حركية التفاعلات المعقدة

Kinetics of Complex Reaction

- ما تم دراسته كان للتفاعلات البسيطة فقط التي تحتوي تفاعلاتها على حد واحد ورتبة تفاعل تمثل بعدد صحيح .
- معظم التفاعلات الكيميائية تكون اكثر تعقيداً .
- التفاعلات الكيميائية تحدث خلال ميكانيكية(Mechanism) من عدة خطوات او التفاعلات الاولية .

تنقسم التفاعلات الكيميائية الى:

1- التفاعلات العكسية reversible reactions

2- التفاعلات المتوازية parallel reactions

3- التفاعلات المتتابعة consecutive reactions

4- التفاعلات السلسلية chain reactions

Elementary Reactions التفاعلات الاولية

- يقصد بالتفاعلات الاولية التفاعلات التي تحدث خلال خطوة واحدة
- مثال :

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

$$O_3 \xrightarrow{k_1} O_2 + O$$

$$O + O_2 \xrightarrow{k_2} O_3$$

$$O_3 + O \xrightarrow{k_3} 2O_2$$

- كل مرحلة من المراحل السابقة تمثل تفاعل اولي ومجموعها يسمى ميكانيكية التفاعل .
- وكون التفاعل يتكون من عدة تفاعلات اولية لذا يسمى تفاعلاً معقداً

جزيئية التفاعل Molecularity

- هي مجموع اعداد جزيئات او ذرات او ايونات المواد المتفاعلة في التفاعل الاولي
- في التفاعل :

$$O_3 \xrightarrow{k_1} O_2 + O$$

احادى الجزيئية نظرا لاشتراك جزىء واحد من الاوزون

- الخطوة الاولى احادية التفاعل unimolecular $O_3 \xrightarrow{k_1} O_2 + O$
- الخطوة الثانية ثنائي الجزيئية biomolecular $O + O_2 \xrightarrow{k_2} O_3$
- معظم التفاعلات اما احادية او ثنائية الجزيئية ونادر ما تكون ثلاثية Termolecular او اكثر

لان احتمال تصادم ثلاثة جسيمات (جزيئات او ايونات --الخ) او اكثر تتوفر لهم شروط التفاعل (طاقة التنشيط –والوضع المناسب) في نفس اللحظة غير محتمل

قوانين سرعة التفاعل

Rate Laws for Elementary Reaction

- للتفاعلات الاولية الاتية :

$$O_3 \xrightarrow{k_1} O_2 + O$$
$$O + O_2 \xrightarrow{k_2} O_3$$
$$O_3 + O \xrightarrow{k_3} 2O_2$$

- قانون السرعة للتفاعلات:

$$r_1 = -\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[O\ ]}{dt} = k_1[O_3]$$

$$r_2 = -\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d[O\ ]}{dt} = \frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_2][O\ ]$$

$$r_3 = -\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{d[O\ ]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[O_2]}{dt} = k_3[O_3][O\ ]$$

- سرعة اختفاء الاوزون:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O_2][O\ ] + k_3[O_3][O\ ]$$

- سرعة تكون الاكسجين:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O_2][O\ ] + 2k_3[O_3][O\ ]$$

- سرعة تكون ذرة الاكسجين:

$$\frac{d[O\ ]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O_2][O\ ] - k_3[O_3][O\ ]$$

التفاعلات العكسية

- لقد تم دراسة حركيه جميع التفاعلات سابقا على افتراض ان التفاعلات تحدث في الاتجاه المباشر فقط ولكن هذا الافتراض ساري المفعول فقط على التفاعلات التي تقع حاله توازنها بعيد في جانب المواد الناتجة ,وعندما تكون الحاله غير ذالك فان المواد الناتجة تبدأ بتفاعل معاكس للتفاعل المباشر تزداد سرعته كلما زاده كميه المواد الناتجة حتى تصبح مساوية لسرعه التفاعل المباشر عندما يصل التفاعل الى حاله اتزان وتكون محصله السرعة مساوية للصفر وتسمى هذه التفاعلات بالتفاعلات العكسية .
- ومن الامثله :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longleftrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

نفرض ان التفاعل العكسي من الرتبه الاولى في الاتجاه المباشر والعكسي وهذا التفاعل له حالتين

الحاله الاولى : عندما يبدأ التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة فقط .

$$A \xleftrightarrow{k_1} B$$

t=0	A=0	B=0
t=t	A=a-x	B=X

- عند الاتزان

$$A = (a - x_e) \qquad B = x_e$$

المطلوب ايجاد قانون التفاعلات العكسية :

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

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

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

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

بضرب الطرفين فى $-(K_1+K_{-1})$

$$\int_0^x \frac{-(k_1 + k_{-1})dx}{k_1 a - (k_1 + k_{-1})x} = -(k_1 + k_{-1})\int_0^t dt$$

$$\left|\ln[k_1 a - (k_1 + k_{-1})x]\right|_0^x = -(k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln[k_1 a - (k_1 + k_{-1})x] - \ln k_1 a = -(k_1 + k_{-1})t$$

