

الباب السابع

تفاعلات السلسلة

(العمليات المشتملة على ذرات منفردة أو شقوق حرة)

العمليات المشتملة على ذرات وشقوق حرة:

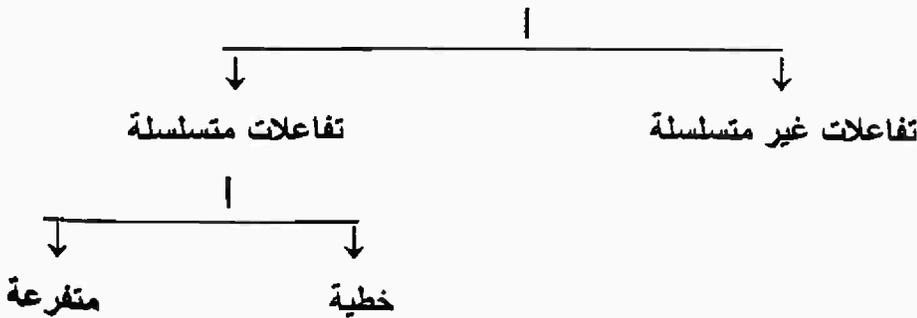
في بداية الدراسة الخاصة بالكيمياء الحركية للتفاعلات كان من المعتقد أن كل التفاعلات تحدث في خطوة واحدة تبعا للمعادلة الاستيكيومترية للتفاعل. وقد اتضح فيما بعد أن معظم التفاعلات الكيميائية تتم على خطوات وبالتالي تكون معظم التفاعلات معقدة. وقد وجد أنه في معظم التفاعلات تكون المتراكبات الوسطية، مثل: الذرات والشقوق الحرة ذات أهمية خاصة ويكون الشق الحر عبارة عن ذرة أو جزئ يحتوى على إلكترون منفرد أو أكثر. فالشقوق الأحادية تحتوى على إلكترون واحد غير مزدوج بينما الشقوق الثنائية، مثل: الأكسجين فتحتوى على زوج من الإلكترونات في حالتها المستقرة. وبالتالي تكون الشقوق بارا مغناطيسية وهذا هو سر نشاطها كيميائيا. فالجزيئات، مثل: أكسيد النيتريك، والأكسجين، $2,2$ -ثنائي فينيل - 1 - هيدرازيل البكريل تحتوى على إلكترونات غير مزدوجة وتعتبر شقوقا حرة.

أنواع التفاعلات المعقدة:

يمكن تقسيم التفاعلات المعقدة إلى المجموعات التالية:

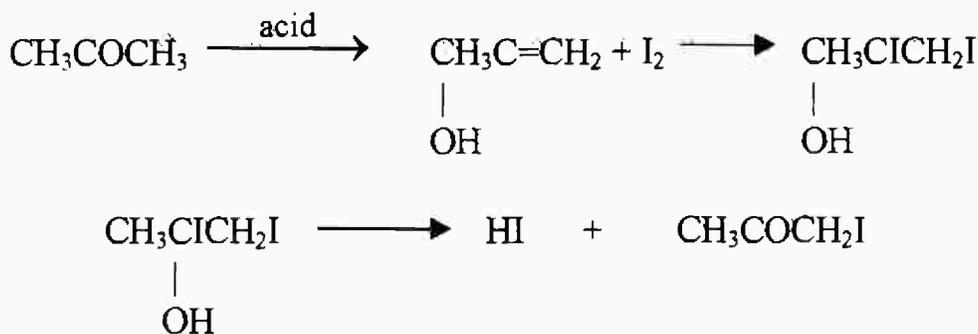
- (1) تفاعلات غير متسلسلة.
- (2) تفاعلات متسلسلة خطية.
- (3) تفاعلات متسلسلة متفرعة

التفاعلات المعقدة



1- التفاعلات غير المتسلسلة:

في التفاعلات المعقدة يتكون مركز نشط مثل الشق الحر أو الجزيء. وهذا يتفاعل ليعطي "مركب وسطي" ومن ثم نواتج للتفاعل. ولا يمكن للمركب الوسيط أن يعود ثانية إلى متفاعل، والمثال هو إضافة اليود إلى الأسيون في محلول حمضي، مثل:



2- التفاعلات المتسلسلة الخطية:

التفاعلات المتسلسلة تشمل ثلاث مراحل: (i) تنشيط السلسلة. (ii) نمو السلسلة.

(iii) إنهاء السلسلة.

