التفاعلات المعقدة:::

هي التفاعلات التي تحدث بميكانيكية معينة تشتمل على اكثر من خطوة واحدة وتسمى أيضا بالتفاعلات متعددة الخطوات.

والتفاعلات المعقدة يمكن أن تأخذ مرتبة أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو أي مرتبة أخرى وتعتمد مرتبة التفاعل بنوعية العملية الكيميائية وسرعتها ويمكن تقسيم التفاعلات المعقدة الى عدة أنواع

1- التفاعلات العكسية 2- التفاعلات المتتابعة 3- التفاعلات المتسلسلة

4- التفاعلات الجانبية (المتوازية)

1- التفاعلات العكسية:----:: يتميز هذا النوع من التفاعلات بكون نواتجها قادرة على الاتحاد فيما بينها لتشكيل المواد المتفاعلة من جديد وعليه نلاحظ وجود تفاعلان يسيران بأتجاهين متعاكسين يؤديان بالنتيجة الى حصول حالة الاتزان والتفاعلات العكسية تحدث في وقت واحد مثل أكسدة أوكسيد النتروجين الى ثاني أوكسيد النتروجين

$$2NO + O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

حيث :: k_1 ثابت السرعة للتفاعل الامامي

K_2 ثابت السرعة للتفاعل العكسي

والرمز (⇌) يشير إلى التفاعل العكسي
لنأخذ أبسط حالة من هذا النوع حيث تكون التفاعلات الأمامية والعكسية من الرتبة الأولى:-

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$t=0$	a	0
$t=t$	$(a-x)$	x

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

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

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

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

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

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

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

بأخذ التكامل للمعادلة (4) بعد أعادة ترتيبها

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

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

توضيح

$$dx/dt = k1(a-x) - \frac{k1Xe(a-x) - k1x(a-Xe)}{Xe}$$

$$dx/dt = \frac{k1*Xe*a - k1*Xe*x - k1*x*a + k1*x*Xe)}{Xe}$$

$$dx/dt = \frac{k1*a}{Xe} * (Xe - x) \text{------4}$$

بأخذ التكامل للمعادلة 4 بعد إعادة ترتيبها

$$\frac{k1*a}{Xe} = \frac{1}{t} * \ln \frac{Xe}{Xe-x} \text{ ------5}$$

$$k_1(a - x_e) = k_{-1} x_e \qquad \text{(2) من المعادلة}$$

$$k_1 a - k_1 x_e = k_{-1} x_e$$

$$k_1 a = x_e (k_1 + k_{-1})$$

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

بمساواة المعادلتين (5) و (6) نحصل على :-

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{(x_e - x)} \quad \text{---(7)}$$

نستخدم المعادلة (7) لحساب (k_{-1}) إذا كانت قيمة (k_1) معلومة وبعد حساب قيمتها من المعادلة (5)

ملاحظة :-

لحساب ثابت سرعة لكلي التفاعل يكون عند ضرب حاصل جمع ثابت سرعة التفاعل الأمامي + ثابت سرعة التفاعل العكسي.

$$(k = k_1 + k_{-1})$$

أما لحساب ثابت الاتزان للتفاعل نستخدم العلاقة :-

$$\left(k = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{(a - x_e)}\right)$$

٢- التفاعلات المتتابعة :- هي التفاعلات التي تعطي مركب وسطي أثناء التفاعل ثم يتفاعل ليكون ناتج التفاعل الكيميائي ومثالها التفاعلات الخاصة بالعناصر المشعة.

فإذا أخذنا التفاعل التالي :-

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

في هذا التفاعل المادة (A) هي المادة المتفاعلة الأصلية وتعطي الناتج (B) عند ثابت سرعة (k_1) هذا الناتج يتكون أيضاً يتفاعل ليعطي المادة (C) عند ثابت سرعة (k_2) ثم بعدها يتم متابعة حركية التفاعل حيث يتم تعيين حركية التفاعل باستخدام الخطوة البطيئة (الخطوة المحددة للسرعة) علماً أن إذا كانت

إن تفاعل الأول أسرع من تفاعل الثاني لأن تفاعل الثاني هو الذي يتحكم في تعيين حركية التفاعل.

الأمثلة على التفاعلات المتتابعة

١- الانحلال الحراري للأسيتون والذي يحدث بخطوتين.

