كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الثامنة/نظري/د. مروة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

١٠

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

مقرر حركية التفاعلات الكيميائية
السنة الرابعة–المحاضرة الثامنة
د: مروة رباح

الفصل الرابع

التفاعلات السلسلية وآلية التفاعلات

CHAIN REACTIONS AND REACTION MECHANISMS

تأتي أهمية الجانب الثاني الرئيس للحركيّة الكيميائية في أنّه عندما يُحدّد قانون السرعة التجريبي لتفاعل ما يجب تركيز الانتباه ومعرفة الخطوات الكيميائية المتتابعة الحقيقية التي تؤدي لحدوث التفاعل وإعطاء نواتج التفاعل، أي لطبيعة طريق التفاعل أو الآلية. تُعرف الخطوات أو المراحل بالتفاعلات الكيميائية العنصرية تفريقاً عن التفاعل الكلّي الذي يُمثّل بالمعادلة الإجمالية للتفاعل. وغالباً ما تكون التفاعلات العنصرية ثنائية الجزيئة. نجد في بعض التفاعلات أنّ التفاعل الكلّي هو التفاعل العنصري ذاته، أي أنّ التفاعل يتم بمرحلة واحدة، يدعى التفاعل عندئذٍ **بالتفاعل البسيط** (simple reaction)، كما هي الحال في تفاعلات المشاركة أو الاتحاد (association reactions) عندما تتحد جزيئتان أو جذران حران لإعطاء مركب واحد، مثل التفاعلات التالية:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$$
$$H + H \rightarrow H_2$$
$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

أو في تفاعلات التبادل (exchange reactions) عندما تنتقل ذرة أو مجموعة من جزيئة إلى أخرى، مثل التفاعلات التالية:

$$H + D_2 \rightarrow HD + D$$
$$NO + ClNO_2 \rightarrow NOCl + NO_2$$
$$CH_3 + NH_3 \rightarrow CH_4 + NH_2$$

أو في بعض تفاعلات التفكك عندما تتفكك جزيئة إلى نواتج، مثل التفاعل التالي:

$$C_3H_7I \rightarrow C_3H_6 + HI$$

حيث يوافق قانون السرعة التجريبي التفاعل الكيميائي الكلّي، فمثلاً من أجل التفاعل بين ذرات الهيدروجين يكون قانون السرعة التجريبي هو:

$$v = k[H]^2$$

ومن أجل التفاعل:

$$NO + ClNO_2 \rightarrow NOCl + NO_2$$

يكون قانون السرعة التجريبي هو:

$$v = k[NO][ClNO_2]$$

وخلاف ذلك يتم التفاعل في آلية محدّدة إما في آلية ثنائية الخطوة أو آلية مؤلفة من خطوات عدة كما في التفاعلات السلسلية والتفاعلات الانفجارية، وعندها لا يمكن معرفة قانون السرعة من المعادلة الإجمالية للتفاعل.

4-1: الآلية ثنائية الخطوة: Two-steps mechanism

يُفترض في التفاعل ثنائي الخطوة تشكّل مركب مرحلي (intermediate) أولاً يتفاعل مع نفسه أو مع أحد المواد المتفاعلة الأصلية في الخطوة الثانية، وتكون المرحلة البطيئة هي الخطوة المحدّدة للسرعة، وتُمثّل الآلية ثنائية الخطوة بالشكل التالي:

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

$$C \xrightarrow{k_2} D$$

أو بالشكل:

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

$$I + B \xrightarrow{k_2} P$$

فمثلاً من أجل التفاعل الغازي التالي:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

يمكن أن تكون الآلية المفروضة هي:

$$NO + H_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} NO.H_2$$

$$NO.H_2 + NO \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O$$

فأولاً تتفاعل جزيئة NO مع جزيئة H_2 بتوازن سريع لتشكّل المركب المرحلي $NO.H_2$، والذي يتفاعل بدوره مع جزيئة NO في خطوة بطيئة ليعطي نواتج التفاعل.

إنّ القاعدة العامة لإيجاد قانون السرعة من الآلية ثنائية الخطوة تكون كالآتي: نُطبق قانون فعل الكتلة على كل خطوة عنصرية أو على الخطوة البطيئة إذا كانت الخطوات الأخرى كلها سريعة، وتُحدّد الخطوة البطيئة سرعة التفاعل الكلّي. ولكن من المناسب استخدام ثوابت السرعة والستيكيومترية للخطوات الأخرى للآلية للتعبير عن قانون السرعة للتفاعل فقط بدلالة الأنواع التي تظهر في التفاعل الإجمالي.

لنوضح ذلك على التفاعل السابق، فأولاً نُطبق قانون السرعة على الخطوة البطيئة، وتكون سرعة التفاعل:

$$v = \frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[NO.H_2][NO] \qquad \text{(i)}$$

ولكن $NO.H_2$ لا تظهر في المعادلة الكلّية للتفاعل، لذا يجب حذفها باستخدام علاقة ثابت التوازن للخطوة الأولى، أي:

$$K = \frac{[NO.H_2]}{[NO][H_2]} \Rightarrow [NO.H_2] = K[NO][H_2] \qquad \text{(i)}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا ما يلي:

$$v = \frac{d[N_2O]}{dt} = k_2K[H_2][NO]^2 = k_3[H_2][NO]^2 \qquad (1\text{-}4)$$

وهذا القانون هو قانون السرعة للتفاعل الملاحظ تجريبياً، وبحيث يكون $k_3 = k_2K$.

يمكن افتراض آلية أخرى للتفاعل السابق تُحقق قانون السرعة عينه، العلاقة (1-4)، والتي تكون كما يلي:

$$NO + NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2$$

$$N_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O$$

لاحظ أنّ المركب المرحلي في هذه الآلية هو N_2O_2. وهكذا نجد أنّ هناك آليتان تُحققان قانون السرعة التجريبي وكلتاهما صحيحة وتتوافق مع النتائج التجريبية. ولا يمكن حتى الآن الجزم أيّ المركبين المرحلين هو الذي يتشكّل فعلاً أهو N_2O_2 أو $NO.H_2$، إلا أنّ كليهما يُحققان قانون السرعة التجريبي، ويمكن أن يحدث ذلك في المستقبل إذا تُمكّن من تحديد هوية المركب المرحلي باستخدام تقنيات أكثر تطوراً.