المرحلة الأولى: تنشيط السلسلة:

وفي هذه المرحلة يتم تحفيز أو تنشيط التفاعل، وذلك عن طريق كسر في الرابطة الضعيفة للمتفاعل ليعطي شقا حرا والذي يعتبر حامل للسلسلة فيما بعد.

المرحلة الثانية: نمو السلسلة:

وفي هذه الخطوة يهاجم الشق الحر أحد المتفاعلات ليعطي جزيئ كنتاج وينتج شقا حرا آخر والذي يهاجم بدوره جزيئ متفاعل. وفي هذه الخطوة يستمر إنتاج أحد النواتج وحامل السلسلة.

المرحلة الثالثة: إنهاء السلسلة:

وفي هذه المرحلة تختفي الشقوق الحرة من وسط التفاعل إما بتفاعلها مع بعضها البعض أو بإعادة تنظيم الجزيئ بحيث يحصل على ناتج (إعادة ترتيب) للجزيئ. وفي هذا المرحلة تستهلك حاملات السلسلة وتنتهي السلسلة. وهذه الخطوات هي من الخصائص المميزة للتفاعلات المتسلسلة الخطية.

3- التفاعلات المتسلسلة المتفرعة:

فى بعض التفاعلات خصوصا تلك التى تحدث عند أكسدة الهيدروكربونات فى الوسط الغازى، يستمر بناء الشقوق الحرة فى النظام المدروس. ويتم ذلك عندما يتفاعل الشق الحر لينتج شقين حريين أو أكثر. فتفاعل الهيدروجين مع الأوكسجين يتم على خطوتين:



ويحدث هذا لأن الأوكسجين الجزيئى O_2 وذرة الأوكسجين فى الحالة المستقرة يعتبران صنفان ذو شقين. وفى هذه التفاعلات يزداد تركيز الشقوق الحرة زيادة مطردة وتزداد سرعة التفاعل فى وقت قصير مسببا انفجارا.

نظرية الحالة المستقرة (الدائمة):

فى التفاعلات المتسلسلة الخطية يحدث أن نصل إلى الحالة المستقرة بصورة سريعة. وبعد فترة زمنية تسمى "فترة السكون" يزداد تركيز الشقوق الحرة، ويبقى التركيز ثابتا أو مستقرا ولا يتغير مع الزمن حتى يحدث استهلاك للمتفاعلات. وهذا يدل على أن معدل تكوين الشقوق الحرة يساوى معدل استهلاكها، بمعنى أن:

$$\frac{d [\text{Radical}]}{dt} = 0 \quad (4)$$

ومن المعتقد أن الشقوق الحرة فى أى نظام تصل إلى حالة الثبات بسرعة كبيرة. وهذه النظرية تساعد كثيرا فى اشتقاق معادلة السرعة فى التفاعلات المتسلسلة. وبدونها يلزم حل العديد من المعادلات التفاضلية للوصول إلى قانون السرعة، وهذا من الصعوبة بمكان بدون استخدام الحاسوب. وهناك أمثلة عديدة يتم من خلالها تطبيق واستخدام هذه النظرية. ومن تلك الأمثلة: تفاعل الهيدروجين مع البروم، وانحلال الاستيالدريد. وسوف نتاولها بالتفصيل:

أ- تفاعل الهيدروجين مع البروم:

فى تفاعل الهيدروجين والبروم عند درجات حرارة تتراوح بين 200°C إلى 300°C وجد أنه تفاعل من النوع المتسلسل الخطى، بينما يكون تفاعل الهيدروجين واليود من النوع الثنائى الجزيئية البسيط. وقد وجد أن هناك توافقا بين ميكانيكية التفاعل المقترحة وبين النتائج العملية لسرعة التفاعل. والنتائج العملية لكل من (بودين شتين ولند) أعطت معادلة السرعة التالية لتفاعل الهيدروجين مع البروم.

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{K [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + K'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (5)$$

حيث أن K' تقترب قيمتها من 10، ولا تعتمد على درجة حرارة التفاعل.

