوار إلى نهايته

أتقدم بالشكر و العرفان للأستاذ (بن منين عبد القادر) لقبوله مشرفا على هذا العمل وسعة صدره وصبره

كما نتوجه بالشكر و التقدير أيضا إلى السادة أعضاء لجنة المناقشة كل من الأستاذة شاوش خولة ولأستاذ عطية سالم على تفضلهم بقبول مناقشة هذا البحث وتخصص جزء من وقتهم للقراءة و التقييم .

كما نتقدم بفائق الشكر والامتنان إلى الأستاذة المتواضعة "حياة زروقي" على النصائح ولإرشادات طيلة خمسة سنوات.

وخيرا اشكر جميع من سعادتي وسندني لانجاز هذا البحث .

جزأهم الله كل الخير

فشكر لكم جميع

شكر و تقدير

I	الإهداء
II	شكر و عرفان
IV	فائمة المحتويات
IV	فائمة الأشكال
IV	فائمة الرموز و المختصارات
1	المقدمة العامة
I-الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل .	
3	I-1-عموميات حول التآكل .
3	I-1- تعريف التآكل
3	I-2-أنواع التآكل
4	I-3-التقسيم العام للتآكل
5	I-4-التآكل المباشر والغير مباشر
5	I-5-أشكال التآكل
5	I-6-المكونات الكيميائية المحيطة
8	I-7-العوامل المؤثر على التآكل
11	I-8-دراسة الترموديناميك التآكل
12	I-9-شروط التآكل
13	I-10-الدراسة الحركية للتآكل
14	I-11-معادلة BUTLER-VOLMER
18	I-12-حماية من التآكل
20	I-13-تصنيف المثبطات
22	I-14-الامتزاز الكيميائي

23	I-15-موانع استعمال المثبطات
II-الفصل الثاني : التفاعلات البسيطة	
25	II-1 -التفاعل الكيميائي
25	II-2 -سرعة التفاعل
26	II-3-رتبة التفاعل
27	II-4 -ثابت السرعة
28	II-5-جزئية التفاعل
28	II-6-الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل
29	II-7 -قوانين السرعة التفاعلات البسيطة
32	II-8-قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى
35	II-9-قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية
35	II-10-قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الثالث
37	II-11-قانون السرعة للتفاعل من الصفر
39	II-12-قوانين السرعة التفاعلات من الرتبة n
39	II-13-الطرائق التجريبية لتحديد قوانين السرعات
III - الفصل الثالث : التفاعلات المركبة و المعقدة	
40	III-1-1 - التفاعلات المركبة
43	III-1-1-1 - أولا : التفاعلات العكسي
44	III-1-التفاعل العكسي من المرتبة الأولى
45	III-2-التفاعل المباشر من المرتبة الأولى و العكوسي من المرتبة الثانية
46	III-3-التفاعل المباشر من مرتبة ثانية و العكسي من مرتبة الأولى
48	III-4-التفاعلات العكوسية من المرتبة الثانية
49	III-1-1 - 2- ثانيا : التفاعلات المتوازية التوأمية

51	III-6- التفاعل المتوازيين التوأمي بخطوات من المرتبة الأولى
52	III-7- التفاعل المتوازيين التوأمي من المرتبة الثانية
	III-8- التفاعلات المتتالية مع مركبين مرحلين
	III-9- التفاعلات المتتالية بمركبين مرحلين متتالين
51	III-10- التفاعلات السلسلة
52	III-1-2- التفاعلات المعقد
52	III-11- تعريف التفاعل المعقد
53	III-12- طرق تعيين سرعة التفاعل المعقد
53	III-13- طريقة حالة المستقرة
55	III-14- طريقة المرحلة الحديدية
IV- الفصل الرابع: تطبيقات حول تآكل النحاس	
57	IV-1- النحاس
57	IV-2- تعريف النحاس
58	IV-3- موقع النحاس في جدول الدوري
58	IV-4- خصائص النحاس
60	IV-5- حالات الأكسدة
60	IV-6- تواجد في الطبيعة
60	IV-7- خامات النحاس
61	IV-8- تحضير النحاس
61	IV-9- طرق تنقية النحاس
63	IV-10- تطبيقات النحاس
64	IV-دراسة حركية التفاعلات
64	IV-11- تفاعل النحاس مع الصودا NaOH

65	12-IV-تفاعل النحاس مع الكلور HCL
68	13-IV- تفاعل النحاس مع حمص الكبريت H_2SO_4
71	14-IV-تفاعل النحاس مع الأوكسجين O_2
74	15-IV - تأكل النحاس بفعل حمض EDTA
75	الخلاصة العامة
76	ملخص
77	قائمة المراجع
79	الملاحق

فائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
10	إشكال التآكل	1-I
57	خصائص النحاس	1-IV
58	الخصائص الميكانيكية للنحاس	2-IV
58	الخصائص الكهربائية للنحاس	3-IV

قائمة الأشكال

رقم الجدول	عنوان الشكل	الصفحة
1-I	أشكال التآكل	10
2-I	منحني تغيرات سرعة التآكل بدلالة PH الوسط لبعض المعادن	11
3-I	منحني POURBAIX لحديد في وسط مائي عند درجة حرارة 25°م	15
4- I	منحني الاستقطاب	18
5- I	منحني TAFEL	19
6- I	حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية	21
7 – I	حماية كاثودية بتطبيق مبدأ التضحية	22
1-II	يبين تغير تركيز A و B بدلالة الزمن	25
2-II	يمثل تغير تركيز A و B مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما $K=0.005$	29
3-II	يمثل تغير $\ln[A]$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عند $[A]=10M$	30
4-II	يمثل تغير $\frac{1}{[A]}$ بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية عندما $K_2=0.04M^{-1}$ و $[A]=0.5$	31
5-II	يبين دراسة حركية تفاعل حلمهة خلاص الاثيل في وسط قلوي	32
6-II	يبين تغير $[A]$ بدلالة الزمن لتفاعل من الرتبة صفر عندما $[A]=0.75 M$	33
1-III	يبين تغيرات $[A]$ و $[B]$ تفاعل عكوسي من المرتبة الأولى حتى بلوغ التوازن عند $K_1=K_{-1}$ خط متصل و $k_1=K_{-1}$ خط متقطع	36
2-III	يبين تغيرات $\ln([A]-[A]_f)$ بدلالة الزمن لتفاعل عكوسي من المرتبة الأولى	41
3-III	تغيرات تركيز المواد المتفاعلة والنتيجة لتفاعل متوازي من المرتبة الأولى عندما يكون $k_1=k_2$ الخط المتصل و $k_1=2k_2$ الخط المنفصل	42
4-III	تغيرات كل من A و B و C عندما يكون $[A]_0=1M$ و $k_1=0.2min^{-1}$ و $k_2=0.1min^{-1}$	47
5-III	يبين تغيرات التركيز عندما $[c]_0=1M$ و $k_1=0.1min^{-1}$ و $k_2=0.2min^{-1}$	50
1 IV	تغيرات التوزيع الالكتروني الذري للنحاس حسب مستويات الطاقة	51
2-IV	شكل معدن النحاس	56
3-IV	الكاكوسيت النحاس	57
4-IV	الثالكوسيت CuS_2	61
5-IV	الكوبريت CuO	62

60	CuCo3 الملاكيت CuH2O	6-IV
61	رسم تخطيطي لطريقة الاكسدة بالهواء الساخن	7-IV
62	رسم تخطيطي لطريقة التحليل الكهربائي	8-IV

السعة	C_{dl}
تركيز المثبط	C_{inh}
فرق كمون التآكل	E
كمون التآكل	E_{corr}
كولون.(96500) ثابت فارادي	F
التردد	F
كثافة تيار التآكل	I
ثابت السرعة $atm^{-1}. s^{-1}$	K
تغير في الكتلة	$m \Delta$
رتبة التفاعل	N
المردود	$R\%$
زمن نصف التفاعل أو حياة النصف	$t_{1/2}$
سرعة التفاعل mole/l.S	V
سرعة التآكل	V_{corr}

القائمة العامة

مقدمة عامة:

أن أهم المشاكل المتجددة على مدار الساعة ، ما يسمى بالتحول الفوري للمادة من حالة إلى حالة أخرى ، تحت تأثير عدة عوامل أبرزها على الإطلاق الوسط الملامس لها ، فالمصطلح العلمي إذا لهذه الظاهرة هو التآكل والذي نعني به التحطيم الجزئي أو الكلي للمادة ، وقد عرف هذا الداء الذي يصيب جميع المواد دون استثناء منذ عصور خلت، ولكن نقص الإمكانيات والأبحاث حالت دون إيجاد حلول ناجعة له ، وبالتالي فقد كانت المجتمعات خاصة المصنعة منها تفقد ملايين الأطنان من المعادن سنويا الشيء الذي يكلفها أموالا ناهضة، وحسب تقديرات علميه بحثه فان ظاهرة التآكل تأتي على حوالي ربع الإنتاج العالمي من الفولاذ ذاك بمقدار 150 مليون طن سنويا أي ما يعادل 5 طن في الثانية، وعلى سبيل المثال فان المملكة المتحدة تنفق وحدها سنويا ما قيمته £400000000 لحماية منشاتها وآلاتها المصنوعة من النحاس بثتى أنواعه من التآكل [1]

وتعرف الحركية الكيميائية بأنها دراسة سرعة سير التفاعلات الكيميائية وعلاقة هذه السرعة بعدة عوامل منها تركيز المواد المتفاعلة ، درجة الحرارة وتأثير المواد الحافزة وغيرها.

و في دراسة هذا المسائل مهمة جدا من الناحيتين العلمية والنظرية، حيث تجري التفاعلات المختلفة بسرعات متباينة جدا. فالبعض منها، كتفاعلات المواد المتفجرة مثلا ينتهي خلال إجراء من عشرة آلاف في الثانية، والبعض الآخر يستمر دقائق أو ساعات وأيام.

وهناك عمليات تجري في القشرة الأرضية وتستمر عشرات ومئات بل وآلاف السنين ، بالإضافة لذلك، فان الاختلاف الكبير لايسري على سرعات التفاعلات المختلفة فحسب، بل أن سرعته أي تفاعل قد تتغير تغير قويا تبعا للظروف التي يحدث فيها هذا التفاعل [2]

وعندما يستخدم إي تفاعل في مجال العلمي فان سرعة تلعب عندئذ دورا كبيرا جدا. وهكذا نرى أن إنتاجية الجهاز، وبالتالي كمية سرعة تجمد الاسمنت تحدد مواعيد إتمام البناء وهكذا فانه من المهم جدا أن نعرف سرعة سير هذا التفاعل أو ذلك في الظروف المعنية، وكيف يجب تغيير هذه الظروف كي يجري التفاعل بالسرعة المطلوبة.

وتتلخص الأهمية النظرية لمواضيع الحركية الكيميائية في أن دراستها تساعد على توضيح العديد من الأمور الهامة في العمليات الكيميائية، وعلى فهم أعمق لإلية التأثير المتبادل بين المواد.

يعتبر معدن النحاس من أهم المعادن المقاومة للتآكل، لذلك يلاحظ تواجده بقوة في التراكيب الصناعية و حتى في وسائل الاستعمالات اليومية للإنسان ، ومن بين أهم القطاعات على الإطلاق التي يعتبر النحاس معدن غير أكال ، القطاعات الصحية ، فجميع مستشفياتنا تعتمد على أنابيب النحاس في الغازات الطبية المستعملة لإنعاش المرضى، وفي هذا السياق ينتابنا سؤال جد مهم وهو كيف يتم دراسة تتبع حركية التفاعلات الكيميائية و تطبيقاتها على تآكل النحاس ؟ وهل تراعي المقاييس الدولية في اختيار نوعية معدن المستعمل في نقل هذه الغازات و الأحماض أو ان العامل الاقتصادي يلزمننا بعض الطرف عن هذا المقياس؟

في هذا العمل نقوم بأجراء دراسة حول التفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على تآكل النحاس Cu ولتحقيق هذا العمل اتبعنا الخطوات التالية:

الفصل الأول: قمنا بتقديم معلومات نظريه حول عموميات حول التآكل المعدن ومثبطات وطرق الحماية منها .

الفصل الثاني : تطرقنا إلي الكيمياء الحركية للتفاعلات البسيطة في البداية تم عرض السياق النظري حول مفاهيم عامه للحركية التفاعل من سرعة ورتبة وثابت سرعه ثم عرضنا قوانين السرعة التفاعلات البسيطة مع أمثال توضحيه.

الفصل الثالث:تم العرض فيه الكيمياء الحركية للتفاعلات المركبة والمعقدة و أنواعها وطرق تعيينها وأعطى بعض القوانين والعبارات.

الفصل الرابع: تطرقنا في هذا الفصل حول تعريف معدن النحاس و تطبيقات حركية التفاعل بين تآكل نحاس مع بعض الغازات والأحماض وهم :

- حمض الكلور (HCl)
- الصودا أو أكسيد الصوديوم (NaOH)
- حمض الكبريت (H_2SO_4)
- غاز الاكسجين (O_2) .
- حمض EDTA

العجاب الظري

الفصل الأول

دراسة حول تآكل
والطرق الحماية منها

عموميات حول التآكل

تمهيد

يعد التآكل ظاهرة طبيعية خطيرة تمس معظم المعادن و تبرز خاصة بمرور الزمن وبذلك أصبح التآكل مشكلة العصر و آفته، ففي هذا الفصل سنحاول إعطاء بعض المعلومات حول التآكل خاصة في الوسط المائي، لما لهذه الأوساط من خطورة على المعادن. خاصة الحامضية منها.

1-1- تعريف التآكل Corrosion

عرف التآكل بأنه عملية إتلاف للمعدن الذي يحدث بسبب تفاعل كيميائي أو إلكتروكيميائي وهذا في وسط غازي أو مائي، يمكن القول أيضا أن التآكل هو تفاعل غير عكوس للسطح الفاصل بين المعدن والوسط المحيط به [3].

ويمكن أن يعرف أيضا أعطي للتآكل عدة مفاهيم، تتعلق بنوعية المادة وطبعتها الفيزيائية والكيميائية منها. تدمير المعدن عن طريق التفاعل الكيميائي أو الالكتروكيميائي.

تلف المعدن تحت تأثير حث أو فعل ميكانيكي.

بقايا المواد (عموم المعادن) بسبب التفاعل مع المحيط.

فقدان المادة خصائصه الفيزيائية و الكيميائية الناتجة عن تفاعله الكيميائي وله عدة مظاهر منها :

- تحول الحديد إلى صدأ .
- ظاهر الأكسدة بوجود النحاس.
- تفكك البلاستيك (PVC) بوجود أشعة فوق بنفسجية .
- تأثير الحمض على الأنابيب بلاستيكية.
- تأثير الاحماض على الأنابيب النحاس.
- مرور تيار غازي ساخن على سطح سبيكة.
- شبه تشقق بوجود الأمونياك.

1-2- أنواع التآكل

يقسم التآكل تبعا لطبيعة الوسط الأكال إلى عدة أنواع نلخص مجملها فيما يلي:

1-2-1- التآكل الالكتروكيميائي:

هو أكثر الأنواع مصادفة في الطبيعة ، يحدث في الالكتروليتات (المحاليل الناقلة للتيار الكهربائي) ، حيث تحدث فيه أكسدة للمعدن و إرجاع للإلكتروليت [4] .

1-2-2- التآكل الكيميائي:

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة ، ويشمل جميع الأنواع التي يلاحظ فيها انسياب للتيار خلال المعدن لمسافة محسوسة، إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية ولو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو أنه ليس هناك مرور تيار ملحوظ بدرجة واضحة، ويحدث بفعل ثلاث غازات (غاز O_2 ، غاز H_2S ، غاز CO_2) [4].

1-2-3- التآكل البيولوجي (البكتيري):

يساعد تراكم العفن البكتيري، الفطريات والخمائر على تآكل المعدن ويكون الناتج عن أداء حيوي لكائنات حية دقيقة. ومن أكثر الكائنات إنتاجا لهذا الكبريتيد هي سلالة (Desulf ovi brio) وهي الكائنات المختزلة للكبريتات، وبطريقة غير مباشرة فإن تراكمات البكتيريا أو العفن بترسبات كبيرة يمكن أن ينشط التآكل وذلك بإيجاد اختلاف في تركيز الأوكسجين [4].

1-3-التقسيم العام للتآكل

يقسم التآكل حسب الوسط الذي يحيط به سواء أكان رطب أو جاف، تآكل مباشر أو غير مباشر و حسب الحالة الفيزيائية للوسط الأكال غازي أو سائل، موقع التآكل (متجانس أو موضع)

1-3-1- التآكل الجاف و الرطب

أ- التآكل الرطب:

يكون في وسط سائل ودرجة الحرارة عادية، مثال تفكك الفولاذ في وجود الماء.

ب- التآكل الجاف:

فهو تآكل في عدم وجود الرطوبة (مادة سائلة)، فالتآكل الجاف يكون في درجات حرارة مرتفعة كتآكل الفولاذ تحت تأثير تيار من الغاز المضغوط [5] .

4-1-التآكل المباشر و غير المباشر

أ-التآكل المباشر

هو التآكل الناجم عن تفاعل المعدن مع أحد العناصر غير المعدنية مثل بخار الماء، الأكسجين، الكلور

في حالة التآكل الجاف مثال : $4 Fe + O_2 \longrightarrow 2Fe_2 O$

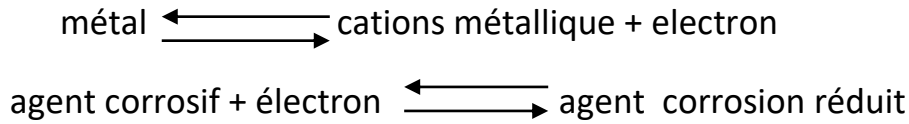


acier Oxygène Oxydeferreux

ب-التآكل غير مباشر :

هذا النوع من التآكل يتبع الطريقة الإلكتروكيميائية حيث يتفاعل وفق معادلتين، يتم فيهما

التبادل الالكتروني وفق المعادلتين التاليين [6]:



I-5-أشكال التآكل:

لقد أعطى العلماء عدة أقسام وأشكال للتآكل وذكرت في معظم الكتب التي تدرس هذه الظاهرة وذلك حسب المصدر ف: Fatana و Greene إلى إحدى عشر شكلا أما Brucetraig إلى ثلاث أقسام وإلى ثلاثة عشر شكل من طرف: (ASM) L'amerion society for metals وإلى إثنان وعشرون شكلا وخمسة مجموعات مختلف ، وفي هذه التقسيمات الأخيرة تم إعطاء الأشكال في الحالة الغازية وفي حالة درجات الحرارة المرتفعة . و اعتمد في ذلك لعدة عوامل منه [6]:

1-6-مكونات كيميائية محيط.

أ-مكونات الكيميائية و البنية المجهرية .

ب-العوامل الفيزيائية (درجة الحرارة، المحيط،.....).

ج-الحالة الميكانيكية للمعدن (وجود تصدع،.....).


د-العوامل البيولوجية.

ويمكن إعطاء أهم أشكال التآكل وهي [9]:

جدوال (1-1): أشكال التآكل

صورة موضحة	تعريفه	شكل التآكل
	هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل جميع أجزاء سطح المعدن.	التآكل المنتظم(العام)
	هذا النوع من التآكل يحدث في مواضع معينة من المعدن ويتسبب في نقص ضئيل في وزن المعدن, ويمكنه إحداث ثقوب أو كسور في المعدن وهو الأكثر انتشارا سببه عدم التجانس في بنية المعدن أو في الوسط المحيط بالمعدن.	التآكل الموضعي(بالنقر)
	في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل لهذا المعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية.	التآكل التصدعي

	<p>يحدث هذا التآكل بسبب وجود معدنين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحدة مما يولد فرقاً في الجهد.</p>	<p>التآكل الغلفاني</p>
	<p>يعرف التآكل الحبيبي أو بين الحبيبات بأنه هجوم موضعي، يحصل بسبب وجود تفاوت أو اختلاف في طبيعة الخواص المعدنية من منطقة إلى منطقة أخرى.</p>	<p>التآكل بين الحبيبات</p>
	<p>هو عبارة عن ظاهرة تشقق المعادن لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزيئات مغناطيسية وهذه ناتجة عن تحطم المعدن وذلك بسبب التأثير.</p>	<p>التآكل الاجهادي</p>
	<p>يعرف التآكل بالتعرية بأنه الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن ومن أهم الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية ، الغازات ، والمحاليل أو المواد العضوية أو المعادن</p>	<p>التآكل بالتعرية</p>

	المنصهرة.	
	<p>هو عملية أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة والمكونة لمزيج على سطح معين منشأ بذلك بنية معدنية مسامية.</p>	<p>التآكل الاختياري</p>

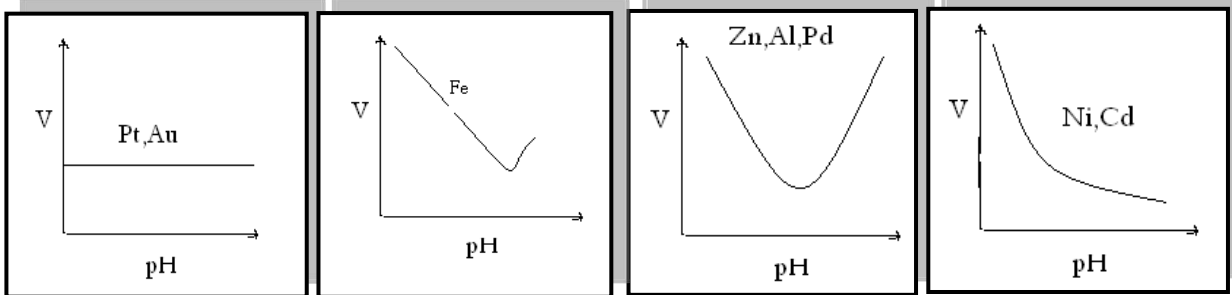
I-7-العوامل المؤثرة على التآكل

هنالك عدة عوامل تؤثر على التآكل ويمكن تقسيمها إلى :

1-عوامل متعلقة بوسط التآكل

-الوسط المائي: وذلك وجود الماء في تماس مع سطح المعدن (في حالة التآكل في وسط مائي)

- PH الوسط : لحمضية الوسط تأثير كبير وذلك حسب طبيعة المعدن إذ لوحظ أنه في حالة المعادن النبيلة مثل الذهب و البلاتين سرعة التآكل تكون ثابتة بتغير pH، فأكسيد الألومنيوم يذوب في الأوساط القاعدية الشكل (16- I) ، أما سبيكة النيكل و كاديوم لها مقاوم جيدة في الأوساط القاعدية أما الحديد والمنغيزيوم فقد أعطت بعض الدراسات لفولاذ صلب X38 عند pH =5 سرعة قدرها 0.702 mm.an^{-1} أي أن سرعة التآكل في الوسط 1.56 ، أما في وسط pH =9 سرعة قدرها 0.702 mm.an^{-1} أي أن سرعة التآكل في الوسط الحمضي تقدر ضعف في الوسط القاعدي أو ما يفوق.



الشكل (I-2): منحني تغيرات سرعة التآكل بدلالة pH الوسط لبعض المعادن

بوجود أصناف مرجعة منحلّة في الماء والتي من أجلها كمون الاتزان لتفاعلات الإرجاع أكبر من كمون الاتزان لتفاعلات الأكسدة للمعدن وهذه الأصناف المرجعة يمكن أن تكون [1]:

*بروتون: وبذلك نحصل على تآكل في وسط حامضي.

*الأكسجين المنحل: وفي هذه الحالة يسمى التآكل بالأوكسجين.