ومن الجدير ذكره هنا أنّه في التفاعل:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

وُجد أنّ سرعة التفاعل تتناقص بارتفاع درجة الحرارة، فمثلاً عند الدرجات 228 K و300 و413 تكون k_{obs} تساوي $10.1x10^3$ و$7.1x10^3$ و$4x10^3$ $M^{-2}.s^{-1}$ على التوالي، وهذا السلوك هو عكس السلوك النظامي للتفاعلات، ويمكن تفسير ذلك كما يلي: إنّ ثابت سرعة التفاعل للمرحلة البطيئة، k_2، يسلك سلوكاً نظامياً مع درجة الحرارة وفقاً لعلاقة **أرينيوس**، إلا أنّ ثابت التوازن للمرحلة السريعة K يتناقص بشكل كبير بارتفاع درجة الحرارة لأنّ تفاعل تشكّل المركب المرحلي ناشر للحرارة، أي أنّ التفاعل سينزاح نحو اليسار، وهذا يؤدي إلى أن يتناقص $k_3 = k_2K$ مع ارتفاع درجة الحرارة.

4-2: فرضية الحالة المستقرة: The stationary-state hypothesis

تُعد الآلية ثنائية الخطوة حالة خاصة لدراسة آلية التفاعلات الكيميائية، وحيث أنّه يُفترض حدوث توازن بين المواد المتفاعلة والمركب المرحلي في الخطوة الأولى فإنّنا نستطيع تمثيل هذه الخطوة بتفاعل عكوسي، فمن أجل التفاعل التالي:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

تُكتب الآلية ثنائية الخطوة كما يلي:

$$NO + NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2$$

$$H_2 + N_2O_2 \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O$$

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

$$-\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] \qquad (2\text{-}4)$$

ويعطى تغيّر تركيز المركب المرحلي بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2] \qquad (3\text{-}4)$$

ويُعطى تغيّر تركيز المادة الناتجة بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[N_2O_2][H_2] \qquad (4\text{-}4)$$

للحصول على قانون السرعة يجب حل مجموعة المعادلات التفاضلية الثلاث السابقة بآنٍ واحد. على الرغم من أنّ هذا مُمكن في هذا المثال إلا أنّه في تفاعلات أخرى يكون صعب الحل. لتجنب حل مجموعة المعادلات التفاضلية أدخل **ليندمان** (Lindemann) تقريباً مفيداً جداً، إذ يفترض أنّ تراكيز المركبات المرحلية تكون صغيرة جداً بالنسبة لتراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، ويُدّعم هذا الافتراض الفشل في الكثير من الحالات في كشف المركبات المرحلية، ويُفترض أنّه بعد مضي فترةٍ من الزمن يصبح معدّل تشكّل المركبات المرحلية مساوياً لمعدّل اختفائها ويمكن عندئذٍ أن نكتب أنّ تغيّر تراكيزها مع الزمن يكون معدوماً. تُدعى هذه الطريقة بفرضية الحالة المستقرة أو الثابتة، وتكون مفيدة جداً في إقرار معادلة السرعة الموافقة للآلية المفروضة. ففي مثالنا السابق يُمكن أن نكتب من أجل المركب المرحلي N_2O_2 أنّ $d[N_2O_2]/dt = 0$، ومن ثم يُمكن أن نكتب من العلاقة (3-4) ما يلي:

$$k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2] \approx 0 \qquad (5\text{-}4)$$

وبعزل $[N_2O_2]$ نحصل على ما يلي:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[H_2]} \qquad (6\text{-}4)$$

وحيث أنّ المرحلة الثانية بطيئة فإنّه $k_2[H_2] << k_{-1}$، وبالتالي يُمكن إهمال الحد $k_2[H_2]$ من مخرج العلاقة (6-4) وتُصبح بالشكل التالي:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}} \qquad (7\text{-}4)$$

وبالتعويض في العلاقة (4-4) نحصل على قانون السرعة للتفاعل، أي:

$$v = \frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[NO]^2[H_2] = k_3[NO]^2[H_2] \qquad (8\text{-}4)$$

وهي العلاقة (1-4) ذاتها التي تتحقق تجريبياً.

يمكن تعميم فرضية **ليندمان** على الآلية ثنائية الخطوة، لهذا نأخذ التفاعل التالي:

$$A + B = P$$

ويمكن كتابة الآلية ثنائية الخطوة بالشكل التالي:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I + C$$

$$I + B \xrightarrow{k_2} P$$

حيث تُمثّل I المركب المرحلي و C أحد النواتج مثلاً. تكون سرعة إعطاء النواتج هي:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I][B] \qquad (9\text{-}4)$$

وبتطبيق فرضية **ليندمان** على المركب المرحلي نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[I][C] - k_2[I][B] \approx 0$$

وبعزل [I] من هذه العلاقة نحصل على ما يلي:

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[C] + k_2[B]} \qquad (10\text{-}4)$$

وبالتعويض في العلاقة (9-4) نجد أنّ:

$$v = \frac{k_1 k_2[A][B]}{k_{-1}[C] + k_2[B]} \qquad (11\text{-}4)$$

نستنتج من هذه العلاقة الحالات التالية:

أ- إذا كانت سرعة عودة المركب المرحلي إلى مواد متفاعلة أكبر من سرعة تشكيله للنواتج، أي $k_{-1}[C]$ >> $k_2[B]$، فتؤول العلاقة (11-4) إلى الشكل التالي:

$$v = \frac{k_1 k_2[A][B]}{k_{-1}[C]} = K_1 k_2 \frac{[A][B]}{[C]} \qquad (12\text{-}4)$$

حيث تُمثّل K_1 ثابت توازن الخطوة الأولى. نذكر من الأمثلة المُهمة عن هذه الحالة التفاعل بين شوارد الهيبو كلوريت مع شوارد اليوديد في محلول مائي:

$$OCl^- + I^- = OI^- + Cl^-$$

حيث وُجد أنّ سرعة التفاعل تتعلق بـ pH الوسط، ويكون قانون السرعة التجريبي هو من الشكل التالي:

$$v = k\frac{[OCl^-][I^-]}{[OH^-]} \qquad (13\text{-}4)$$

إنّ الآلية المفروضة لهذا التفاعل والتي تُحقق قانون السرعة التجريبي هي التالية:

$$OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$$

$$I^- + HOCl \xrightarrow{k_2} P$$

حيث يكون التوازن الأول سريعاً والخطوة الثانية بطيئة، ولقد فُرض التوازن الأول لأنّ الشاردة OCl^- تُعدّ أساساً مرافقاً للحمض الضعيف HOCl وتخضع لحلمهة جزئية. بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على المركب المرحلي HOCl نجد أنّ:

$$k_1[OCl^-][H_2O] = k_{-1}[HOCl][OH^-] + k_2[HOCl][I^-]$$

ويكون تركيزه بالتالي هو:

$$[HOCl] = \frac{k_1[OCl^-][H_2O]}{k_{-1}[OH^-] + k_2[I^-]} = \frac{k_1[OCl^-]}{k_{-1}[OH^-]} \qquad (14\text{-}4)$$