وقد اقترحت ميكانيكية (من خمس خطوات) لشرح النتائج العملية لهذا التفاعل:

- (1) $\text{Br}_2 \xrightarrow{K_1} \text{Br}^{\bullet} + \text{Br}^{\bullet}$ chain (ابتداء السلسلة) (6)
initiation
- (2) $\text{Br}^{\bullet} + \text{H}_2 \xrightarrow{K_2} \text{HBr} + \text{H}^{\bullet}$ chain (نمو السلسلة) (7)
propagation
- (3) $\text{H}^{\bullet} + \text{Br}_2 \xrightarrow{K_3} \text{HBr} + \text{Br}^{\bullet}$ chain (نمو السلسلة) (8)
propagation
- (4) $\text{H}^{\bullet} + \text{HBr} \xrightarrow{K_{-2}} \text{H}_2 + \text{Br}^{\bullet}$ chain (منع نمو السلسلة) (9)
inhibition
- (5) $\text{Br}^{\bullet} + \text{Br}^{\bullet} \xrightarrow{K_{-1}} \text{Br}_2$ chain (إنهاء السلسلة) (10)
termination

وتنطبق الخطوات السابقة على جميع التفاعلات المتسلسلة الخطية. والخطوة

(4) هي خطوة غير عادية، حيث يهاجم الشق الحر أحد نواتج التفاعل. والنتائج تعطى

مثالا لتفاعل تتأثر فيه سرعة التفاعل بتركيز النواتج. وحاملات السلسلة: هي عبارة

عن ذرات الهيدروجين وذرات البروم المنفردة والتي يتم تكوينها باستمرار في خطوات النمو.

ولإثبات أن الميكانيكية المقترحة للتفاعل تتماشى مع النتائج العملية، فمن

الضروري اشتقاق معادلة السرعة. مع مراعاة ما يلي:

(1) التعبير عن سرعة التفاعل في خطوات.

(2) تطبيق نظام الحالة الثابتة على جميع الشقوق الحرة أو الذرات المنفردة في التفاعل المدروس.

(3) بالتحويل في المعادلات الجبرية يعبر عن تركيز الشقوق الحرة أو الذرات المنفردة بتركيز المواد المتفاعلة (جزيئات عادية).

(4) تحذف تركيزات الشقوق الحرة من معادلة السرعة.

ويمكن تطبيق الخطوات السابقة على التفاعل المذكور، كما يلي:

(1) السرعة المطلوبة هي سرعة تكون بروميد الهيدروجين أي أن:

$$\frac{d [\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2] - k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{H Br}]$$

(2) تطبيق نظرية الحالة الثابتة لكل من $[\text{Br}^\bullet]$ ، $[\text{H}^\bullet]$ نحصل على

$$\frac{d [\text{Br}^\bullet]}{dt} = 2k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2]$$

$$+ k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{H Br}] - 2k_1 [\text{Br}^\bullet]^2 = 0 \quad (12)$$

وكذلك:

$$\frac{d [\text{H}^\bullet]}{dt} = k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2] - k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{H Br}] = 0 \quad (13)$$

(3) وجمع المعادلتين السابقتين نحصل على المعادلة التالية:

$$2k_1 [\text{Br}_2] - 2k_1 [\text{Br}^\bullet]^2 = 0 \quad (14)$$

ومنها:

$$[\text{Br}^\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (15)$$

ومن معادلة رقم (13) نحصل على تركيز ذرة الهيدروجين كما يلي:

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2 [\text{H}_2][\text{Br}^\bullet]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (16)$$

بالتعويض في المعادلة (16) من المعادلة (15) عن تركيز البروم $[\text{Br}^\bullet]$ نحصل على:

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (17)$$

ويمكن تبسيط المعادلة رقم (17) بإضافة المعادلة رقم (13) إليها لتعطي:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2] \quad (18)$$

بالتعويض من المعادلة (17) في المعادلة (18) نحصل على

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_3 k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad (19)$$

وبقسمة البسط والمقام في المعادلة السابقة على $k_3[\text{Br}_2]$ نحصل على:

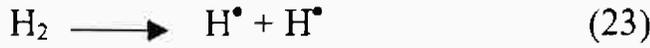
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_{-2}[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2]} \quad (20)$$

ويمكن الوصول إلى أن المعادلة (20) تكافئ المعادلة رقم (5) عندما تكون

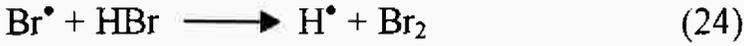
$$k = 2k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} \quad (21)$$

$$k' = k_{.2} / k_{.3} \quad (22)$$

ومن الملاحظ أن هناك خطوات غير ذات أهمية في هذا التفاعل، مثل: خطوة التنشيط التالية:



وخطوة التنشيط التالية:



وهي خطوة بطيئة جدا لدرجة أنه يمكن إهمالها. وتركيز ذرات الهيدروجين تقترب من 10^{-6} مرة قدر تركيز ذرات البروم، لذا فإن خطوة الإنهاء التي يدخل فيها ذرات الهيدروجين يمكن أن تهمل.

