

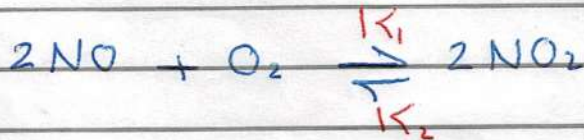
* التفاعلات المعقدة

هي التفاعلات التي تحدث بميكانيكية معينة
تتبع الخطوات المميزة واهمة وتسمى أيضا بالتفاعلات متعددة
الخطوات.

والتفاعلات المعقدة يمكن أن تأخذ مرتبة أولية أو ثنائية أو ثلاثية
أو أي مرتبة أخرى وتتميز بمرتبة التفاعل النوعية لعلية للمشاركين
وسرعتها يمكن تقسيم التفاعلات المعقدة إلى عدة أنواع :-

- 1- التفاعلات العكسية
- 2- التفاعلات المتتالية
- 3- التفاعلات المتسلسلة
- 4- التفاعلات الجانبيهية (متوازية)

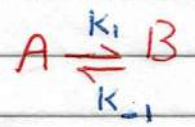
1- التفاعلات العكسية :- يتميز هذا النوع من التفاعلات بكون نواتجها
قادرة على الاتحاد فيما بينها لتشكل المواد المتفاعلة من جديد وعليه
تلاحظ وجود تفاعلات عكسها أيما هيذ متعاكس يؤديان بالتساوي
الاصول والاعتراف والتفاعلات العكسية تحدث في وقت واحد
مثل أكسدة أكسيد النيتروجين (1) ثاني أكسيد النيتروجين .



حيث :- k_1 : ثابت السرعة للتفاعل الأمامي
 k_2 : ثابت السرعة للتفاعل العكسي

والمعز (\Rightarrow) يسير في التفاعل العكسي

لنأخذ أبسط حالة من هذا النوع حيث تكون التفاعلات الأمامية والعكسية من الرتبة الأولى:-



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

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

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

عند الاتزان تتساوى سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل العكسي حيث (x_e) عن مقدار الناتج المتكون عند الاتزان وعليه نضع المعادلة (1) بالشكل التالي:-

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

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e} \quad \dots (3)$$

بالعوض عن قيمة (k_{-1}) في المعادلة (1) نحصل:-

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

$$= \frac{k_1 x_e a - k_1 x_e x - k_1 x a + k_1 x x_e}{x_e}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \quad \dots (4)$$

يأخذ التفاعل للمعادلة (4) بعد إعادة ترتيبها

$$\frac{k_1 a}{x_e} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{(x_e - x)} \quad \dots (5)$$

فإذا كانت x_e معلومة يمكن حساب قيمة ثابت سرعة للتفاعل الأمامي من الرتبة الأولى وبصورة مشابهة يمكن حساب ثابت سرعة للتفاعل العكسي وذلك باستخدام العلاقة (3)

$$K_1 (a - x_e) = K_{-1} x_e \quad \text{منه المعادلة (2)}$$

$$K_1 a - K_1 x_e = K_{-1} x_e$$

$$K_1 a = x_e (K_1 + K_{-1})$$

$$\frac{K_1 a}{x_e} = (K_1 + K_{-1}) \quad \text{--- (6)}$$

لنأخذ المعادلتين (5) و (6) ونصل إلى :-

$$(K_1 + K_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{(x_e - x)} \quad \text{--- (7)}$$

تتميز المعادلة (7) بحساب (K_{-1}) إذا كانت قيمة (K_1) معلومة وبعد حساب (K_{-1}) من المعادلة (5)

ملاحظة :-

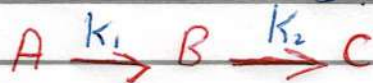
حساب ثابته لسرعة التفاعل يكون من خلال حاصل جمع ثابت سرعة التفاعل الأمامي + ثابت سرعة التفاعل العكسي.

$$(K = K_1 + K_{-1})$$

أما حساب ثابت الاثران للتفاعل من المعادلة (7) :-

$$\left(K = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{x_e}{(a - x_e)} \right)$$