بوجود بعض شوارد خاصة كالكلور : وجود هذه العناصر تزيد من سرعة التخریب ، ويمكن لبعض العوامل الفيزيائية أن تؤدي إلى التآكل بالنقر؛ كدرجة الحرارة والضغط الذي يؤثر بصورة واضحة على التركيز الأصناف الأكلة في الوسط.

هيدروديناميكية المائع:جريان المائع يؤدي إلى زيادة بالغة في نسبة التآكل.

بصحة بعض المركبات الكيميائية يظهر نوع آخر من التآكل وهو BSR وجود البكتيريا:في الوسط مثل التآكل البكتيري .

طبيعة المعدن: تعتمد أساسا على مكونات السبيكة، ومعالجتها حراريا والميكانيكية

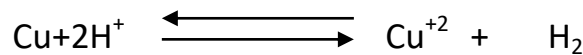
شروط العمل: حالة السطح، معدل التنشيط، وجود لحام.

تأثير الزمن: مدة التأثير الضغط ودرجة الحرارة.....

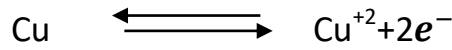
تأثير درجة الحرارة:وعموما كلما زادت درجة الحرارة يزداد التآكل.

-2- التآكل كظاهرة إلكتروكيميائية

تعزى سيرورة التآكل في أغلب الأحيان إلى طبيعة إلكتروكيميائية و التي يمكننا دراسة آلية و معرفة الأسباب الجوهرية لحدوثها، و من ثم يعمل على كبحها أو حتى إيقافها و تفادي الأخطار الناجمة عنها، فعند غمس قطعة معدن (النحاس مثلا) في وسط حمضي ، حيث في هذه الحالة الأوكسجين لا يذوب في هذا الوسط ، يتفاعل المعدن مع أيون الهيدروجين H^+ وفق المعادلة التالية [6]:

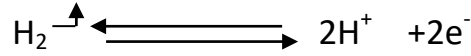


ليكسبها ، البروتون Cu^{+2} حيث تنتقل ذرة النحاس إلى المحلول بعد فقدان إلكترونين و تشكل أيون فينطلق غاز الهيدروجين وفق المعادلتين النصفيتين التاليتين :



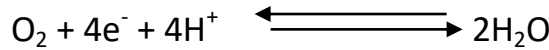
كما يلي : pH وهو الجزء الاتودي، أما الجزء الكاتودي فهو حسب الـ

لا هوائي : pH < 7

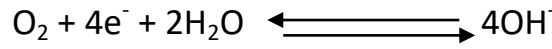


PH. و هذا التفاعل جد سريع مما يؤدي إلى زيادة سرعة التآكل مع نقصان

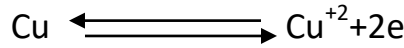
مشبع بالأكسجين : pH < 7



حيث الوسط متعادل أو قاعدي : pH = 7

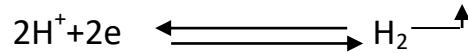


الهدروجين وفق المعادلتين النصفيتين التاليتين :



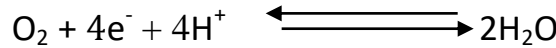
كما يلي : pH وهو الجزء الانودي، أما الجزء الكاتودي فهو حسب الـ

لا هوائي : pH < 7

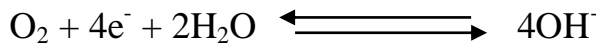


PH . و هذا التفاعل جد سريع مما يؤدي إلى زيادة سرعة التآكل مع نقصان

مشبع بالأكسجين : pH < 7



حيث الوسط متعادل أو قاعدي : pH = 7



إذن عن التفاعل الكاتودي ينتج التيار كاتودي، أما الأنودي فيعطي التيار الأنودي و ذلك في غياب تيار

خارجي طبعاً، هذان التيارين متساوين في القيمة، وعليه يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$I_a + I_c = 0$$

و القيمة المطلقة لكل من I_a و I_c هي تيار التآكل.

3- التآكل في وسط مائي :

يلعب التآكل في الأوساط المائية دورا هاما في المنشآت، أنابيب مياه الشرب معدات تسخين الماء، فالتآكل بالماء هو نوع من أنواع التآكل الإلكتروليتي [8].

8-1- الدراسة الترموديناميكية للتآكل :

تآكل المعادن في الأوساط المائية هي ظاهرة الكتروليتية بطبيعتها (أي A يعطي A^{+n}) ، حتى يتم هذا التفاعل من الناحية الترموديناميكية، يجب أن يكون ΔG أقل من الصفر للنظام وفق العلاقة

$$\Delta G = -nEF$$

حيث n عدد الالكترونات المتبادلة و F هو ثابت فارداي، أما E هو التغير بين جهد الاتزان للمركبين A و A^{+n} .

9-1- شرط التآكل

حتى يحدث التآكل لأي معدن يجب وجود عامل مؤكسد، وأن يكون جهد التوازن لتفاعل الكاثودي E_c (E_A) أكبر من جهد التفاعل الانودي E_a (E_{A+n}).

البروتون فينطلق غاز الهروجين وفق المعادلتين النصفيتين التاليتين :

كمون الاتزان - علاقة Nernst

يعرف كمون الاتزان الترموديناميكي بالكمون الناتج عن غمس معدن A في محلول يحوى أيونات هذا المعدن A^{+n} و يعطى هذا الكمون حسب علاقة Nernst كما يلي :

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln \left[\frac{[Ox]}{[Red]} \right]$$

E° : الكمون النظامي.

R : ثابت الغازات المثالية.

T : درجة الحرارة المطلقة.

F : ثابت فارادي (96500) كولون.

n: عدد الإلكترونات المتبادلة .

[Red]، [OX]: تركيز المؤكسد و المرجع على التوالي ([OX] = [A⁺ⁿ]).

من أهم العوامل التي تؤثر على الكمون الترموديناميكي pH الوسط، ومنحنى POURBAIX الذي يمثل منحنى النتائج .

منحنى POURBAIX

أعطى منحنى POURBAIX الحالات التي يمر بها المعدن في الطبيعة من الجانب الترموديناميكي و ذلك بتطبيق علاقة Nernst ، بتغير pH الوسط كما في الشكل (I-3) ، من خلال الشكل السابق نلاحظ ثلاثة مناطق وهي :

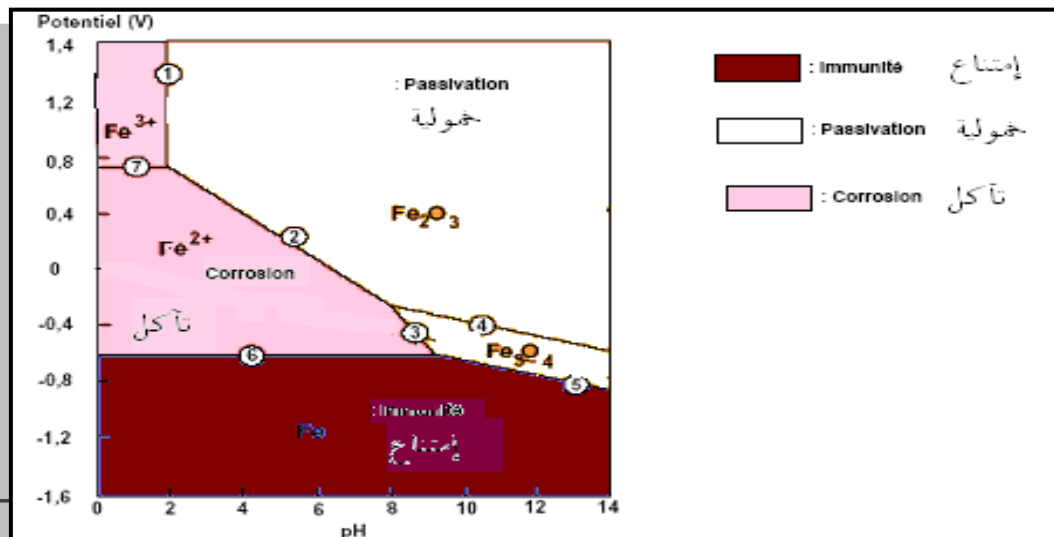
أ- *منطقة التآكل

و هي المنطقة التي يتفكك فيها المعدن ويتشكل مركبات قابلة للذوبان في المحلول الإلكتروليتي وتكون عند الحديد ابتداء من الكمون E=-0.44V .

ب- *منطقة الخمولية

وهي منطقة التي يتشكل فيها طبقة واقية من الأكسيد (Fe₃O₄) بوجود الأوكسجين وذلك بتركيز عالية وبذلك تحد من تآكل المعدن .

ج- *منطقة الامتناع و هي منطقة يكون فيها المعدن غير قابل لتآكل ، وذلك لوجود طبقة واقية غير قابلة لأي تحول كيميائي مع الوسط، حيث تكون في هذه الحالة حماية كاتودية للمعدن.



الشكل - I-3: منحنى POURBAIX لحديد في وسط مائي عند درجة الحرارة 25

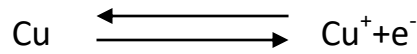
من خلال المنحنى نلاحظ تشكل مركبين صلبين جديدين و هما Fe_2O_3 و Fe_3O_4

I-10-11 الدراسة الحركية للتآكل

الهدف من الدراسة الحركية الإلكتروليتية هو دراسة سرعة التآكل V_{corr} ، إذ هي كثافة التيار i بدلالة المعاملات المتبقية، ومن أهم هذه العوامل كمون الالكترود و الذي يساوي كمون الاتزان الترموديناميكي أي ΔG على سطح المعدن تكون معدومة.

I-11-11- معادلة Butler –Volmer :

من خلال التفاعل الإلكتروليتي الذي يسمح بانتقال إلكتروني إلكترود –المحلول، و نحسب سرعة التفاعل التالي:



و بتطبيق قانون فارداي، كثافة التيار i تكون تتناسب طرديا مع سرعة التفاعل V (mol/m^2s^{-1}) وهي الفرق بين سرعة التفاعل الأنودي V_a والكاتودي V_c وفرض أن التبادل الإلكتروني هو $n=1$ كحالة الحديد نجد:

$$i = FV = nF(V_a - V_c)$$

F: ثابت فارادي (96500) كولون.

V: سرعة التفاعل.

السرعة الكاتودية والأنودية تتناسب طرديا مع تركيز Cu^{+1} و Cu^{+2} على سطح الالكترود –الالكتروليت، وبتطبيق علاقة Arrhenius:

$$V_a = K'_a C_{Cu^{+2}.S} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right)$$

$$V_c = K'_c C_{Cu^{+3}.S} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

حيث K'_a و K'_c هما ثابتا السرعة للتفاعل الكاتودي والأنودي على التوالي، C_{Cu+3} ، C_{Cu+2} التراكيز الموافقة لأيونين Cu^{+2} و Cu^{+3} على التوالي لسطح الالكترود –الالكتروليت، ΔG_a^* ، ΔG_c^* و هي الطاقتي التنشط الحرة لكل من التفاعل الإلكتروليتي الكاتودي والأنودي على التوالي و نرسم s ، sol

إلى تركيز الأصناف في الطبقة إلكتروود -إلكتروليت وتركيز الأصناف في المحلول على التوالي . تعطى علاقة بين الطاقة الحرة الإلكتروكيميائية و الكيميائية مايلي :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a.ch}^* - \alpha F \Delta \Phi$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c.ch}^* - (1 - \alpha) F \Delta \Phi$$

$\Delta G_{a.ch}^*$ و $\Delta G_{c.ch}^*$ هي الطاقتي الحرة لكل من التفاعل الكيميائي الكاتودي والانودي على التوالي، ΔG التحول الشحني و يكون $0 < \Delta G < 1$ وتأخذ $\Delta G = 0.5$ من أجل الحصول على معادلة Butler -Volmer يمكن إعطاء الثابتين التاليين :

$$K_a'' = K_a' \exp\left(-\frac{\Delta G_{a.ch}^*}{RT}\right)$$

$$K_c'' = K_c' \exp\left(-\frac{\Delta G_{c.ch}^*}{RT}\right)$$

وعلية يمكن كتابة السرعة كمايلي :

$$V = K_a'' C_{Fe^{+2}.S} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \Delta \Phi\right) - K_c'' C_{Fe^{+3}.S} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F}{RT} \Delta \Phi\right)$$

عند قياس كمون الإلكتروود E العمل بالنسبة للإلكتروود المرجع نجد:

$$E = \Delta \Phi + \text{constane}$$

$$V = K_a C_{Fe^{+2}.S} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{Fe^{+3}.S} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F}{RT} E\right)$$

$$i = i_a + i_c = F K_a C_{Fe^{+2}.S} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - F K_c C_{Fe^{+3}.S} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F}{RT} E\right)$$

عند الاتزان تتعدم سرعة التفاعل مما يجعل الكمون E مساويا لكمون الاتزان E_{eq} أي:

$$E = E_{eq}$$

$$i = i_c + i_a = 0$$

$$i = i_0 \left(a \frac{C_{Fe^{+2}}}{C_{Fe^{+2}.Sol}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E - E_{eq}\right) - \frac{C_{Fe^{+3}.S}}{C_{Fe^{+3}.Sol}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F}{RT} E - E_{eq}\right) \right)$$

باعتبار تغير تركيز الأصناف في المحلول معدوم وفق :

$$C_{Fe^{+2}.s} = C_{Fe^{+2}.Sol} \quad C_{Fe^{+3}.s} = C_{Fe^{+3}.Sol}$$

يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E - E_{eq}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)F}{RT} E - E_{eq}\right) \right)$$

المعادلة هي Butler –Volmer

الإستقطابية

تعرف الإستقطابية على أنها التغير بين كمون الالكترود في حالة تواجد التيار والكمون في غياب التيار و تعطي بالعلاقة التالية:

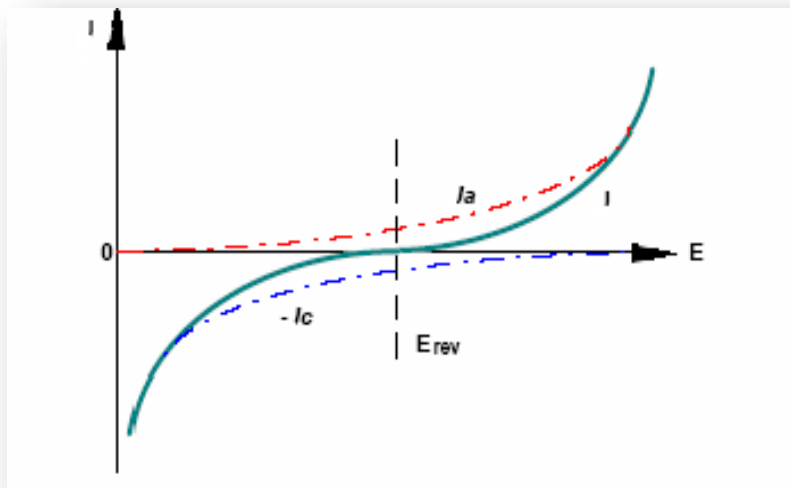
$$\pi = E - E_{i=0}$$

و يعرف فوق الجهد η على أنه.

$$\eta = E - E_{eq}$$

منحنى الأستقطابية

تدرس سرعة التفاعل الإلكتروكيميائي بتغيرات التيار بدلالة الكمون ، هذه التغيرات تعطي منحنى $E = f(i)$ أو $i = f(E)$ ، وهي منحنيات الإستقطابية للتفاعل ، ويعطى الشكل (3-1) منحنى الاستقطابية $i = f(E)$



الشكل (4-1): منحنى الاستقطابية

مستقيمات Tafel

في حالة η قيمة كبيرة فإن علاقة Butler –Volmer تعطى كما يلي .

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E - E_{eq}\right) \right)$$

أي

$$\eta = \frac{-RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

و هي معادلة Tafel

نفس الشيء في حالة η قيمة سالبة يمكن كتابة:

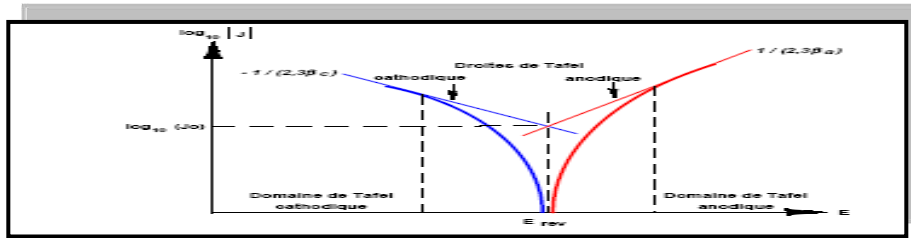
$$\eta = \frac{-RT}{BF} \ln i_0 - \frac{RT}{BF} \ln |i|$$

أي

$$\text{Log} i = \text{Log} i_a = \text{Log} i_0 + \frac{\eta}{2.3\beta_a}$$

$$\text{Log} i = \text{Log} i_c = \text{Log} i_0 + \frac{\eta}{2.3\beta_c}$$

حيث $B = \alpha - 1$ ، وبذلك يمكن رسم $\log(i) = f(\eta)$ (أنظر إلى الشكل 1-5)



الشكل 1-5 منحنى Tafel

في هذه الحماية نستبدل المصدر الخارجي للتيار بالخلية الغلفانية ، نستخدم معدن أكثر نشاطا (أنود مضحي) من المعدن المراد حمايته للامرار بالتيار الكهربائي اللازم لايقاف عملية التآكل [1].

الشكلين التاليين يوضحان نوعي الحماية الكاثودية :

I-12- الحماية من التآكل:

رغم أن التفكير في حماية المعدن من التآكل أو تجنب بدأ مبكرا إلا أن الجهود لازالت حثيثة ومتواصلة لوقاية المنشآت حيث هناك عدة طرق ونذكر من بينها:

1- الحماية بالتغطية:

وهي أكثر الطرق استخداما شيوعا للتصدي لعملية التآكل المعدني, ويتلخص عملها في أنها تقوم بعزل الفلز عن الوسط الأكال وتصنف إلى ثلاث أنواع مختلفة وهي:

ب- التغطية الفلزية: وهي استعمال طبقة رقيقة من معدن اقل ميل للتآكل على سطح معدن أكثر ميل للتآكل ونذكر من المعادن المستعملة الكروم والزنك [8].

ج- التغطية غير العضوية: يمتاز هذا النوع من التغطية بمقاومة التآكل بشكل كبير وتحتاج لدرجة حرارة عالية من أجل تطبيقها ويستخدم فيها المواد غير العضوية و غير المعدنية مثل: الزجاج أو السيراميك ويكلف مبالغ باهظة.

التغطية العضوية: وتنقسم إلى مايلي:

أ/- تغطيات عضوية مؤقتة : ويستخدم فيها الزيوت أو الشحوم بشكل مؤقت من أجل الحماية أثناء التخزين أو الشحن ولكن هذه الطريقة تعتبر غير فعالة في درجات الحرارة العالية أو وجود أبخرة المذيبات حيث تؤدي إلى ذوبان هذه الطبقة من التغطية.

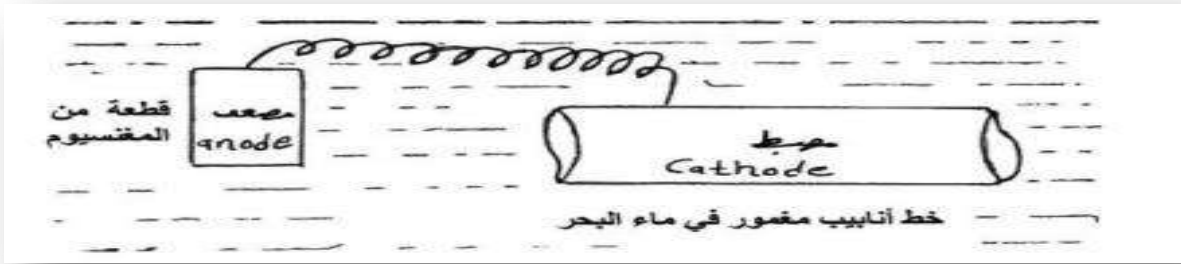
ب/- تغطيات باستعمال الطلاء: غالبا ما تكون في الأوساط العضوية عبارة عن زيوت قابلة للتجفيف أو راتجات صناعية يعلق بها اللون مثل: وأكسيد التيتانيوم TiO_2 وكبريتيد الانتيومان sbs.

2- الحماية الكاثودية: وهي إجراء يتم إتباعه لحماية الهياكل المعدنية النحاسية والأنايبب جراء تعرض سطوحها إلى تماس مع التربة أو مع الماء, ويمكن منع حدوث التآكل إن جعلنا سطح المعدن بكامله كاتودا بالنسبة لمحيطه ومن هنا جاءت تسمية الحماية الكاثودية.

حيث تجري حماية أي معدن كاثوديا بإيصاله كهربائيا بالقطب السالب لمصدر كهربائي, في حين أن القطب الموجب لهذا المصدر الكهربائي يوصل إلى معدن آخر يدخل كقطب موجب وهذا خلال محلول إلكتروليتي , فيسري التيار الكهربائي من القطب الموجب خلال المحلول إلى المعدن جاعلا إياه قطبا سالبا, ثم يعود إلى المعدن المحمي عبر القطب الموجب , وهناك طريقتان للحماية الكاثودية:

3- حماية باستخدام تيار كهربائي خارجي مسلط : نربط القطب السالب بالمعدن المراد حمايته ونربط القطب الموجب بالمادة أو المعدن الذي سوف نضحى به (مثل : الغرافيت والرصاص والنيكل...) , فيسري التيار من القطب الموجب إلى المعدن المحمي والذي يكون القطب السالب.

حماية غلفانية أو حماية باستخدام مبدأ التضحية :

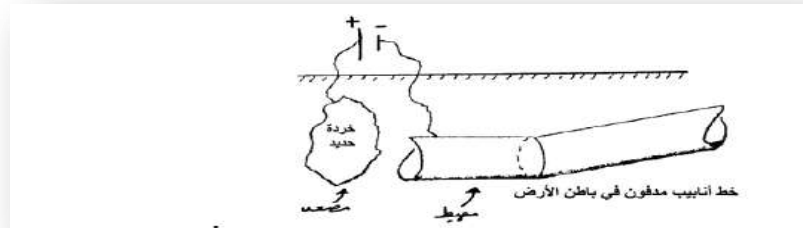


الشكل (1-6): حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربائية خارجية

4- الحماية الأنودية: [9]

مثل تلك صيغة سلبية مثل: الحديد، الفولاذ غير القابل للصدأ، التيتانيوم، الألمنيوم، الكروم هي إحدى الطرق المستخدمة لحماية المعدن من التآكل، اقترحت هذه الحماية سنة 1954 وظلت 10 سنوات تحت الاختبارات المخبرية، وذلك بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد المعدن على سطح المعدن وتعتمد هذه الطريقة على استخدام تيار كهربائي خارجي يسلط على المعدن.

من أكسيد المعدن على سطح المعدن وتعتمد هذه الطريقة على استخدام تيار كهربائي خارجي يسلط على المعدن.



الشكل (1-7): حماية كاثودية بتطبيق مبدأ التضحية

ب/- حسب وسط استعمالها :

مثبطات الوسط الحمضي: في الغالب هي مركبات عضوية تحمل ذرات مغايرة كالأزوت والكبريت تضاف إلى الوسط الحمضي لوقاية الفولاذ من التآكل [9].

مثبطات الوسط المعتدل: تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه [9].

ج/- حسب تركيبها: غير عضوية (معدنية): هي مركبات لاعضوية تحتوي إما على الايونات الموجبة مثل: Ca^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} أو على الايونات السالبة مثل: CrO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$, NO_2^- , SiO_2^{-2} , PO_2^{-2} تعمل كمادة خاملة تقلل من سرعة التآكل مع إزاحة كمون التآكل اتجاه القيم السالبة.

