تفاعلات السلسلية

Chain Reactions

التفاعلات السلسلية

تحتوي التفاعلات السلسليةعلى عدد من الخطوات المتسلسلة التي يشترك فيها تكون المواد الوسطية النشطة تسمى نواقل السلسلة مثل -

الجذور الحرة free radicals

مثل ($CH_3\bullet$, $C_2H_5\bullet$)

والذرات الحرة free atoms

مثل N, O

ويتم خلال هذه الخطوات ايضاً استهلاك هذه المواد الوسطية وانتاجها مرة اخرى

وهكذا فإن كمية قليلة من المواد الوسطية تؤدى الى انتاج كمية كبيرةمن النواتج

مثل تفاعلات الاحتراق والانفجار وبلمرات الاضافة

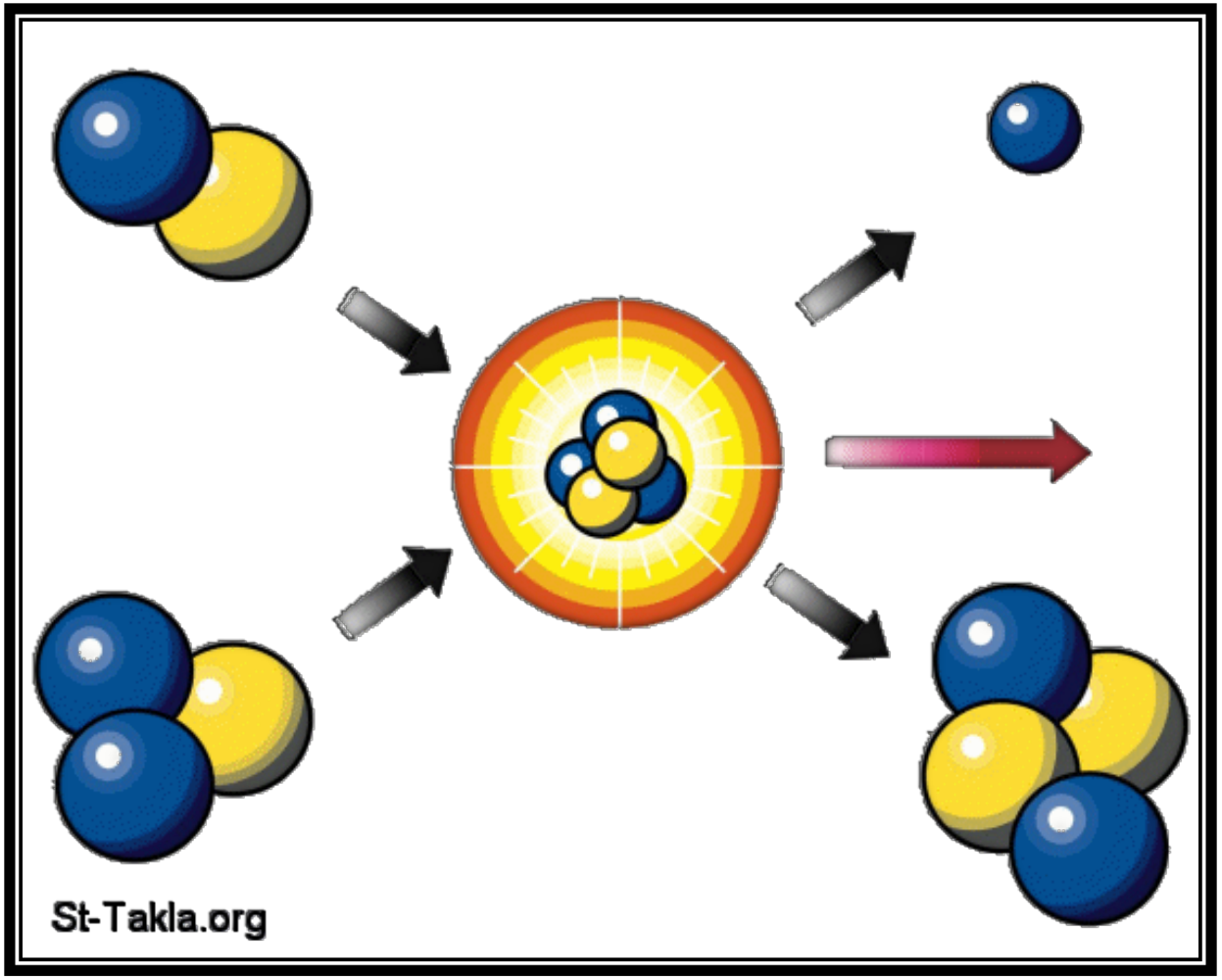
الفرق بين التفاعلات المتتابعة والسلسلية ان الاولى تظهر فيها المواد الوسطية في خطوة اولية واحدة فقط

