

الباب الحادي عشر

التفاعلات السريعة

مقدمة:

انتشرت مجالات التفاعلات السريعة فى الآونة الأخيرة مع ظهور الأجهزة الالكترونية والأتمتائية الحديثة ويمكن تعريف التفاعلات السريعة بأنها تلك التى لا يمكن دراستها كينائيكيا بالطرق التقليدية. ولا يمكن القول بان التفاعل ذات ثابت السرعة الكبير يكون سريعاً.

حيث أن هذا الثابت يعتمد على درجة الحرارة ويمكن أن يقال عن التفاعل أنه سريع إذا كانت الطاقة الفعالة لذلك التفاعل منخفضة ولكن انخفاض تركيز المتفاعلات يؤدي إلى بطئ سير التفاعل وبالمثل إذا كان التفاعل أحادى الجزيئية فإن سرعة الانحلال ربما تكون سريعة أما إذا كان معدل التخميد فى ميكانيكية التفاعل كبير فإن سرعة تحول المتفاعلات إلى نواتج تكون بطيئة.

ويمكن التعبير عن التفاعل بأنه تفاعل سريع إذا كانت فترة نصف العمر لذلك التفاعل تقل عن عدة ثوان وذلك باستخدام تركيزات عادية.

وقد درست بعض التفاعلات السريعة بطريقة الانسياب (التدفق) وتتضمن هذه التفاعلات شقوقاً حرة. والمعروف أن أجهزة القياس الحديثة تكون حساسة وسريعة للتعرف على أصناف الشقوق الحرة المتواجدة فى أزمنة قد تصل إلى ميلي ثانية وقد درست العديد من التفاعلات السريعة والتي تحدث فى الأوساط السائلة خصوصاً تلك التى تتضمن أيونات أو إلكترونات فى الوسط المائى بمعنى أنها تكون أيونات أو إلكترونات مهترته ويعتبر أن أسرع التفاعلات من هذا النوع هو تعادل الأيونات أو الإلكترونات.

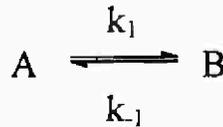


وقد وجد أن ثابت السرعة لذلك التفاعل هو $1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ عند 25°C . وهناك العديد من التفاعلات ذات الأهمية البيولوجية مثل تلك المحفزة بالأنزيمات والجدول التالى يوضح المدى من أنصاف أعمار التفاعلات التى يمكن دراستها فى هذا المجال.

جدول رقم (1): مدى أنصاف عمر مقاسه بتقنيات التفاعلات السريعة

نصف العمر/ثانية	التقنية
10^3-10^{-3}	الطريقة العادية
$1-10^{-3}$	الانسياب المتوقف والثابت
$1-10^{-6}$	الوميض والانحلال الكيميائي النبضي
$1-10^{-5}$	الرنين النووي المغناطيسي
10^4-10^{-9}	الرنين الإلكتروني المغزلي
$1-10^{-5}$	القفز الضغطى
$1-10^{-6}$	القفز الحرارى
$10^{-6}-10^{-9}$	الفلورة

وقد أمكن دراسة تفاعلات عند مختلف الظروف والتي تسير بمعدل سريع ففى تفاعل تصل طاقة التنشيط له إلى 100 kJ/mole تقل سرعته بمعدل يصل إلى 10^8 إذا انخفضت درجة الحرارة من 300 إلى 200 درجة مطلقاً. وبانخفاض من تركيز المتفاعلات فى التفاعلات الثنائية الجزيئية تنخفض سرعته من 1.0 mole m^{-3} إلى $10^{-6} \text{ mole m}^{-3}$ وتنقص السرعة للتفاعل بمعدل 10^{10} مرة. وتكون الحاجة ملحة للطرق التحليلية السريعة وذلك عندما يكون ثابت الإتزان قيمته كبيرة.



ويكون

$$\therefore k_1 = k_{-1} K_{eq}$$

ويمكن قياس k_{-1} ، فإذا كانت K_{eq} معروفة فإن ثابت السرعة للتفاعل الأمامى k_1 يمكن حسابه.

طرق التعامل مع التفاعلات السريعة:

وهناك طريقتان للتعامل مع هذه التفاعلات السريعة تتضمن الأولى تقسيم التقنية الخاصة بالقياس وذلك على النحو التالي:

أ- طريقة الاضطراب:

يتعرض النظام المتزن لحالة اضطراب ويمكن بعد ذلك الوصول إلى حالة أتران جديدة وبسرعة كبيرة.

ب- طريقة التنافس:

فالعوامل الفيزيائية تسبب اضطرابا في النظام وتكون منافسا للتفاعل الكيميائي. فعلى سبيل المثال فإن عملية الفلورة في التفاعلات الضوئية هي عملية فيزيائية وتتلفس في ذلك مع العمليات الكيميائية. والتقنيات المستخدمة في هذه التفاعلات السريعة صممت لكي تمكن التفاعلات من الحدوث بسرعة كبيرة ويلي ذلك تتبع خط سير التفاعل بالتحليل. (1) الطرق الانسيابية. (2) اللهب. (3) التحليل الضوئي بالوميض والإشعاع النابض. (4) طريقة الرنين النووي المغناطيس. (5) طريقة أنابيب الاصطدام. (6) طريقة حزمة الجزيئات. (7) طريقة الاسترخاء.