ميكانيكيات ريس وهيرزفيلد:

1- تجربة بانيث لمرآة الرصاص:

من التجارب الأولية لمعرفة أهمية الشقوق الحرة في انحلال المركبات العضوية في الوسط الغازي هي تجربة بانيث. وهي عبارة عن إمرار تيار من الهيدروجين خلال وعاء يحتوى على رابع ميثيل الرصاص $[\text{Pb}(\text{CH}_3)_4]$. ويمر تيار من الهيدروجين المشبع برابع ميثيل الرصاص خلال أنبوبة التفاعل كما هو موضح في الرسم المقابل شكل (1).

يوضع موقد عند الموضع (A). يتم ترسيب مرآة الرصاص عند الموضع البارد من الأنبوبة. فمن المقترح أن انحلال البخار نتج عنه راسب من الرصاص وشقوق حرة يتم ضخها إلى الخارج.



يتحرك الموقد إلى الموضع B الذي يبعد عن (A) بحوالى 20 cm. وقد وجد نتيجة لذلك أنه لم يتكون مرآة رصاصية جديدة عند B، ولكن اختفت تدريجيا مرآة الرصاص الأصلية عند (A). وتقل سرعة اختفائها كلما زادت المسافة بين (A)، (B). فمن

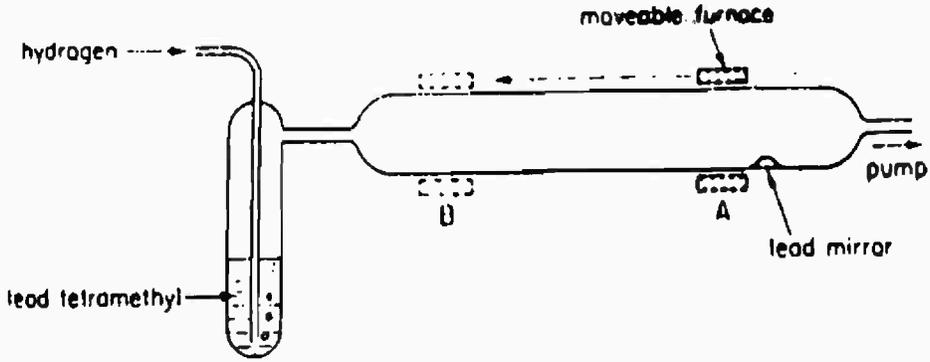


Figure 7.2 Paneth's apparatus for the removal of lead mirrors by methyl radicals

شكل (1): جهاز بانيث لإزالة مرآة الرصاص بشقوق الميثيل.

الواضح أن الشقوق الحرة المتكونة في التفاعل (25) هاجمت مرآة الرصاص الأصلية وكونت رابع ميثيل الرصاص المتطاير، والذي تم ضخه إلى الخارج



وكلما زادت المسافة (A-B) أكثر فأكثر يتحد العديد من شقوق الميثيل لتكوين غاز

الإيثان:

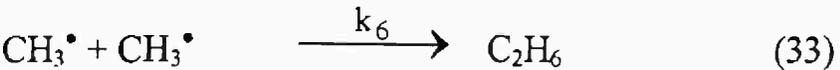
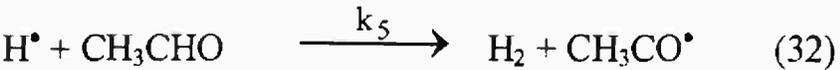
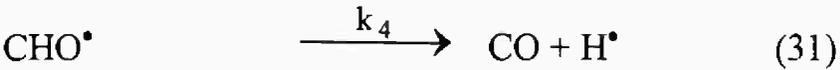
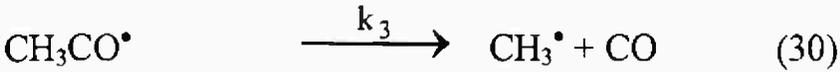
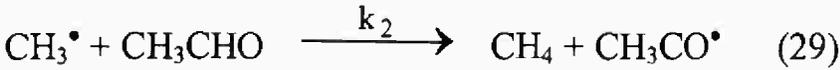
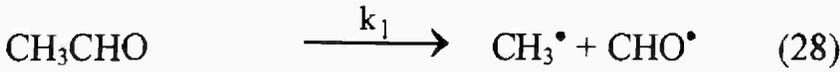


ويقل معدل مهاجمة شقوق الميثيل للرصاص والمتمثل بالمعادلة رقم (26).