عضوية: هي عبارة عن مركبات كيميائية لها أزواج قطبية في تركيبها الجزيئي , وهي عموما تتشكل من المواد المصنعة بتروليا وتملك على الأقل مركزا نشطا قابلا لتبادل الالكترونات مع المعدن مثل: الأزوت، الأوكسجين، الفوسفور، الكبريت وهذه المجموعات الوظيفية تسمح بالثبيث على المعدن , وعادة مصدرها نباتي أو حيواني وهي نوعان انودية أو كاتودية:

الجذر الأميني ($-NH_2$)

الجذر mercapto ($-SH$)

الجذر الهيدروكسي ($-OH$)

الجذر الكربوكسيلي ($-CO_2H$)

ويفضل استعمال المثبطات العضوية حاليا على المثبطات غير العضوية.

العضو معدنية: وهي عبارة عن خليط بين المركبات العضوية والمعدنية مثل كرومات الزنك مع الملح لحمض كربوكسيليك أو عبارة عن مركبات تحتوي على عنصر يختلف عن C,H,O,N وتستعمل هذه المركبات بكثرة نظرا لنتائجها الجيدة.

د/- حسب آلية الفعل الداخلي:

إدمصاص جزيئات المثبط على سطح المعدن: الامتزاز (الإدمصاص) هو الحالة التي يتم فيها إلتصاق جزيئات المادة على سطح الجسم الصلب الماز , فتتكون من طبقة جزئية واحدة وعدة طبقات حيث أن كمية المادة الممتزة على السطح ترتبط بالبنية الكيميائية للجزيء ودرجة حرارة المحلول , ويمكن أن نميز نوعين من الإدمصاص.

الإمتزاز الفيزيائي: هي ظاهرة تلقائية ناشرة للحرارة، وتكون القوى التي تربط المعدن بالمتبث قوى الكترولستاتيكية ضعيفة، حيث هذا النوع من الامتزاز يحفظ هوية الجزيئات المدمصة، ونميز ثلاث أنواع من القوى:

قوى الانتشار (van der waals) دائما موجودة .

القوى القطبية وتكون حصيلة وجود حقل كهربائي .

الروابط الهيدروجينية الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين.

خصائص الامتزاز الفيزيائي:

صغر درجة حرارة الإمتزاز حيث تصل إلى 50kj/mol

الامتزاز الفيزيائي عكوس ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة والضغط

الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزيء واحد وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من التي تليها [8].

14- الامتزاز الكيميائي:

على عكس الامتزاز الفيزيائي فإن الامتزاز الكيميائي يشتمل على تكون مركب كيميائي على سطح الصلب (المعدن)، يسمى "مركب السطح" ويشتمل على تبادل أو مشاركة إلكترونية بن السطح الماز والجزيء أو الذرة الممتزة، حيث تنشأ روابط كيميائية مستقرة على أساس طاقات الروابط وأغلبية الإلكترونات آتية من الأزواج غير الظاهرة في الجزيئات المثبطة O,N,S,P (هذه الذرات تتميز بكهروسالبيتها العالية عن بقية الذرات أو يتميز الامتزاز الكيميائي دائما بألية عكوسة .

أ- خصائص الامتزاز الكيميائي:

حرارة الامتزاز تكون كبيرة نسبيا، حيث تصل ما بين (100-500kj/mmol)

1- الامتزاز الكيميائي غير عكوس، بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا يصعب إزالتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية

يتم الامتزاز الكيميائي عندما يتغى سطح الصلب (المعدن) بطبقة واحدة من المادة الممتزة ولكن وجد أنه يتم إمتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة.

المبادئ العامة لاستخدام المثبط:

تعيين الطبيعة الكيميائية وخواص الإذابة للمثبطات

المثبط يجب أن يكون قادرا على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته ليكون مؤثرا

التركيز يجب أن يكون صحيحا لظروف الاستخدام

المعالجة تبدأ بتركيزات عالية التي تغطي أسطح المعدن ثم التقليل لمستوى المعالجة المستمرة أو المعالجة المتقطعة ، كانت هذه المثبطات مذابة في الزيت أو الماء.

1-15-موانع استعمال المثبطات :

لا تضاف المثبطات إلى كل الأنظمة التآكلية ، أنها قد تؤدي إلى تلوث الوسط والمحيط. معظم أنواع المثبطات تكون سامة، لذا فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات ذات العلاقة بصحة الإنسان. نستعمل المثبطات بصورة رئيسية في الأنظمة المغلقة ، وذلك بسبب تلوينها للوسط لفترات طويلة. تفقد المثبطات تأثيرها بسرعة عند زيادة التركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرارة.

الفصل الثاني

التقارير البسيطة

تمهيد:

تعد الحركية الكيميائية جزءاً أساسياً في العلوم الكيميائية إذ تهتم في دراسة سرعات التفاعلات الكيميائية و العوامل المؤثرة فيها و الطاقة اللازمة لحدوثها بإضافة إلى آليات هذه التفاعلات ، ما تقدم الأسس النظرية النظريات الحركية الكيميائية عند اقتراب الأنواع المتفاعلة من بعضها البعض و التي تمكن من حساب ثابت السرعة من الخواص البنوية لهذه الأنواع . الدراسات معلومات مهمة لاستيعاب العمليات الكيميائية المختلفة من العمليات البسيطة و الحيوية إلى العمليات الصناعية . ساعد التقدم المذهل في التقنيات و الأجهزة في دراسة التفاعلات السريعة و المعقدة و من ممكن من وضع الأسس النظرية لفهم و تفسير سرعة التفاعلات السريعة و ثوابت السرعة .

مفاهيم عامة للحركية الكيميائية

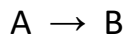
II-1- التفاعل الكيميائي: [12]

هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء التحليلية و الترموديناميك الكيميائي و غيرها ، أن العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحول المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركية الكيميائية ، و التي تهتم بتحديد سرعة التفاعل و الشروط التي تؤثر في هذه السرعة . ويمكن القول أن التفاعل الكيميائي طريقة لتحضير مختلف المواد الكيميائي ، و تستخدم لتحليل التفاعلات للتعرف على المركبات الكيميائية و يدرس الترموديناميك الكيميائي التوازن الكيميائي على انه مصدر للعمل و الحرارة و كذلك فان الحركية الكيميائية لها طريقتها الخاصة بالنسبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحول مع الزمن تبعاً لإلية معينة و بترتيب تميز العملية ، عند دراسة حركية العملية الكيميائية يجب الأخذ بالأمور التالية :

- إن التفاعل كعملية يحدث مع الزمن
- تأثر شروط التفاعل مثل درجة الحرارة و الضغط و الوسط و وجود شوارد متعادلة في سرعة التفاعل و العوامل الحركية الأخرى للتفاعل
- تدرس الحركية طرائق ضبط العملية الكيميائية
- تهتم الحركية ببيان إلية العملية الكيميائية

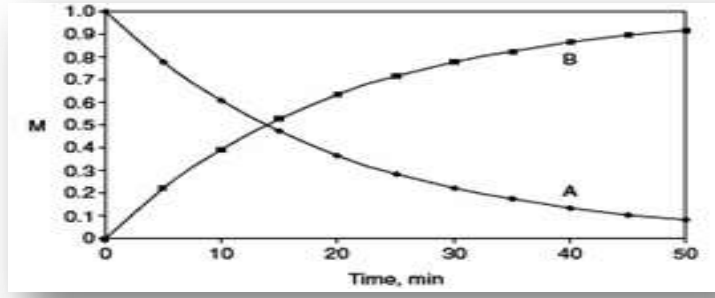
II-2- سرعة التفاعل: [12]

يعبر عن سرعة تفاعل كيميائي كتغير في التركيز بعض الأنواع المتضمنة في التفاعل بدلالة الزمن، وهذا يعني إن واحدة سرعة التفاعل هي mole/l.s أو فمن أجل التفاعل :



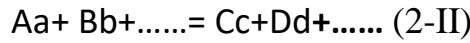
يمكن التعبير عن سرعته إما بدلالة اختفاء المادة A أو ظهور المادة B و حيث إن تركيز A يتناقص مع الزمن بينما B يتزايد مع الزمن، كما في الشكل II-1 فان سرعة التفاعل تكعون :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (1-II)$$



الشكل (II-1): يبين تغير تركيز A و B مع الزمن

تبين العلاقة (II-1) إن ميل المنحني عند أي زمن يكون مساويا لسرعة التفاعل عند ذلك الزمن. و نلاحظ إن ميل المنحني الممثل لتغيرات تركيز A أو B مع الزمن يكون في البداية كبيرا و يتناقص بالتدرج مع الزمن، يدعي الميل عند الزمن $t = 0$ بالسرعة الابتدائية للتفاعل و يرمز لها بالرمز v_0 إذا كان التفاعل من الشكل: [12]



فان يعبر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \dots \dots \dots (3-II.)$$

تدعي علاقة الرياضية التي تربط بين التركيز و الزمن بالقانون السرعة (Rate law)

II- 3-رتبة التفاعل: [12]

يشار إلى الطريقة التي تتغير فيها سرعة تفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، و خاصة المواد المتفاعلة و هذا ما سنعمده دوما إلا إذا أشير إلى غير ذلك، بتغير مرتبة التفاعل فمن أجل التفاعل العامل الممثل بالعلاقة فإذا وجد تجريبيا أن سرعة التفاعل تتناسب مع القوة x بالنسبة للمادة A ومع القوة x مع القوة y بالنسبة B ألج، تدعي x بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A و y بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة B ألج فان قانون السرعة للتفاعل يكون: [13]

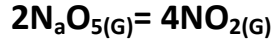
$$v = K [A]^x [B]^y \quad \dots \dots \dots (4-II)$$

و يدعي مجموعة القوي بالمرتبة الكلية التفاعل

$$n = x + y + \dots \dots \dots$$

يمكن معرفة هذه القوي بدراسة التفاعل باستخدام تراكيز بدائية مختلفة للمواد A و B، فإذا ضاعفنا التراكيز البدائي للمادة A و نتج عن ذلك تضاعف سرعة التفاعل فان التفاعل يكون المرتبة الأولى بالنسبة

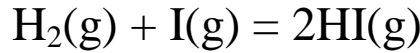
إلى A ، إما إذا أصبحت السرعة أربع أمثال فإن التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A عندما يكون n=1 فنقول إن التفاعل من المرتبة الأولى ، ما في التفاعل : [1]



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

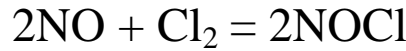
و إذا كانت n=2 فنقول إن التفاعل من المرتبة الثانية ، كما في التفاعل :



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل:

$$v = k[\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

و إذا كانت n = 3 فيكون التفاعل من المرتبة الثالثة ، كما في التفاعل :



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل:

$$v = k[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

يجب التأكد على أن مرتبة سرعة التفاعل مقدار تجريبي بحث يمكن أن يكون عددا صحيحا أو كسريا موجبا أو سالبا كما يمكن إن يكون صفرا ، يمكن في بعض الأحيان إن يكون موافقا للأمثال الستوكيومترية كما في التفاعل غاز الهيدروجين مع اليود ، لكن بشكل عام يكون مختلفا عن الأمثال الستوكيومترية.

تكون أحيانا العلاقة بين السرعة و التركيز أشد تعقيدا مما هي ممثلة في الأمثلة السابقة، فمثلا في التفاعل الغازي: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل [13]:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]$$

وهذا يدل على أن التفاعل يتم بألية معقدة، و هذا سنبحثه في الفصول اللاحقة.

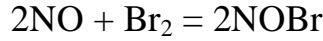
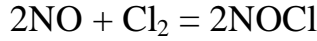
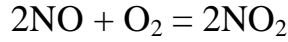
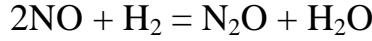
II-4- ثابت السرعة: [12]

يدعي الثابت k الذي يظهر في القانون السرعة بثابت السرعة، و إذا كانت علاقة السرعة بسيطة كما في العلاقة (6.II) فإنه يدعي بمعامل السرعة أو السرعة النوعية للتفاعل ، و يساوي عدديا قيمة سرعة التفاعل عندما تكون تراكيز 1L المواد المتفاعلة مساوية 1 M ، أي يساوي التغير في تركيز المواد في تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحدة الزمن في تفاعل ما و بحث تكون جميع المواد المتفاعلة موجودة بتراكيز مساوية 1 M نلاحظ من العلاقة إن واحدة ثابت يعتمد على مرتبة التفاعل، فمن أجل تفاعل من المرتبة n يكون وحدته $\text{M}^{-n} \cdot \text{s}^{-1}$ ، إذا كانت واحدة التركيز M ، إما إذا كانت واحدة التركيز Torr / atm و ذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات و عبر عن قانون السرعة بدلالة الضغوط، تكون قيمة ثابت السرعة من أجل تفاعل معين ثابتة ما دامت درجة الحرارة، و تزداد قيمته

بشكل كبير بازدياد درجة الحرارة ، حيث تزداد قيمة k بشكل عام من 3 / 2 مرات عند ارتفاع درجة حرارة التفاعل 10°C. [12]

II-5-جزيئية التفاعل :

عبارة عن عدد صحيح نظري يعتمد على الآلية المفروضة أو الأنواع المتصادمة التي تؤكد إلى التفاعل أو التي تشارك في شكل المعقد الفعال، يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل و جزيئية متساوية كما في تفاعل تفكك N₂O₅ أحادي الجزيئية ومن المرتبة الثانية و يمكن إن تكون مختلفة كما في تفاعلات NO مع الهيدروجين أو الأكسجين أو الكلور أو البروم: [3]



حيث تكون التفاعلات من المرتبة الثالثة حركيا و لكنها ثنائية الجزيئية إذ يشارك في الخطوة المحددة للسرعة المركب لمرحلي و جزيئية متفاعلة.

II-6-الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل :

لتحديد سرعة التفاعل يجب إن نحدد أولا منحي التغير تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن ، وحيث إن التفاعلات الكيميائية تترافق بتأثيرات حرارية مما يغير من درجة الحرارة جملة التفاعل لذلك يجب إن تتم دراسته حركية التفاعل عند درجة الحرارة ثابتة ، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة ، يتم تحديد تغير المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل و بالتالي سرعة التفاعل بعدة طرائق ، نذكر منها : [13]

1. الطرق أخذ العينات: يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

أ. أخذ العينات من المزيج التفاعل: توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معينة ، و بعد الوصول إلى التوازن الحراري تضاف إلى بعضها مع المزج الجيد ، حيث تعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن ، ثم يؤخذ أزمنة مختلفة بوساطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حمام المنظم كمية محددة من مزيج التفاعل، و يجمد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة ، ثم يحلل كيميائيا و غالبا بالطريقة الحجمية . تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لدراسة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة.

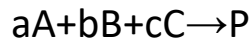
2. طريقة الأنابيب الملحومة: تستخدم هذه الطريقة على نطاق وواسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعا ما (90 - 60)°C. يحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادية ثم يؤخذ منه كميات متساوية (5ml) في أنابيب اختيار صغيرة من 10 إلى 15 أنبوب ، و تغلق الأنابيب بشكل جيد أو تلحم ، و توضع في الحمام المنظم حراريا عند درجة حرارة التفاعل المطلوب في الوقت ذاته ، و بعد دقائق هذه و عندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب و يبرد فجائيا بالماء المتلج وفي هذه اللحظة تشغل الميفاتية و بعد ذلك مبدأ للزمن، و تعابير محتويات الأنبوب ، و يعد التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولى بعد أزمنة مناسبة تخرج الأنابيب بالتناوب و يجمد التفاعل و تعابير بالطريقة عينها كما في الأنبوب الأول ، و نحدد تغير التركيز بدلالة الزمن .

3. طرق القياس المستمرة: تحدد في هذه الطرائق التغير في خاصية فيزيائية مناسبة دون أخذ إي عينة من المزيج المتفاعل، ونذكر منها مايلي : [13]
- أ. قياس الناقلية الكهربائية : تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل في توفير عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى مختلفة كثيرا في الناقلية الكهربائية متناسبة مع درجة سير التفاعل و ذلك عندما تؤول المحاليل ممددة بشكل كاف .
- ب. الطريقة الاستقطابية : تستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعالة ضوئيا تقوم هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب لمزيج التفاعل .
- ت. قياس الضغط : تستخدم هذه الطريقة عند وجود غازات و يحدث تغير في عدد المولات الغازية عند ثابت و درجة حرارة ثابتة .
4. طرائق الطيفية: تقوم هذه الطرائق على قياس شدة الضوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجبة معينة. نحدد أولا الموجبة التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يكون لكل من المواد الداخلة و الناتجة، و نختار الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة المتفاعلة مع الزمن بينما تزداد الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة الناتجة.
5. الطريقة الكمنونية: تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة التفاعل بخمس مسرى بلاتيني و المسرى الشاهد في مزيج التفاعل و يتتبع تغير القوة المحركة مع الزمن.

هناك طرائق أخرى تذكر منها قياس التمدد الحجمي، و خاصة للمحاليل المركزة و الطريقة المسعرية و الطنين المغناطيسي النوويألج [13]

II -7- قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة:

تحدث التفاعلات الكيميائية نتيجة التفاعل بين المواد المتفاعلة لإعطاء المواد الناتجة (التفاعل المباشر) بسرعة محددة عند درجة حرارة معينة، إلا أن المواد الناتجة يمكن أيضا أن تتفاعل مع بعضها بعضا لإعطاء المواد المتفاعلة الأصلية (التفاعل العكسي) و بسرعة محددة و يكون لدينا تفاعل عكسي . إذا كانت سرعة التفاعل العكسي مهملة بالنسبة لسرعة التفاعل المباشر فننو لان التفاعل تام , يمثل قانون السرعة لتفاعل من الشكل :

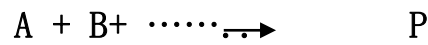


اصطلاحا بعلاقة تفاضلية تأخذ الشكل التالي :

$$V = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_f [A][B]$$

II -8-1- قانون السرعة للتفاعل من المرتبة الأولى [13] :

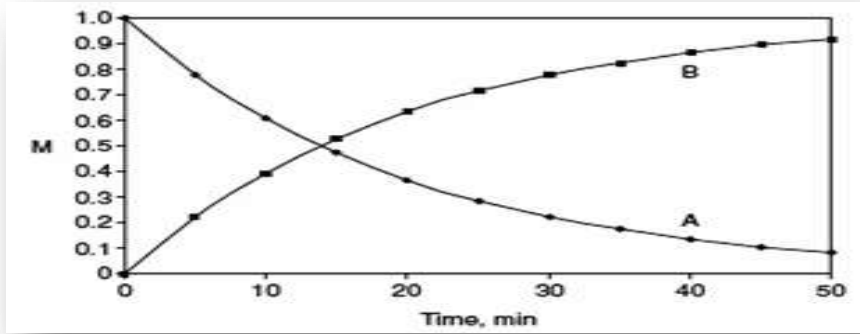
يحدث التفاعل حركيا من المرتبة الأولى إذا كانت سرعته تتعلق فقط بتركيز مادة واحدة أو كان هناك مواد أخرى مرفوع إلى قوة تساوي الواحد ، يتم ذلك إذا كان هناك فقط مادة متفاعلة واحدة أو كان هناك مواد أخرى و لكن بتركيز عال بالنسبة للمادة A أو أنها لا تؤثر في سرعة التفاعل ، يمثل التفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي :



و يعطى قانون السرعة بشكله التفاضلي بمايلي :

$$V = \frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] = K_1(a-x) \quad (1. II)$$

حيث تمثل x مقدار تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t أو تركيز المادة الناتجة بعد مضي الزمن ذاته، و $a = [A]_0$ التركيز البدائي للمادة المتفاعلة، و k_1 ثابت سرعة التفاعل، وبيين الشكل (II-2) تغير تركيز كل من A و B مع الزمن



الشكل (II-2) يمثل تغير تركيز A و B مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأول عندما $k = 0.05$

$$[A]_0 = 1.0 \text{ M و } \text{min}^{-1}$$

و بإجراء المكاملة نحصل على الآتي :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (II-5)$$

$$\int_{x=0}^x \frac{dt}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{a}{(a-x)} = kt \quad (II-6)$$

تبيين هاتان العلاقتان أن رسم $\ln [A]_0 / [A]$ بدلالة الزمن تعطي خطا مستقيما يمر من المبدأ و ميله يساوي ثابت السرعة k . تكتب العلاقة (2) بالشكل التالي :

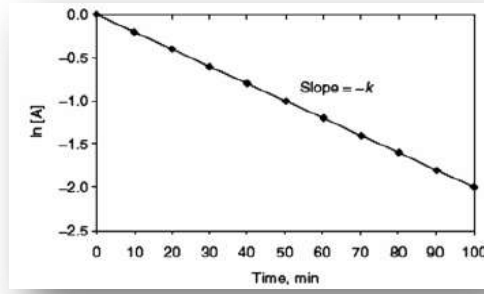
$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad (II.7)$$

ومن هذي العبارة نستخلص الزمن كما يلي:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

و التي تبين أن رسم $\ln [A]$ بدلالة الزمن t يعطي خطا مستقيما ميله $-k$ و تقاطعه

يكون $i = \ln [A]_0$ ، كما يوضح الشكل (II-3)، ومن الميل يحسب k_1 .



الشكل (3-II) يمثل تغير $\ln [A]$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الأولى عندما

$$[A]_0 = 1 \text{ M}$$

تكون واحدة ثابت السرعة لتفاعل من المرتبة الأولى، كما توضح العلاقتان هي مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} والتي تكتب بالشكل التالي:

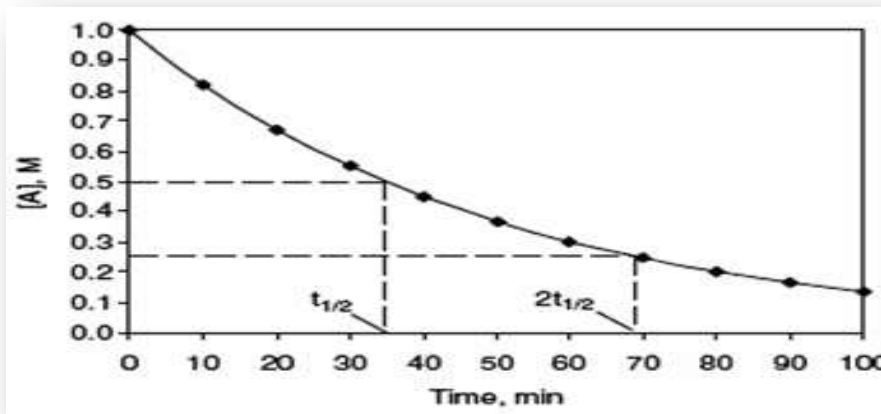
$$K = \frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} \quad (8-II)$$

يميز التفاعل الكيميائي بزمن مميز يدعي زمن نصف التفاعل أو حياة النصف و الذي يرمز له بالرمز $t_{1/2}$ و يعرف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة، أي $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$.

ويلعب زمن نصف التفاعلات من المرتبة الأولى دورا مهما إذ يحدد ثابت السرعة $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69315}{k}$

وعندما يتناقص التركيز إلى ربع، $[A] = [A]_0/4$ يدعي الزمن الموافق لزمن ثلاث أرباع التفاعل ورمز

$$t_{3/4} = 2t_{1/2} = \frac{\ln 4}{k} = \frac{2\ln 2}{k} = \text{كما يلي}$$



الشكل (4-II) تعيين أزمنة حياة النصف لتفاعل من الرتبة الأولى عندما $k_1 =$

$$k_1 [A]_0 = 1 \text{ M و } 0.02 \text{ min}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1.4427 t_{1/2}$$

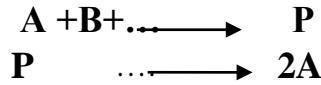
نلاحظ أنه في تفاعلات المرتبة الأولى و عندما يتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى النصف بصورة متتالية فان الفرق بين الأزمنة الموافقة يبقي ثابتا و يساوي زمن نصف الحياة، كما يوضح الشكل (II-4)، أو أكثر من ذلك فان زمن نصف التفاعل يكون مستقلا عن التركيز البدائي للمادة المتفاعلة.