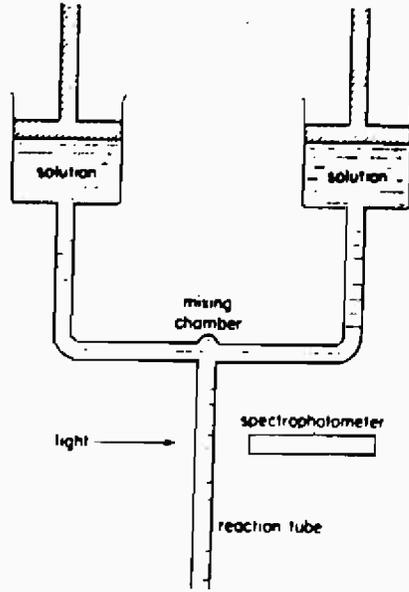
أولا: طرق الانسيابية (التدفق)

وهي من أوائل الطرق المستخدمة والتي لازالت ذات أهمية حتى الآن والجهاز المستخدم والمصمم عن طريقة هارترج وروجتون في 1923 والمبين في الشكل رقم (1) يتكون من غرفة للخلط وينساب منها المتفاعلات إلى أسفل الأنبوبة وبسرعة كبيرة وفي معظم الأحيان يتم تحليل الخليط المتفاعل بالطريقة الطيفية والأساس النظري لهذه الطريقة تعتمد على قياس تركيز المتفاعل كعامل للمسافة على طول أنبوبة الانسياب وذلك بقياس الامتصاص أو أية خاصية فيزيائية أخرى مثل التوصيل وذلك على مسافات مختلفة على طول الأنبوبة ويرتبط معدل التغير في تركيز المتفاعل (A) مع المسافة وكذا مع سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} / \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

حيث أن dx/dt هي سرعته الانسياب.

فإذا كانت سرعة الانسياب 10 m s^{-1} وتم القياس على مسافة (10^{-2} m) من الخلط فتكون هذه المسافة مكافئة لزمن التفاعل وقدره $10^{-3} \text{ s} = (10^{-2}/10) \text{ s}$ وفي هذه الطريقة يمكن قياس تفاعلات متصل منها فترة نصف العمر للتفاعل إلى ميلي ثانية.

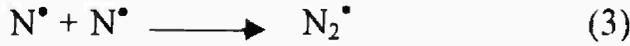


شكل (1): جهاز هارتريج وروغتون للانسياب المستمر.

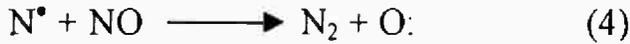
1- التفاعلات الغازية في أنابيب الانسياب:

في الأنظمة الانسيابية تمت دراسة تفاعلات غازية مشتملة على ذرات أو شقوق حرة وعندها يمرر الغاز عند ضغط منخفض نسبيا (عدد من التور) وذلك بسرعة انسيابية قدرها 10^3 cm s^{-1} خلال أنبوبة تفريغ كهربية ويمكن قياس تفاعلات الشقوق الحرة الناتجة عند مسافات تصل إلى 1 m أسفل أنبوبة التفريغ وأمكن بهذه الطريقة دراسة تفاعلات الشقوق الحرة مع بعضها البعض أو تلك الحادثة بين الشقوق الحرة والجزيئات المتفاعلة المضافة إلى تيار الغاز. وقد أمكن اكتشاف العديد من أجهزة التقنية

مثل الأطياف المنبعثة أو الممتصة أو الضيائية الكيميائية (انبعاث الضوء فى تفاعل كيميائى) أو تسريب تيار الغاز إلى جهاز مطياف الكتلة أو مطياف الرنين المغزلى الإلكترونى ومن التجارب التى أجريت فى هذا المجال عملية المعايرة فى وسط غازى للذرات والمبين فى الجهاز الموافق (شكل رقم 2). فعندما يمر تيار من النيتروجين الخالى من الأكسجين خلال أنبوبة التفريغ فإننا نحصل على ذرات من النيتروجين وعند اتحاد ذرات النيتروجين المنفصلة يظهر وميض أصفر بلون القش دليل على تكوين نيتروجين جزيئى مثار.



وتجرى المعايرة فى الوسط الغازى لحساب تركيز ذرات النيتروجين وذلك بإضافة أكسيد النيتريك وتتكون حينئذ ذرات الأكسوجين تبعاً للمعادلة التالية:



وبإضافة المزيد من NO ينبعث ضوء لونه أزرق نتيجة اتحاد ذرات الأكسجين مع ذرات غاز النيتروجين

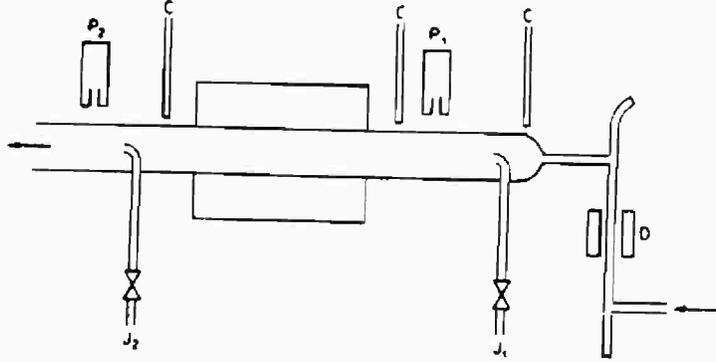


حيث M تمثل غاز حامل (نيتروجين غاز غير مفكك فى هذه الحالة) وفى نقطة النهاية للمعايرة يتم حصد كل ذرات النيتروجين عن طريق أكسيد النيتريك ويتوقف انبعاث الوميض.

وإذا استمر إضافة أكسيد النيتريك بعد نقطة النهاية يظهر وميض هوائى أصفر

مخضر وذلك من فوق أكسيد النيتروجين المثار تبعاً للتفاعل التالى:





شكل (2): رسم تخطيطي لأنبوبة الانسياب السريع للتفاعل الغازي. D : أنبوبة تفريغ كوارتز ومثبر. J₁, J₂ : مضخة للغازات المضافة، P₁, P₂ : مضاعف ضوئى أو إلكترونى. F : فرن، C : مضاحات للهواء البارد.