بضرب الطرفين فى *–1*

$$-\ln[k_1 a - (k_1 + k_{-1})x] + \ln k_1 a = +(k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t \Rightarrow (1)$$

$$\because \frac{dx}{dt} = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e$$

عند الاتزان

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e$$

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

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

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

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

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 a}{x_e} \Rightarrow (2)$$

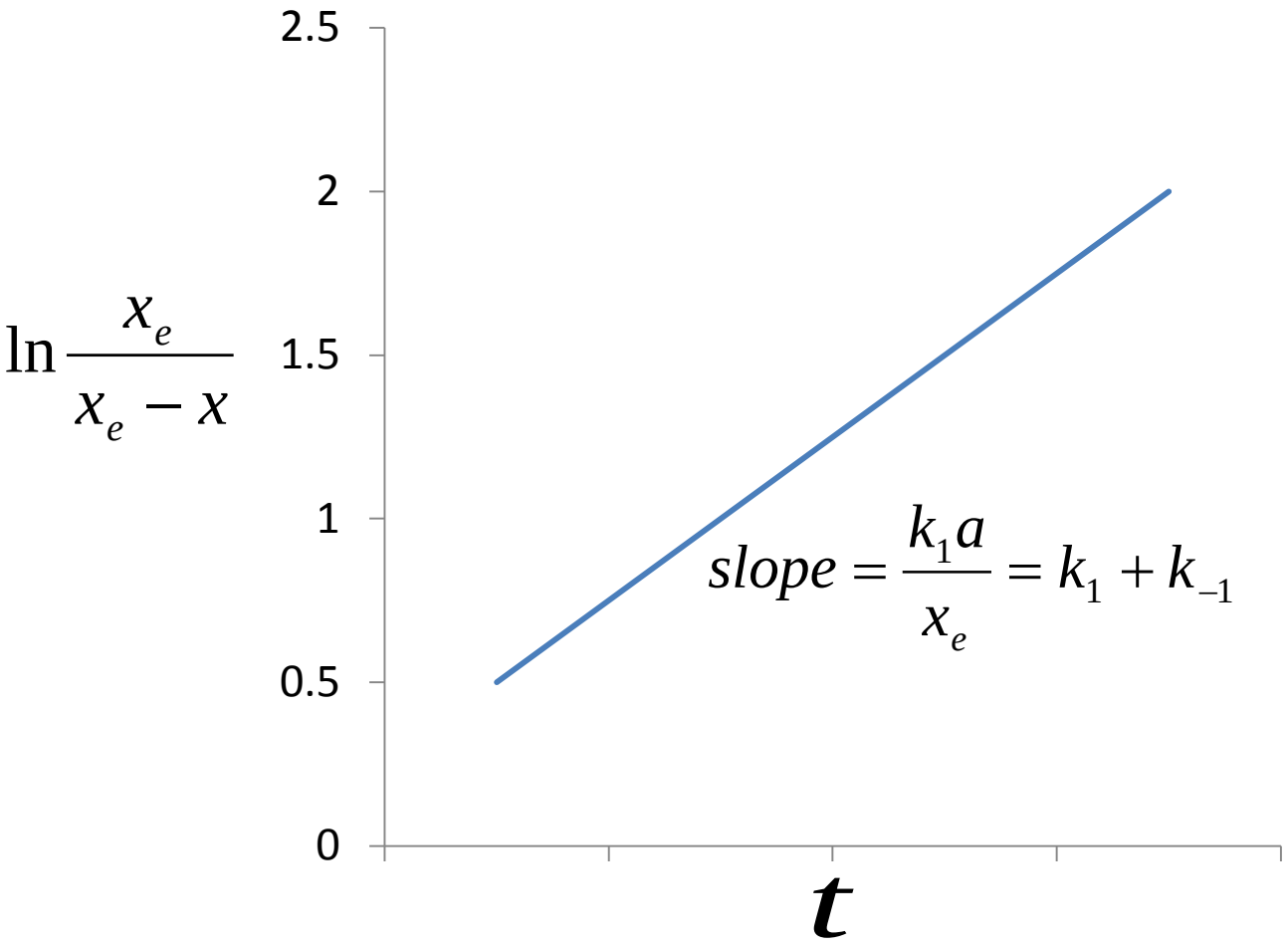
بالتعويض من المعادلة 2 فى المعادلة 1 عن قيمة (K_1+K_{-1})

$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - \frac{k_1 a}{x_e} x} = \frac{k_1 a}{x_e} t$$

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

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

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



الحالة الثانية :

- الناتج لايساوي صفر

$$A \overset{k_1}{\longleftrightarrow} B$$

$at \;\; t = 0$	a	b
$at \; t = t$	$a - x$	$b + x$
$at \; t \; = \infty$	$a - x_e$	$b + x_e$