II-9-1- قوانين السرعة للتفاعل من المرتبة الثانية: [3]

تعد تفاعلات المرتبة الثانية من أكثر الحالات في التفاعلات الكيميائية و تصادف حالات متنوعة حيث يمكن هناك مادة متفاعلة واحدة تؤثر في حركية التفاعل أو مادتها متفاعلتان و في الحالة يمكن أن تكون الأمثال الستيكوميترية متماثلة أو مختلفة، و سنعالج في هذه الفقرة أهم الحالات .

2- تفاعل المرتبة الثانية لمادة متفاعلة واحدة :

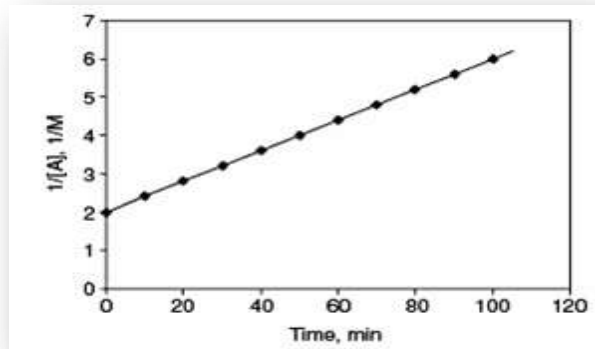
يمكن أن التفاعل من أحد النموذجين التاليين :



يعبر عن سرعة التفاعل في النموذج الأول بالشكل التالية :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_2[A]^2 = k_2(a - x)^2$$

حيث تمثل x مقدار ما يستهلك من المادة المتفاعلة أو تركيز المادة الناتجة في اللحظة t ، و k_2 ثابت سرعة التفاعل. يلاحظ من العلاقة السابقة أن واحدة ثابت السرعة هي (تركيز)⁻¹ (زمن)⁻¹ اذ قدر التركيز بوحدة M و الزمن بالثانية فان واحدة ثابت السرعة تكون $S^{-1} \cdot M^{-1}$ ، أما إذا عبر عن التركيز في حالة الغازات بالجو أو Torr فان واحدة ثابت السرعة تكون $atm^{-1} \cdot s^{-1}$.



الشكل (II-5) يمثل تغير $1/[A]$ مع الزمن لتفاعل من المرتبة الثانية

$$[A]_0 = 0.5 M, k = 0.04 M^{-1} \text{ min}^{-1}$$

نحصل على علاقة السرعة التكاملية بعزل المتغيرات و إجراء المكاملة :

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = K_2 dt \Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2}$$

$$K_2 \int_0^t dt \Rightarrow K_2 t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = K_2 t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t=t_{1/2} \text{ يكون عندما } [A] = \frac{[A]_0}{2} \text{ أي هذه الحالة في } t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

وبالتعويض في العلاقة نحصل على ما يلي :

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = K_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0}$$

توضح هذه العلاقة أن رسماً $1/[A]$ بدلالة الزمن تعطي خطاً مستقيماً ميله $m = k_2$ وتقاطعته

في الشكل (5-II) ، كما في الشكل (5-II) .

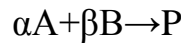
نجد أنه في حالة التفاعل من المرتبة الثانية ، وعندما لا يوجد إلا مادة متفاعلة واحدة، فإنه تناقص التركيز البدائي إلى النصف بصورة متتالية يؤدي إلى تضاعف الفروقات بين الأزمنة الموافق .

3- تفاعل المرتبة الثانية لمادتين متفاعلتين :

يتميز في هذه الحالة نوعين من التفاعلات ، تكون في النوع الأول الأمثال الستيكيمترية متماثلة و في النوع الثاني لا تكون الأمثال الستيكيمترية متماثلة .

أ. الأمثال الستيكيمترية متماثلة :

يمثل التفاعل بالشكل التالي :



تعطي علاقة السرعة التفاضلية بالشكل التالي :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = K_2[A][B] \quad (9-II)$$

أو بشكل التالي:

$$V = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (10-II)$$

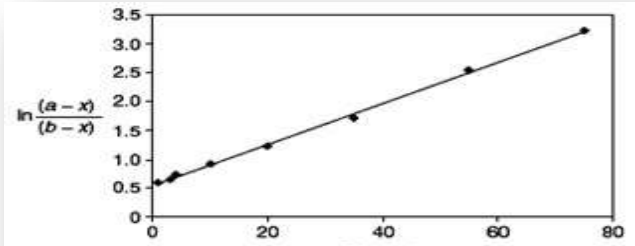
حيث يمثل $a = [A]_0$ و $b = [B]_0$ و $x = [P]_0$ في اللحظة t و هنا نميز الحالتين التاليتين:

- إذا كانت التركيز البدائية متساوية، أي، $[A]_0 = [B]_0$ فإن العلاقة تؤول إلى العلاقة التالية k
- $$V = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2$$
- إذا كانت التركيز البدائية غير متساوية، أي، $[A]_0 \neq [B]_0$ ، فإن العلاقة تكتب بعد عزل المتغيرات بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_2 dt$$

توضح العلاقة أنه إذا كان التفاعل يتبع حركية تفاعل من المرتبة الثانية عند الشروط السابقة، فإن رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة الزمن سيعطي خطا مستقيما ميله $m = (a-b)$ وتقاطعته $i = \ln(a/b)$ ومن الميل يحسب k_2 ، نذكر من الأمثلة الهامة عن هذه الحالة حلمة خلات الميتيل في وسط قلوي (تفاعل التصبن). فعندما تمزج المواد المتفاعلة عند الدرجة $30^\circ C$ وبحث تكن التركيز بعد المزيج هي: $a=0.010 M$ و $b=0.00582M$ للهيدروكسيد على التوالي، وجد أن رسم $\ln \frac{a-x}{b-x}$ بدلالة المن يعطي خطا مستقيما كما في الشكل (5-II) ويكون الميل $m=0.0356$ ومن ثم فإن قيمة ثابت السرعة:

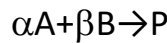
$$K_2 = m/(a-b) = 0.0356 / (0.1 - 0.058) = 8.47 M^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0.141 M^{-1} \cdot S^{-1}$$



الشكل (5-II) يبين دراسة حركية تفاعل حلمة خلات الايتيل في وسط قلوي

ب. الأمثال الستيكومترية غير متماثلة:

اذ أخذنا تفاعلا من المرتبة الثانية من الشكل التالي:



فإن علاقة السرعة التفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$V = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = K_2 [A] [B] \quad (10-II)$$

وهنا نميز الحالتين التاليتين:

إذا مزجت المواد المتفاعلة بحيث تكون نسبة التراكيز البدائية تحقق العلاقة التالية:

$$\frac{[A]_0}{[B]_0} = \frac{a}{b} = \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta} \dots\dots\dots (II. 11)$$

يعطي زمن نصف التفاعل في هذه الحالة، أي $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ عندما $t=t_{1/2}$ بالعلاقة التالية :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\beta K_2 a} = \frac{1}{\beta K_2 d[A]_0}$$

إذا مزجت المواد المتفاعلة بحيث تكون تركيزها الأولية لا تتناسب مع الأمثال الستوكيومترية ، تكتب في هذه الحالة بالشكل التالي :

$$K_2 dt = \frac{dx}{(a-ax)(b-\beta x)} \quad (1.11)$$

ويكون نصف التفاعل بالنسبة للمادة A بوضع $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$ بالعلاقة التالية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\beta k_2 a} = \frac{1}{k_2 \beta [A]}$$

II - 10 قوانين السرعة لتفاعل من المرتبة الثالثة :

يكون التفاعل حركيا من المرتبة الثالثة عندما تكون المرتبة الكلية للتفاعل $n = 3$ ، وهذه الحالة نادرة نسبيا بالمقارنة مع تفاعلات المرتبة الأولى و الثانية. يأخذ قانون السرعة الشكل التالي:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k_3 [A]^3$$

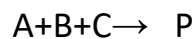
$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K_3 [A]^2 [B]$$

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = [A][B][A]k_3$$

وتكون واحدة ثابتة السرعة في جميع الحالات $M^{-2}.S^{-1}$ أو $atm^{-2}.s^{-1}$ ، ويمكن أن تكون الأمثال الستوكيومترية متساوية أو غير متساوية.

أ. الأمثال الستوكيومترية متساوية :

إذا كان التفاعل من الشكل العام التالي :



فإن قانون السرعة بشكله التفصيلي بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = [A][B][C]k_3$$

وهنا نصادف الحالات التالية:

• إذا كانت التراكيز البدائية متساوية، $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$ فإن العلاقة تؤول إلى الشكل التالي

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_3} \left(\frac{4}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = \frac{3}{[A]_0^2 2K_3} \quad :$$

تدل هذه العلاقة على ان حياة النصف التفاعل المرتبة الثالثة عند الشروط المعتبرة تتناسب عكسيا مع $[A]_0^2$

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K_3[A]^3 \dots \dots \dots (II. 13)$$

• إذا كان $[A]_0 = [B]_0 \neq [C]_0$ ، أو كانت المرتبة الجزئية بالنسبة لإحدى المواد المتفاعلة الأولى و بالنسبة للمادة الأخرى من المرتبة الثانية ، فإن العلاقة تصبح بالشكل التالي :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K_2[A]^2[B] \dots \dots \dots (II. 14)$$

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{[A]^3} = k_3 dt &\Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{[A]}{[A]^3} = K_3 \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2K_3 t \Rightarrow \frac{1}{[A]^2} \\ &= 2K_3 t + \frac{1}{[A]_0^2} \end{aligned}$$

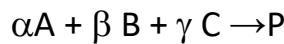
توضح هذه العلاقة أنه إذا كان التفاعل حركيا من الرتبة الثالثة عند الشروط المذكورة فإن رسم $\frac{1}{[A]^2}$

$$[A] = \text{بدلالة الزمن } t \text{ يعطي خطأ مستقيما ميله } m=2k_3 \text{ وتقاطعه } i = \frac{1}{[A]_0^2} .$$

وعند استهلاك نصف المادة المتفاعلة $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ فإن $t = t_{1/2}$ وبالتعويض في العلاقة السابقة ينتج لدينا:

ب. الأمثال الستيكومترية غير متساوية :

يمثل التفاعل بالشكل العام التالي :



بحث $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ، يعطي قانون السرعة التفاضلي بالشكل التالي :

$$V = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = K_3[A][B][C] \dots$$

إذا كانت التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة هي على التوالي : $a = [A]_0$ و $b = [B]_0$ ، فإنه بعد مضي زمن قدره t يتشكل من الناتج x مول / لير ، $[P] = X M$ ، وتصبح تركيز المواد المتفاعلة على التوالي : $[A] = (a - \alpha x)$ و $[B] = (b - \beta x)$ و $[C] = (c - \gamma x)$.

والحصول على علاقة التكاملية المطلوبة ولكن مثال هذه الحالة نادرة جدا .
 $\frac{dx}{dt} = k_3(a - \alpha x)(b - \beta x)(c - \gamma x)$ ومنه يمكن المكاملة هذه العلاقة بالتجزئة بسهولة

11- قانون السرعة لتفاعل من الصفر :

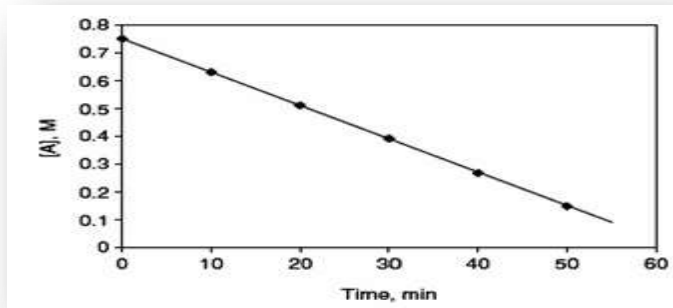
ذكرنا فيما سبق أن سرعة التفاعلات الكيميائية تتعلق بتركيز المادة أو المواد المتفاعلة تبعا لمرتبة التفاعل ، إلا أنه وجد في بعض التفاعلات لا تتعلق سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة ، تدعى أمثال هذه التفاعلات بتفاعلات المرتبة صفر ، و يعبر عن سرعة التفاعل التفاضلية بالعلاقة التالية:

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k_0$$

ويعطي تكاملها علاقة السرعة بشكلها التكاملي:

$$-d[A] = k dt$$

$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k \int_0^t dt \Rightarrow [A]_0 - [A] = kt \Rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$



الشكل (6-II) يبين تغير [A] بدلالة الزمن لتفاعل من المرتبة صفر ، عندما $[A]_0 = 0.75$

$$K_0 = 0.012 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} \text{ و } M$$

أي أن التمثيل البياني لتغير [A] بدلالة الزمن سيعطي خطا مستقيما كما في الشكل (6-II) ، و ميل هذا المستقيم يساوي السرعة بالقيمة المطلقة أو ثابت السرعة ، $m = -k_0$ ، و تكون واحدة ثابت السرعة من واحدة السرعة أي $M \cdot s^{-1}$ أو $\text{atm} \cdot s^{-1}$ ويكون زمن نصف التفاعل $[A] = [A]_0/2$ عندما $t = t_{1/2}$ و

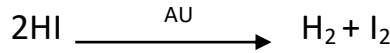
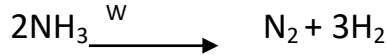
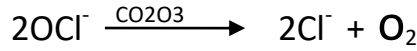
هو :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

يلاحظ من الشكل (6-II) أن السرعة تكون ثابتة طوال سير التفاعل إلا أنها تنعدم مباشرة عندما تنتهي المادة المتفاعلة ، و هذا صعب التصور ، إي هناك ظواهر أخرى ليست كيميائية تؤثر في سرعة هذه

التفاعلات ، لذلك تدعي هذه التفاعلات بصحة أكبر بتفاعلات المرتبة صفر الكاذبة أو الظاهرية . يمكن إيضاح ذلك التالية :

تبدي بعض التفاعلات الحفزية غير المتجانسة و عندما تركيز أو ضغط المواد المتفاعلة كبيرا ، كما في تفاعل تفكك OCI^- على سطح أكسيد الكوبالت ، وتفاعلات التفكك الحراري الحفزي للأمونيا على سطح التنتغستين أو غاز يوديد الهيدروجين على سطح الذهب :



حيث يحدث التفاعلات على المراكز الفعالة الموجودة على سطح الحفاز الصلب ، إذ تمتاز المادة المتفاعلة على هذه المراكز ، و عندما يكون تركيزها أو ضغطها مرتفعا فان جميع المراكز تكون مشغولة بالمادة المتفاعلة و عند حدوث التفكك فإنها تعوض مباشرة من عمق الطور ، و التفاعل في هذه الحالة يكون مستقلا عند التركيز المادة المتفاعلة أو ضغطها و يكون التفاعل ظاهريا من المرتبة صفر ، و الذي يؤثر هنا المساحة السطحية النوعية للحفاز ، حيث تعطي سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$V = K \theta S = KS$$

حيث تمثل θ الكسر المغطى من السطح ، وعند الإشباع أو التركيز المرتفع تكون $\theta=1$ و التفاعل من المرتبة الصفر الظاهرية . لكن عندما يتقرب التفاعل من التمام إي عندما يصبح التركيز أو الضغط منخفضا فان المراكز الفعالة على سطح الحافز الصلب لا تكون جميعها مشغولة ، و عندها تكون $\theta[A]^\alpha$. ويصبح التفاعل من المرتبة الأولى إذ أن السرعة تتناسب مع التركيز أو الضغط . تشابه هذه الحالة تماما التفاعلات التي تتم في المحاليل مثل تفاعلات الحلمة والتي تعد أن تركيز الماء يبقي ثابتا طيلة التفاعل بالرغم من أن جزءا منه يتفاعل إلا إن هذا الجزء يكون صغيرا جدا بالنسبة للجزء المتبقي و تكون مرتبة التفاعل بالنسبة للماء هي صفرا .

II-12- قوانين السرعة التفاعلات من المرتبة n:

إذا كان لدينا تفاعل ما و كانت الأمثال الستيكويومترية متساوية و التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة أيضا متساوية فان علاقة السرعة التفاضلية يمكن التعبير عنها بالعلاقة البسيطة التالية :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt \Rightarrow kt = \frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$$

II -13- الطرق التجريبية لتحديد قوانين السرعات :

1. طريقة السرعات الأولية :

يتم في هذه الطريقة مقارنة النتائج مباشرة مع القوانين السرعة التفاضلية ، و تمتاز هذه الطريقة بميزتين : الأولى ليس من الضروري مكاملة قانون السرعة ، و الثانية لا يكون هناك تأثير للتفاعل العكسي أو التفاعلات الجانبية . يتتبع التفاعل في هذه الطريقة في أزمنة صغيرة في بداية التفاعل ، Δt ، و بحيث يوافقها تغير صغير في تركيز المادة المتفاعلة ، $\Delta [A]$:

و يجب أن يكون Δt صغيرا بشكل كاف بحيث يكون $\Delta [A] \ll [A]$ ، عندئذ تكون السرعة الأولية تقارب التغيرات المحدودة ، أي :

$$v_0 = -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

2. الطريقة اللوغارتمية :

نفترض التفاعل العام التالي: $aA + bB \rightarrow P$ وبحيث تكون سرعته من الشكل الآتي :

$$v = k[A]^f [A]^g$$

• إذا أجري التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب A مع ثبات تركيز B ، $[B]_0$ ، فإنه يكون عند درجة حرارة ثابتة ما يلي :

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = \frac{k'[A]_1^f}{k'[A]_2^f} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^f$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ينتج لدينا مايلي :

$$\log \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = f \log \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن رسم $\log v_{0,1} / \log v_{0,2}$ بدلالة $\log [A] / [A]_0$ سيعطي خطا مستقيما ميله يساوي f المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة A ، أو يكون :

$$f = \frac{\log v_{0,1} / v_{0,2}}{\log [A]_1 / [A]_2}$$

• إذا أنجز التفاعل عند تركيزين أوليين مختلفين للمركب B مع ثبات تركيز A ، $[A]_0$ ، فإنه يكون عند درجة حرارة ثابتة مايلي :

$$\frac{v_{0,3}}{v_{0,4}} = \frac{k''[B]_1^g}{k''[B]_2^g} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^g$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن رسم $\log v_{0,3} / \log v_{0,4}$ بدلالة $\log [B] / [B]_0$ سيعطي خطا مستقيما ميله يساوي g المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة B ، أو يكون :

$$g = \frac{\log v_{0,3} / v_{0,3}}{\log [B]_1 / [B]_2}$$

3. طريقة أزمنة نصف التفاعل :

تعد هذه الطريقة من الطرائق الهامة لتحديد مراتب التفاعل ، و تعتمد على مدى اعتماد حياة نصف التفاعل على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة ، أي يجب تعيين الزمن اللازم لاستهلاك نصف إحدى المواد المتفاعلة بصورة متتالية ، أي ... $[A]_0 / 2$ و $[A]_0 / 4$ و $[A]_0 / 8$ و الموافق اللازمة $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ و $t_{7/8}$ على التوالي : بشرط أن تكون الأمثال الستوكيومترية و التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة متساوية .

4. طريقة العزل :

تعد هذه الطريقة ، المعروفة بطريقة أوستوالد ، من الطرائق الشائعة جدا لتحديد المراتب الجزئية و المرتبة الكلية للتفاعل و بالتالي قانون السرعة . تستخدم بشكل مرض و دقيق عندما تكون المراقب الجزئية أعدادا صحيحة . تعتمد هذه الطريقة على جعل تركيز المواد المتفاعلة عدا واحدة كبيرة جدا ، و بهذا يتم عزل تأثير المادة ذات التركيز الصغر في سرعة التفاعل .

5. طريقة نسب التفاعل :

تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما تكون الأمثال السمكيميومترية متساوية و التركيز البدائية متساوية . تعتمد هذه الطريقة على تحديد أزمنة محددة لاستهلاك كمية من المادة المتفاعلة مثل زمن ربع التفاعل $t_{1/4}$ عندما يستهلك ربع كمية المادة المتفاعلة و يبقئ منها $[A]=3[A]_0 / 4$ ، و زمن ثلث التفاعل $t_{1/3}$ عندما $[A]=2[A]_0 / 3$ ، و زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ عندما $[A]=[A]_0 / 2$ الخ ، ثم تنسب هذه الأزمنة الى زمن محدد مثل زمن نصف التفاعل ، اي تحسب النسب $t_{1/2}/t_{1/4}$ ، $t_{1/2}/t_{1/3}$ ، $t_{1/2}/t_{3/4}$ ، ثم تقارن هذه النسب مع النسب النظرية المحسوبة من قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة.

6. طريقة الخواص الجمعية :

يستخدم لدراسة حركية تفاعل ما . في كثير من حالات ، تتبع إحدى الخواص التي تتغير أثناء سير التفاعل . فمثلا إذا تضمن التفاعل مواد غازية و كان عدد المولات الغازية الناتجة يختلف عن عدد المولات الغازية الداخلة في التفاعل و جرى التفاعل في حجم ثابت و عند درجة حرارة معينة ، فيمكن تتبع سير التفاعل بقياس الضغط الكلي .

الفصل الثالث

التفاعلات المركبة

والمعقدة

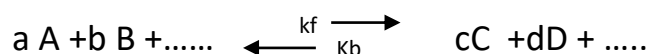
تمهيد:

سنتطرق في هذا الفصل الى بعض التفاعلات المركبة وهي : التفاعلات العكوسة و المتوازية ، المتتالية و كذلك سوف نتعرف على التفاعلات المعقدة .

III -الكيمياء الحركية التفاعلات المركبة

III 1-1-1-اولا :التفاعلات العكوسية :

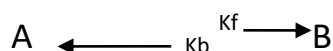
إن الكثير من التفاعلات الكيميائية لا تسير إلى التمام ، إذ لا تستهلك المواد المتفاعلة جميعها بصورة كاملة و يبقى جزء منها دون تفاعل مهما طال الزمن، و نحصل على التوازن. يدل هذا على أن المواد المتفاعلة تتفاعل مع بعضها لتعطي النواتج و التي بدورها تستطيع التفاعل مع بعضها لتعطي المواد المتفاعلة ،ويدعى التفاعل عندئذ بالتفاعل العكوسي .أي هناك اتجاهان للتفاعل في الوقت عينه، الأول من اليسار إلى اليمين و يدعى بالتفاعل المباشر و الثاني من اليمين إلى اليسار و يدعى بالتفاعل العكسي ،ولكل تفاعل سرعته الخاصة . و عند التوازن تتساوي سرعة التفاعل المباشر و سرعة التفاعل العكسي. تمثل التفاعلات العكوسية بالتمثيل العام التالي :



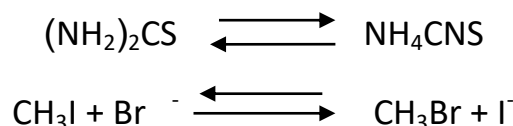
و يرمز للتفاعل المباشر بالرمز f و للتفاعل العكسي بالرمز b، و توضع لثوابت السرعة الأدلة ذاتها ، أي k_f و k_b على التوالي ، أو أعداد تبعا لمرتبة التفاعل المباشر و العكسي ، فمثلا إذا كان التفاعل المباشر من المرتبة الأول فيرمز لثابته بالرمز k_1 و إذا كان التفاعل العكسي من المرتبة الثانية فيرمز لثابته بالرمز k_2 ألج . سندرس بعض الحالات المهمة للتفاعلات العكوسية و التي تكون فيها الأمثال الستوكيومترية متساوية .