2- مفاعلات الدفع للتفاعلات فى الأوساط السائلة:

يوجد نوعان من مفاعلات الدفع لدراسة تفاعلات فى الأوساط السائلة

i- مفاعل مقلب:

بخلط المتفاعلات فى وعاء التفاعل المزود بمقلب قوى. تزال النواتج من الوعاء بنفس طريقة الدفع ويتم التحليل فى نفس وعاء التفاعل ويتم تحليل النواتج الخارجة من الفتحة الخارجية.

(2) مفاعل متوقف الانسياب:

يتم خلط المتفاعلات ويحدث التفاعل داخل المفاعل (أنبوبة الدفع) كما هو موضح فى الشكل (3). يتوقف الانسياب فجأة عن طريق إدخال مكبس والتى تعتبر تحليل سريع ويواصل التفاعل حدوثه عند نقطة معينة خلال الأنبوبة.

من التقنييدات المصاحبة لطرق الانسياب ما يلي:

(أ) خواص حركية الغازات أو حركية المياه:

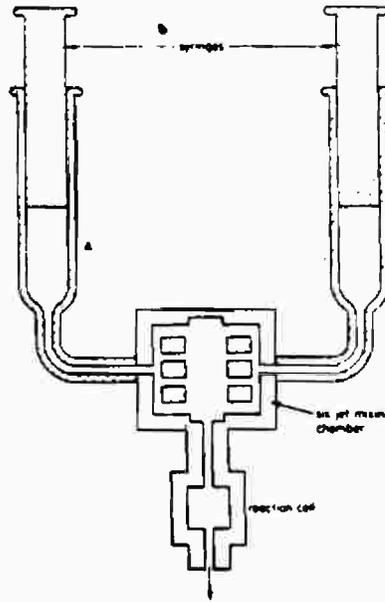
نتيجة للخلط أو الانسياب الفجائي والسريع يفقد المحلول لزوجته ويحدث اضطراب في نتائج الانسياب لذا يوجد حدى أقصى لسرعة الانسياب. والتفاعلات التى تقل فترة العمر فيها عن 10^{-3} sec لا يمكن دراستها فى أنظمة الانسياب.

(ب) ضغط الغاز:

فى التفاعلات الغازية خلال أنبوبة الانسياب تستخدم ضغوطا منخفضة وتكون هذه الضغوط كافية لتلاشى التغيرات فى التركيز والتى تحدث بالانتشار أكثر من حدوثها بالتفاعل الكيميائى.

(ج) حجم المتفاعل:

مطلوب استخدام حجم كبيرة من المتفاعلات. وفى التجارب الخاصة بانسياب السوائل. فى الانابيب ذات أقطار تصل إلى 5 mm تستهلك فى كل مرة من $3-4 \text{ dm}^3$ من المتفاعلات. واستخدام أنابيب ذات فتحات ضيقة يقلل الحجم إلى $20-30 \text{ cm}^3$ لكل تجربة. وإذا كانت المتفاعلات غالبية الثمن يمكن استخدام محقن يعمل ميكانيكيا وذلك لانقاص حجم المتفاعل إلى 6 cm^3 .



شكل (3): جهاز توقف الانسياب.

ثانياً: اللهب:

من التقنيات المستخدمة للتفاعلات السريعة تلك التي تحدث في اللهب المستقر. فإذا سمح للمتفاعلات في الانتشار خلال اللهب تسمى العملية عملية انتشار خلال اللهب ولكن إذا خلط المتفاعلات قبل دخولها إلى اللهب يقال عنها تفاعلات لهب - قبل الخلط - وتتحدد طبيعة ودرجة حرارة اللهب من ضغط الغازات التي تغذى اللهب.

(أ) اللهب المخفف:

عند ضغوط منخفضة يكون متوسط المسار الحربيين التصادمات في الجزيئات طويلاً وتكون منطقة التفاعل كبيرة ويكون الزيادة في درجة الحرارة طفيفاً. ويسمى اللهب باللهب المخفف ومن التفاعلات في هذا المجال تلك التي تحدث بين عناصر الاقلاء والهالوجينات أو هاليدات الألكيل. يمرر الغاز فوق سطح فلز الاقلاء المسخن وينتشر الغاز الناتج والمشبع ببخار الفلز خلال تيار من الهالوجين أو بخار الهاليد عن ضغوط منخفضة. ومن الأمثلة على ذلك التفاعلات التالية:



والتي تحدث في اللهب المخفف. فإذا كان معروفا لدينا معاملات الانتشار أمكن تعيين ثابت سرعة التفاعل. وذلك من قياس أبعاد منطقة تفاعل اللهب وضغوط المتفاعلات. ومن سوء الخط فإن قيم معاملات الانتشار عند ظروف اللهب لم تتحدد بعد لذا فإن ثوابت السرعة للتفاعلات بهذه التقنية ليست من الدقة بمكان. كما أن تكون نواتج من الدقائق الصلبة تؤدي كذلك إلى المزيد من الخطأ في النتائج التي نحصل عليها.

(ب) اللهب الساخن:

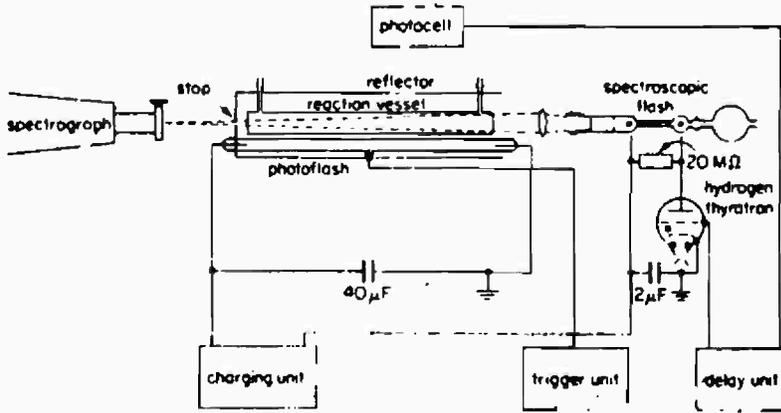
عند الضغوط العالية يكون متوسط المسار الحر قصيراً وكذا منطقة التفاعل تكون صغيرة. وإذا حدث تفاعل طارد للحرارة في اللهب تزداد درجة الحرارة بسرعة ويكون هناك تدرج واضح وحاد في درجة الحرارة خلال اللهب ويمكن الوصول لدرجة حرارة 3000 مطلقة وبسهولة.