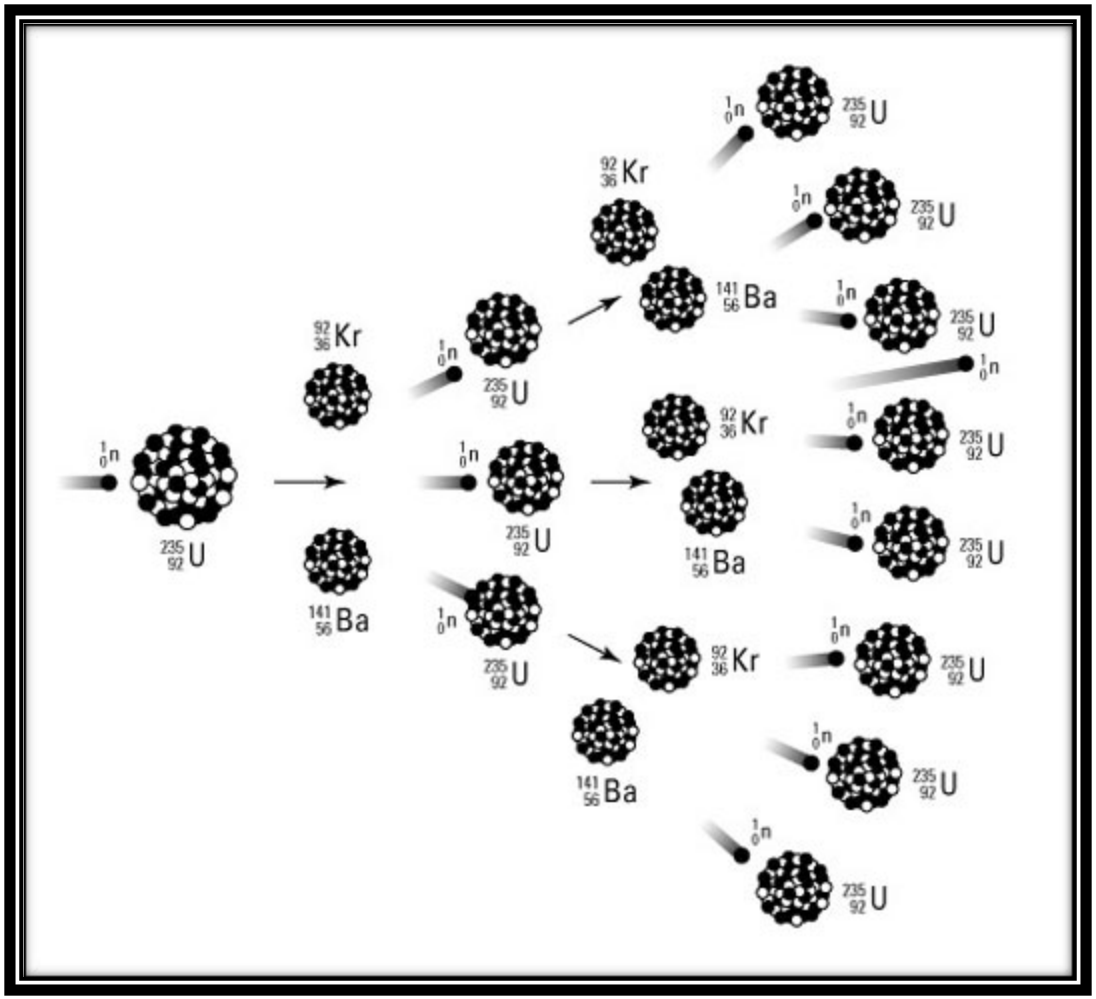
مراحل تفاعل السلسلة :-

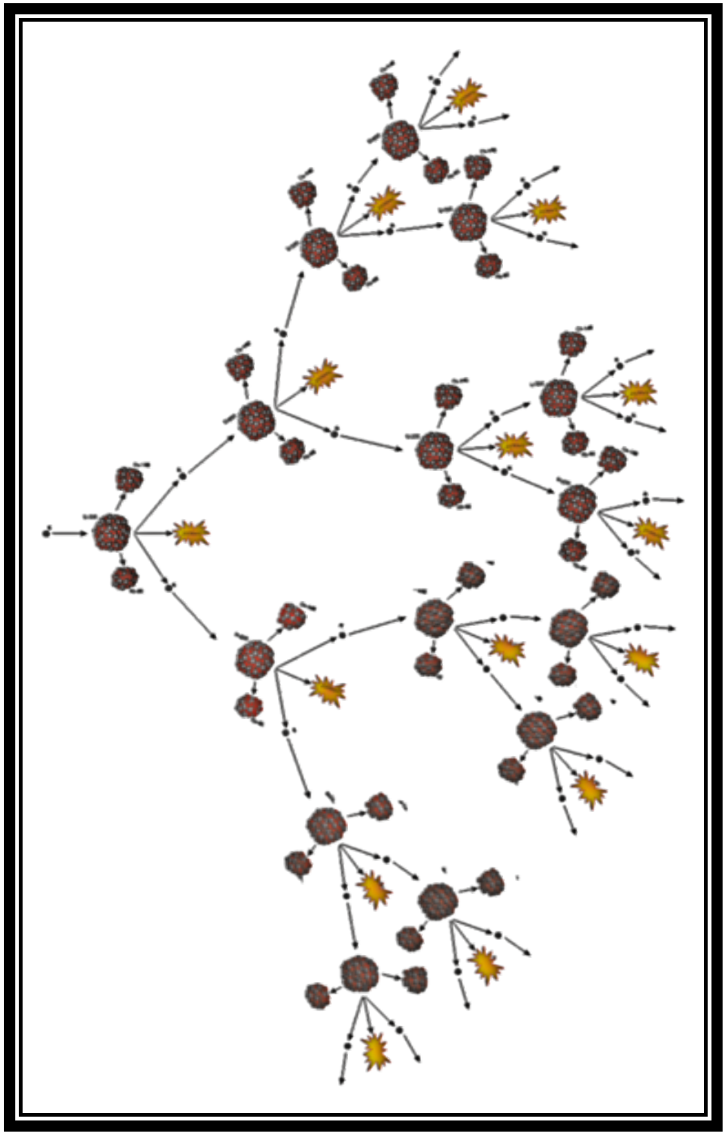
أولاً: تفاعلات الاستهلال –الشروع- (*Initiation reactions*)

ثانياً: تفاعلات الانتشار (*Propagation reactions*)

ثالثاً: تفاعلات الانتهاء (*Termination reactions*)


St-Takla.org


$^{1}_{0}n$
$^{235}_{92}U$
$^{92}_{36}Kr$
$^{141}_{56}Ba$



تفاعلات السلسلية تحتاج في البداية إلى (إثارة)