حيث $[H_2O]$ كبير جداً (المُحل) والخطـــوة الثانيـــة بطيئـــة، $k_2[I^-] << k_{-1}[OH^-]$، وبالتعويض في قانون السرعة، من المرحلة البطيئة، ينتج لدينا ما يلي:

$$v = \frac{d[Cl^-]}{dt} = k_2[HOCl][I^-] = \frac{k_1k_2[OCl^-][I^-]}{k_{-1}[OH^-]}$$

وهي العلاقة (13-4) عينهـــــــــــا وبحيث يكـــــــــــون $k = k_1k_2/k_{-1}$. يمكن لتفاعل المرحلة البطيئة، المرحلة الثانية، أن يُعطي النواتج وفق الآليتين التاليتين:

$$HOCl + I^- \rightarrow Cl^- + HOI$$
$$OH^- + HOI \rightarrow H_2O + OI^-$$

أو الآلية التالية:

$$HOCl + I^- \rightarrow ICl + OH^-$$
$$ICl + 2OH^- \rightarrow OI^- + Cl^- + H_2O$$

ب- إذا كانت سرعة تحوّل المركب المرحلي إلى نواتج أكبر من عودته إلى المواد المتفاعلة، أي $k_2[B] >> k_{-1}[C]$، فإنّ العلاقة (11-4) تُختزل إلى الشكل التالي:

$$v = k_1[A] \qquad (15\text{-}4)$$

أي أنّ الخطوة المحدّدة للســـرعة هي تشـــكّل المركب المرحلي، والخطوات التالية تكون ســـريعة جداً ولا أهمية لها في الآلية، ويكون التفاعل من المرتبة الأولى بالنســـبة للمادة المتفاعلة A، ونذكر من الأمثلة على هذه الحالة تفاعل التفكك التالي:

$$(CH_3)_3C–O–O–C(CH_3)_3 \rightarrow 2CH_3COCH_3 + C_2H_6$$

ج- إذا كـــانـــت ســـــرعـــة تفكـــك المركـــب المرحلي إلى نواتج متقـــاربـــة مع ســـــرعـــة عودة المركب المرحلي إلى المواد المتفاعلة، أي $k_2[B] \approx k_{-1}[C]$، فإنّ علاقة سرعة التفاعل تأخذ شكلاً معقّداً كما في العلاقة (11-4). نذكر من الأمثلة المُهمة على ذلك التفاعل التالي الذي يتم في وسط مائي:

$$[Co(CN)_5H_2O]^{2-} + I^- = [Co(CN)_5I]^{3-} + H_2O$$

حيث وُجد تجريبياً أنّ التفاعل يخضع لقانون السرعة التالي:

$$v = \frac{k[Co(CN)_5H_2O^{2-}][I^-]}{a + b[I^-]} \qquad (16\text{-}4)$$

فُرضت للتفاعل الآلية التالية:

$$[Co(CN)_5H_2O]^{2-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [Co(CN)_5]^{2-} + H_2O$$

$$I^- + [Co(CN)_5]^{2-} \xrightarrow{k_2} [Co(CN)_5I]^{3-}$$

بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على المركب المرحلي $[Co(CN)_5]^{2-}$ نحصل على:

$$k_1[Co(CN)_5H_2O^{2-}] = k_{-1}[Co(CN)_5^{2-}][H_2O] + k_2[Co(CN)_5^{2-}][I^-]$$

وبعزل $[Co(CN)_5^{2-}]$ نحصل على الآتي:

$$[Co(CN)_5^{2-}] = \frac{k_1[Co(CN)_5H_2O^{2-}]}{k_{-1}[H_2O] + k_2[I^-]} \qquad \text{(i)}$$

وحيث إنّ سرعة تشكّل النواتج تُعطى من الخطوة الثانية، أي:

$$v = k_2[Co(CN)_5^{2-}][I^-] \qquad \text{(ii)}$$

وبالتعويض عن $[Co(CN)_5^{2-}]$ وفق العلاقة (i) تؤول علاقة سرعة التفاعل إلى:

$$v = \frac{k_2k_1[Co(CN)_5H_2O^{2-}][I^-]}{k_{-1}[H_2O] + k_2[I^-]} \qquad \text{(17-4)}$$

وهي العلاقة (16-4) ذاتها، حيث $k = k_1k_2$ و$a = k_{-1}[H_2O]$ على اعتبار أنّ تركيز الماء يبقى ثابتاً لأنّ الوسط مائي، و$b = k_2$، أي أنّ الآلية المفروضة مُحققة لقانون السرعة التجريبي.

مثال : تفكك الأوزون: وُجد من أجل التفكك الغازي: $2O_{3(g)} = 3O_{2(g)}$

أنّ $v = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$، وهذا يعني أنّ التفاعل يُكبح بالأكسجين الناتج، وللتحقق من ذلك فُرضت الآلية التالية:

$$O_3 + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O + M \qquad \text{سريع}$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2 \qquad \text{بطيء}$$

يمكن أن نكتب من المرحلة البطيئة ما يلي:

$$v = -d[O_3]/dt = k_2[O_3][O] \qquad \text{(i)}$$

ومن التوازن الأول يكون لدينا:

$$k_1[M][O_3] = k_{-1}[M][O][O_2] \quad \Rightarrow \quad [O] = k_1[O_3]/k_{-1}[O_2] \qquad \text{(ii)}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}[O_3] = k_2K_1\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

أي أنّ $k = k_2k_1/k_{-1} = k_2K_1$ وبالتالي: $E_a = E_2 + E_1 - E_{-1}$.