ولوحظ طيف الانبعاث للكثير من الشقوق الحرة في اللهب الساخن مثل OH، NH، NH₂. وهذا اللهب تسبب في ظهور ظروف من عدم الإتزان والتي تختلف فيها الحرارة الإلكترونية والاهتزازية والانتقالية ودرس في هذا اللهب الانبعاث الضوئي الكيميائي وكذا التأين الكيميائي.

ثالثاً: التحلل بالضوء الوميضي والاحلال الكيميائي بالتعرض

للإشعاع النبضي:

التحليل بالضوء الوميضي من التقنيات الحديثة التي أدخلها كل من نوريس وورتر والتي بها يتم إنتاج الشقوق الحرة بتركيزات عالية فعلى الرغم من أن فترة نصف العمر لهذه الشقوق يصل إلى مئلي ثانية أو يقل يمكن التعرف عليها بطريقة التحلل الضوئي الوميضي عن طريق امتصاص الضوء والجهاز المستخدم موضح فى الشكل (4) ويوضح الجهاز أن المتفاعل ينحل بضوء شدته كبيرة تصل طاقته إلى 10 Joule وناجئة عن تفريغ عدد كبير من المكثفات.



شكل (4): جهاز التحلل الضوئي والحركية الطيفية.

ويتصل الوميض (الذى يبقى لمدة 100 ميكرو ثانية) بوحدة للتبطين ثم إلى سبكتروفلاش عمودى على الفوتوفلاش ويعمل السبكتروفلاش على فترات متباعدة تصل إلى 200 ميكرو ثانية بعد الفوتوفلاش ويسجل طيف الامتصاص على اللوحة الفوتوغرافية للاسكيتروسكوب وتتحول معظم الطاقة الضوئية إلى طاقة انفعالية وتظهر على هيئة طاقة حركية للشقوق الحرة مسببة زيادة مفاجئة فى درجة الحرارة.

وبهذه الطريقة أمكن تحديد طول الروابط الكيميائية وكذلك لحظّات القصور الذاتى للشقوق الحرة ومن أمثلتها: NH_2 ، C_3 ، CHO ، ClO وذلك بجانب الأصناف الثالثية لعديد من الجزيئات فى الأوساط الغازية والسائلة وتعرف سرعة التغير فى تركيزات المركبات الوسطية (والتي تحدث عن طريق التحلل الضوئى الوميضى) بالطيف الكينياتيكي. وتستخدم هذه التقنية فى دراسة حركية العديد من التفاعلات الضوئية السريعة سواء تلك التى تشتمل على تحلل أو أكسدة. وفى الطيف الكينياتيكي تسجل كل من الكينياتيكية والطيف للتفاعل وذلك بأخذ سلسلة من الصور للأطياف عند فترات زمنية متباعدة وكل صورة من هذه الصور تحتاج إلى تجربة مستقلة. وإذا استبدل الاسبكتروجراف بجهاز عديد الضوئى فإن الانبعاث من المتفاعل يظهر على عديد الضوئى لإعطاء علامة على شاشة الأوسيلوسكوب وتعرف هذه التقنية بالطيف الكينياتيكي وتعتبر من الطرق الناجحة فى دراسة التفاعلات بين الشقوق الحرة بعضها البعض وأيضا التفاعلات التى تحدث بين الشقوق والأيونات. فعلى سبيل المثال فى التحلل الضوئى الوميضى لليود استخدمت هذه التقنية لقياس سرعة الاتحاد بين ذرات اليود (I) الناتجة.



وقد درس التفاعل فى وجود عدد من الجزيئات مثل M حيث M تكون H_2 ، أو Ar ، أو Ne ، أو CH_4 ويتنافس التفاعل رقم (9) مع التفاعل التالى:



وقد أمكن قياس تركيز جزيئات اليود بتكبير الحزمة الضوئية عند 500 نانومتر ويمكن حساب تركيز ذرات اليود من العلاقة التالية:

$$[\text{I}^{\bullet}]_t = 2([\text{I}]_0 - [\text{I}_2]_t) \quad (11)$$

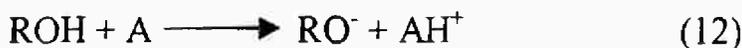
حيث ترمز t إلى الزمن، 0° ترمز إلى الظروف التى تسبق الوميض ومن هذه القياسات أمكن حساب سرعة التفاعلات (9)، (10) للعديد من الغازات. ومن التقنيات الأخرى المستخدمة فى هذا المجال التحلل الكيميائى النبضى. وفى هذه الحالة تمرر نبضات من

الإلكترونات من أشعة إكس خلال المحلول ويعنى مجال كيمياء الإشعاع بالتفاعلات التي تحدث بين الأيونات والإلكترونات.