التفاعلات المتتالية :- هي التفاعلات التي تعطي مركب ووسطى أثناء التفاعل ثم يتفاعل ليكون ناتج التفاعل الكيميائي ومطابقا لتفاعلات الخاصة بالعناصر المكونة. فإذا أخذنا التفاعل التالي :-

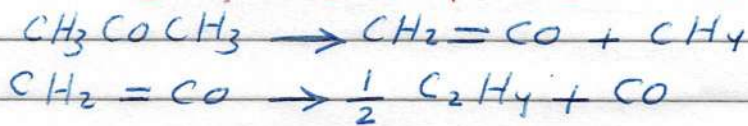


في هذا التفاعل المادة (A) هي مادة التفاعلة الأولية وتعطي الناتج (B) عند ثابت سرعة (K_1) هذا الناتج يكون أيضا يتفاعل لتعطي المادة (C) عند ثابت سرعة (K_2) ثم بعد ذلك نتابع متابعة مركبة التفاعل حيث تم تعيين مركبة التفاعل باستخدام حفظة لبيجالية (الحفظة المهددة للسرعة) عند أوقات

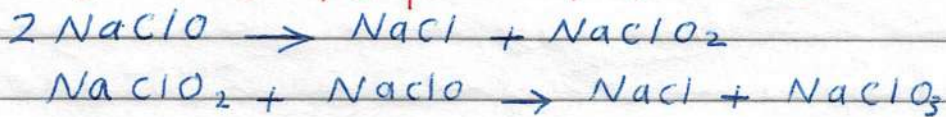
التفاعل الأول أسرع من التفاعل الثاني لأن التفاعل الثاني هو الذي يتم في تعيين حركية التفاعل.

الرملة عم التفاعلات المتتابعة

١- الامتزاز الحراري للأستين ولذي يحدث كالتاليين



٢- تفاعل هيبوكلوريت الصوديوم في المحاليل المائية



٣- التفاعلات المتتالية: هي التفاعلات التي تكون مصحوبة بتكون جزيء آخر أو ذرات حرة ميبه زيادة في سرعة التفاعلات.

هذه تسمى الجذور الحرة بحاملة الطاقة لأنها تكون نشيطة بالطاقة بسبب امتزاجهم الكذون تساهم أي عند تفاعل جزيء حرة مع جزيئة معينة يتكون جزيء آخر وهكذا تستمر العملية مكونة تفاعلات متتالية.

وتبدأ التفاعلات المتتالية بطرق متعددة مثل استخدام الضوء أو أشعة ألفا أو باستخدام حرارة كهربائية.

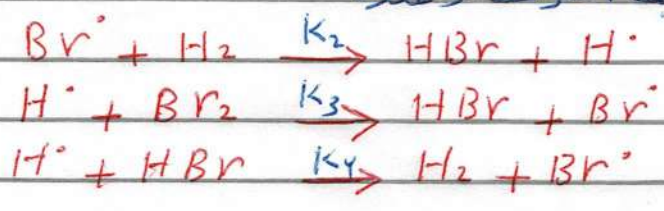
كما تحدث التفاعلات المتتالية بتلاوة حفرات رئيسية هي:



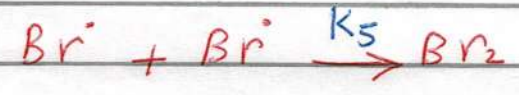
١- مرحلة البدء: هي المرحلة التي يتكون بها الجذر كتحفيز استخدام الضوء أو الحرارة أو الكهرباء.