3--4: التفاعلات السلسلية: Chain reactions

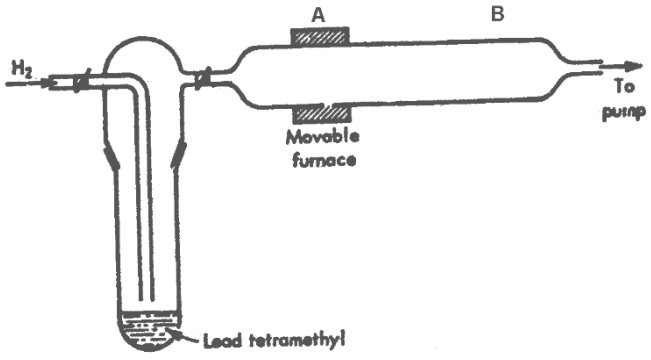
لاحظنا فيما سبق أنّ معظم التفاعلات الكيميائية بين جزيئات نظامية أو شوارد، ومن الممكن أن تتشكّل مركبات مرحلية كما في التفاعلات التي تتم بآلية ثنائية الخطوة، إلا أنّ كثيراً من التفاعلات وخاصةً في التفاعلات الغازية تحدث عن طريق سلسلة متتالية من الخطوات تتضمن تشكّل جذوراً حرةً تلعب دوراً مهماً في الآلية. تُعرف هذه التفاعلات بالتفاعلات السلسلية. الجذر الحر هو ذرة أو جزيئة أو مجموعة أو شاردة تمتلك إلكتروناً فردياً على الأقل، ولها فعالية كيميائية عالية مثل H و X و OH وجذر الألكيل R مثل CH_3 وC_2H_5 وغيرها. لا يمكن تحضير الجذور الحرة بالحالة النقية وبتراكيز مُعتبرة وذلك بسبب ميلها القوي للاتحاد مرة أخرى وتشكيل جزيئات نظامية، ومن الوجّهة الحركيّة يجب على الجذر الحر أن يتصف بالصفتين التاليتين:

- تستطيع فعاليتها العالية أن تجري تفاعلات لا يُمكن حدوثها بالجزيئات العادية.
- عند التفاعل بين جذرٍ حرٍ مع جزيئة نظامية فإنّه ينتج جذراً حراً أو أكثر يكون أحد نواتج التفاعل العنصري، مثل:

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$
$$CH_3 + NH_3 \rightarrow CH_4 + NH_2$$
$$H + O_2 \rightarrow HO + O$$

فذرة البروم في التفاعل الأول تكون جذراً حراً يتفاعل مع جزيئة الهيدروجين ليُعطي جزيئة نظامية HBr وجذراً حراً جديداً هو ذرة الهيدروجين، وفي التفاعل الثاني يكون جذر الميتيل جذراً حراً متفاعلاً مع جزيئة النشادر ليُعطي الميتان وجذراً حراً جديداً هو NH_2، وفي التفاعل الثالث تتفاعل ذرة الهيدروجين (جذر حر) مع جزيئة الأكسجين لتعطي جذر الهيدروكسيل وذرة أكسجين وكلاهما جذور حرة وفي هذه الحالة نقول إنّه حدث تفرعٌ في السلسلة.

كان العالم **بودينشتاين** (Bodenstein) عام 1913 أول من اقترح إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي بآلية سلسلية عن طريق تشكّل الجذور الحرة. ولقد تحققت هذه الفكرة على يد العالم **بنيث** (Paneth) عام 1929 الذي أثبت أنّ الجذور الحرة توجد كمواد مرحلية في تفاعلات التفكك للمواد العضوية. استخدم **بنيث** لإثبات تشكّل الجذور الحرة الجهاز الموضح في الشكل (1–4) والذي يُعرف بجهاز **بنيث** أو تقنية المرآة المعدنية.



الشكل (1–4) يبيّن جهاز بنيث.

يتألف جهاز **بنيث** من أنبوب زجاجي يحوي على سائل رباعي ميتيل الرصاص $Pb(CH_3)_4$ ومُجهز بأنبوب لإدخال غاز النتروجين بتدفق معيّن، وموصول بأنبوب زجاجي مُحاط بفرن كهربائي أسطواني قابل للحركة. عند إمرار غاز النتروجين فوق رباعي ميتيل الرصاص يُشبع الغاز ببخار رباعي ميتيل الرصاص، وعند وصوله إلى موضع الفرن عند A تتشكّل مرآة معدنية من معدن الرصاص، وعند تحريك الفرن إلى الموضع B تظهر مرآة معدنية عند B وتختفي بالتدريج المرآة المعدنية في الوقت ذاته عند A. وجد **بنيث** أنّ اختفاء المرآة المعدنية عند A يحدث عندما يكون بعد B عن A حوالي 30 cm، وأنّ تبريد الأنبوب بين A وB لا يؤثر في اختفاء المرآة المعدنية الرصاصية.

فَسَّـرَ **بنيث** هذه الملاحظات كما يلي: عند التسـخين في الوضـع A يحدث تفكك لرباعي ميتيل الرصاص وفق التفاعل التالي:

$$Pb(CH_3)_4 \xrightarrow{\sim 450^{\circ}C} Pb + 4CH_3$$

فيترسـب معدن الرصـاص على جدران الأنبوب الزجاجي ويُشـكل مرآة معدنية، وتبقى جذور الميتيل في الطور الغازي، وعند تحريك الفرن إلى الوضـع B يتفكك $Pb(CH_3)_4$ وفق التفاعل السـابق ويترسـب الرصـاص ليشـكّل المـرآة المعدنيـة في الوضـع B، وتسـتطيع جـذور الميتيـل أن تتفـاعـل مع الرصـاص عنـد A في الـدرجـات المنخفضـة ليُشـكل من جديد $Pb(CH_3)_4$، ويتكرر الأمر عند تحريك الفرن إلى الوضـع A حيث يترسـب الرصـاص من جديد ويختفي في الوقت ذاته من الموضع B وهكذا.

يتألف التفاعل السـلسـلي من عدة تفاعلات متتالية أو خطوات بحيث تكون النُتفة (fragment) الجزيئية النـاتجـة من إحدى الخطوات هي مـادة متفـاعلـة في الخطوة التـاليـة. تُعرف هذه النُتف بحـاملـة السـلسـلـة (chain carrier)، وفي معظم الحالات تكون هذه النُتف الجزيئية هي الجذور الحرة. يتضـمن التفاعل السلسلي العمليات الأساسية التالية:

1- **تفاعل البدء** (initiation): وفيه تتشـكّل الجذور الحرة أو النُتف الجزيئية من الجزيئات النظامية إما مـن الـتـفـاعـل الـكـيـمـيـائـي أو مـن الـتـفـكـك الـحـراري أو مـن امتصاص الأشعة الضوئية أو بالاصطدام مع جسم غريب M (جسم ثالث) يُعطي الجزيئة المتفاعلة الطاقة الكافية للتفكك، كما في الأمثلة التالية:

$$Br_2 \xrightarrow{\Delta} 2Br$$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$$

$$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$$

وتجدر الإشـارة إلى أنّ الجزيئة التي تتفكك وتُبدي تفاعل البدء هي الجزيئة المتفاعلة الأسـهل تفكك.