رابعاً: طريقة الرنين المغناطيسى:

تستخدم كل من تقنيات الرنين النووي المغناطيسى وطيف الرنين البارامغناطيسى الإلكتروني في قياس تفاعلات الاستبدال السريعة والعلاقة البيانية بين الامتصاص والتردد تسمى أشكال الخط وتعطى معلومات عند انتقال الطاقة وتتغير اتساعات أشكال الخط عند حدوث تبادل سريع. فلو أخذنا في الاعتبار طيف n.m.r للكحول الجاف النقى ويتضمن الطيف كما هو مبين في الشكل رقم (5) الثلاثية الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل وكذا الرباعية المطورة للميثيلين ويمكن اكتشاف وجود كميات صغيرة من عناصر الأكلاء وذلك بظهور خط بروتون الماء بين النهايات العظمى. فإضافة الأكلاء ينتقل البروتون بين مجموعة OH وأصناف أخرى مثل H_2O ، OH^- وهذا يؤدي إلى ظهور ثلاثية الـ OH في قمة واحدة يحدث لها انبعاج بعد ذلك وتتغير علامة CH_2 إلى رباعية بسيطة.

ويعتبر معدل التغيرات في شكل الأطياف مقياس لمعدل تبادل البروتون وتحدث تغيرات في الطيف بإضافة الحمض أو القاعدة والتي تسبب تبادل بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الكحول مثل الإيثانول:



من تجارب الرنين النووي المغناطيسى يمكن قياس متوسط عمر زمنى يتراوح بين 1، 10^{-4} sec وثابت السرعة للتفاعل التالى:

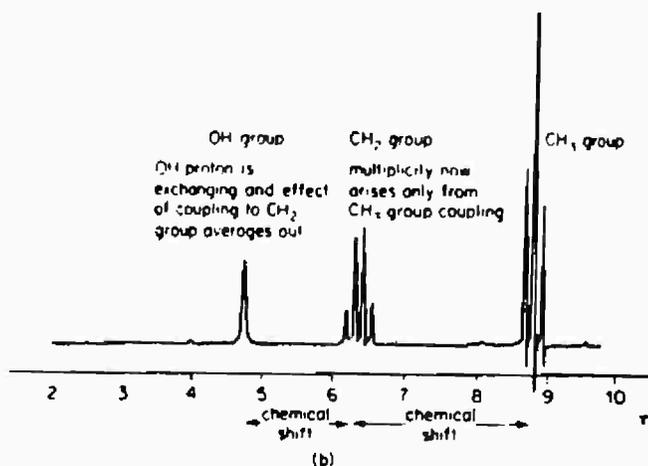
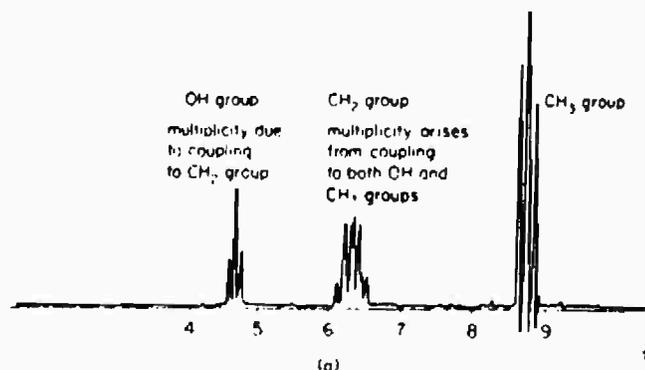


هو $8.8 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ وذلك عند حدوث التفاعل فى الميثانول.

أما تفاعلات الانتقال الإلكتروني لفترة عمر نصفى تتراوح بين 10^{-4} إلى 10^{-9} sec فيمكن دراستها بالرنين البارامغناطيسى الإلكتروني وق وجد أن ثابت السرعة للتفاعل التالى:



هو $5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

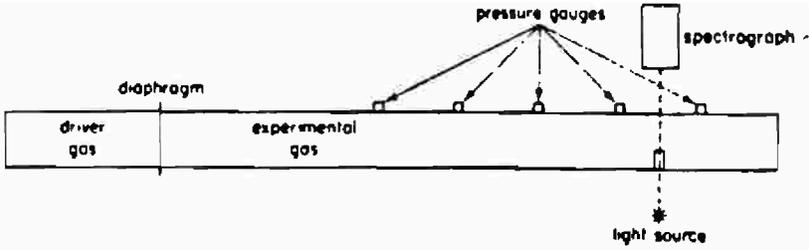


شكل (5): طيف الرنين النووي المغناطيسي لبخار الإيثانول النقي (أ) الطيف المفصل لكحول الإيثيل يظهر الانحرافات الكيميائية للأصناف المختلفة من البروتونات والتركيب الدقيق للتزاوج

(ب) في وجود القلوي بروتون الـ OH يتناول ثم تتزاوج مع H_2 .

خامسا: أنابيب الصدمة:

اكتشفت طريقة أنابيب الصدمة حديثا كواحدة من أحسن الطرق المستخدمة في دراسة التفاعلات الغازية المتجانسة السريعة عند درجات حرارة عالية. وفي هذه الطريقة يستخدم تركيز منخفض من الغاز المتفاعل وفي وجود زيادة من غاز خامل يتعرض لانضغاط إديباتيكي في صدمة موجية وذلك عند درجة حرارة تصل إلى 500 مطلقة أو أكثر والجهاز المستخدم موضح في الشكل رقم (6). ويحتوي على قسم لقيادة والذي يشتمل على غاز مدور - الهيدروجين أو هيليوم - حاجز وجزء للغاز المدروس.