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2=CO + CH_4$$
$$CH_2=CO \rightarrow \frac{1}{2} C_2H_4 + CO$$

٢- تفكك هيبوكلوريت الصوديوم في الجاليل المائية

$$2NaClO \rightarrow NaCl + NaClO_2$$
$$NaClO_2 + NaClO \rightarrow NaCl + NaClO_3$$

٣- التفاعلات المتسلسلة: هي التفاعلات التي تكون معقدة يتكون جذور هذه الأخيرة لها قدرات هي سببه زيادة في سرعة التفاعلات.

حيث تمتلك الجذور الحرة حاملة الطاقة لأنها تكون غنية بالطاقة بسبب أحد أيونها الكترون تاهص أي عند تفاعل جذر حر مع جزيئة معينة يتكون جذر حر آخر وهكذا تستمر العملية مكونة تفاعلات متسلسلة.

وتبدأ التفاعلات المتسلسلة بطرق متعددة مثل استخدام الضوء أو أشعة ألفا أو باستخدام شرارة كهربائية.

كما تحدث التفاعلات المتسلسلة بثلاثة خطوات رئيسية هي:-

للتفاعل $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

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

$$Br-Br \xrightarrow{K_1} 2Br^{\cdot}$$

٢- مرحلة الانتشار :- هي المرحلة التي يتفاعل فيها الجذر الحر المتكون في الخطوة السابقة مع الجزيئة الثانية لتكوين جذر حر آخر والذي بدوره يتفاعل مع جزيئة أخرى وهكذا

$$Br^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{K_2} HBr + H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + Br_2 \xrightarrow{K_3} HBr + Br^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + HBr \xrightarrow{K_4} H_2 + Br^{\cdot}$$

٣- مرحلة الانتهاء :- هي المرحلة التي يتفاعل فيها الجذر الحر مع نفسه أو مع جزيئة مادية لم جذر حر نشيط عليه لا يصطدم.

$$Br^{\cdot} + Br^{\cdot} \xrightarrow{K_5} Br_2$$

مثال (١) :- وضح ميكانيكية التفاعل بالشكل التالي :-

$$CH_4 + F_2 \rightarrow CH_3F + HF$$

1) $F_2 \xrightarrow[U.V]{K_1} 2F^{\cdot}$

2) $F^{\cdot} + CH_4 \xrightarrow{K_2} CH_3^{\cdot} + HF$
$CH_3^{\cdot} + F_2 \xrightarrow{K_3} CH_3F + F^{\cdot}$
$CH_3^{\cdot} + HF \xrightarrow{K_4} CH_4 + F^{\cdot}$

3) $CH_3^{\cdot} + F^{\cdot} \xrightarrow{K_5} CH_3F$

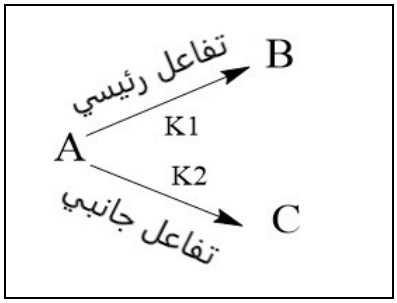
مثال (٢) :- وضح ميكانيكية التفاعل بالشكل $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

1) $CH_3CHO \xrightarrow[\varnothing]{K_1} \dot{C}H_3 + CHO^{\cdot}$

2) $\dot{C}H_3 + CH_3CHO \xrightarrow{K_2} CH_4 + CH_3CO^{\cdot}$
$CH_3CO^{\cdot} \xrightarrow{K_3} CO + \dot{C}H_3$

3) $2\,\dot{C}H_3 \xrightarrow{K_4} CH_3CH_3$
or $2\,CH_3CO^{\cdot} \xrightarrow{K_4} CH_3COCOCH_3$ دايا سيتون

4- التفاعلات الجانبية (المتوازية) ::: هي التفاعلات التي تعطي فيها المادة المتفاعلة النواتج بأكثر من مسلك واحد فالتفاعل الذي يعطي نسبة عالية يسمى التفاعل الرئيسي والتفاعلات الأخرى التي تعطي نسب ضئيلة من النواتج تسمى التفاعلات الجانبية وهي شائعة جدا في الكيمياء العضوية.



مثال /// بأستخدام جزيئة الكحول عند سحب جزيئة ماء تعطي ناتج الاوليفينات وعند إزالة الهيدروجين تعطي ناتج الالديهايد