2- **تفاعلات الانتشـار** (propagation): وفيها يتفاعل الجذر الحر الناتج من تفاعل البدء مع جزيئة مـتـفـاعـلـة لـيـعـطـي الـنـاتـج وجـذراً حـراً جـديـداً، أي لا يـحـدث تـغـيّـر فـي عـدد الجذور الحرة في تفاعل الانتشار، كما في التفاعلات التالية:

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$

$$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3$$

$$CH_3 + CH_3CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2$$

لاحظ أنّه في تفاعلات الانتشار النظامية يتشكّل الناتج وجذر حر جديد. أما إذا حدث تفاعل بين جذرٍ حرٍ مع جزيئة مادة ناتجة فإنّ الخطوة تدعى **بالكبح** (inhibition) أو التسـمم، وهنا لا يُحدث تغيّر في عدد الجذور الحرة، كما في التفاعل التالي:

$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$$

أما إذا تفاعل جذر حر مع جزيئة نظامية وأعطى أكثر من جذرٍ حرٍ فإنّه يحدث **تفرع** (branching) في السلسلة، كما في التفاعل التالي:

$$O + H_2 \rightarrow OH + H$$

إنّ ازدياد عدد الجذور الحرة في تفاعل تفرع السلسلة يُزيد من سرعة التفاعل ويمكن أن يؤدي إلى تفاعل انفجاري كما سيمر معنا لاحقاً.

3- **عملية الانتهاء أو الفصم** (termination): وفيها إما أن تتحد الجذور الحرة مع بعضها بعضاً لإعطاء جزيئات نظامية مثل:

$$Br + Br \rightarrow Br_2$$

أو تتفاعل مع جدران وعاء التفاعل حيث تتفاعل مع بعضها على السطح أو مع جذور ممتزة على السطح. ويجب التأكيد على أنّ 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:

$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$$

الذي يأخذ الطاقة المُتحررة، وإلا حدث تفكك للجزيئة الناتجة وتتشكّل الجذور الحرة من جديد.

يُعرّف **طول السلسلة** (chain length) لتفاعل سلسلي، γ، بأنّه العدد الوسطي لمرات إعادة انغلاق دورة التفاعلات، متضمنة خطوات الانتشار، ويُعطى بنسبة سرعة التفاعل الكلّي إلى سرعة تفاعل البدء، أي:

$$\gamma = v/v_i \qquad (18\text{-}4)$$

يجب التأكيد على أنّه في التفاعل السلسلي يمتلك كل تفاعل عنصري سرعته الخاصة وتكون المرحلة الأبطأ هي المحدّدة للسرعة، وبما أنّ تراكيز الجذور الحرة تكون منخفضة جداً بالمقارنة مع تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لذلك يمكن تطبيق فرضية الحالة المستقرة عليها. إنّ التفاعل السلسلي غالباً، وليس دوماً، ما يؤدي إلى قانون سرعة معقد. لنوضح ذلك بالأمثلة المهمة التالية:

4-3-1: تفكك الأسيت ألدهيد في الطور الغازي:

يتفكك الإيتنال في الطور الغازي عند شروط مختلفة ويعطي قوانين سرعة تبعاً لشروط التفاعل. وُجد أنّ التفاعل عند شروط معيّنة يتبع قانون السرعة التالي:

$$v = k[CH_3CHO]^{3/2} \qquad (19\text{-}4)$$

تتضمن آلية **رايس– هيرزفيلد** (Rice-Herzfeld) الخطوات التالية:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CO + CH_3$$

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_3} C_2H_6$$

$$2CHO \xrightarrow{k_4} 2CO + H_2$$

تكون سرعة التفاعل من المرحلة الثانية هي:

$$v = \frac{d[CH_4]}{dt} = \frac{d[CO]}{dt} = k_2[CH_3CHO][CH_3] \qquad \text{(i)}$$

ونلاحظ أنّ الجذر الحر الحامل للسلسلة هو CH_3، وبتطبيق فرضية الحالة المستقرة عليه نحصل على الآتي:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - 2k_3[CH_3]^2 = 0 \qquad \text{(ii)}$$

وبعزل $[CH_3]$ والترتيب نحصل على التالي:

$$[CH_3] = \left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} \qquad \text{(iii)}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا ما يلي:

$$v = k_2\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2} = k[CH_3CHO]^{3/2} \qquad \text{(iv)}$$

وهذه العلاقة ما هي إلا العلاقة (4-19) وبحيث يكون ثابت السرعة هو:

$$k = k_2\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{1/2} \qquad \text{(20-4)}$$

ترتبط الطاقة التنشيطية للتفاعل مع الطاقات التنشيطية للخطوات بدءًا من العلاقة (4-20) وذلك من علاقة **أرينيوس** التالية:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \text{(21-4)}$$

بأخذ لوغاريتم العلاقة (4-20) واشتقاقها بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على ما يلي:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln k_2}{dT} + \frac{1}{2}\left(\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_3}{dT}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_2}{RT^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_3}{RT^2}\right)$$

وبالاختصار ينتج لدينا ما يلي:

$$E_a = E_2 + (E_1 - E_3)/2 \qquad \text{(22-4)}$$

ولكن E_1 تساوي طاقة تفكك الرابطة $H_3C–CHO$ وهي معروفة، و$E_3 \sim 0$ لأنّها الطاقة التنشيطية للتفاعل بين الجذور الحرة وهي صغيرة جداً أو مُهملة، وE_a الطاقة التنشيطية للتفاعل يمكن تحديدها تجريبياً، وبالتالي يمكن حساب E_2 بسهولة.

يُعطى طول السلسلة للتفاعل بالعلاقة:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{k_2(k_1/2k_3)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}}{k_1[CH_3CHO]} = k_2(2k_3k_1)^{-1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$$

أي أنّه يتعلق بتركيز المادة المتفاعلة.