ب- الانحلال الحرارى للأستيلالدهيد CH_3CHO

فى بداية الدراسات الحركية للتفاعلات على الانحلال الحرارى لكثير من المركبات العضوية وجد أن هذه التفاعلات أما أن تكون أحادية أو ثنائية الرتبة. ووجد أن الشقوق الحرة هى حاملات السلاسل المهمة فى هذه التفاعلات.

وقد اشتغل فى هذا المجال كل من رايس ، وهيرزفيلد واقترحا أن الميكانيكية لمنه هذه التفاعلات تكون من النوع المتسلسل. والمثال البسيط على ميكانيكية رايس وهيرزفيلد هو التحلل الحرارى للأستيلالدهيد. والميكانيكية المقترحة تتضمن الخطوات التالية:



وفى هذا النظام المقترح للتفاعل وجد ان خطوة التنشيط تنتج شقوق الميثيل والفورمايل. وتتفاعل شقوق الميثيل مع الأستيلالدهيد لتعطى الميثان وشقوق الاسيتايل. تتحل كل من شقوق الفورمايل والاسيتايل فى تفاعلات أحادية الجزيئية معطية أول أكسيد الكربون والشقوق الحرة. ومعظم خطوات الانهاء تعطى الأيونان.

ونواتج هذا التفاعل هى: الميثان، وأول أكسيد الكربون. والهيدروجين وغاز الأيونان تعتبران من النواتج قليلة الأهمية.

وقد وجد أن معادلة السرعة المستتبطة من التجربة العملية تكون على الصورة

التالية:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_r [\text{CH}_3^\bullet\text{CHO}]^{3/2} \quad (34)$$

ويمكن الحصول على تعبير السرعة من الميكانيكية المقترحة السابقة، حيث أن معدل انحلال الاستيالدريد يعطى بالمعادلة التالية:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (35)$$

وبتطبيق نظرية الحالة الثابتة على كل الشقوق الناتجة في ميكانيكية التفاعل السابق نجد أن:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} &= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \\ &+ k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_6 [\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0 \end{aligned} \quad (36)$$

$$\frac{d[\text{CHO}^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4 [\text{CHO}^\bullet] = 0 \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} &= k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] \\ &+ k_5 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \end{aligned} \quad (38)$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_4 [\text{CHO}^\bullet] - k_5 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad (39)$$

بجمع المعادلتين (37)، (39) نحصل على:

$$[\text{H}^\bullet] = k_1 / k_5 \quad (40)$$

وبجمع المعادلتين (36)، (38) نحصل على:

$$\begin{aligned} k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_6 [\text{CH}_3^\bullet]^2 \\ + k_5 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \end{aligned} \quad (41)$$

وبالتعويض بالمعادلة (40) في المعادلة (41)، نحصل على:

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] = k_6 [\text{CH}_3^\bullet]^2 \quad (42)$$

ومنها:

$$[\text{CH}_3^\bullet] = (k_1 / k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} \quad (43)$$

وبالتعويض عن المعادلتين (40, 43) في المعادلة (35) نحصل على:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2(k_1 / k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (44)$$

وحيث أن الخطوة الابتدائية والنهائية تكونان بطيئتان، مقارنة بخطوة النمو فإنه يمكن

إهمال $2k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]$ ، وتؤول المعادلة (44) إلى الصورة التالية:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2 (k_1 / k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (45)$$

وذلك يتوافق مع قانون السرعة التي حصلنا عليه بالتجربة.

ومن خصائص التحلل من نوع رايس وهيرزفيلد أن الطاقة الفعالة الكلية تقل كثيرا عن الطاقة اللازمة لكسر الرباط C—C في الخطوة الابتدائية. وهذا يتضح من عملية التحلل الحراري للأستيلدهيد. ومن المعادلة (45)، السابقة نجد أن

$$k_r = k_2(k_1 / k_6)^{1/2} \quad (46)$$

وبمعلومية معامل التردد والطاقة الفعالة في الخطوات المنفردة نصل إلى العلاقة:

$$k_r = A_2 \exp (E_2^* / RT) \frac{A_1 \exp (-E_1^* / RT)^{1/2}}{A_6 \exp (-E_6^* / RT)^{1/2}} \quad (47)$$

$$k_r = A_2 \left(\frac{A_1}{A_6} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-[E_2^* + 1/2 (E_1^* - E_6^*)]}{RT} \right) \quad (48)$$