تفاعل الهيدروجين مع البروم

أثبتي أن القانون التجريبي تنطبق عليه مكانيكية التفاعل المعطاة

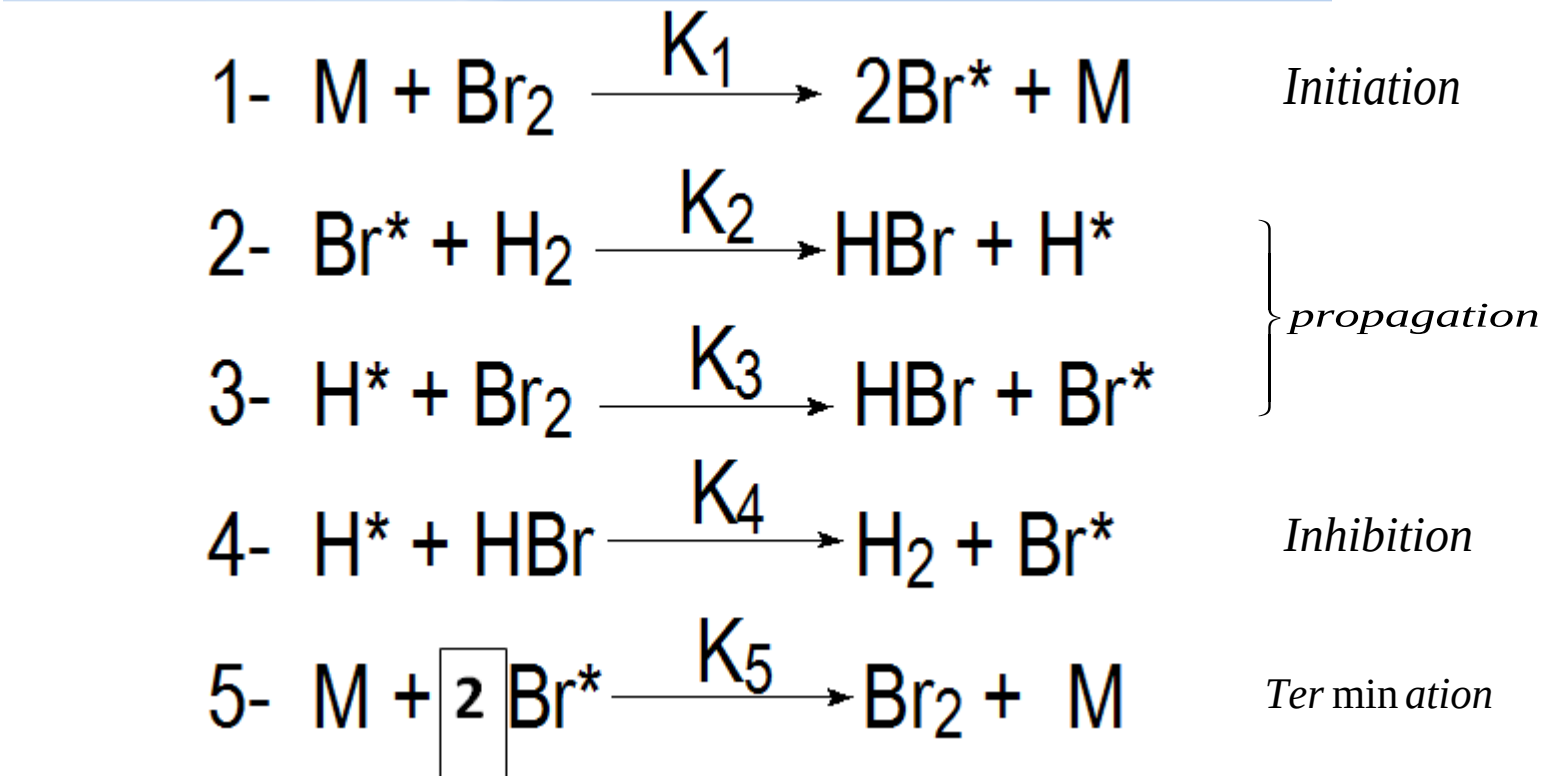
مثال ص187:

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr \qquad (6\text{-}1)$$

لقد وجد أن قانون سرعة التفاعل التجريبي لهذا التفاعل كما يلي

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{K\,[H_2]Br_2]^{1/2}}{1 + K'\,[HBr]/[Br_2]}$$

أثبتي إن قانون التجريبي تنطبق عليه الميكانيكية المقترحة التالية:


1- M + Br2 K1 2Br* + M
Initiation
2- Br* + H2 K2 HBr + H*
3- H* + Br2 K3 HBr + Br*
propagation
4- H* + HBr K4 H2 + Br*
Inhibition
5- M + 2 Br* K5 Br2 + M
Ter min ation

الحل

الخطوات

1) أوجدي معدل تكوين الناتج في المعادلة العامة :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \mathrm{K}_2[\mathrm{Br}^*][\mathrm{H}_2] + K_3[H^*][Br_2] - K_4[HBr][H^*] \qquad \textbf{(6-2)}$$

2) ننظر إلى المعادلة السابقة ونبحث عن المركبات النشطة أو الذرات النشطة أو أي مركب غير موجود في المعادلة العامة فانجد أنه $Br\ ,\ H$

3) نوجد معدل تكوين الذرات النشطة أو المركبات النشطة الموجودة في المعادلة السابقة ونساويها بصفر (6-3)

$$\frac{d\,[H^*]}{dt} = K_2[H_2][Br^*] + K_3[Br_2][H^*] - K_4[HBr][H^*] = 0 \qquad (6\text{-}3)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2K_1\,[M][Br_2] - K_2[H_2]\,[Br^*] + K_3[Br_2][H^*] + K_4[HBr][H^*] - 2K_5\,[HBr][Br^*]^2 = 0 \qquad (6\text{-}4)$$

4) نحاول رياضيا أن نحل معادلتين (6-3),(6-4) لتخلص من الذرات التي لا يمكن قياسها معمليا.

معرفة المركبات النشطة (الذرات أو الجذور الحرة) بدلالة مواد معلومة في المعادلة العامة.

$$2K_1[\mathrm{Br}_2] - 2\mathrm{K}_5[Br^*]^2 = 0$$

$$2\mathrm{K}_1[Br_2] = 2K_5[Br^*]^2$$

$$[Br^*]^2 = \frac{\mathrm{K}_1}{\mathrm{K}_5}[Br_2]$$

$$[Br^*] = \left(\frac{\mathrm{K}_1}{\mathrm{K}_2}\right)^{1/2}[\mathrm{Br}_2]^{1/2} \qquad \textbf{(6-5)}$$

بالمثل نوجد ذرة $[\mathrm{H}^*]$

$$\frac{d[H^*]}{\mathrm{dt}} = K_2[H_2][Br^*] - \mathrm{K}_3[Br_2][\mathrm{H}^*] - \mathrm{K}_4[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}^*] = 0$$

$$\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{1}{2}}K_2[\mathrm{H}_2][\mathrm{Br}_2]^{\frac{1}{2}} - \mathrm{K}_3[\mathrm{Br}_2][\mathrm{H}^*] - \mathrm{K}_4[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}^*] = 0$$

$$K_3[H^*][Br_2] + K_4[HBr][H^*] = \left(\frac{k_1}{K_2}\right)^{1/2} K_2[H_2][Br_2]^{1/2}$$

$$[H^*](K_3[Br_2] + K_4[HBr]) = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2} K_2[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$[H^*] = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{1}{2}} K_2[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]} \qquad \textbf{(6-6)}$$

5) نطبق (6-6) على المعادلة الأولى ولكن قبل التعويض نحاول اختزال المعادلة (6-2)