عندما يكون تفاعل الفصـم اتحاد الجذور الحرة CH_3CO مع بعضـها بعضـاً فإنّ سـرعة التفاعل تكون:

$$v = k`[CH_3CHO]^{1/2} \qquad (23\text{-}4)$$

وتكون الآلية المفروضة هي التالية:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO$$
$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO$$
$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO$$
$$2CH_3CO \xrightarrow{k_4} CH_3COCOCH_3$$

بتطبيق فرضـــيـــة الحـــالـــة المســـتقرة على الجـذور الحرة CH_3 وCH_3CO ينتج معنـا ما يلي:

$$k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] = 0 \qquad (i)$$
$$k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] - 2k_4[CH_3CO]^2 = 0 \qquad (ii)$$

بجمع العلاقتين (i) و(ii) ينتج لدينا ما يلي:

$k_1[CH_3CHO] = 2k_4[CH_3CO]^2 \Rightarrow [CH_3CO] = (k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$ (iii) وحيث إنّ

سرعة التفاعل تُعطى من المرحلة الثالثة، أي:

$$v = d[CO]/dt = k_3[CH_3CO] = k_3(k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2} \qquad (iv)$$

وهذه العلاقة ما هي إلا العلاقة (23-4) ذاتها، حيث $k` = k_3(k_1/2k_4)$ ومن ثم تكون الطاقة التنشـيطية للتفاعل هي:

$$E_a = E_3 + (E_1 - E_4)/2$$

ويُعطى طول السلسلة بالعلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{k_3(k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}}{k_1[CH_3CHO]} = k_3(2k_4k_1)^{-1/2}[CH_3CHO]^{-1/2}$$

لاحظ أنّ طول السلسلة يتناسب مع $[CH_3CHO]^{-1/2}$.

4-3-2: تفكك بخار الإيتانال بوجود بخار اليود:

$$CH_3CHO \xrightarrow{I_2} CH_4 + CO$$

وُجد أنّ سرعة التفاعل التجريبية تعطى بالعلاقة التالية:

$$v = k[I_2]^{1/2}[CH_3CHO] \qquad (24\text{-}4)$$

فُرضت للتفاعل الآلية التالية:

$$I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$$
$$I + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} HI + CH_3CO$$
$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO$$

$$CH_3 + I_2 \xrightarrow{k_4} CH_3I + I$$
$$CH_3 + HI \xrightarrow{k_5} CH_4 + I$$
$$CH_3I + HI \xrightarrow{k_6} CH_4 + I_2$$

نُطبق فرضية الحالة المستقرة على الجذور الحرة I و CH_3CO و CH_3 فنجد ما يلي:

$$2k_1[I_2] - 2k_{-1}[I]^2 - k_2[I][CH_3CHO] + k_4[I_2][CH_3] + k_5[CH_3][HI] = 0 \quad (i)$$
$$k_2[I][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] = 0 \quad (ii)$$
$$k_3[CH_3CO] - k_4[I_2][CH_3] - k_5[CH_3][HI] = 0 \quad (iii)$$

وبجمع العلاقات (i) و(ii) و(iii) ينتج لدينا ما يلي:

$$2k_1[I_2] = 2k_{-1}[I]^2 \Rightarrow [I] = (k_1/k_{-1})^{1/2}[I_2]^{1/2} \quad (iv)$$

وحيث إنّ سرعة إعطاء الناتج CO تُعطى من المرحلة الثالثة، أي:

$$v = d[CO]/dt = k_3[CH_3CO] \quad (v)$$

ومن العلاقة (ii) يكون: $k_2[I][CH_3CHO] = k_3[CH_3CO]$ ، وبالتعويض في العلاقة (v) ينتج لدينا الآتي:

$$v = d[CO]/dt = k_2[I][CH_3CHO] \quad (vi)$$

وبتبديل [I] وفق العلاقة (iv) نحصل على ما يلي:

$$v = d[CO]/dt = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[I_2]^{1/2}[CH_3CHO] \quad (vii)$$

وهو المطلوب. نلاحظ أنّ $k = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$ ومن ثم فإنّ:

$$E_a = E_2 + (E_1 - E_{-1})/2$$

لاحظ أنّ E_1 تساوي طاقة تفكك I_2 و $E_{-1} \sim 0$ (تفاعل بين جذور حرة). وُجد تجريبياً أنّ $E_a = 32.3$ kcal/mol بينما للتفاعل غير الحفزي فتكون $E_u = 48$ kcal/mol.

4-3-3: التحلّل الحراري للإيتان:

وُجد من أجل التفكك الحراري للإيتان عند درجة حرارة مناسبة أنّ:

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2 \quad ; \quad v = k[C_2H_6]$$

فُرضت للتفاعل الآلية التالية:

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3$$
$$CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5$$
$$C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H$$
$$H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5$$
$$C_2H_5 + H \xrightarrow{k_5} C_2H_6$$

بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على CH_3 و C_2H_5 و H نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$2k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0 \quad (i)$$
$$k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[C_2H_6][H] - k_5[C_2H_5][H] = 0 \quad (ii)$$

$$k_3[C_2H_5] - k_4[C_2H_6][H] - k_5[C_2H_5][H] = 0 \qquad \text{(iii)}$$

وبجمع العلاقات (i) و(ii) و(iii) نحصل على ما يلي:

$$[H] = k_1[C_2H_6]/k_5[C_2H_5] \qquad \text{(iv)}$$

وبالتعويض في العلاقة (iii) ينتج لدينا:

$$k_3[C_2H_5] - \frac{k_1k_4[C_2H_6]^2}{k_5[C_2H_5]} - k_1[C_2H_6] = 0$$

وبإعادة الترتيب نحصل على ما يلي:

$$k_3k_5[C_2H_5]^2 - k_1k_5[C_2H_6][C_2H_5] - k_1k_4[C_2H_6]^2 = 0 \qquad \text{(v)}$$

وهي معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة لـ C_2H_5، وحلها بطريقة المُميّز يكون:

$$[C_2H_5] = \frac{k_1k_5[C_2H_6] + (k_1^2k_5^2 + 4k_1k_3k_4k_5)^{1/2}[C_2H_6]}{2k_3k_5}$$

أو بعد الإصلاح:

$$[C_2H_5] = \{\frac{k_1}{2k_3} + [(\frac{k_1}{2k_3})^2 + \frac{k_1k_4}{k_3k_5}]^{1/2}\}[C_2H_6] \qquad \text{(vi)}$$

ولكنّ k_1 صـــغير جداً، وهو تفاعل بدء ويحتاج إلى طاقة تنشـــيطية مُعتبرة، وبالتالي فإنّ $k_1/2k_3$ يمكن إهمالها، وتؤول العلاقة (vi) إلى الشكل التالي:

$$[C_2H_5] = (\frac{k_1k_4}{k_3k_5})^{1/2}[C_2H_6] \qquad \text{(vii)}$$

ومن المرحلة الثالثة نكتب علاقة السرعة:

$$v = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[C_2H_5] \qquad \textbf{(viii)}$$

وبتعويض العلاقة (vii) في العلاقة (viii) ينتج لدينا ما يلي:

$$v = (\frac{k_1k_3k_4}{k_5})^{1/2}[C_2H_6] = k[C_2H_6] \qquad \text{(24-4)}$$

أي أنّ $k = (k_1k_3k_4/k_5)^{1/2}$ وبالتالي:

$$E_a = (E_1 + E_3 + E_4 - E_5)/2$$

وتجدر الإشارة إلى أنّ $E_1 >> (E_3 + E_4)$، ومن ثم فإنّ E_a تكون أصغر من E_1 بصورة مُعتبرة.