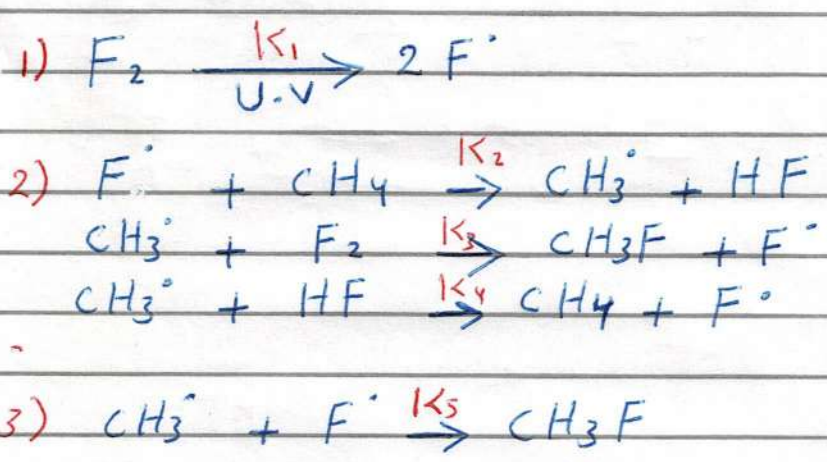
2 - مرحلة التبريد - هي المرحلة التي يتفاعل فيها الجذر الكريبتون في خطوة البدء مع الجزيئة الثانية لتكوين جذر آخر والذي بدوره يتفاعل مع جزيئة اخرى وهكذا



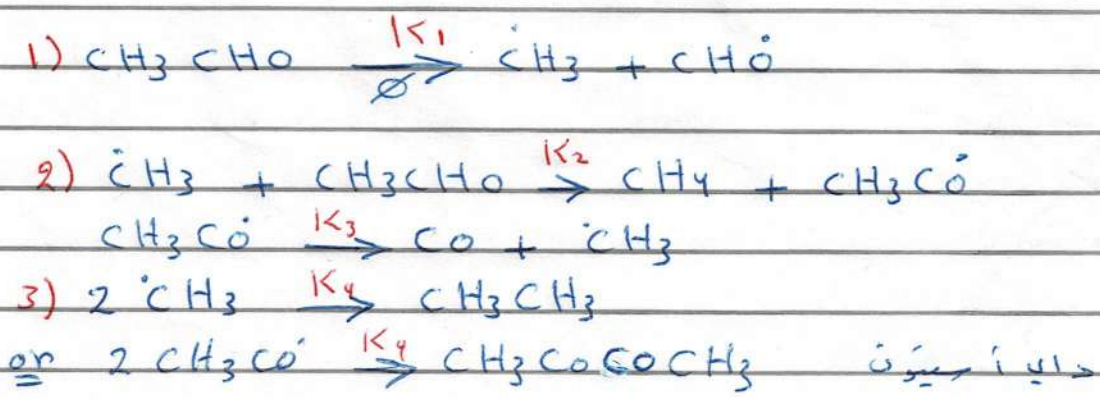
3 - مرحلة الانتهاء - هي المرحلة التي يتفاعل فيها الجذر الكريبتون مع نفسه أو مع جزيئة اخرى في جذر مستقر مثل Cl_2 مثلاً



مثال (1) - وضع معادلة التفاعل بين الكلور والغاز $CH_4 + F_2 \rightarrow CH_3F + HF$



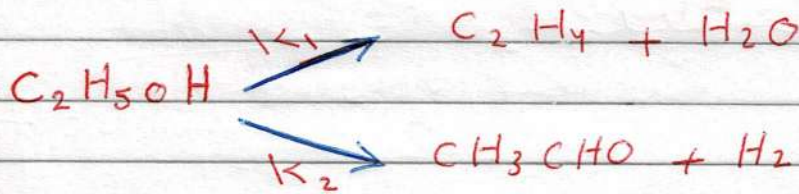
مثال (2) - وضع معادلة لتفاعل بين الكلور والغاز $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$



٤- التفاعلات الجانبية (المتوازية) :- هي التفاعلات التي تعطي فيها المادة المتفاعلة النوع الأكثر واما فالفاعل الذي يعطي نسبة عالية من النوع المتفاعل الرئيس والتفاعلات الاخرى التي تعطي نسبة ضئيلة من النوع تتصل بالتفاعلات الجانبية وهي ما نعتها جدا في الكيمياء لعرضها.



مثال :- باستخدام هزييت الكحول عند درجة حرارة معينة نأخذ نواتج الاوليفات وعند ازالة الهيدروجين نأخذ الاوليلايد.