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \mathrm{K}_2[\mathrm{Br}^*][\mathrm{H}_2] + K_3[H^*][Br_2] - K_4[HBr][H^*] \qquad \textit{(6-2)}$$

$$\mathrm{K}_2[\mathrm{Br}^*][\mathrm{H}_2] + K_3[H^*][Br_2] - K_4[HBr][H^*] = 0$$

$$\mathrm{K}_2[H_2][\mathrm{Br}^*] - \mathrm{K}_4[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}^*] = \mathrm{K}_3[Br_2][H^*]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2K_3\ [Br_2][H^*] \qquad \textbf{(6-7)}$$

من المعادلتين (6-6)و(6-7) نحصل على:

$$[H^*] = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{1}{2}} K_2[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]} \qquad \textbf{(6-6)}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2K_3\ [Br_2][H^*] \qquad \textbf{(6-7)}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2K_2 K_3 \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{3/2}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]}$$

بقسمة البسط والمقام على $K_3[Br_2]$

$$\frac{d[HBr]}{dr} = \frac{2K_2 \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \left(\frac{K_4}{K_3}\right)([HBr]/[Br_3])} \qquad \textbf{(6-8)}$$

وهذا المطلوب اثباتة...

مثال أخر

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

المعادلة التجريبية :

$$\frac{-d(CH_3CHO)}{dt} = k\,[CH_3CHO]^{3/2}$$

الميكانيكية المقترحة :

$$CH_3CHO \xrightarrow{K_1} CH_3^{\cdot} + CHO^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} + CH_3CHO \xrightarrow{K_2} CH_4 + CH_3CO^{\cdot}$$

$$CH_3CO^{\cdot} \xrightarrow{K_3} CH_3^{\cdot} + CO$$

$$2\,CH_3^{\cdot} \xrightarrow{K_4} C_2H_6$$

الحل

1) نوجد معدل : $\frac{-d(CH_3CHO)}{dt}$

$$\frac{-d(CH_3CO)}{dt} = K_1[CH_3CHO] + K_2[CH_3CHO][CH_3] \quad _ (1)$$

بهذه المعادلة ظهرت مجموعة نشطة بالتالي نوجد معدل تكوينها ..

$$\frac{dCH_3}{dt} = K_1[CH_3CHO] - K_2[CH_3][CH_3CHO] + K_3[CH_3CO] - 2K_4[CH_3]^2 \text{—(2)}$$

بهذه المعادلة ظهرت مجموعة نشطة جديدة بالتالي نوجد معدل تكوينها

$$\frac{dCH_3CO}{dt} = K_2[CH_3][CH_3CO] - K_3[CH_3CO] \quad \text{———(3)}$$

هنا لم تظهر أي ذرة نشطة بالتالي

2) نساوي المعادلة 3 بالصفر ..

$$K_2[CH_3][CH_3CO] - K_3[CH_3CO] = 0$$

$$K_2[CH_3][CH_3CO] = K_3[CH_3CO]$$

$$[CH_3CO] = \frac{K_2}{K_3} \quad [CH_3][CH_3CO] \qquad \text{——(4)}$$

بجمع المعادلتين 2 و3 :

$$K_1[CH_3CHO] - 2K_4\,[CH_3]^2 = 0$$

$$[CH_3]^2 = \frac{K1}{2K4}\,[CH_3CHO]$$

$$[CH_3] = \left(\frac{K1}{2K4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} \qquad \text{——(5)}$$

نعوض عن 5 في1 :

$$\frac{-d(CH_3CO)}{dt} = K_1[CH_3CHO] + K_2[CH_3CHO][CH_3] \quad _ (1)$$

$$\frac{-d(CH_3CO)}{dt} = K_1[CH_3CHO] + K_2[CH_3CHO] \left(\frac{K1}{2K4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}$$

$$\frac{d(CH_3CO)}{dt} = K_2 \left(\frac{K1}{2K4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

حيث :

$$K = K_2 \left(\frac{K1}{2K4}\right)^{1/2}$$

$$\frac{d(CH_3CO)}{dt} = K \quad [CH_3CHO]^{3/2}$$