يُعطى طول السلسلة بالعلاقة التالية:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{(k_1k_3k_4/k_5)^{1/2}[C_2H_6]}{k_1[C_2H_6]} = \left(\frac{k_3k_4}{k_1k_5}\right)^{1/2} \qquad \text{(25-4)}$$

ويكون مستقلاً عن تركيز المادة المتفاعلة.

4-3-4: تفاعلات الهالوجينات مع الهيدروجين:

أ- تفاعل البروم مع الهيدروجين في الطور الغازي:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad \text{(i)}$$

فرض كلٍ من **كريستيانسن وهيرزفيلد وبولاني** (Polanyi)، وبصورةٍ مستقلة، في عامي 1919 و1920 الآلية التالية:

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$$
$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$
$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$
$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$$
$$2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$$

تكون خطوات البدء والانتهاء بطيئة بالمقارنة مع تفاعلات الانتشـــار، كما يُبيّن الجدول (1–4) ثوابت السرعة المعيّنة تجريبياً لمختلف الخطوات، ويمكن أن يتم تفاعل البدء بوجود جسم ثالث.

الجدول (1–4) يبيّن ثوابت السرعة التجريبية للتفاعلات العنصرية للتفاعل بين البروم والهيدروجين عند الضغط 1 atm والدرجة 500 K و0.025 M =[M].

التفاعل	الخطوة	k, $M^{-1}.s^{-1}$
$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$	بدء	$3.8x10^{-8}[M]$
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	انتشار	960
$Br_2 + H \rightarrow HBr + Br$	انتشار	$9.6x10^{10}$
$HBr + H \rightarrow H_2 + Br$	كبح	$7.2x10^{9}$
$2Br + M \rightarrow Br_2 + M$	انتهاء	$4.2x10^{-13}[M]$

بتطبيق فرضية الحالة المستقرة على H و Br نجد ما يلي:

$$k_2[H_2][Br] - k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] = 0 \qquad \text{(ii)}$$
$$2k_1[Br_2] - k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] + k_4[HBr][H] - 2k_5[Br]^2 = 0 \qquad \text{(iii)}$$

بجمع العلاقتين السابقتين نحصل على ما يلي:

$$\Rightarrow 2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0 \qquad [Br] = (k_1/k_5)^{1/2}[Br_2]^{1/2} \qquad \text{(iv)}$$

يُعطى تشكّل الناتج بما يلي:

$$d[HBr]/dt = k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] \qquad \text{(v)}$$

ولكن من العلاقة (ii) يكون: $k_2[H_2][Br] - k_4[HBr][H] = k_3[Br_2][H]$ وبالتعويض في العلاقة (v) نحصل على ما يلي:

$$\mathbf{d[HBr]/dt = 2k_3[Br_2][H]} \qquad \textbf{(vi)}$$

ونجد من العلاقة (ii) أيضاً أنّ:

$$[H] = k_2[H_2][Br] /(k_3[Br_2] + k_4[HBr])$$

وبتعويض [Br] من العلاقة (iv) تؤول العلاقة السابقة إلى ما يلي:

$$[H] = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_5}[Br_2]\right)^{1/2}[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad \text{(vii)}$$

وبالتعويض في العلاقة (vi) نحصل على ما يلي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3k_2\left(\frac{k_1}{k_5}[Br_2]\right)^{1/2}[H_2][Br_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad \text{(viii)}$$

أو بالشكل التالي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad \text{(ix)}$$

أو بالشكل:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad \text{(26-4)}$$

ويُلاحظ من مقارنة العلاقة (26-4) مع العلاقة (i) أنّ:

$k` = k_4/k_3$ و $k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$

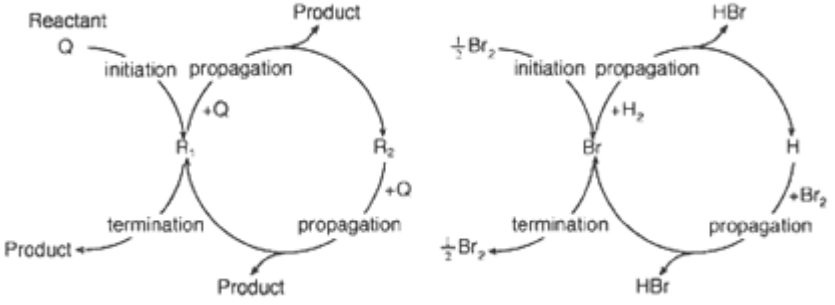
في بداية التفاعل، عندما يكون [HBr] صـــغير جداً بالمقارنة مع [Br_2]، فإنّه يمكن إهمال الحد الثاني في مخرج العلاقة (26-4) وتؤول عندئذٍ إلى الشكل البسيط التالي:

$$v_o = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2} \qquad \text{(xi)}$$

ويكون طول السلسلة في هذه الحالة:

$$\gamma = \frac{v}{v_i} = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_1[Br_2]} = k_2(k_1k_5)^{-1/2}[H_2][Br_2]^{-1/2} \qquad \text{(27-4)}$$

تُمثّل تفاعلات الهالوجينات مع الهيدروجين وخاصـةً تفاعل البروم مع الهيدروجين كما في الشـكل (2-4).



الشكل (2-4) تمثيل تفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين.