* نظرية التصادم لسرع التفاعل

في نظرية التصادم نلاحظ من الاسم أن التفاعل يحدث فقط إذا تصادقت جزيئات المواد المتفاعلة ، فإذا كان التصادم صواباً بين الأساسيين لحدوث التفاعل فإن سرعة التفاعل يجب أن تكون مساوية لعدد التصادمات لكل وحدة زمن بين الجزيئات المتفاعلة .

لكن في الواقع ما يحدث هو أن عدد التصادمات يكون أكبر بكثير من سرعة التفاعل لذا يقتصر التفاعل على تلك التصادمات التي تحدث بين جزيئات التي تمتلك زيادة في الطاقة تقوى الطاقة الاعيادية ومن هنا قمنا ذكره في تعريف طاقة التنشيط .

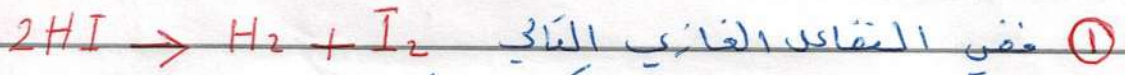
لذا فعند لحظة التصادم فإن الجزيئات تتربص ببعضها البعض لتتفكك أو لتتحد يمكنه وبأقل زمن ومعداً تلك الحالة فإن جميع التصادمات الأخرى لا تؤدي إلى أي تفاعل وعليه فإن سرعة التفاعل تقدر بعدد الجزيئات المتصادمة لكل سم³ في الثانية . فإذا أخذنا التفاعل التالي الجزيئية



بالاعتماد على نظرية التصادم فإن السرعة للتفاعل أعلاه تقدر بالمعادلة التالية .

$$K = Z \rho \dots (1)$$

- حيث - Z - عدد التصادمات بين الجزيئات لكل ثانية .
- ρ - عدد الجزيئات بالمنطقة .



فإن عدد التصادمات لكل سم³ في الثانية لجزيئات الغاز المستأبره

$$Z_{II} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 v (n')^2 \dots (2)$$

- σ - قطر التصادم للجزيئات .
- v - متوسط سرعة الجزيئات في سم³/ثانية .
- n' - عدد الجزيئات لكل سم³ .
- π - ثابت ميبودني $(\frac{22}{7})$.

متوسط سرعة الجزيئات (v) سيادي:

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \dots (3)$$

T: درجة الحرارة المطلقة .

R: ثابت الغازات .

M: الوزن الجزيئي للمركب .

تعويض المعادلة (3) في المعادلة (2)

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} (n_1)^2 \dots (4)$$

تتم حساب عدد التصادمات لكل πM في الثانية، للجزيئات المتساوية .

(5) في الجزيئات غير المتساوية (متكافئة) كما في التفاعل $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

فإن $(Z = Z_{12})$

$$Z_{12} = n_1' n_2' (\sigma_{12})^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \dots (5)$$

حيث: $\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ (متوسط قطر الجزيئات المتصادمة)

$M = \frac{M_1 \times M_2}{M_1 + M_2}$ (متوسط الكتلة المتكافئة)

(M_1, M_2) على الإوزان الجزيئية للمركبات

(n_1', n_2') هي عدد الجزيئات لكل نوع بوحدة cm^3 عند درجة

الحرارة المطلوبة .

أن مقدار الجزيئات المنتجة ببطء بالمقدار (q)

$$q = \frac{\dot{n}_1^*}{n_1} = e^{-E_a/RT} \dots (6)$$

حيث: \dot{n}_1^* - عدد الجزيئات المنتجة التي تمتلك طاقة تتساوى (E_a) من

بين العدد الكلي من الجزيئات (n_1) .

عند تعريف المعادلة (6) في المعادلة (1) نحصل على:

$$K = Z_{11} \cdot e^{-E_a/RT} \dots (7)$$

للجزيئات المتساوية

$$K = Z_{12} \cdot e^{-E_a/RT} \dots (8)$$

للجزيئات المتكافئة

* من خلال ما تم ذكره نستنتج ما يأتي :- أن شرط نظرية تصادم هي :-

- ١- يجب أن يحدث تصادم بين الجزيئات .
- ٢- امتلاك الجزيئات بالطاقة طاقته أعلى أو مساوية للطاقة التنشيط (Ea).