2-التفاعل العكوسي من المرتبة الأولى : [16]

يدل هذا على أن التفاعل المباشر و التفاعل العكسي من المرتبة الأولى، و يمثل كما يلي:



حيث يكون A هو المتفاعل الوحيد و B هو الناتج الوحيد ، أو تبقي تركيز بقيمة المواد المتفاعلة عدا A و المواد الناتجة عدا B ثابتة ، أي توجد بكميات زائدة ، وفي كلتا الحالتين يكون كل من التفاعل المباشر و العكسي من المرتبة الأول . كما في التفاعلات العكوسية التالية :



حيث في التفاعل الثاني تكون $[I^-]_0$ و $[Br^-]_0$ كبيرة، بحيث لا يتغير تركيزها عمليا أثناء سير التفاعل. نميز في هذا النوع من التفاعلات حالتين: الأول لا يكون هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A، و الثانية يكون في بداية التفاعل كل من A و B.

1. الحالة الأولى: $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = 0$

تكون سرعة التفاعل المباشر V_f في البداية كبيرة و تتناقص مع الزمن ، بينما تكون سرعة التفاعل العكسي V_b في البداية معدومة و تزداد مع الزمن ، وعند البلوغ التوازن تنعدم سرعة التفاعل الكلي و يكون عندها $V_f = V_b$. وبما أن A تستهلك في التفاعل المباشر و تنتج من التفاعل العكسي فان تغير تركيزها مع الزمن يكون :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] - K_{-1}[B] \dots \dots \dots (1 - III)$$

وحيث انه في اللحظة t يكون $[B] = [A]_0 - [A]$ فان العلاقة السابقة تؤول إلى :

$$\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] - K_{-1}([A]_0 - [A])$$

و التي تكتب بالشكل التالي:

$$\frac{d[A]}{(k_1+k_{-1})[A]-[A]_0} = dt \dots \dots \dots (2- III)$$

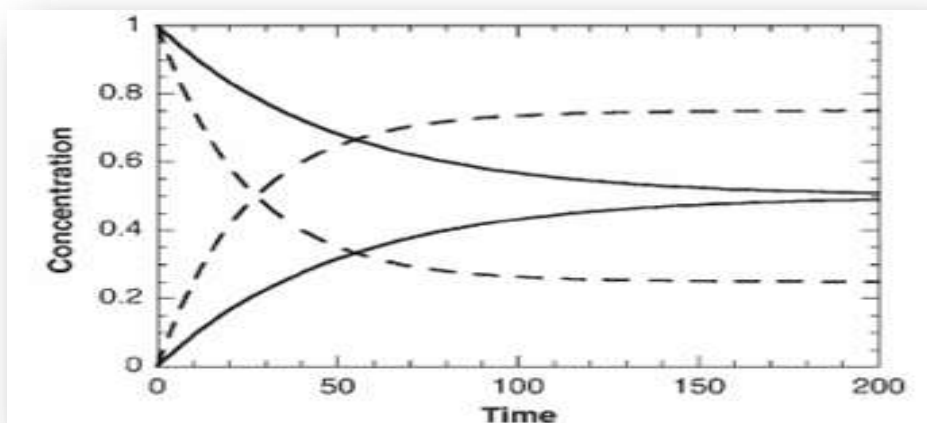
و بالتكامل يكتب كمايلي :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{(K_1+K_{-1})[A]-K_{-1}[A]_0} = \int_0^t dt \dots \dots \dots (3 -III)$$

عند التوازن ، $t = \infty$ ، يكون $-d[A]/dt = 0$ و $[A] = [A]_{\infty} = [A]_f$ و $[B] = [B]_{\infty} = [B]_f$ ، تؤول العلاقة إلى مايلي :

$$K_1[A]_{\infty} - K_{-1}[B]_{\infty} = 0 \Rightarrow \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{K_1}{K_{-1}} = k \dots \dots \dots III - 4$$

و بين الشكل (1-III) تغيرات [A] و [B] عندما $K_1 = 3K_{-1}$ و $K_1 = K_{-1}$ و $[A]_0 = 1M$.



الشكل (1-III) يبين تغيرات [A] و [B] لتفاعل عكوسي من المرتبة الاول حتى بلوغ التوازن عندما $[A]_0 = 1M$ و $K_1 = K_{-1}$ و $[A] = [A]_0 = 1M$ (خط المتصل) و $K_1 = 3K_{-1}$ (خط المنقطع)

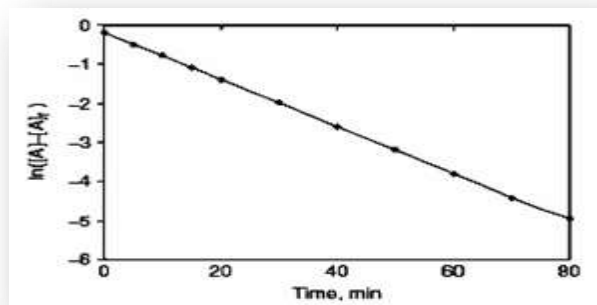
وتكتب بالشكل التالي :

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = kt = (k_1 + k_{-1})t$$

و بالقسمة على k نحصل على العبارة التالي:

$$\frac{1}{K} \ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = t_{1/2}$$

نلاحظ من العلاقة أنه عند رسم $\ln \{ [B] - [B]_f \}$ بدلالة الزمن سينتج خطا مستقيما ميله $-k = -(k_1+k_{-1})$ ، كما في الشكل (2-III) ، ومع ثابت التوازن $K = k_1/k_{-1}$ نستطيع حساب كل من k_1 و k_{-1} .



الشكل (2-III). يبين تغيرات $\ln \{ [A] - [A]_f \}$ بدلالة الزمن لتفاعل عكوسي من المرتبة الأولى

وهذه العلاقة تمكن أيضا من حساب $[A]$ عند الزمن t و عند الاستهلاك xM من المادة A يكون $[A] = a - x$ و التركيز المادة B يكون $[B] = x$ بالتالي نكتب العلاقة :

$$-\frac{a[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x \dots \dots \dots (III - 5)$$

ويكون عند الشرط التوازن: $V = k_1(a - x_e)/x_e$

و بالتعويض في علاقة و الترتيب نحصل على الآتي :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ak_1}{x_e}(x_e - x) \Rightarrow \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{ak_1}{x_e} dt \dots \dots \dots (III - 6)$$

و بمكاملة هذه العلاقة ينتج لدينا مايلي :

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{ak_1}{x_e} \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{ak_1}{x_e} t = (k_1 + k_{-1})t \dots \dots \dots (III - 7)$$

حيث يكون من شرط التوازن $k = (K_1 + k_{-1}) = k_1/k_{-1}$. شبه هذه العلاقة علاقة تفاعل من الرتبة الأول عندما يكن التفاعل تاما، ولكن يستعاض عن x_e ب a وعن k_1+k_{-1} بثابت سرعة التفاعل

المباشر فقط، وايضا تستخدم حياة النصف كما في التفاعلات التامة، حيث يكون هنا $x = x_e/2$ وتؤول العلاقة إلى ما يلي :

$$\frac{0.69}{k} = \ln 2 = (k_1 + k_{-1})t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1 + k_{-1})}$$

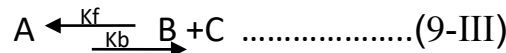
2. الحالة الثانية : عندما توجد A و B في بداية التفاعل :

• إذا كان $[A]_0 = aM$ و $[B]_0 = bM$ في اللحظة $t=0$ ، فإنه بعد مضي فترة زمنية مقدارها t يصبح تركيز A هو $[A] = a-x$ والتركيز B هو $[B] = b+x$ ، وتكون سرعة التفاعل العكوسي هي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) \quad \dots\dots\dots(8-III)$$

3. التفاعل المباشر من المرتبة الأولى و العكوسي من المرتبة الثانية :

يمثل هذا النوع من التفاعلات العكوسية بالتمثيل العام التالي :



سنتناول الحالة العامة التي تكون فيها جميع المواد المتضمنة في التفاعل موجودة بتركيز أولية

$[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ و $[C]_0 = c$. إذا تناقص تركيز A بعد مضي زمن قدره t بمقدار x فتصبح التراكيز كمايلي: $[A] = a+x$ و $[B] = b+x$ و $[C] = c+x$

وتعطي علاقة السرعة بالشكل التالي :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_f(a-x) - k_b(b+x)(c+x) \quad \dots\dots\dots(III-10)$$

و إذا فرضنا إن :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{(a-x)}{(b+xe)(c+xe)} \\ \beta = \frac{axe+bc+a(b+c)}{(a-x)} \end{cases} ; \quad \dots\dots\dots(11-III)$$

وبالمكاملة نحصل على العلاقة التالية :

$$K_f t = \frac{1}{\alpha(\beta+x_e)} \left[\frac{1}{x_e-x} + \frac{1}{\beta+x} \right] \quad \dots\dots\dots(12-III)$$

بالقسمة على K_f نتحصل على زمن التفاعل :

$$t = \frac{1}{k_f \alpha (\beta + x_e)} \left[\frac{1}{x_e - x} + \frac{1}{\beta + x} \right]$$

تعد هذه العلاقة عامة من أجل التفاعل العكوسي المباشر من المرتبة الأولى و العكسي من المرتبة الثانية .
وتبعا للشروط البدائية المختارة يتغير تركيب الجملة عند التوازن ، و من العلاقتين يمكن حساب الثابت α

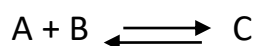
و β و التعويض في العلاقة نحصل على العلاقة السرعة التكاملية. فمثلا عندما لا يوجد في بداية التفاعل إلا المادة A بتركيز قدره aM . فان $b=c=0$ يصبح الثابتان α و β كما يلي :

$$\alpha = \frac{a-x_0}{x_0^2} ; \beta = \frac{ax}{(a-x_e)} \quad (13-III)$$

بعد معرفة الشروط البدائية يمكن معرفة α و β ومن العلاقة يمكن حساب ثابت السرعة التفاعل المباشر k_f ، ومن معرفة تركيب الجملة عند التوازن يمكن حساب k ومن ثم ثابت السرعة للتفاعل العكسي k_b .

4. التفاعل المباشر من المرتبة ثانية و العكسي المرتبة من الأولى :

لنأخذ الحالة العامة بحيث تكون جميع المواد موجودة في البداية التفاعل : [3]



تعطي علاقة السرعة بالشكل التالي :

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x) - k_{-1}(c+x)$$

و عندما التوازن يكون dx/dt و $x=x_f$ و بالتالي :

$$K_2(a-x_e)(b-x_e) = K_{-1}(c+x_e) \Rightarrow k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)(b-x_e)}{(c-x_e)}$$

وبفرض ان :

$$\beta = \frac{a(b+c)+c(b-x_e)}{(c+x_e)} \quad (15-III)$$

و بالمكاملة بالتجزئة ينتج لدينا العلاقة التالية :

$$K_2 t = \frac{1}{\beta+x_e} \ln \frac{x_e(\beta-x)}{\beta(x_e-x)} \quad (16-III)$$

وهنا نميز الحالتين التاليتين :

إذا كان $c=0$ و $a \neq b$ فان العلاقة (14. III) تؤول إلى $\beta = ab/x_e$ ، و العلاقة (16. III) إلى

مايلي :

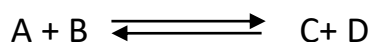
$$K_2 t = \frac{x_e}{ab-x_e^2} \ln \frac{x_e^2(\frac{ab}{x_e}-x)}{ab(x_e-x)} \quad (17-III)$$

إذا كان $c=0$ و $a=b$ فان العلاقة تصبح بالشكل:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k_{-1}x \dots \dots 18-III$$

التفاعلات العكوسية من المرتبة الثانية :

يمثل التفاعل في هذه الحالة بالتمثيل التالي :



يعطي القانون السرعة بشكله التفاضلي بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_f[A][B] - K_b[C][D] \quad (19-III)$$

- إذا كان لا يوجد في البداية التفاعل إلا المواد المتفاعلة فقط وبتركيز $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ فإن بداية مضي فترة زمنية قدرها t يتشكل من النواتج c و D مقدار x و يستهلك كل من A و B . المقدار نفسه لتصبح تركيزها:

$$[A] = a - x$$

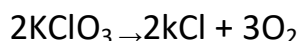
$$[B] = b - x$$

و تؤول العلاقة إلى الشكل التالي :

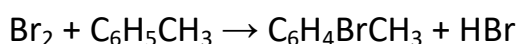
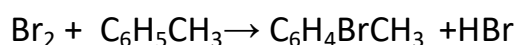
$$\frac{dx}{dt} = K_f (a-x) (b-x) - k_b x^2$$

III -2- ثانيًا: التفاعلات المتوازية: [11]

يدعي التفاعل الذي بموجبه يمكن للمادة أو المواد المتفاعلة أن تعطي نواتج عدة مختلفة في الوقت ذاته و باتجاهات مختلفة بالتفاعلات المتوازية. و هذه التفاعلات شائعة في الكيمياء العضوية ، فمثلا التفاعلات الفينول و الانيلين و غيرها و التي يمكن أن تدخل في تفاعلات هلجنة أو نترجةألج لتعطي في الوقت عينه مشتقات مختلفة من الاورتو و الميتا و البارا . و كذلك تصادف في بعض التفاعلات اللاعضوية مثل تفكك كلورات البوتاسيوم الحراري حيث يمكن أن يعطي نواتج مختلفة في اتجاهين :



يلاحظ في أمثال هذه التفاعلات أن المادة الأولية أو المواد المتفاعلة تشترك كلها في التفاعلات المتوازية و تدعوها عندئذ بالتفاعلات المتوازية التوأمية . أما إذا تفاعلت مادة مع مزيج من المواد بحيث تعطي نواتج معينة مع كل مادة . مثل : تفاعل البروم مع مزيج من البنزين و التولوين حيث تحدث التفاعلات التالية :



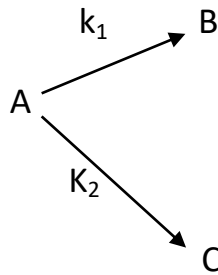
يتنافس فيها البنزين مع التولوين على التفاعل مع البروم ، ندعو أمثال هذه التفاعلات بالتفاعلات المتوازية المتنافسة .

1-التفاعلات المتوازية التوأمية: [16]

سنركز على الحالات البسيطة فقط و التي تكون جميع التفاعلات المتوازية لا عكسية و سنكتفي بالحالات التالية :

1. التفاعل المتوازيين التوأمي بخطوات من المرتبة الأولى :

عندما يحدث التفاعل في اتجاهين فقط و ليس هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A :



يكون معدل اختفاء المادة المتفاعلة هي:

$$- \frac{d[A]}{dt} = K_1[A] + K_2[A] = K_T[A] \dots\dots\dots (20 - III.)$$

حيث $K_T = K_1 + K_2$, و يعطي تكامل هذه العلاقة مايلي :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = (K_1 + K_2) t = K_T t \dots\dots\dots (21-III)$$

و منه يكون [A] عند أي زمن هو:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} = [A]_0 e^{-k_T t} \dots\dots\dots (III-50)$$

نلاحظ أن العلاقة (21-III) تمثل علاقة تفاعل مرتبة أولى تام ، و لكن ثابت سرعته يساوي مجموع ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين ، $K_T = K_1 + K_2$ يكون تشكل المادة B في التفاعل الأول هو :

$$d [B] / dt = K_1 [A] \dots\dots\dots . (III .22)$$

بالتعويض عن (A) وفق العلاقة (21-III)

$$d[B] \setminus dt = k_1 (A)$$

ويعطي تكاملها بعد العلم أن $(B)=0$ مايلي:

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_T} (1 - e^{-k_T t})$$

و بالمثل يكون تشكل المادة C في التفاعل الثاني هو $dC/dt = k_2(A)$ و بالتعويض في (A) وفق العلاقة (23.III) ينتج معنا مايلي :

$$[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t})$$

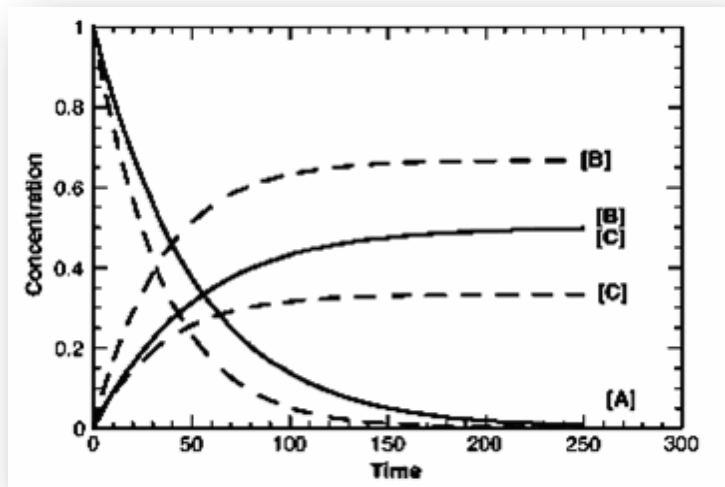
ونجد من العلاقتين [B] و [C] أن :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

و المثل يكون تشكل المادة D في التفاعل الثاني هو $dC/dt = k_3[A]$ و بالتالي في [A] وفق العلاقة (23.III) ينتج معنا مايلي :

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{K_2}{K_3}$$

أي أن نسبة المادتين الناتجتين في تفاعل متوازي توأمي بفرعين مساوية إلى نسبة ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين، و بالتالي يمكن حساب K_1 و K_2 بسهولة بتغيير (A) وفق العلاقة بشكل أسّي دوما تبعا لقيمة K_T بينما تكون تغيرات [B] و [C] و [D] تبعا لقيم K_1 و K_2 و K_3 ، كما يوضح الشكل (3-III) .



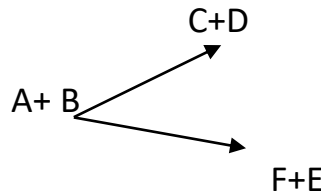
الشكل (3-III) : تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة و الناتجة لتفاعل متوازي من المرتبة الأولى عندما $K_1 = K_2$ (الخط المتصل) و $K_1 = 2K_2$ (الخط المنقطع)

2. التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الثانية :

يجب التذكير أن $[A]_0 = [A] + [B] + [C] + [D]$ عند كل ألامنه وان نسبة التركيز لنواتج التفاعل [B]، [C]، [D] تكون متساوية إلى نسب ثوابت السرعة $k_1:k_2:k_3$.

التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الثانية :

إذا كان التفاعل المتوازي كما في التمثيل التالي :



و بفرض أن $(A)_0 = a$ و $(B)_0 = b$ و التركيز المواد الناتجة الأولية معدومة، و بعد مرور زمن قدره t يستهلك مقدار MX من المادة A و B و يتشكل في التفاعل الأول كمية X_1M من المادتين C و D و في التفاعل الثاني تتشكل كمية X_2M من المادتين F و E ، ويكون دورها $X = X_1 + X_2$ ، ويكون سرعة التفاعل من الشكل :

$$V = \frac{dx}{dt} = K_T(a-x)(b-x)$$

و تكامل هذه العلاقة يكون من الشكل التالي :

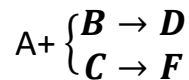
$$K_T t = \frac{1}{[a]-[b]_0} \ln \frac{[A]_0[B]_0}{[A]_0[B]} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

لاحظ أن هذه العلاقة مماثلة العلاقة سرعة تفاعل من المرتبة الثانية التام إلا أن ثابت سرعته هو $K_T = K_1 + K_2$ ، ومنه نستخرج زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_T} \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

III -2-2- التفاعلات المتوازية المتنافسة :

إذا كان التفاعل المتوازي من الشكل :



و بفرض أنه لا يوجد في البداية التفاعل إلا المواد المتفاعلة بتركيز أولية $(A)_0 = a$ و $(C)_0 = c$ ، فإنه في اللحظة t يتشكل من الناتج D مقدار yM من التفاعل الأول و يستهلك في الوقت ذاته المقدار عينة من A و B ، و يتشكل من الناتج F المقدار zM في التفاعل الثاني و يستهلك من A و C المقدار نفسه، و من ثم تصبح التراكيز في اللحظة t كما يلي : $(B) = b-y$ و $(D) = y$ و $(F) = z$ و $(C) = c-z$ و $(A) = a-x$ حيث $x = y + z$. تعطي علاقة سرعة تشكل النواتج بالعلاقتين التاليتين:

$$\frac{d(D)}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^n(b-x)^m = k_1(A)^n(B)^m$$

$$\frac{d(F)}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^n(c-z)^m = k_2(A)^n(C)^m$$

حيث تمثل K_1 و K_2 ثابتي سرعة التفاعل الأول و الثاني على التوالي، و n المرتبة الجزئية للمادة A و m المرتبة الجزئية للمادة B من أجل التفاعل الأول، و n' المرتبة الجزئية للمادة A و m' المرتبة الجزئية للمادة C من أجل التفاعل الثاني.

نلخص من كل ما تقدم إلى انه من اجل اي تفاعل متواز يمكن فرض انه مرتبة للتفاعلات المتوازية ، فان بقيت نسبة ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية ثابتة طوال سير التفاعل فان الفرضية تكون صحيحة ، أما في خلاف ذلك فتفرض مراتب لأخرى حتى نحصل على قيمة ثابتة للنسبة K_1/K_2 .

III -1-3- ثالثا: التفاعلات المتتالية أو المتعاقبة: [11]

تتم بعض التفاعلات عن طريق تشكل مركبات وسطية أو المرحلية و التي تتفكك بدورها إلى نواتج، تدعي أمثال هذه التفاعلات بالتفاعلات المتتالية أو المتعاقبة. عندما تشترك جميع المواد المتفاعلة في تشكيل المركب المرحلي الذي يعطي بدوره النواتج فيدعي التفاعل بالمتتالي غير المتنافس و يمثل بالشكل التالي:



يمكن أن تكون جميع المراحل لاعكوسية أو المرحلة الأولى عكوسية ، كما و يمكن أن يتشكل في المرحلة الأولى مركبان مرحليان في الوقت ذاته و تكون المراحل المتعددة مختلفة السرعة و تتحكم المراحل البطيئة بسرعة التفاعل الإجمالي . وسنكتفي بدراسة الحالات التي تكزن فيها جميع المراحل لاعكوسية

1. التفاعلات المتتالية بمركب مرحلي واحد :

يمثل التفاعل بالشكل التالي :



إذا كان لا يوجد في البداية إلا المادة A و بتركيز $[A]_0 = a$ فانه بعد زمن t يستهلك منها المقدار x و يصبح تراكيز $[A] = a-x$ ويتشكل من المركب المرحلي B المقدار منها عينة غير انه يستهلك جزء منه لتتشكل المادة C ، فان كان $[C] = y$ فان تركيز $[B] = x-y$.