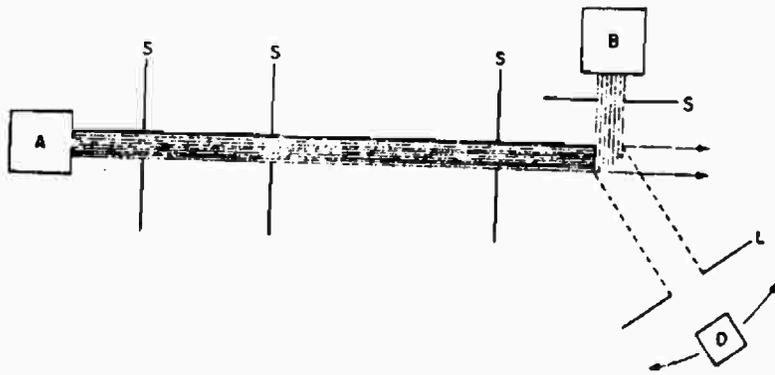


شكل (6): رسم تخطيطي لأنبوبة الصدمة

يوضع مقياس على طول الأنبوبة لقياس سرعة موجة الصدمة بانفجار الحاجز ينساب الغاز الساخن المصدوم خلال الأنبوبة بسرعة أكبر من سرعة الصوت وتظهر مقدمة الصدمة حدة كبيرة في كل من الضغط والحرارة وتصل درجة الحرارة إلى 5000 مطلقة في خلال واحد ميكرو ثانية. ويمكن تتبع خط سير التفاعل بقياس التغيير في الكثافة وكذا انبعاث أو امتصاص الطاقة وتتطلب تلك التقنية أنبوبة صدمة عريضة.

وقد درست تفاعلات خلف الموجة التصادمية ومنعكسة على قطعة من ورق الذهب وأمكن تحليل خليط التفاعل المتسرب من فتحة قلم على ورق الذهب والتي تعطي طيف كتلة مستمر للصنف المدروس كل 50 ميكرو ثانية. وقد درست العديد من تفاعلات الأكسدة والانحلال عند درجات حرارة عالية والتي لا يمكن التوصل إليها بأى تقنية أخرى. وتتصل كل من الحرارة والضغط بالخواص الهيدروديناميكية للموجات التصادمية والخواص الديناميكية الحرارية للغازات. والتفاعلات تكون متجانسة حيث

يكون زمن المشاهدة قصير مقارنة بالزمن اللازم لانتشار الجزيئات إلى الجدران. وتعتبر أنبوبة التصادمات ضمن جهاز يتم تركيبه ومن الضروري استعمال جهاز كهربى غالى الثمن. وتوجد هناك بعض التقييدات على الظروف الخاصة بالتجربة خصوصا موجة التصادم الناتجة عند سيرها داخل الأنبوبة. وذلك بسبب التكوين التدريجى لطبقة فاصلة بين الغاز المسخن بالتصادم والجدران الباردة لأنبوبة التصادم. ويمكن إجراء بعض التصحيحات لهذا السلوك ولكن مشاكل من هذا النوع تتطلب استخدام حاسب آلى لحساب سرعة التفاعل.



شكل (7): رسم تخطيطى لجهاز أشعة الجزيئات A: فرن، B: مصدر الشعاع الثانى، S: نافذة لمرور الشعاع، L: نافذة لجهاز القياس، D: جهاز القياس المتحرك.

سادسا: أشعة الجزيئات:

يصل طول متوسط المسار الحر للجزيئات الغازية إلى الأمتار عند ضغط يصل إلى 10^{-5} torr. فانسياب الجزيئات في شكل حزمة من الجزيئات الغير متصادمة وعندما تهبأ الظروف لكي يتقابل حزمتان فإن الجزيئات تنتشر في اتجاهات مختلفة ويمكن قياس عدد الجزيئات المنتشرة بالطرق المناسبة والرسم التوضيحي لجهاز حزمة الجزيئات موضحا في الشكل (7) مصدر الحزمة وفي أغلب الأحيان يكون فرنا. ويسمح للجزيئات بالمرور خلال مجموعة من الفتحات إلى غرفة الملاحظة وهناك مصدر آخر عمودى على المصدر الأول ويعطى حزمة أخرى ويمكن قياس سرعة الحزمة من حرارة المصدر المستخدم وتتحرك فتحة الكاشف والكاشف نفسه حول دائرة وتتركز بعد ذلك عند النقطة التي يتلاقى فيها الحزمتان. فى هذه الطريقة يمكن دراسة شدة الاستطارة كمعامل لزاوية الاستطارة والسرعة الابتدائية للحزمة وهذا النوع من الدراسة يوضح أنه فى التصادمات الثنائية الجزيئية يكون هناك ثلاث احتمالات:

(أ) استطارة (بعثرة) مرنة- تصادمات لا ينتج عنها انتقال للطاقة.

(ب) استطارة غير مرنة: تصادمات ينتج عنها انتقال للطاقة.

(ج) استطارة نشطة: تصادمات ينتج عنها تفاعل كيميائى.

وهناك العديد من التفاعلات والتي يمكن دراستها بهذه التقنية وتكون فى الصورة التالية:

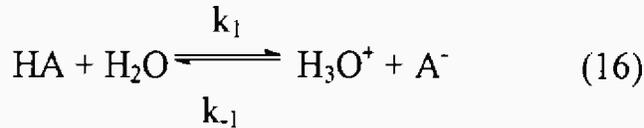


حيث R شق الألكيل أو ذرة هالوجين أو هيدروجين، X ذرة هالوجين، M فلز من فلزات الأقلء. والتقاطعات المتفاعلة تكون مقياس لاحتمال حدوث تفاعل عندما يصطدم جزئين معا. ويمكن اكتشاف المتفاعلات بدقة وسهولة. ونظر الأن فلزات الأقلء وهاليدات الفلزات هى أصناف لها ضغوط بخارية منخفضة فإن أى جزئ لم يتم التعرف عليه فإنه يتكثف على جدر الوعاء. وقد وجد أن التفاعلات بين أصناف لها تقاطعات متفاعلة صغيرة حوالى (1.0 nm^2) فإن الجزئ الناتج MX يتحرك ناحية الخلف أو بمعنى آخر فى الاتجاه الذى يقرب منه M. وللتفاعلات التى لها تقاطعات متفاعلة عالية يترك MX المجابهة وذلك فى الاتجاه الذى يقرب منه RX وبالرغم من ذلك فإنه ليس من الحكمة وضع تعميم يخص لكل التفاعلات الثنائية الجزيئية من هذه

النتائج ولقد أعطت هذه التجارب خطوة متقدمة لفهم ديناميكات العديد من العمليات الكيميائية.