أن توقع هذان الشرطان للواد التفاعلة يؤدي إلى تكون ناتج بسبب حدوث تاصم بالتصادم الفعال .

وعليه فإن قيم ثابت السرعة (K) المحسوبة للتفاعل الخاص بتفكك يوديد هيدروجين تكون ذات تطابق جيد كلما أما بالنسبة للتفاعلات المعقدة الجزيئية التي تحدث بالطور الغازي والمواد فان قيم (K) المحسوبة تكون ذات اختلاف ملحوظ ومن هنا يأتي الاعتناء في فحص نظرية التصادم وهي :-

١- أن سرعة التفاعل تم حسابها مع افتراض أن الجزيئات للواد التفاعلة تتحرك بكون كرات صلبة وهذا عين للجزيئات لبيروكسيد كالسيوم وبيروكسيد ولا يفطبت ذلك مع جزيئات المعقدة .

٢- طاقة التنشيط تكون طاقة مركبة - انتقالية ولا يمكن أهما إلا أن نظرية التصادم أهلية - أهلية الطاقة الدورانية والتذبذبية بنظر الاعتبار لذلك لا تعطي نتائج دقيقة بغير دقة .

لذا تم اعتماد عامل معدل لاجتماع الاحتمالية (P) والذي يعبر كميًا عن الاختلاف بين نظرية التصادم البسيطة والنتائج العملية بمقدار منه راحة وكم مقدار (10⁻⁹) بالنسبة للتفاعلات الجزيئية أما بالنسبة للتفاعلات البسيطة فان عامل الاحتمالية يمكن أن يكون بين 10⁻³ - 10⁻⁴ ولا يتعدى أنه كيميائيًا تقريباً إذا كانت قيمته أقل منه 10⁻⁴ .

لذا في السنوات الأخيرة ظهر حينها ما بين لغز نظرية التصادم

- ① انشائية (P) المحسوبة للجزيئات التفاعلة تكون غير دقيقة .
- ② لا يمكن تقدير القيمة الحقيقية جداً للثابت لسرعة وصعب بالمعادلة العامة .

لسرعة التوسيع .

$$(k = p z e^{-E_a/RT}) \quad (9)$$

مثال ٤ : للتفاعل $(2HI \rightarrow I_2 + H_2)$ ، أجب عن عدد التصادمات وعدد الجزيئات النشطة وابتداءً لدرجة الحرارة (556K) إذا كانت الطاقة الحركية لدرجة حرارة الجزيئات النشطة (6.021×10^{23} جزيئات/مول) ، وطاقة التنشيط (44 حرقة) وقطر الجزيئات (1.52×10^{-3} سم) ، والفرق الجزيئي (127.9 غ/مول) وعدد الجزيئات لكل سم³ (4×10^{11}) .

الحل : ① - ا ب عدد التصادمات ب العلاقة (4) :

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} (n)^2$$

$$= \frac{1}{2} \times \sqrt{2} \times 3.14 \times (1.52 \times 10^{-3})^2 \times \sqrt{\frac{8 \times 1.987 \times 556}{3.14 \times 127.9}} \times (4 \times 10^{11})^2$$

$$= 2.219 \times 2.310 \times 10^{-6} \times 4.691 \times 16 \times 10^{22}$$

$$Z_{11} = 3.847 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$$

$$q = e^{-E_a/RT} \quad \text{②}$$

$$= e^{-44 / 1.987 \times 556} = e^{-0.0398}$$

$$q = 9.609 \times 10^{-1} \text{ molecules}$$

$$K = Z_{11} \times q \quad \text{③}$$

$$= 3.847 \times 10^{18} \times 9.609 \times 10^{-1}$$

$$K = 3.696 \times 10^{18} \text{ جزيئة / cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

افرض تحويل وحدات (K) الى (مول اللتر ثانية) بفرض قيمة (K) (1000X) ونقسم على عدد أحوكادرو .

$$K = \frac{3.696 \times 10^{18}}{6.023 \times 10^{23}} \times 1000 = 6.136 \times 10^{-3} \text{ mol/L.s}$$

لذا نقارب قيمة (K) العملية بالنظرية وهذا ما يحقق مبدأ نظرية التصادم