تعطي سرعة استهلاك المادة بالمكاملة هذه العلاقة نحصل على :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

و هذه معادلة تفاضلية خطية حلها يكون:

$$[B] = \frac{K_1 [A]_0}{K_2 - K_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

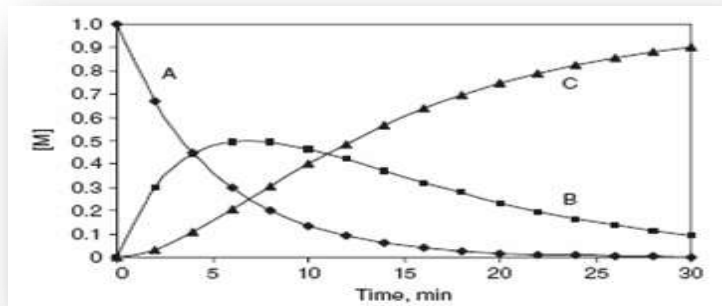
نلاحظ مما سبق أن سلوك التفاعل المتتالي $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ يكون نوعا ما معقدا ، فبالرغم من أن [A] يتناقص باستمرار بشكل أسي وفق العلاقة ، إلا أن هناك اختلافا و صفيا في سلوك [B] ومن ثم [C] تبعا لكون $K_2 > K_1$ أو $K_1 > K_2$ ، لذلك نميز الحالات التالية :

أ. عندما $K_1 > K_2$:

تكتب العلاقة في هذه الحالة بالشكل التالي :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

و حيث أن $[B]_0 = 0$ فإن اللحظة $t = 0$ و يعود ليصبح صفرا بعد ان يتناقص تركيز A و يتلاشى، و يبقى جزء من B لذلك يكون هو الغالب في لحظة معينة. يظهر الناتج النهائي C تأخرا قبل أن يبدأ في الازدياد السريع، و يبين الشكل (4-III)

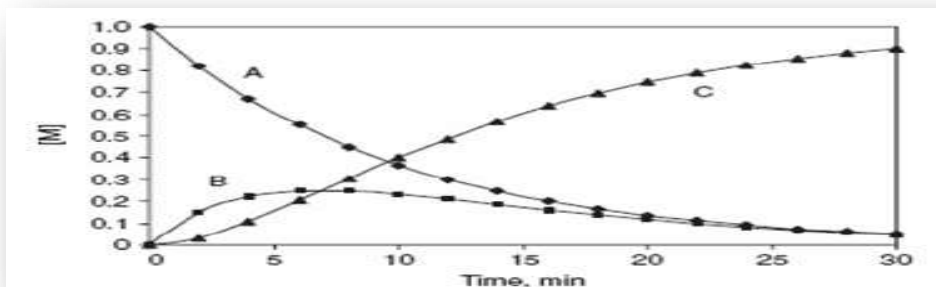


الشكل (4-III) تغيرات كل من A و B و C عندما يكون $[A]_0 = 1.0M$ و $K_1 = 0.20min^{-1}$ و $k_2 = 0.10min^{-1}$

ب. عندما $k_2 > k_1$:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} [1 - e^{-(k_2 - k_1)t}] \dots\dots\dots(5.III)$$

هي أكثر الحالات واقعية حيث يكون المركب المرحلي فعالا جدا ، و فيها يتلاشي B بسرعة و يكون تركيزها دوما منخفضا و بيدي ثابتا تقريبا في مجال واسع ، و يظهر [C] أيضا فترة حيث قبل أن يبدأ بالازدياد السريع .

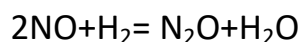


الشكل (5-III) يبين تغيرات التركيز عندما $[C]_0 = 1M$ و $K_1 = 0.1min^{-1}$ و $K_2 = 0.2min^{-1}$

و التي تظهر بوضوح أن تشكل C يعتمد فقط على K_1 ، ثابت السرعة الأصغر، أي أن تشكل C يعتمد على تشكل B و ليس على سرعة تحول B إلى C. لذلك تكون الخطوة المحددة للسرعة هي الخطوة الأولى $A \rightarrow B$.

1. فرضية الحالة المستقرة :

تعد الآلية ثنائية الخطوة حالة خاصة لدراسة آلية التفاعلات الكيميائية ، و حيث أنه يفترض حدوث توازن بين المواد المتفاعلة و المركب المرحلي في الخطوة الأولى فإننا نستطيع تمثيل هذه الخطوة الأولى فإننا نستطيع تمثيل هذه الخطوة بتفاعل عكوسي : فمن أجل التفاعل التالي :



و يمكن كتابة علاقات السرعة بالنسبة لكل مادة، فمن أجل استهلاك NO يكون:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = K_1[\text{NO}]^2 - K_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

يتألف التفاعل التسلسلي من عدة تفاعلات متتالية أو خطوات بحيث تكون النتفة الجزئية هي الجذور الحرة الناتجة من إحدى الخطوات هي مادة متفاعلة في الخطوة التالية ، يتضمن التفاعل التسلسلي العمليات الأساسية التالية :

- أ. **تفاعل البدء:** وفيه تتشكل الجذور الحر أو النتف الجزئية من الجزيئات النظامية إما من التفاعل الكيميائي.
- ب. **تفاعلات الانتشار:** و فيها يتفاعل الجذر الحر الناتج من تفاعل البدء مع جزيئية متفاعلة ليعطي الناتج جذرا حرا جديدا أي لا يحدث تغير في عدد الجذور الحرة في تفاعل الانتشار
- ت. **عملية الانتهاء أو الفصم:** و فيها إما أن تتحد الجذور الحرة مع بعضها بعضا لإعطاء جزيئات نظامية مثل: $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ أو التفاعل مع جذران وعاء التفاعل حيث تتفاعل مع بعضها على سطح أو مع الجذور مميزة على السطح. ويجب التأكيد على أن التفاعل التفاعل . بين الجذور الحرة ناشر للحرارة بشكل كبير، تعادل طاقة الرابطة، لذلك يجب التخلص من هذه الحرارة بالعمل في منظم حراري أو بوجود الجسم الثالث M:

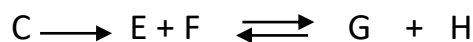


الذي يأخذ الطاقة المتحررة ، وإلا يحدث تفكك للجزيئية الناتجة و تتشكل الجذور الحرة من جديد .

التفاعل المعقد :

التعريف التفاعل المعقد:

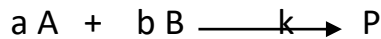
هو سلسلة من التفاعلات أولية أي أن آليته تكون تفاعلات أو مراحل متتالية.



لا نستطيع أن نقوم بدراسة حركية واضحة كسابقاتها (البسيطة والمركبة) لكونها معقدة لذا يجب اللجوء إلى طرق تسهل لنا المهمة أي تعيين سرعة التفاعل المعقد.

طرق تعيين سرعه التفاعل المعقد

التفاعل الأولي : Reaction primaire :



a و b ليس كسريان (عددان طبيعيين)

اذا كانت : رتبته / a = A

و رتبته / b = B

- في سلسلة التفاعلات الأولية توجد البطيئة والسريعة.

- في مراحل آلية التفاعل تظهر أجسام بتركيز مستقر تسمى هذه الأجسام بالمراكز المنشطة Centres Actifs (C*)

- المركز المنشط: يستطيع أن يكون ذرة ، جذر ، شاردة أو جزئي، مكوناتها من مكونات التفاعل الإجمالي ولكنه شكله أو صيغته لا توجد في معادلة التفاعل الإجمالي.

- يظهر المركز المنشط في مرحلتين على الأقل.

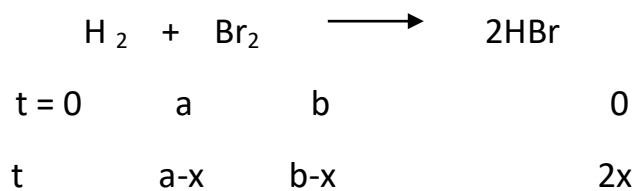
- سرعه ظهوره = سرعه اختفائه.

$$d [C^*]/dt = 0 \quad [C^*] = \text{مستقر}$$

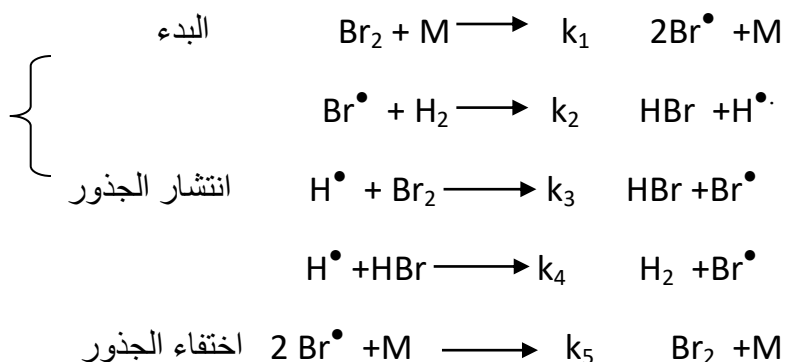
طريقة الحالة المستقرة méthode de l'état stationnaire

تعتمد هذه الطريقة على وجود المراكز المنشطة.

مثال: لدينا التفاعل:



الآلية:



المراكز المنشطة: H^\bullet , Br^\bullet , H , Br موجودان في معادلة التفاعل المعقد ولكن صيغتهما كجذران غير موجودة).

M: حافظ

و نعبر عن سرعة التفاعل كالآتي:

$$V = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = -\frac{d[Br_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt}$$

$$V = +\frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = +\frac{1}{2} [k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr]]$$

العبرة ليست نهائية نظرا لوجود H^\bullet و Br^\bullet فيها.

مركزان منشطان: H^\bullet Br^\bullet

$$d[H^\bullet]/dt = 0 = k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr]$$

$$d[Br]/dt = 0 = 2k_1[Br_2][M] - k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] - 2k_5[Br^\bullet]^2[M]$$

$$(I) + (II) \rightarrow k_1[Br_2] = k_5[Br^\bullet]^2 \rightarrow [Br^\bullet] = \frac{k_1[Br_2]^{1/2}}{v k_5}$$

$$(I) \rightarrow k_2[Br^\bullet][H_2] - [H^\bullet] [k_3[Br_2] + k_4[HBr]] = 0$$

$$[H^\bullet] = \frac{k_2[Br^\bullet][H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} = \frac{k_2}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \cdot \frac{k_1[Br_2]^{1/2}}{v k_5} [H_2]$$

بعد تعويض كل من $[H^\bullet]$ و $[Br^\bullet]$ في عبارة v نجد:

$$v = \frac{d[HBr]}{2dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

ملاحظة: إذا عبرنا على السرعة v بـ أو : $-d[Br_2]/dt$ $-d[H_2]/dt$

سنجد نفس العبارة النهائية (*)

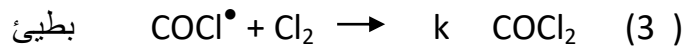
III-2-3 طريقة المرحلة الحدية : méthode de l'étape limitante

إذا كانت إحدى مراحل التفاعل المعقد بطيئة فإن سرعة التفاعل هي بكل بساطة سرعة المرحلة البطيئة.

مثال:



الآلية:



سرعة التفاعل هي سرعة المرحلة البطيئة.

$$v = k [\text{COCl}^\bullet][\text{Cl}_2]$$

من $K_1 = [\text{Cl}^\bullet]^2 / [\text{Cl}_2] \longrightarrow [\text{Cl}^\bullet] = K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$ (1)

$$K_2 = [\text{COCl}^\bullet] / [\text{Cl}_2][\text{CO}] \quad (2)$$

$$[\text{COCl}^\bullet] = K_2 [\text{Cl}^\bullet] [\text{CO}] = K_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]$$

$$v = k K_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}] \quad \text{اذن:}$$

العالم الطيب

الفصل الرابع

تطبيقات حول الكس النظم

تمهيد:

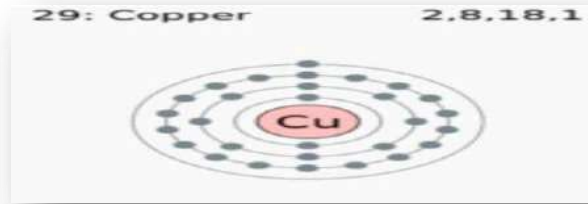
يعتبر النحاس من أول معادن تم استخدامه واستعماله من طرف الإنسان وثاني المعادن من حيث تعدد المنافع بعد الحديد وقد تم اكتشافه منذ أكثر من (عشرة آلاف عام) قبل الميلاد. وهو عبارة عن فلز محمر اللون يتغير لونه وخصائصه عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلاً مركبات مختلفة، ويرجع اسم واشتقاق النحاس إلى الأصول من الاسم اللاتني لجزيرة قبرص وسمى الخام ثم حرف على مدى السنين إلى تواجد في الطبيعة في عدة صوره إما منفردة أو متحدة منها على سبيل المثال أكاسد، يتم الحصول على جزءه النقي بواسطة التحليل الكهربائي. والنحاس مادة لينة قابلة للطرق لتفاعل كيميائياً أو فيزيائياً مع المصدر الخارجي وهو الجو مكونة الصدأ يعرف بأكسيد النحاس الذي يتميز أيضاً بلون الأخضر إضافة إلى المادة السامة. بالإضافة إلى مميزاته انه بطيء التفاعل .

أولاً : النحاس:

يعد أحد المعادن الأوسع استخداماً وأكثرها استعادة وإعادة تدوير ، ويرجع ذلك إلى أسباب من بينها أنه يسهل استعادته نظراً للمظهر المميز له و لسبائكه .

تعريف النحاس:

النحاس هو عنصر كيميائي من عناصر الجدول الدوري، و هو أول عنصر في مجموعته IB المسماة باسمه ،عدده الذري هو : $Z = 29$ ووزنه الذري : 63.54 g/mol و التوزيع الالكتروني الخاص به : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ، يوضح الشكل (1-IV) التوزيع الالكتروني لهذا العنصر حساب المستويات الطاقة الذرية لتواجد الالكترونات [17].



الشكل (1-IV): التوزيع الالكتروني الذري للنحاس حسب مستويات الطاقة

فالنحاس عبارة عن معدن محمر اللون (الشكل 1-IV) ، ويتغير لونه عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلاً مركبات مختلفة ، كما أنه يتوحد في الطبيعة في عدة صور إما منفردة أو متحدة منها على سبيل المثال : الأكسيد ، الخدمات وغيرها ، فيتم الحصول على الجزء النقي بواسطة الكهربائي ، و النحاس مادة لينة قابلة للطرق و السحب ، تتفاعل كيميائياً أو فيزيائياً مع المصدر الخارجي (الجو) مكونة الصدأ أو ما يعرف بأكسيد النحاس ، ويعد النحاس ناقلاً جيداً للكهرباء ، والنحاس إضافة إلى الفضة و الذهب هو المعادن الوحيد الملون و لذلك يلقب بالمعادن الأحمر [17].



الشكل IV-2 : شكل معدن النحاس

موقع النحاس في الجدول الدوري :يتواجد النحاس ضمن السلسلة الانتقالية الأولى ، التي تقع في الدور الرابع الجدول الدوري بعد الكالسيوم (Ca)، و تضم هذه السلسلة عشرة عناصر ابتداء من عنصر السكندنيوم (Sc) وصولاً إلى عنصر الزنك (Zn) [22] .

4-IV-خصائص النحاس :

الخصائص الفيزيائية:

يعرف فلز النحاس بلمعانه الشديد ، و الجدول التالي يظهر مختلف الخصائص الفيزيائية للنحاس [22].

الجدول (1-IV) : خصائص النحاس	
Cu	رمز في الجدول الدوري
29	Z العدد الذري
63.54	أبعثه المولية M
$10.5 \cdot 10^{-26} \text{Kg}$	كتله الذرية
117pm	نصف القطر الذري
CFC (a=0.3608nm)	البنية البلورية
$\text{Ar}3d^{10}4s^1$	البنية الألكترونية
$8.92 \text{Kg} \cdot \text{dm}^3$	الكثافة
$8930 \text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$	أبعثه أبعثيه 20°C
1083°c	درجة الانصهار $^\circ\text{C}$
$16.6 \cdot 10^{-6} \text{k}^{-1}$	عامل التمدد 20°C
$C=385 \text{j} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	السعة الحرارية الكتليه 20°C
$385 \text{w} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$	أناقلية الحرارية 20°C
1.7241 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	المقاومة الكهربائية 20°C
% 30 % .35	مقدار الاستطالة
عالي	اللمعان المعدني
احمر النحاسي	اللون الطبيعي
صلب	الحالة الفيزيائية

الخصائص الميكانيكية :

يعتبر النحاس فلز قابل للطرق و السحب ، إضافة إلى ذلك هناك خصائص أخرى مميزة له نذكرها في الجدول التالي [17] :

الجدول (2-IV) الخصائص الميكانيكية للنحاس

الخاصية	النحاس
صلادة برينل Mpa	359
مقدار الاستطالة Mpa	874
الخاصية المغناطيسية	35 - 30%
القابلية الشد	معدن لا حديدي
القسوة	3 - 2.5
التآكل	مقاوم للتآكل
اللدونة	مرتفعة

الخصائص الكهربائية:

من أكثر الخواص التي ينفرد بها النحاس أنه موصل جيد للكهرباء و الحرارة ، حيث يعبر من أشد المعادن توصيلا للكهرباء بعد الفضة ، و كثيرا ما يتم التعبير عن الموصلية الكهربائية للمعادن الأخرى بقيم منسوبة إلى موصلية النحاس ، يظهر الجدول الموالي بعض الخواص الكهربائية للنحاس [17] .

الجدول (3-IV) : الخصائص الكهربائية للنحاس

الخاصية	النحاس
الموصلية الكهربائية عند 20°C	$0.596(\mu\Omega.m)^{-1}$
السالبية الكهربائية بمقياس باولينغ	1.9
المقاومية الالكترونية عند 20°C	1.72(M ω .cm)

الخصائص الكيميائية :

النشاط الكيميائي:

يعتبر النحاس بطئ النشاط الكيميائي و هو من أول المعادن المكتشفة نظرا لقلّة نشاطه الكيميائي [17].

التفاعلات الكيميائية :

التفاعل مع الهواء: لا يتأثر النحاس بالهواء عند درجة الحرارة العادية ، لكنه يتأكسد سطحيا في الهواء بعد التسخين ، فعند تسخينه إلى 100°C يتشكل الأكسيد Cu_2O الأحمر اللون ، وعند تسخينه إلى 1100°C يتشكل الأكسيد CuO الأسود اللون [19].

التفاعل مع الأحماض :

- مع الأحماض القوية والضعيفة: ينحل النحاس بسهولة في الأحماض الضعيفة و صعوبة في الأحماض القوية.
- مع الأحماض المؤكسدة وغير المؤكسدة: يتفاعل النحاس مع الأحماض المؤكسدة لكنه لا يتأثر بالأحماض الغير مؤكسدة. [19]

■ التفاعل مع الهالوجينات:

يتفاعل النحاس مع الهالوجينات بسهولة في درجة الحرارة العادية مكونات الهاليدات CuX_2

■ التفاعل مع الكبريت:

يتفاعل النحاس مع الكبريت في درجة الحرارة العادية مشكلا كبريتيد النحاس (CuS)، وعند التسخين بشكل المركب Cu_2S [19].

■ 5-IV- الحالات الأكسدة

حالة الأكسدة +1 : يتشكل النحاس في حالة التأكسد +1 مركبات عديدة غير ثابتة في حالة السائلة و أكثرها استقرارا في حالة الصلبة ، ويوجد النحاس الأحادي (Cu^{+1}) في المحاليل بتركيز منخفضة جدا ، أيون النحاس الأحادي (Cu^{+1}) يتفكك بسهولة في الماء ويتحول إلى أيون النحاس المائي (Cu^{+2}) [11].

حالة الأكسدة +2 : يوجد النحاس في النحاس في حالة التأكسد +2 في مركبات كثيرة نميره عن عناصر مجموعته الأخرى (الفضة و الذهب) ، ونظرا لكون أيون النحاس الثنائي أكثر الحالات استقرارا في المحلول المائي ، فان هذا ساهم في قابليته لتكوين مركبات بسيطة و معقدة و كذلك أملاح كثيرة مع أيونات مختلفة .

حالة الأكسدة +3 : لم تعرف للنحاس مركبات بسيطة في الحالة التأكسدية للنحاس نوعا ما من الاستقرارية من خلال تكوين مجموعة من المعقدات الأيونية .

■ 6-IV- وجود النحاس في الطبيعة :

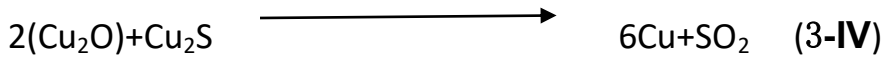
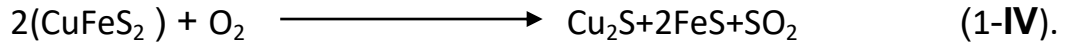
يعتبر النحاس من المعادن المتوسطة الانتشار في الطبيعة حيث تبلغ نسبته 0.012% وزنا في القشرة الأرضية [22,17]

يوجد النحاس الطبيعي النقي بجانب البحيرات لكن أكثره يوجد في بعض المناجم . كما أنه يوجد على هيئة خامات متجددة مع الكبريت و الحديد ، و تتوجد هذه الخدمات في جميع أنواع الصخور [23]

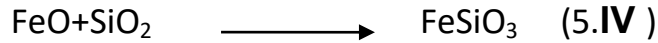
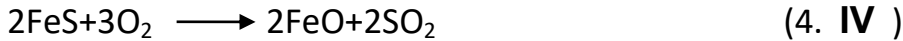
8-IV-تحضير النحاس

استخلاص النحاس:

يمكن الحصول علي النحاس يختزل أكسيد بالكربون أو استخلاصه من خام الكالكوبيريت $CuFeS_2$ المحتوي على الحديد والكبريت وذلك بحرقه جزئيا لفصل الحديد على هيئة سيليكات ثم فصل المتبقي فيتحول جزء من كبريتيد النحاس إلى أكسيد النحاس Cu_2O الذي يتفاعل مع الجزء المتبقي من كبريتيد النحاس [20].



أما الحديد للصاحب للنحاس في خام الكالكوبيريت يتم تجنبه على أكسيد الحديد (FeO) وهذا بتحويله إلى سيليكات الحديد بعد تفاعله مع أكسيد السليكون (SiO_2) [3].



النحاس الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة تبلغ درجة نقاوته 97.94% ، حيث على بعض الشوائب من الزنك

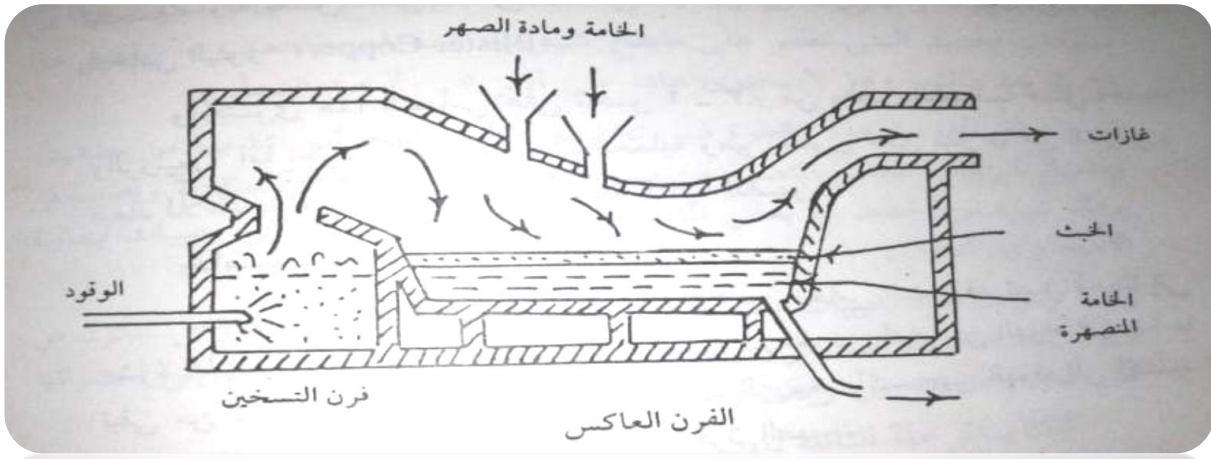
كالرصاص كالقصدير كالحديد والنيكل والكبريت وبكمية نادرة يوجد فيه الذهب والفضة والبلاتين ، ويمكن تنقية النحاس لنسبة 99.7% باحدي الطرق التالية [1]:

9-IV-طرق تنقية النحاس:

أ. طريقة الأكسدة بالهواء الساخن:

وذلك بصهر النحاس في فرن ثم عليه تيار هواء ساخن، فيتطاير الرصاص والزنك والقصدير، ويتم التخلص من

الكبريت بتفاعله مع أكسيد النحاس حيث يتطاير على شكل ثاني أكسيد الكبريت، ثم إضافة الرمل مع الهواء في الثنائية فيتكون خبث مع الحديد والنيكل ويفصل ما تبقى من أكسيد النحاس بفحم ساخن ، كما في الشكل:



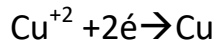
الشكل IV-7: رسم تخطيطي لطريقة الأكسدة بالهواء الساخن.