سابعاً: طريقة الاسترخاء Relaxation method

كثير من التقنيات المستخدمة في هذا الباب يمكن استخدامها لدراسة الاسترخاء الكيميائي. ويسمح للنظام بالوصول إلى حالة الإتزان ثم تحدث اضطراباً وذلك باستخدام باعث فجائي (على سبيل المثال حرارة فجائية وضغط نظامي فجائي من موجة تصادمية) ثم يصل النظام إلى حالة أتران جديدة وتُقاس السرعة التي يصل بها النظام إلى حالة الأتران الجديدة باستخدام جهاز إلكتروني عالي السرعة ومن قياس الزمن اللازم لاسترخاء النظام يمكن قياس ثابت السرعة للتفاعل فعلى سبيل المثال يتفاعل الحمض الضعيف في الوسط المائي كالآتي:



ثابتى K_1 ، K_{-1} السرعة قيمتهما كبيرة وهي مناسبة لحساب قيم ثابتى السرعة باستخدام تقنية الاسترخاء.

نفرض أن a هي التركيز الكلى للمركب HA، x تركيز الأيونات عند زمن قدره t ، X_e هي تركيز الأيونات عند الأتران الجديد. سرعة التفاعل لهذه العملية تعطى بالقيمة التالية:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) - k_{-1} x^2 \quad (17)$$

عند الأتران

$$dx/dt = 0 \quad (18)$$

لذا تكون

$$k_1 (a - x_e) = k_{-1} x_e^2 \quad (19)$$

أى أن

$$k_1 a - k_1 - x_e - k_{-1} x_e^2 = 0 \quad (20)$$

والحيود الاتزان يقاس بالقيمة Δx

لذا

$$\Delta x = x - x_e \quad (21)$$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 - x - k_{-1} x^2 \quad (22)$$

$$= k_1 a - k_1 (\Delta x + x_e) - k_{-1} (\Delta x + x_e)^2 \quad (23)$$

بجمع المعادلتين (20) و (23) وإهمال القيم المربعة والمتضمنة Δx نحصل على

العلاقة التالية:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_{-1} x_e) \Delta x \quad (24)$$

بتكامل هذه المعادلة نحصل على

$$\ln \Delta x = -(k_1 + 2k_{-1} x_e)t + \text{constant} \quad (25)$$

حيث $t = 0$ ، $\Delta x = (\Delta x)_0$ ويكون الثابت

$$\text{constant} = \ln (\Delta x)_0$$

لذا

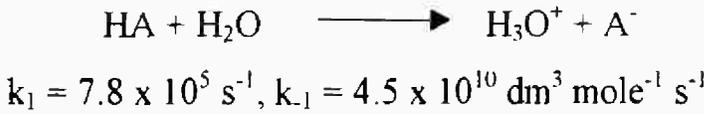
$$\frac{\ln (\Delta x)_0}{\Delta x} = + (k_1 + 2k_{-1} x_e)t \quad (26)$$

زمن الاسترخاء يتحدد بالزمن اللازم لكي يعبر النظام جزء من المسار قدره $1/e$ فى

ناحية الاتزان لذا

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-1} x_e} \quad (27)$$

وبقياس زمن الاسترخاء من حساب ثابت الاتزان k_1/k_{-1} أمكن حساب ثابتي السرعة k_1 ، k_{-1} كل على انفراد وباستخدام هذه الطريقة فإن ثابتي السرعة للتفاعل k_1 ، k_{-1} تكون



زمن الاسترخاء:

والمتطلب الأساس لقياس زمن الاسترخاء يأتي عن طريق اضطراب حاد متبوعاً بتحليل سريع في وجود خليط التفاعل.

توجد ثلاث طرق تقنية:

(i) حفز حراري:

يمرر خلال العينة تيار كهربائي فجائي وتتصادم الأيونات الناتجة مع جزيئات المذيب ويتسبب ذلك في تسخين المحلول. فإذا استخدمنا نبضات ميكروموجبة فإن الطاقة الدورانية التي تنتقل من جزيئات المذيب القطبية تتسبب في تسخين المحلول وتسبب أيضاً نبضات الليزر فوق حمراء انتقال الطاقة من جزيئات المذيب إلى المحلول وبهذه التقنية يمكن أن نستحث رفع درجة الحرارة إلى 10°C وتوجد عدة تفاعلات محفزة انزيميا تدرس بهذه الطريقة.

(ii) قفز ضغطي:

يكون ذلك مؤثراً في التفاعلات المصحوبة بتغير في الحجم والطريقة المناسبة لحدث قفز ضغطي يكون بصدمة موجبة أو بإدخال ضغط هيدروسناتيكي من انفجار حاجز.

(iii) نبض مجال كهربائي:

عندما يوضع محلول الكتروليتي ضعيف في مجال كهربائي عالي (10^5 V/cm) فإن الاتزان يخلل وتزداد قيمة ثابت تفكك الحمض وتستخدم هذه الطريقة لقياس ثوابت الاتزان للعديد من التفاعلات الخاصة بإضافة ونزع البروتون وكلها في حدود $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ويكون الانتشار هو العامل المتحكم في هذه الحالة.