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

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

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

بضرب الطرفين فى $-(K_1+K_{-1})$

$$\int_0^x \frac{-(k_1 + k_{-1})dx}{k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x} = -(k_1 + k_{-1})\int_0^t dt$$

$$\left|\ln[k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x]\right|_0^x = -(k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln[k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x] - \ln(k_1 a - k_{-1} b) = -(k_1 + k_{-1})t$$

بضرب الطرفين فى *1–*

$$-\ln[k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x] + \ln(k_1 a - k_{-1} b) = +(k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t - - - (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}(b + x_e)$$ عند الاتزان

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

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

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

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

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{x_e} \Rightarrow (2)$$

بالتعويض من المعادلة 2 فى المعادلة 1 عن قيمة (K_1+K_{-1})

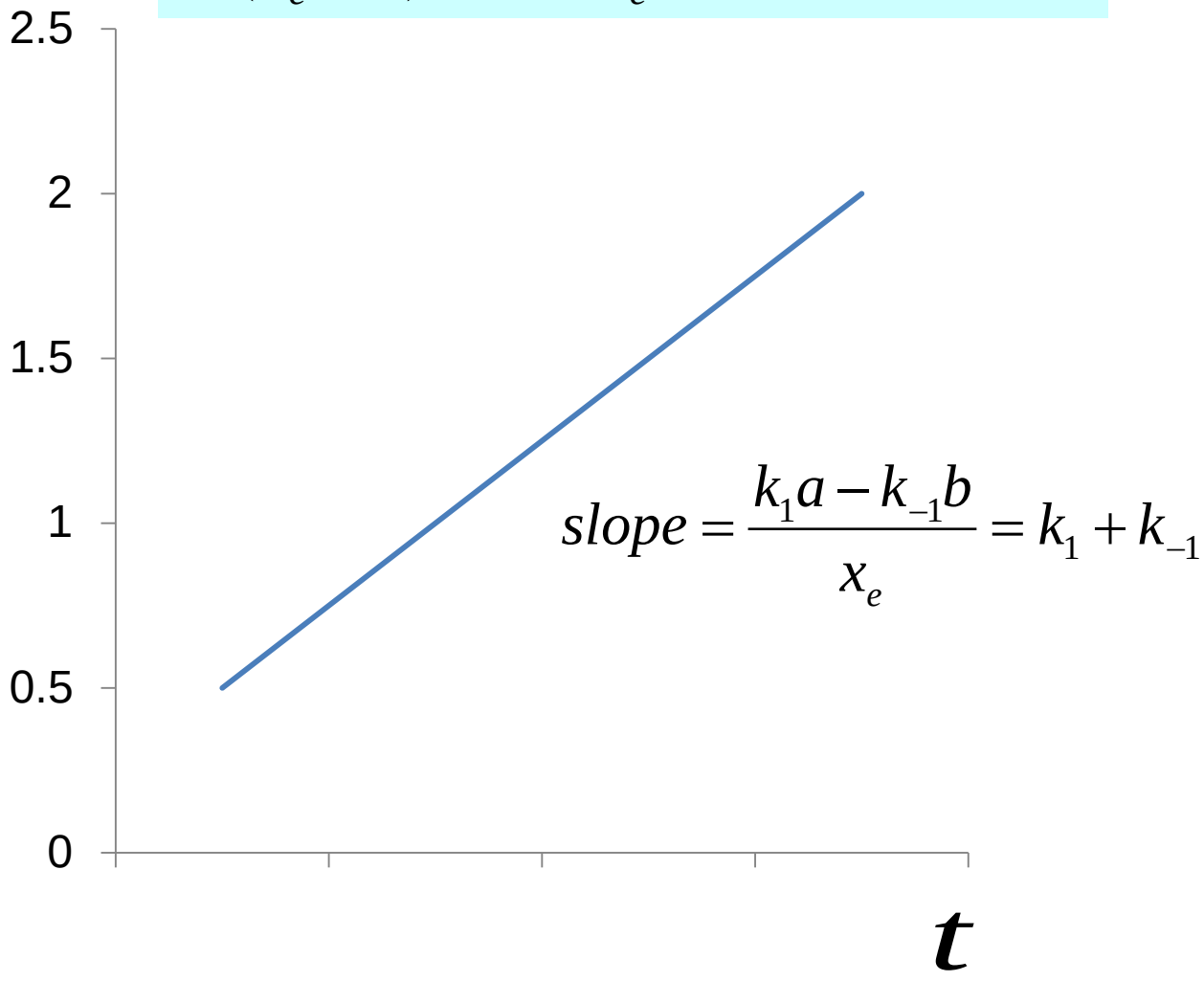
$$\ln \frac{(k_1 a - k_{-1} b)}{(k_1 a - k_{-1} b) - \frac{(k_1 a - k_{-1} b)}{x_e} x} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{x_e} t$$

$$\ln \frac{(k_1 a - k_{-1} b)}{(k_1 a - k_{-1} b)(1 - \frac{x}{x_e})} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{x_e} t$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{x_e} t = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{x_e} t = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x}$$



$$slope = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{x_e} = k_1 + k_{-1}$$

- كتاب الحركية الكيميائية
- د/ سليمان الخويطر 137-145