ب- طريقة التحميل الكهربائي

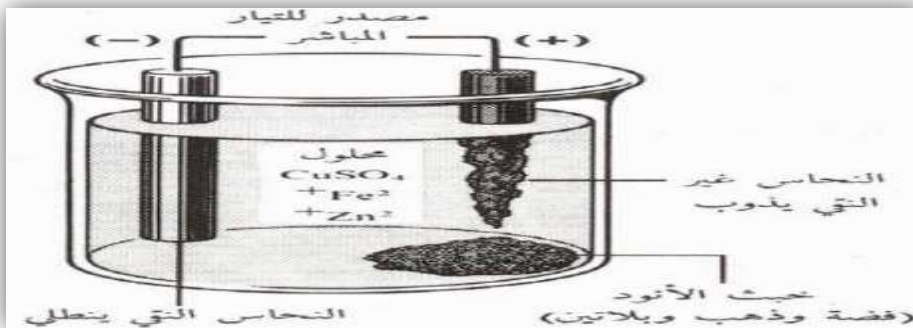
ويتم ذلك بالتحليل الكهربائي المحلول كبريتات النحاس، حيث يسكب المحلول كبريتات النحاس في خلية كهربائية يحتوي على مصعد من النحاس غير النقي، بينما يكون المهبط من النحاس النقي، وعند قفل التيار ينتقل النحاس النقي من المصعد إلى المهبط بواسطة المعادلتين، أما الشوائب الأخرى فتتجمع بالقرب من المصعد على هيئة رواسب، الشكل الموالي يبين هذه الطريقة في رسم تخطيطي. [17]



المصعد



المهبط



الشكل IV-8 رسم تخطيطي لطريقة التحليل الكهربائي

10-IV- تطبيقات النحاس:

● صناعة الكهرباء: يبدأ أن النحاس يتميز بتوصيل حراري وكهربائي فائق فإن صناعة الكهرباء تستهلك أكبر كمية من

النحاس لصناعة اسلاك المولدات الكهربائية والمعدات والبطاريات مع استعماله في البناء وأنابيب التدفئة والأجهزة الحرارية

● صناعة السبائك: حيث تستخدم كميات ضخمة من النحاس في صناعة سبائك النحاس من بينها:

✓ البرونز (سبيكة من النحاس والقصدير).

✓ الفضة الألمانية (سبيكة من النحاس والنيكل والزنك).

✓ النحاس الأصفر (سبيكة من النحاس والزنك).

✓ الكوميت (سبيكة من النحاس والألمنيوم الحديد).

● اللحام: فهو مكون أساسي لعملية الصهر والصب لتلحيم أطراف المواد مع بعضها

● الغذاء: يتواجد النحاس في العديد من أنواع الطعام في الماء، كما أننا نقتص كميات كبيرة من النحاس كل يوم في الأكل والشرب. [1]

دراسة تطبيقات حركية التفاعلات تآكل النحاس :

تطبيق 01-- تفاعل النحاس مع هيدرو أكسيد صوديوم (الصودا)

Cu + NaOH → CuNa + OH ⁻				
t = 0	a = 0.01 (M)	a = 0.01 (M)	0	0
t = t	a-x	a-x	x	x

قمنا بدراسة تفاعل النحاس مع الصودا عند 25°م، حيث التركيز الابتدائية للصودا والنحاس متساوية ومقدار: 0.01 M

الجدول (4-IV) : يمثل تركيز النحاس في ازمئة مختلفه

t(s)	0	180	240	300	360
[Cu] * 10 ³ (M)	0.00	2.50	3.17	3.66	4.11

الحالة العامة: الرتبة n =

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n = kt$$

n ≠ 1

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{(2^{n-1} - 1)}{[A]_0^{n-1}} : \text{ زمن نصف التفاعل}$$

$$t = t_{1/2} \quad [A] = \frac{1}{2}[A]_0$$

(1) نبرهن على أن الإجمالية رتبة n=2.

نقرض أن الرتبة الجزائية ل Cu هي $\alpha=1$

نقرض ان الرتبة الجزائية هي $\beta=1$

$$\frac{dx}{dt} = k[a-x]^\alpha [a-x]^\beta = k.(a-x)^n = k(a-x)^2$$

$$(*) \dots\dots\dots \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

بالضرب في dt على العبارة (*)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

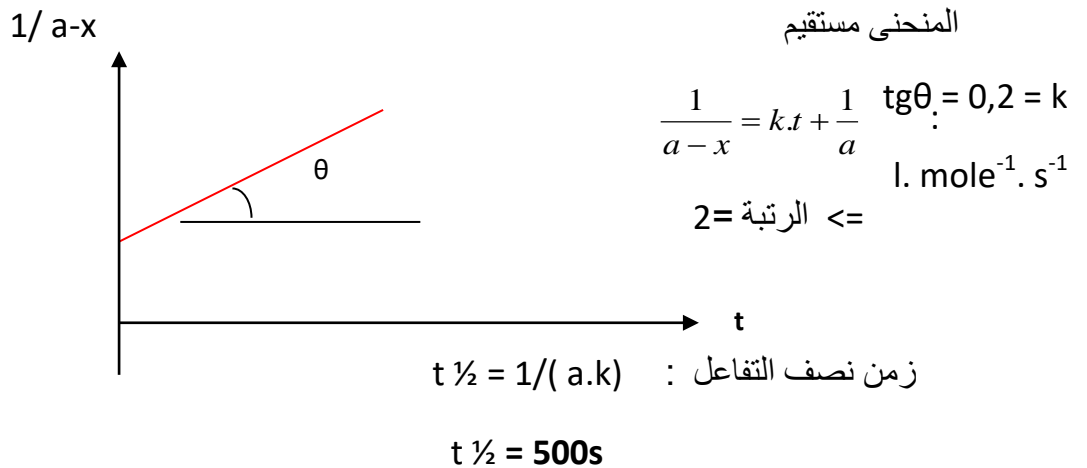
$$\frac{1}{a-x} = k.t + \frac{1}{a}$$

وهذه الأخيرة هي معادلة حركية التفاعل

=> نرسم المنحنى: $1/a-x = f(t)$ انطلقنا من الجدول

الجدول (5-IV) : يمثل قيم كل من a-x و 1/a-x في أزمنة مختلفة

360	300	240	180	0	t(s)
0,00589	0,00634	0,00683	0,0075	a = 0,01	a-x (M)
169,8	157,7	146,41	133,33	100	1/ a-x M ⁻¹



تطبيق 02-- تآكل النحاس في وسط حمض HCl

درسنا حركة تفاعل متجانس تم في الطور السائل معدلته هي

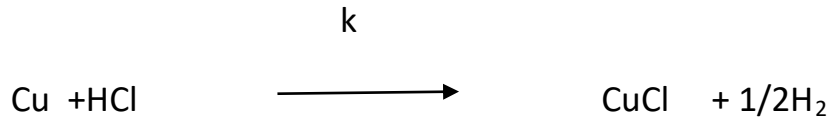


يعطي الجدول التالي نتائج تعيين الزمن نصف التفاعل في حالة إجراء عدة تجارب يكون فيها التركيز إن الابتدائيين للمتفاعلين متساويين (C_0):

الجدول (6-IV) : يمثل تركيز مع زمن نصف التفاعل في أزمنه مختلفة

التجربة	1	2	3	4
C_0 (mole / l)	0.01	0.025	0.04	0.075
$t_{1/2}$ (min)	4529	1812	1133	604

01. نبحث رتبة التفاعل.
02. نحسب قيمة سرعة ثابت التفاعل.
03. نحسب قيمة تركيز CuCl في حالة التجربة 2 عند الزمن $t = 1000s$
04. نحسب قيمة تركيز HCl في حالة التجربة 3 عند الزمن $t = 1000s$
05. نحسب قيمة التركيز Cu في حالة التجربة 4 عند الزمن $t = 1000s$



$t = 0$	C_0	C_0	0	0
t	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	$1/2 x$

$$v = dx/dt = k (C_0 - x)^\alpha (C_0 - x)^\beta = k (C_0 - x)^{\alpha+\beta} = k (C_0 - x)^n$$

$$\alpha + \beta = n$$

لنعين n رتبة التفاعل الكلية

$$-\frac{(C_0 - x)^{-n+1}}{-n+1} \Big|_0^x = k.t \quad \longrightarrow \quad \int_0^x \frac{dx}{(C_0 - x)^n} = \int_0^t k.dt$$

$$\frac{1}{(C_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1).k.t$$

$$t = t_{1/2} \quad x = C_0/2 \Rightarrow$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1).k} C_0^{1-n}$$

$$t_{1/2} = A.C_0^{1-n}$$

الشكل الخطي للعلاقة

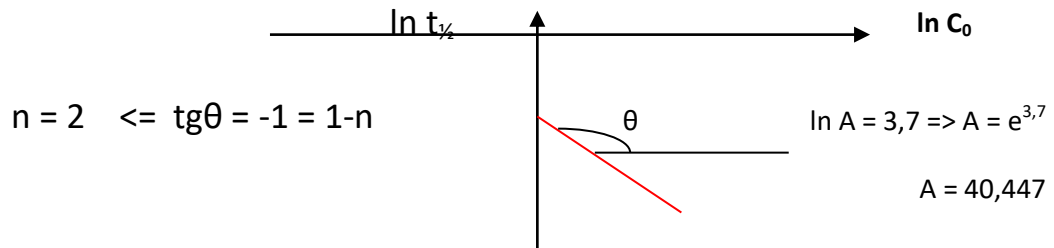
$$\ln t_{1/2} = \ln A + (1-n) \ln C_0$$

$$A = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1).k}$$

نرسم المستقيم: $\ln t_{1/2} = f(\ln C_0)$

الجدول (7-IV): يمثل كل $\ln C_0$ و $\ln t_{1/2}$ في أزمته مختلفة

$\ln t_{1/2}$	8,418	7,502	7,033	6,403
$\ln C_0$	-4,605	-3,689	-3,219	-2,590



تعيين ثابت السرعة k:

$$\Rightarrow 1/k = 40,447 \quad \left. \vphantom{\Rightarrow} \right\} \Rightarrow A = 40,447 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1).k}$$

$$n = 2$$

$$k = 2,47.10^{-2} \text{ l.mole}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$3^*) = x [\text{CuCl}]$$

$$M = 0,025 C_0 \text{ في التجربة (2)}$$

الرتبة 2:

$$\frac{1}{C_0 - x} = k.t + \frac{1}{C_0}$$

$$x = \frac{k.C_0.t}{k.C_0.t + 1} = [CuCl]$$

$$\frac{1}{C_0 - x} = \frac{k.C_0 + 1}{C_0} \Rightarrow C_0 - x = \frac{C_0}{k.C_0.t + 1} \Rightarrow x = C_0 \left[1 - \frac{1}{k.C_0.t + 1} \right]$$

$$t = 1000 \text{ s} = 1000/60 \text{ min} \quad C_0 = 0,025 \text{ M}$$

$$x = \frac{2,47.10^{-2}.0,025.\frac{1000}{60}}{2,47.10^{-2}.0,025.\frac{1000}{60} + 1}$$

$$x = 0,01 \text{ (M)} = [CuCl]$$

$$[HCl] = C_0 - x \quad (4)$$

$$C_0 - x = \frac{C_0}{k.C_0.t + 1}$$

$$t = 1000 \text{ s} = 1000/60 \text{ min}$$

$$C_0 = 0,04 \text{ (M)} \quad (\text{التجربة (3)})$$

$$[CuCl] = C_0 - x = \frac{0,04}{2,47.10^{-2}.0,04.\frac{1000}{60} + 1} = 0,035 \text{ (M)}$$

$$[cu] = C_0 - x \quad (5)$$

$$C_0 = 0,075 \text{ (M)} \quad (\text{التجربة (4)})$$

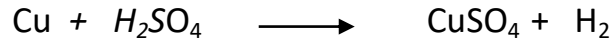
$$[CuCl] = \frac{C_0}{k.C_0.t + 1} = \frac{0,075}{2,47.10^{-2}.0,075.\frac{1000}{60} + 1}$$

$$t = 1000/60 \text{ min}$$

$$[Cu] = 0,073 \text{ (M)}$$

تطبيق 03- النحاس مع حمض الكبريت H_2SO_4

في محلول حمض الكبريت وعند درجة حرارة ثابتة أجرينا تفاعل الأكسدة والإرجاع التالي:

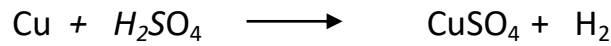


أوجد رتبة التفاعل بالنسبة لكل متفاعل إذا علمت أن :

بوجود فائض من النحاس زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز البدائي $[\text{H}_2\text{SO}_4]$.

إذا تبثنا $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ نجد أن التركيز البدائي النحاس $[\text{Cu}]_0$ يتعلق بزمن نصف التفاعل حسب مايلي:

	$[\text{Cu}] \text{ (M)}$	$2C_0$	$3C_0$	$4C_0$	$6C_0$
$t \frac{1}{2} \text{ (min)}$	$0,5 t_0$	$0,33 t_0$	$0,25 t_0$	$0,167 t_0$	



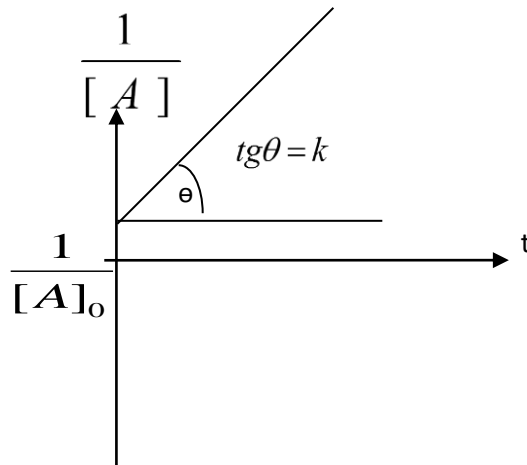
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

تفاعل من الرتبة 2:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k.dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k.t$$

$$\frac{1}{[A]} = k.t + \frac{1}{[A]_0}$$



زمن نصف التفاعل :

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$

الحالة العامة: الرتبة = n

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

$$n \neq 1$$

زمن نصف التفاعل : $t_{1/2}$

$$t = t_{1/2} \quad [A] = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{(2^{n-1} - 1)}{[A]_0^{n-1}}$$

$$v = k [Cu]^\alpha [H_2SO_4]^\beta$$

$$\alpha + \beta = n$$

تعيين n :

بوجود فائض من النحاس Cu زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز البدائي $[H_2SO_4]_0$

$$Cu \quad 0 = \alpha' \quad \leftarrow \quad \alpha \quad \text{فائض من}$$

$$v = k [H_2SO_4]^\beta$$

$$\beta = 1 \quad \leftarrow \quad t_{1/2} \neq f([H_2SO_4]_0)$$

(2) $[H_2SO_4]$ = ثابت في كل التجربة

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1) \cdot k'} [Cu]_0^{1-\alpha}$$

$$v = (k[H_2SO_4]) [Cu]^\alpha = k' [H_2SO_4]^\alpha$$

$$(1) : 0,5 \cdot t_0 = A (2 \cdot C_0)^{1-\alpha}$$

$$(3) : 0,25 \cdot t_0 = A (4 \cdot C_0)^{1-\alpha}$$

$$(1)/(3) \Rightarrow 2 = 2^{\alpha-1} \Rightarrow \alpha = 2$$

الرتبة الإجمالية للتفاعل : $\alpha + \beta = 3$

تطبيق 04 -دراسة تآكل النحاس بفعل غاز الأكسجين في درجة الحرارة

من اجل دراسة تأثير الاكسجين الغازي المستخدم في المستشفيات على تآكل أنابيب النحاس المستعملة لنقل هذا الغاز ارتأينا القيام بهذه الدراسة.

نتائج الدراسة في الأنبوب ذو قطر 2.2 cm

الجدول (8-IV) : يمثل تركيز النحاس في أزمنه مختلفة

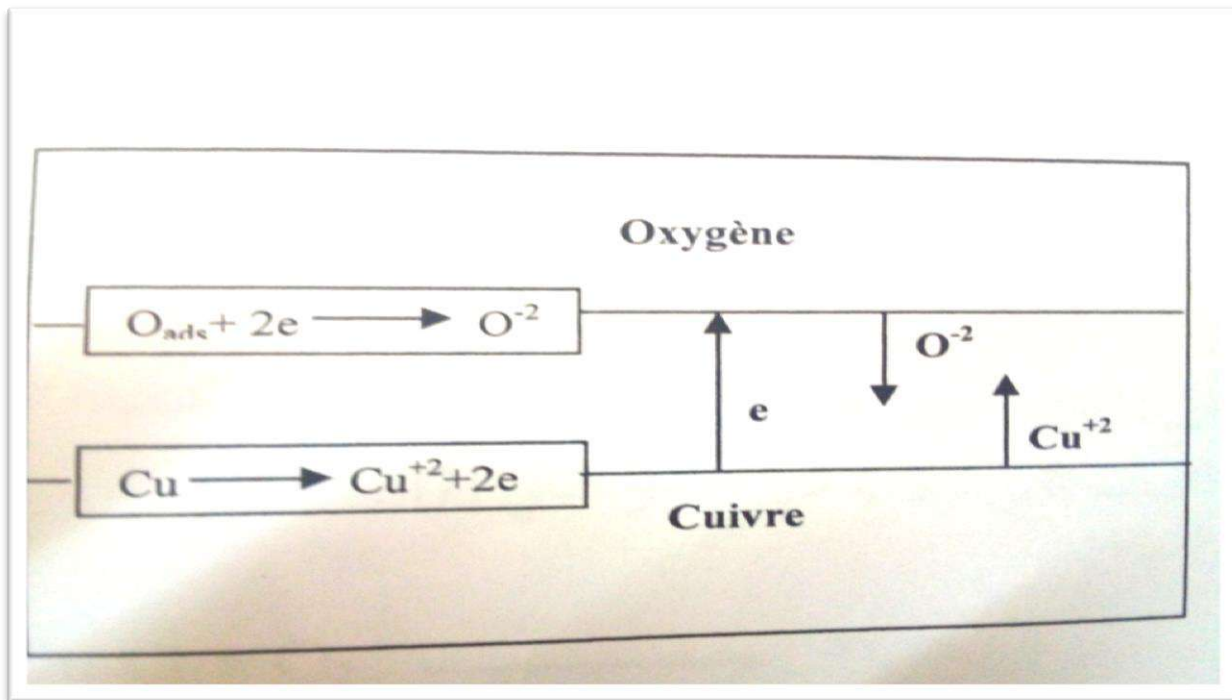
t`min	0	10	20	40	60	80	90
CU ₂ M	0.5	0.443	0.395	0.31	0.24	0.19	0.171



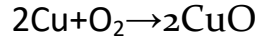
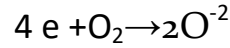
ا يثبت أن التفاعل حركيا من المرتبة الأولى حسابيا وبيانيا،تم احسب زمن نصف التفاعل ، والزمن اللازم حتى يتناقص تركيز النحاس إلى 0.3 M

الحل:

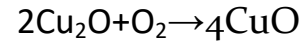
وقد أمكن من الناحية النظرية تتبع تواضع جزئيات الأكسجين الغازية على سطح المعدن ، أين حديث بعدها عملية الامتصاص لذرات الأكسجين وتغلغلها داخل هذا الأخير وبذلك تشكل طبقة الأكسيد الناتجة عن تفاعل الحادث بين الشوارد الموجبة للمعدن M^{+2} والشوارد السالبة O^{-2} ونواتج ذلك في الشكل الموالي :



أن هذه الظاهرة عبارة عن ظاهرة أكسدة وإرجاع بحيث يعتبر لمعدن مراجع بتحريره لالكترونات أما الأكسجين فهو المؤكسد لاستقباله لهاته الأخيرة الصادر من المعدن ويمكن تلخيصها:



وبجكم أن أيونات النحاس الأحادي تعتبر أيونات غير مستقرة ، فيمكن للأكسدة Cu_2O أن يتأكسد أيضا بتحويله مباشرة إلى أكسيد ثنائي CuO على نحو التالي: [1]



إذا كان التفاعل يتبع حركية تفاعل من الرتبة الأولى فان رسم المنحني $\ln[\text{cu}]$ بدلالة الزمن t سيعطي خطا مستقيما ميله $m = -k_1$ ، أو رسم $\ln[\text{cu}]_0 / [\text{cu}]$ سيعطي خطاً مستقيماً أيضاً يمر من المبدأ ميله $m = k_1$ إما حسابيا فنحسب k_1 من العلاقة التالية:

$$V = \frac{d[\text{Cu}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[\text{Cu}](a-x) = K_1(a-x)$$

$$- \int_{[\text{Cu}]_0}^{[\text{Cu}]} \frac{d[\text{Cu}]}{[\text{Cu}]} = k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[\text{Cu}]_0}{[\text{Cu}]} = k_1 t$$

تبيين هاتان العلاقتان أن رسم $\ln[A]_0/[A]$ بدلالة الزمن تعطي خطا مستقيماً يمر من المبدأ و ميله يساوي ثابت السرعة K_1 . تكتب العلاقة (2) بالشكل التالي :

$$\ln [\text{Cu}] = \ln [\text{Cu}]_0 - k_1 t$$

ومنه نستخرج ثابت التوازن:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{cu}]_0}{[\text{cu}]}$$

فإذا كان هناك ثبات في قيم k_1 فالتفاعل حركي من الرتبة الأولى. لذلك نحسب $\ln[\text{cu}]_0/[\text{cu}]$ و $\ln[\text{cu}]$

$$k_1 = 0.0120 \text{ min}^{-1}$$

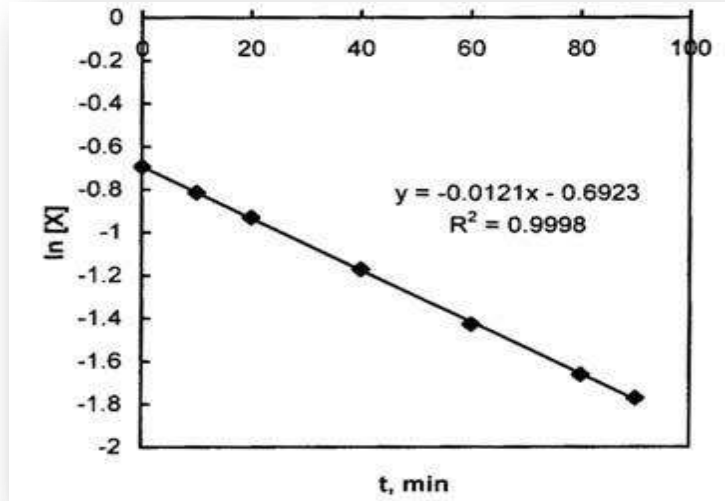
الجدول (9-IV) : يمثل تركيز النحاس $\ln[\text{cu}]_0$ و $\ln[\text{cu}]_0/[\text{cu}]$ و K_1 في أزمنة مختلفة

t.min	10	20	40	60	80	90
[cu].M	0.443	0.395	0.310	0.240	0.190	0.171
$\ln[\text{cu}]_0$	-0.8142	-0.9289	-1.1712	-1.4271	-1.6607	-
						1.07709
$\ln[\text{cu}]_0/[\text{cu}]$	0.12104	0.23572	0.4780	0.7340	0.9676	1.0729
K_1 .min	0.01210	0.01175	0.01195	0.01223	0.01210	0.01192

نلاحظ هناك ثبات في قيم k_1 فالنتفاعل من الرتبة الاولى ويكون متوسط القيم هو:

$$k_{1, \text{ava}} = 1.894 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

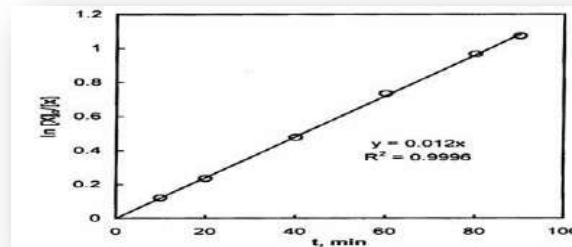
ومنه نقوم براسم المنحني $\ln[\text{Cu}]_0 = F(t)$



الشكل يبين رسم $\ln[\text{cu}]$ بدلالة t للنتفاعل المعطي

نرسم $\ln[\text{cu}]$ بدلالة t و $\ln[\text{cu}]_0/[\text{cu}]$ وبدلالة t نوجد الميل في كل حالة. ويبين الشكلان ذلك

نلاحظ من الشكل أن نقاط تقاطع على خط مستقيم بمعامل ارتباط $R^2 = 0.9998$. وميل الخط يساوي أي أن $k_1 = 0.0121 \text{ min}^{-1}$ ، وهذه القيمة قريبة جدا من القيمة الناتجة حسابيا.