أسئلة ومساائل على الباب الحادى عشر

- (1) تكلم عن مفاعلات الدفع للتفاعلات فى الأوساط السائلة موضحا التقيدات المصاحبة لطرق الانسياب.
- (2) أكتب ما تعرفه عن تقنية اللهب بنوعيه لدراسة التفاعلات السريعة.
- (3) أكتب نبذة مختصرة عن التحلل بالضوء الوميضى والانحلال الكيميائى بالتعرض للإشعاع النبضى.
- (4) يستخدم طريقة الرنين النووى المغناطيسى وطيف الرنين البارامغناطيسى الإلكترونى فى قياس تفاعلات الاستبدال السريعة. أشرح هذه العبارة.
- (5) أكتب أهمية تقنية أنابيب الصدمة فى دراسة التفاعلات الغازية المتجانسة السريعة عند درجات حرارة عالية.
- (6) تكلم عن طريقة الاسترخاء مع توضيح طرق التقنية المختلفة لقياس زمن الاسترخاء.

المراجع

المراجع العربية:

- (1) الكيمياء الفيزيائية جوردن م. باور الدار الدولية للنشر والتوزيع دار ماكجروهيل للنشر ١٩٩٠ ص ١٩٠-٣٤٧ (الديناميكا الحرارية) ص ٣٥١-٣٧٥ قاعدة الصنف.
- (2) الحرارة الديناميكا الحرارية تأليف مارك و. زيمانسكى وريتشارد هـ. ديتمان دار ماكجروهيل للنشر جمهورية مصر العربية - القاهرة ١٩٨١.
- (3) أسس الكيمياء العامة. د. عباس عباس العوضى وآخرون ١٩٨٨.
- (4) الكيمياء الفيزيائية د. حسن شحاتة، د. محمد فكرى الهادى، الدار المصرية اللبنانية (تحت الطبع).
- (5) مبادئ الكيمياء الفيزيائية. د. السيد على حسن وآخرين دار المعارف ١٩٨٦ ص ٤٣٥.
- (6) الكيمياء الفيزيائية. د. أحمد محمد عزام - الدار الدولية للنشر والتوزيع ص ٧١٢، ١٩٩٠.
- (7) أسئلة ومسائل على الكيمياء الفيزيائية د. محمد فكرى الهادى. د. حسن شحاتة، دار النشر للجامعات (تحت الطبع).

المراجع الأجنبية:

- (1) J.H. Sullivan, J. Chem. Phys., 30 (1959), 1292; J. Chem. Phys., 36 (1962), 1925.
- (2) J.O. Edwards, E.F. Greene and J. Ross, From Stoichiometry and rate law to mechanism. J. Chem. Ed., 45 (1968), 381.
- (3) L. Batt. Comprehensive Chemical Kinetics, 1 (1969), 1.

- (4) A.M. James. Practical Physical Chemistry, Churchill, London (1967).
- (5) H. Melville and B.G. Gowenlock. Experimental Methods in Gas Reactions, Macmillan, London (1964).
- (6) J.H. Purnell. Gas Chromatography, Wiley, New York (1962).
- (7) J.M. Wilson, R.J. Newcombe, R.R. Denaro and R.M.W. Rickett. Experiments in Physical Chemistry (2nd Edition), Pergamon, Oxford (1968).
- (8) W.F.K. Wynne – Jones and H. Eyring, J. Chem. Phys., 3 (1935), 492.
- (9) K.J. Laidler and J.C. Polanyi. Theories of Biochemical Reactions. Progr. Reaction Kinetics, 1 (1963), 41.
- (10) B.S. Rabinoutich and M.C. Flowers. Chemical activation. Q. Rev., Chem. Soc., 18 (1964), 122.
- (11) L. Rratt. Gaskinetics, Wiley, London (1969).
- (12) F.A. Lindemann. Trans Farady Soc., 17 (1922), 598.
- (13) C.N. Hinshelwood. Proc. R. Soc., A113 (1927), 230.
- (14) H.O. Pritchard, R.G. Sowden and A.F. Trotman – Dickenson. Proc. R. Soc., A218 (1953), 224.
- (15) B.G. Gowenlock. Arrhenius Factors in Unimolecular reactions. Q. Rev. Chem. Soc., 14 (1960), 133.
- (16) P.J. Robinson and K.A. Holbrook. Unimolecular Reaction, Wiley, London (1971).

- (17) N.B. Slater. Theory of Unimolecular Reactions, Methuen, London (1959).
- (18) K.J. Laidler and M.T.H. Liu Proc. R. Soc., A297 (1967), 365.
- (19) R.S. Baldwin and R.W. Walker, Branching Chain Reactions. Essays in Chem., 3, Academic Press (1972).
- (20) G.M. Burnett. The Study OF Radical Polymerization in Solution. Progr. Reaction Kinetics, 3 (1965), 449.
- (21) V.N. Kondratiev. Chain Reactions. Comprehensive Chemical Kinetics, 2 (1969), 81.
- (22) F.G.R. Gimblett. Introduction to the Kinetics of Chemical Chain Reactions, McGraw – Hill, London (1970).
- (23) C.W. Davie. Salt effects in solution kinetics. Progr. Reaction Kinetics, 1 (1963)in 161.
- (24) B. Perlmutter – Hayman. The Primary Kinetic Salt Effect in Aqueous Solution. Progr. Reaction Kinetics, 6 (1971), 239.
- (25) C.H. Rochester. Salt and Medium Effects on Reaction Rates in Cocentrated Solutions of Acdis and Bases. Progr. Reaction Kinetics, 6 (1971), 143.
- (26) G. Kohnstam. The Kinetic Effects of Pressure. Progr. Reaction Kinetics, 5 (1970), 335.
- (27) E.A. Moelwyn – Hughes. Chemical Statics and Kinetics of Solution, Academic Press – London (1971).
- (28) R.P. Bell. Rates of Simple Acid – Base Reactions. Q. Rev. Chem. Soc., 13 (1959), 169.