ب- تفاعل الكلور مع الهيدروجين:

دُرس التفاعل الحراري والفوتوكيميائي بين الهيدروجين والكلور بشكل كبير، ويُظهر تشابهاً لتفاعل البروم مع الهيدروجين، ولكن الآلية تكون أكثر تعقيداً حيث تتأثر الآلية بوجود الأكسجين. تُعد الآلية التي فرضها **كوهرينك** (Gohring) عام 1921 من أكثر الآليات التي تحقق بشكل مرضي قانون السرعة التجريبي، حيث وُجد أنّ سرعة التفاعل التجريبية للتفاعل الفوتوكيميائي تُعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{kI[H_2][Cl_2]}{m[Cl_2]+[O_2]([H_2]+[Cl_2]/10)} \qquad (28\text{-}4)$$

حيث تُمثّل I شدة الضوء الممتص، و k و m ثوابت. تكون الآلية المفروضة هي التالية:

$$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2Cl$$
$$Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H$$
$$H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl$$
$$H + O_2 \xrightarrow{k_4} HO_2$$
$$Cl + O_2 \xrightarrow{k_5} ClO_2$$
$$Cl + X \xrightarrow{k_6} ClX$$

حيث تُمثّل X أيّ نوعٍ قادرٍ على نزع ذرات الكلور. لم تؤخذ خطوة الفصم $2Cl \rightarrow Cl_2$ لأنّ جذور الكلور تُنزع بفعالية أكثر بالتفاعلين 5 و6. وبما أنّ عملية إعادة اتحاد ذرات الكلور هي تفاعل من المرتبة الثانية بالنسبة لذرات Cl فإنّ سرعتها تكون منخفضة جداً عندما يكون [Cl] منخفضاً، وهذه تكون الحالة العامة في الآلية السابقة. تكون الجذور حاملة السلسلة هي Cl و H وتُطبق عليهما فرضية الحالة المستقرة.

تُعطى سرعة التفاعل (تشكّل HCl) من هذه الآلية بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] \approx k_3[H][Cl_2] \qquad (i)$$

حيث تكون سرعة المرحلة الثالثة أسرع من المرحلة الثانية، ويعطي تطبيق فرضية الحالة المستقرة على Cl، باعتبار سرعة تشكّلها في الخطوة الأولى هي 2I، بالعلاقة التالية:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2I - k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] - k_5[Cl][O_2] - k_6[Cl][X] = 0 \qquad (ii)$$

ويكون من أجل H ما يلي:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Cl][H_2] - k_3[H][Cl_2] - k_4[H][O_2] = 0 \qquad (iii)$$

ونستنتج من هذه العلاقة أنّ:

$$[Cl] = \frac{k_3[H][Cl_2] + k_4[H][O_2]}{k_2[H_2]} \qquad (iv)$$

وبتعويض هذه العلاقة في العلاقة (ii)، وبإهمال الحد الحاوي على $[O_2]^2$ لصغره، ينتج معنا ما يلي:

$$[H]=\frac{2Ik_2[H_2]}{k_3k_6[Cl_2][X]+[O_2](k_2k_4[H_2]+k_3k_5[Cl_2]+k_4k_6[X])} \qquad (v)$$

وبتعويض [H] في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$v=\frac{2Ik_2k_3[H_2][Cl_2]}{k_3k_6[Cl_2][X]+[O_2](k_2k_4[H_2]+k_3k_5[Cl_2]+k_4k_6[X])} \qquad (29\text{-}4)$$

تتوافق هذه العلاقة مع العلاقة (4-28) التجريبية.

يكون التفاعل الحراري أكثر تعقيداً من العلاقة السابقة وذلك لأنّ تفكك Cl_2 يمكن أن يحدث على سطح جدران وعاء التفاعل، ويأخذ قانون السرعة الشكل العام التالي:

$$\frac{d[HCl]}{dt}=\frac{k`[H_2][Cl_2]^2}{m`[Cl_2]+[O_2]([H_2]+n`[Cl_2]} \qquad (30\text{-}4)$$

ج- تفاعل اليود مع الهيدروجين:

دُرس تفاعل الهيدروجين مع اليود كثيراً من قبل **بودينشتاين** (Bodenstein) في الفترة – 1894 1899، وبقي الاعتقاد سائداً أنّ هذا التفاعل ثنائي الجزيئة حقيقي يتم في مرحلة واحدة حتى 1959. بيّن **سوليفان** (Sullivan) في عام 1959 وجود جذور حرة في الجملة عند الدرجات 600 K < لذلك فرض الآلية التالية:

$$I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$$

$$2I + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

حيث يكون التوازن الأول سريعاً والتوازن الثاني بطيئاً، وتُعطى سرعة التفاعل من المرحلة البطيئة، أي:

$$v=\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt}=k_2[H_2][I]^2 \qquad (i)$$

ونكتب من أجل التوازن الأول:

$$K_1=\frac{[I]^2}{[I_2]}\Rightarrow[I]^2=K_1[I_2] \qquad (ii)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) ينتج لدينا:

$$v=\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt}=k_2K_1[H_2][I_2]=k[H_2][I_2] \qquad (31\text{-}4)$$

أي أنّ التفاعل من المرتبة الثانية، ويكون $k = k_2K_1 = k_2k_1/k_{-1}$، وبالتالي تكون الطاقة التنشيطية للتفاعل هي: $E_a = E_2 + E_1 - E_{-1}$.

وبالإضافة إلى ذلك فُرضَ تشكّل لمعقد فعّال خطي، *[I- -H- -H- -I]، والذي يربط بين H_2I و I مع الناتج HI، لذلك فرضت الآلية التالية للتفاعل:

$$I_2 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} 2I$$

$$H_2 + I \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H_2I$$

$$H_2I + I \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

وبحيث يكون التوازنان الأولان سريعان بينما التوازن الثالث فبطئ، ومن ثم تكون سرعة التفاعل هي:

$$v = k_3[I][H_2I] \qquad (iii)$$

نكتب من التوازن الثاني ما يلي:

$$K_2 = \frac{[H_2I]}{[I][H_2]} \Rightarrow [H_2I] = K_2[H_2][I] \qquad (iv)$$

وبالتعويض في العلاقة (iii) ينتج لدينا:

$$v = k_3K_2[H_2][I]^2 \qquad (v)$$

ولكن من التوازن الأول يكون:

$$K_1 = \frac{[I]^2}{[I_2]} \Rightarrow [I]^2 = K_1[I_2] \qquad (vi)$$

وبالتعويض في العلاقة (v) نحصل على علاقة السرعة:

$$v = k_3K_1K_2[H_2][I_2] = k[H_2][I_2] \qquad (vii)$$

وهي تُحقق قانون السرعة التجريبي، وبحيث يكون: $k = k_3K_1K_2$.

انتهت المحاضرة الثامنة
د مروة رباح