الشكل يبين $\ln[\text{cu}]_0/[\text{cu}] = F(t)$ بدلالة t للنتفاعل المعطي

يتضح من الشكل أن النقاط تقع على خط مستقيم بمعامل الارتباط $R^2 = 0.9996$. وميل الخط يساوي 0.0120 min^{-1} ، أي أن $k_1 = 0.0120 \text{ min}^{-1}$ وهذا القيمة قريبة جدا من القيمة الناتجة حسابيا ومتطابقة مع القيمة المعنية من رسم $\ln[\text{Cu}]$ بدلالة t

يكون نصف التفاعل هو:

$$t_{1/2} = 0.63915 / 0.012 = 57.76 \text{ min}$$

ويكون الزمن اللازم حتي تصبح $[Cu] = 0.33M$ هو:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[Cu]_0}{[Cu]} = \frac{1}{0.012} \ln \frac{0.5}{0.33} = 34.63 \text{ min}$$

تطبيق 05- تآكل النحاس بفعل حمض ايثيلين أمينيترا أستيك

في هذا الجزء "EDTA" ، لوحظ حمض إيثيلين أمينيترا أستيك. تشكل أيونات Cu^{+2} مركبًا ملونًا $Cu(dien)^{+2}$ ("مركب") مع ثنائي إيثيلينتريامين (يشار إليه بـ dien، والذي تم تحديده صيغته أيضًا في نهاية التمرين). نقترح دراسة معدل التفاعل:



رد الفعل هذا كامل. ريم: الكتابة المبسطة للتفاعل تبرر الاختلاف في الجمل الظاهر يلخص الجدول التالي الشروط التجريبية ونتائج القياس من تركيز النحاس $Cu^{+2}(dien)$ بمرور الوقت في ظل الظروف التالية:

$$\theta = 25 \text{ درجة مئوية } pH = 4.0 \text{ ثابت}$$

$$[EDTA]_0 = 2.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad [Cu(dien)^{2+}]_0 = 6.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

الجدول (10-IV) : يمثل تركيز النحاس في أزمنة مختلفة

t (s)	10	20	30	40	50
C(mol.L ⁻¹)	1,50.10 ⁻²	1,10.10 ⁻²	0,80.10 ⁻²	0,60.10 ⁻²	0,43.10 ⁻²

1. اكتب تعبيراً عن معدل التفاعل ، بافتراض أنه يقبل أ

اطلب α فيما يتعلق بـ $\text{Cu}(\text{dien})^{+2}$ و فيما يتعلق بـ EDTA.

2. أظهر بدون حساب أن الشروط الأولية المختارة ستسمح بذلك تحديد أحد الأوامر الجزئية. استنتج تعبير الثابت سرعة ظاهرية k التطبيق.

3. حدد الترتيب بيانياً، باستخدام ورقة الرسم البياني المرفقة رد فعل جزئي فيما يتعلق بـ $\text{Cu}(\text{dien})^{+2}$ ؟ سيكون النهج واضحاً مبرر. يمكننا استخدام الجدول أدناه لرسم المنحنى المناسب
الجدول (11-IV) : يمثل تركيز النحاس ومقلوب التركيز و C^2 و Ln C في أزمنة مختلفة

C (mol.L ⁻¹)	1,50.10 ⁻³	1,10.10 ⁻³	0,80.10 ⁻³	0,60.10 ⁻³	0,43.10 ⁻³
1/C (mol ⁻¹ .L)	6,67.10 ²	9,09.10 ²	1,25.10 ³	1,67.10 ³	2,33.10 ³
C ² (mol ² .L ⁻²)	2,25.10 ⁻⁶	1,21.10 ⁻⁶	6,40.10 ⁻⁷	3,60.10 ⁻⁷	1,85.10 ⁻⁷
Ln C	-6,50	-6,81	-7,13	-7,42	-7,75

. احسب المعدل الظاهري الثابت k_{app} وحدد نصف الوقت رد فعل $t_{1/2}$. أدت قياسات مماثلة إلى النتائج التالية

[EDTA] ₀ (mol.L ⁻¹)	0,01	0,02	0,04
$t_{1/2}$	138	70	35

استنتج الترتيب الجزئي للتفاعل فيما يتعلق بـ EDTA.

(1) في هذه الحالة: $v=k[\text{Cu}(\text{dien})^{+2}]^a.[\text{EDTA}]^b$.

(2) تشير الإشارة إلى أن $[\text{EDTA}]_0 > [\text{Cu}(\text{dien})^{+2}]_0$: هناك خطوط من الطلب .

لذلك يمكن اعتبار أنه أثناء التفاعل عندئذ : $[EDTA]=cste=[EDTA]_0$

في هذه الحالة : $v = k.[Cu(dien)^{+2}]^a.[EDTA]^b = k.[Cu(dien)^{+2}]^a . [EDTA]_0^b$

في هذه الحالة : $v = k. [EDTA]_0^b . [Cu(dien)^{+2}]^a = Kapp . [Cu(dien)^{+2}]^a$

تعبير عن : $Kapp = k. [EDTA]_0^b$

لنفترض ترتيبًا جزئيًا يساوي 1 بالنسبة إلى $Cu (dien)^{+2}$: نحن بحاجة لتطبيق

$$v = k [Cu (dien)^{2+}] = -d [Cu (dien)^{2+}] / dt$$

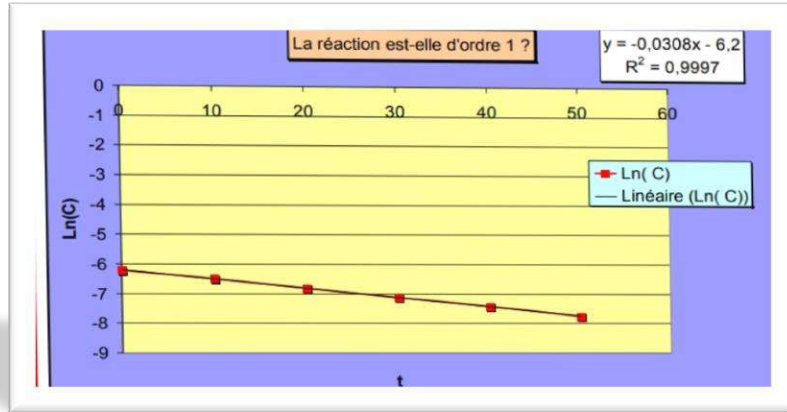
نفصل بين المتغيرات : $d [Cu (dien)^{2+}] / [Cu (dien)^{2+}] = -k app . dt$

والذي من خلال التكامل بين اللحظة الأولى واللحظة الثانية يؤدي إلى:

$$\ln ([Cu (dien)^{2+}] / [Cu (dien)^{2+}]_0) = -k app . t$$

$$\ln (C / C_0) = -k_{app} . t \quad \ln (C) = \ln (C_0) - k_{app} . t$$

لنرسم المنحنى المقابل :



الشكل يبين $\ln(c)$ بدلالة الزمن

إنه بالفعل خط مستقيم: الترتيب الجزئي لرد الفعل فيما يتعلق بـ $Cu (dien)^{+2}$ هو بالفعل 1.

ثابت السرعة الظاهري يساوي: $kapp = 0.0308 s^{-1}$.

دع: $k_{app} = 3.1.10^{-2} s^{-1}$

. ثابت السرعة الظاهري يساوي: $k_{app} = 0.031 s^{-1}$.

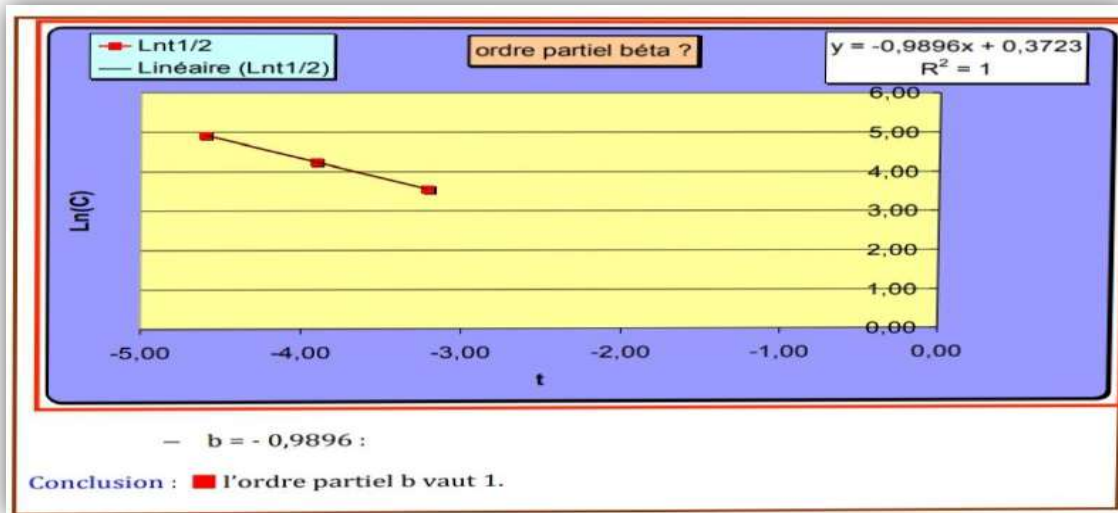
إنه رد فعل للأمر 1: $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k_{app} = \text{Ln}2 / 0.031 = 22.36 \text{ s}$

5. هذا رد فعل من الدرجة الأولى: $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k_{app} = \text{Ln}2 / (k \cdot [\text{EDTA}]_0^b)$

$$\text{Ln}(t_{1/2}) = \text{Ln}[\text{Ln}2 / (k \cdot [\text{EDTA}]_0^b)] = \text{Ln}(\text{Ln}2) - \text{Ln}k - \text{Ln}([\text{EDTA}]_0^b)$$

$$\text{Ln}([\text{EDTA}]_0^b) - \text{Ln}(t_{1/2}) = \text{Ln}(\text{Ln}2) - \text{Ln}k$$

لنرسم $\{(\text{Ln}(t_{1/2}) = f\{\text{Ln}([\text{EDTA}]_0^b)\})$: إنه خط مستقيم بمعامل ميل $-b$:



الشكل يبين $\text{Ln}C$ بدلالة الزمن

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

من خلال معرفتنا لعنصر النحاس الذي يحتل مكانة مرموقة ضمن المعادن النبيلة المتواجد في الطبيعة ، والتي تتميز بعدة خصائص تجعلها تستقطب اهتمام العديد من الباحثين ، حيث يتميز النحاس بشكله الصلب عندما يكون في وضعه الطبيعي ، وفي درجة حرارة الغرفة أما عندما يكون في حالته نقية فيتميز بالنعومة و ليونة حيث يعتبر من المعادن لينة التي من الممكن تشكلها دون أن تنكسر أو تنفتت .

ارتأينا القيام بهذه الدراسة النظرية نبحث من خلالها على مدى تأثير الأحماض والغازات على تآكل النحاس من خلال القيام بحساب سرعة التفاعل و الرتبة و زمن نصف التفاعل ، واستخراج عبارتها و لإتمام هذه الدراسة قمنا بانجاز تركيب مفصلة فنتبعنا مراحل التآكل النحاس .

ومن خلال التطبيقات التي تطرق إليها تآكل النحاس مع بعض الأحماض وأهمها: HCl وغاز الأكسجين O_2 و H_2SO_4 و حمض EDTA و NaOH نستنتج ما يلي:.

. تعتبر هذه الأحماض احد ملوثات في البيئة وتأثيره علي تآكل النحاس

كما نتأمل مستقبلا في استعمال طريقة الممانعة الكهروكيميائية كطريقة ثالثة لحساب سرعة التآكل في الدراسة فهي تكثر استعمالا في الأبحاث الحديثة والتي تتميز بدقة نتائجها إضافة إلى أنها تعطي تفصيلات تكثر حول آليات التفاعل التي تحدث بجوار الكترود العمل.

وفي الأخير نتمنى أن يكون هذا العمل مفيدا لفهم تأثير دراسة حركية التفاعلات الكيميائية على بنية المادة على خصائصها،ويمكن أن يوفر إرشادات عملية للبحوث التجريبية المقبلة ولولا الظروف وفيروس كورونا المستجد لكان الموضوع أشمل وأعمق وعلى نطاق أوسع من هذا العمل.

ملخص:

وتعد حركية الكيمياء جزءاً أساسياً في العلوم الكيميائية تهتم في دراسة سرعات التفاعل والعوامل المؤثرة فيها والطاقة اللازمة لحدوثها والتآكل كلمة لها مدلول كبير كونها ظاهرة تتعرض لها مختلف المواد وعلى أساسها المعادن. ويعتبر معدن النحاس أهم المعادن المقاومة للتآكل، لذلك تمت في هذه المذكرة دراسة حركية الكيمياء وتطبيقاتها على تآكل النحاس وكيفية تأكله والزمن المستغرق لذلك، ولهذا الهدف قمنا بانجاز خمسة تطبيقات يسمحوا لنا بتوضيح حساب سرعة التفاعل ورتبة التفاعل و ثابت التفاعل و زمن نصف التفاعل، حيث كانت النتائج تآكل النحاس مع الأحماض بطيء

الكلمات الدالة

تآكل النحاس، معدل التفاعل، زمن نصف التفاعل، ترتيب التفاعل، حركية التفاعل، التركيز.

الكلمات المفتاحية

التآكل النحاس، سرعة التفاعل، زمن نصف التفاعل، رتبة التفاعل، حركية التفاعل، التركيز.

Summary :

Due to the conditions that the world is experiencing, namely the spread of the COVID-19 epidemic, that is why we could not work in the laboratory, and therefore we have summarized applications from global scientific fields.

Chemical kinetics is basically a part of the chemical sciences which is concerned with the study of reaction rates, Copper is the most important corrosion-resistant metal. Therefore, in this note, a study of chemical kinetics and its applications on copper, how it corrodes and the time for that, has been studied. For this purpose, we have accomplished five applications that allow us to clarify the calculation of the reaction rate, reaction rate, reaction constant, and half-reaction time. The results were slow corrosion of copper with acids.

keywords

Copper corrosion, reaction rate, half-reaction time, reaction order,

قائمة المصادر والمراجع

قائمة المصادر و المراجع

المراجع باللغة العربية:

- [1] - عبد الرحيم عاشوري ، "دراسة تآكل النحاس بفعل غاز الاكسجين في درجة حرارة عادية " الماجستير في العلوم الفيويائية ، جامعة ورقلة ، 2003.
- للتآكل و البكتيريا لمستخلص نبات , *traganum nodatum* , 2013 , مذكرة ماستر , جامعة ورقلة , 2013.
- [3]- د.إبراهيم سالم منصور، هندسة التآكل و الطرق الفنية"، في التصدي له دار الكاتب الجامعية.
- [4]- أ . بوقره , " مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية و تقوم الفعالية المضادة للتآكل و البكتيريا " 2013 مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة 2013 " *traganum nodatum* لمستخلص نبات
- [6] د . عائض بن سعد مرزن الشهري ، محمد علي خليفة الصالح ، د. حسين محمد عبد الفتاح ، كيميائ العناصر الانتقالية ، جامعة الملك سعود .
- [7] محمد مجدي واصل ، أسس كيميائ العناصر الانتقالية ، دار طيبة للنشر و التوزيع ، جامعة الأزهر (2008) .
- [8]- د. قحطان خاف محمد الخروجي ، عبد الجواد محمد أحمد الشريف ، "التآكل أسبابه "، مديرية دار الكتب للطباعة و النشر ، جامعة الموصل ، 1988.
- [9] *علوم أسامة " دراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات Pistacia atlantica Desf على تآكل الفولاذ XC52 في وسط ماء الألبان عند 40°C جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2013-2014*
- [10] - د.عمر بن عبد الله الهزازي الكيمياء الكهربائية(ص812-818)
- [11]- د. زهر طحان ، " دراسة التآكل خطوط النفط الخام "، جامعة دمشق للعلوم الهندسة ،المجلة 25، العدد 1، 2009.
- [12]- د . محمد غالب سيدا ، علم الفلزات ، ديوان المطبوعات الجامعية ، بن عكنون الجزائر .
- [13]- منال لمعلول ،" تقدير الفعالية التنشيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي تجاه تآكل الفولاذ الكرلوني "، ماستر الكيمياء ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي .
- [14]- نعامي كلثوم "دراسة المستخلصات النباتية على تثبيط ت بنبوني في وسط حمضي. "مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020

[17]-بن كريمة مسعودة ، عزري صورية "دراسة نظرية لعناقيد النحاس Cu بواسطة DFT ماستر ، جامعة ورقلة 2020.

[18]- محمد نصح علال " حركية التفاعلات الكيميائية " مديرية الكتب و المطبوعات الجامعية ، 2012.

[19] -محمد أحمد خليل، " التآكل و تكنولوجيا المياه في الحقول البترول و الغاز "، دار الكتب العلمية ، للنشر و التوزيع، 2006.

[20]- د . حسن بوزيان ، دراسة كيميائية تحليلية مفصلة لعناصر الجدول الدوري ، الجزء الأول ، المدرسة العليا للأساتذة بالقبة ، الجزائر، (2017) .

مراجع باللغة الاجنبية:

[2]Touri Farida, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés et aminés et étude de leur propriétés électrochimiques des complexantes, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Setif (2012)

York, Oxford, Netherlands

[5]Mechanisms and Industrial Applications, Wiley Interscience, New York5-

Methods in Kinetic Studies", Elsevier, Amsterdam, London, New

[15]ARNAUT, L.; FORMOSINHO, S.; BURROWS, H., 2007- " Chemical Kinetics from Molecular Structure to Chemical Activity", Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Netherlands

BHADURI S. AND MUKESH D., 2000- Homogeneous Catalysis:

GATES, B.C., 1992- "Catalytic Chemistry", John Wiley and Sons,

Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore

[16] WOJCIECHOWSKI. B. W.; RICE, N.M., 2003- "*Experimental*

21 .A.J.Bard etL.R.Faulkner "Electrochimie"Ed MASSON.Paris1983

[22] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gaz by a stochastic method, phys. Rev. Lett, 45 (7) (1980), p: 566-569.

[23] Pablo Jaque and Alejandro Toro-Labbé, characterisation of copper clusters throught the use of density theory reactivity descriptors, J. Chem. Phys, 117 (7) (2002).

اللاحق

الطريقة التفاضلية لتعيين رتبة التفاعل :

$$\log V = n \log[A] + \log K$$

نرسم المنحنى $\log V = f(\log[A])$ وهو عبارة عن خط مستقيم ميله هو رتبة التفاعل n ونقطة تقاطعه مع محور الترتيب هي $\log K$



$$n = \text{tga}$$

$$K = 10^{\log K}$$

وحدة ثابت السرعة K :

الرتبة	وحدة ثابت السرعة K
0	$\frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \text{s}^{-1}$ أو $\frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \text{min}^{-1}$ أو $\frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \text{h}^{-1}$
1	s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1}
2	$\frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot \text{min}^{-1}$ أو $\frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot \text{min}^{-1}$ أو $\frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot \text{min}^{-1}$

ملاحظة : يمكن معرفة رتبة التفاعل من وحدة ثابت السرعة K

ملخص الكيمياء الحركية

زمن نصف التفاعل	ثابت السرعة	الطريقة التفاضلية	المعادلة الزمنية	سرعة التفاعل	الرتبة
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2K}$ زمن نصف التفاعل يتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي .	الطريقة البيانية : $K = - \text{tga}$ الطريقة التحليلية : $K = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$ نحسب القيمة المتوسطة لـ K	نرسم المنحنى $[A] = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم ميله سالب $-K$ ونقطة تقاطعه مع محور الترتيب $[A]_0$	$[A] = -kt + [A]_0$	$V = K[A]^0 = K$	0
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K}$ زمن نصف التفاعل لا يتناسب مع التركيز الابتدائي .	الطريقة البيانية : $K = \text{tga}$ الطريقة التحليلية : $K = \frac{\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)}{t}$ نحسب القيمة المتوسطة لـ K	نرسم المنحنى $\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ وميله موجب k	$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt$	$V = K[A]$	1
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K[A]_0}$ زمن نصف التفاعل يتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي .	الطريقة البيانية : $K = - \text{tga}$ الطريقة التحليلية : $K = \frac{\ln [A]_0 - \ln [A]}{t}$ نحسب القيمة المتوسطة لـ K	نرسم المنحنى $\ln [A] = f(t)$ عبارة عن خط مستقيم ميله سالب $-k$ ونقطة تقاطعه مع محور الترتيب $\ln [A]_0$	$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$	$V = K[A][B]$ $[A] = [B]$ $V = K[A]^2$	2

الجدول يبين أزمنة التفاعل ونسبها للتفاعلات البسيطة.

N	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$
0	$\frac{a}{4k_0}$	$\frac{a}{3k_0}$	$\frac{a}{2k_0}$	$\frac{3a}{4k_0}$	2.000	1.500	0.666
$\frac{1}{2}$	$\frac{0.268[A]^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{0.367[A]^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{0.586[A]^{1/2}}{k_{1/2}}$	$\frac{[A]^{1/2}}{k_{1/2}}$	2.187	1.597	0.586
1	$\frac{\ln 3/4}{k_1}$	$\frac{\ln 3/2}{k_1}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	$\frac{\ln 4}{k_1}$	2.409	1.710	0.500
$\frac{3}{2}$	$\frac{0.309}{k[A]^{1/2}}$	$\frac{0.450}{k[A]^{1/2}}$	$\frac{0.828}{k[A]^{1/2}}$	$\frac{2}{k[A]^{1/2}}$	2.677	1.843	0.414
2	$\frac{0.333}{k[A]_0}$	$\frac{0.5}{k[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$	$\frac{3}{k[A]_0}$	3.000	2.000	0.333
$\frac{5}{2}$	$\frac{0.360}{k[A]^{3/2}}$	$\frac{0.558}{k[A]^{3/2}}$	$\frac{1.219}{k[A]^{3/2}}$	$\frac{4.667}{k[A]^{3/2}}$	3.386	2.185	0.261
3	$\frac{0.389}{k[A]^2}$	$\frac{0.625}{k[A]^2}$	$\frac{1.5}{k[A]^2}$	$\frac{7.5}{k[A]^2}$	3.856	2.400	0.200

7-IV- خامات النحاس



الشكل (6-IV) :
الملاكييت
 $Cu(H_2O), CuCO_3$

الشكل (5-IV) :
الكويريت Cu_2O

الشكل (4-IV) :
الشالكوسيت CuS_2

الشكل (3-IV) :
الكالكوبيريت