وبالتالي تكون الطاقة الفعالة الكلية هي

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2} (E_1^* - E_6^*) \quad (49)$$

وحيث أن الطاقة الفعالة للخطوة الابتدائية هي 332 كيلو جول/مول، والطاقة الفعالة لخطوة الانهاء هي الصفر فإنه يمكن حساب (E^*) وذلك من معرفة قيمة E_2^* . ومن التفسير الضوئي للاستيالدديد أمكن معرفة قيمة E_2^* وهي 32 كيلو جول/مول. وبالتعويض في المعادلة الأخيرة نحصل على قيمة E^* وهي كالتالي:

$$E^* = 32 + \frac{1}{2} (332 - 0) = 198 \text{ k} \quad (50)$$

وهي تتفق إلى درجة كبيرة مع تلك القيمة الناتجة عمليا وهي 193 كيلو جول/مول. وهي تقل كثيرا عن 332 كيلو جول/مول، وهي القيمة اللازمة لكسر الرباط C—C في جزئ الاستيالدديد.

تفاعلات الأكسدة الذاتية الغازية:

تفاعل الأوكسوجين الجزيئي مع المركبات الأخرى يعرف بالأكسدة الذاتية. وعندما يتم التفاعل في الوسط الغازي تسمى العملية (عملية السلسلة المتفرعة) وحيث ان نشاطية الأوكسوجين الجزيئي ناتجة عن أنه شق ازدواجي يمتلك زوجين من الإلكترونات المنفردة، وبالتالي عندما تدخل في تفاعل فإنها تنتج شقين. فتفاعل الأوكسوجين الجزيئي مع ذرات الهيدروجين ينتج صنفين وهما: شقوق الهيدروكسيل وذرات الأوكسوجين النشطة كيميائيا.



وتعطي ذرات الأوكسوجين المستقرة مع جزيئات الهيدروجين شقوق الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين

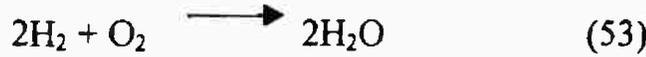


ويعتبر التفاعلين السابقين من تفاعلات السلسلة المتفرعة، وينتج عنها زيادة سريعة في عدد الشقوق الحرة المتكونة. وفي هذه الأنظمة لا تنطبق نظرية الحالة الثابتة، وتزيد سرعة التفاعل زيادة كبيرة كلما زاد عدد الشقوق الحرة. وتحت هذه الظروف من عدم الثبات بالنسبة لعدد الشقوق الحرة فإن سرعة التفاعل تكون لانتهائية (غير محدودة)

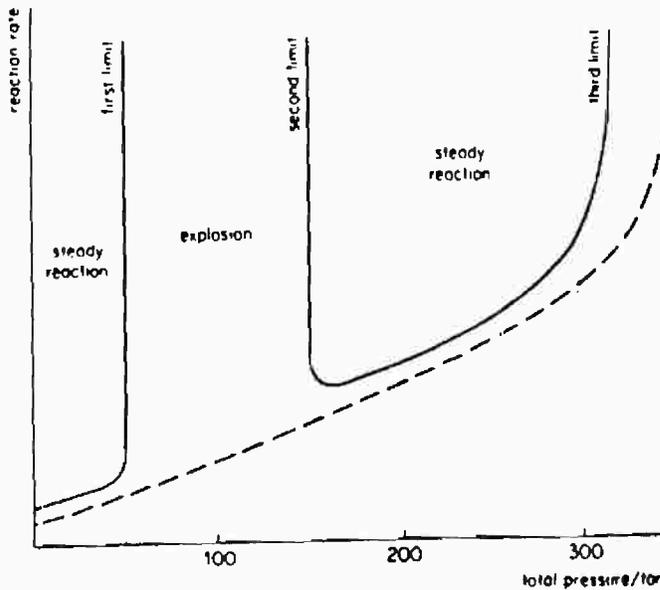
ويحدث انفجارية أما الانفجار الحرارى فيكون سببه زيادة سرعة التفاعل نتيجة الارتفاع المفاجئ والحاد فى درجة الحرارة، ونأخذ مثالا لذلك:

تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين:

يتم اتحاد الهيدروجين مع الأكسجين عند درجات حرارة تتراوح بين 450°C , 600°C تبعا للمعادلة التالية:



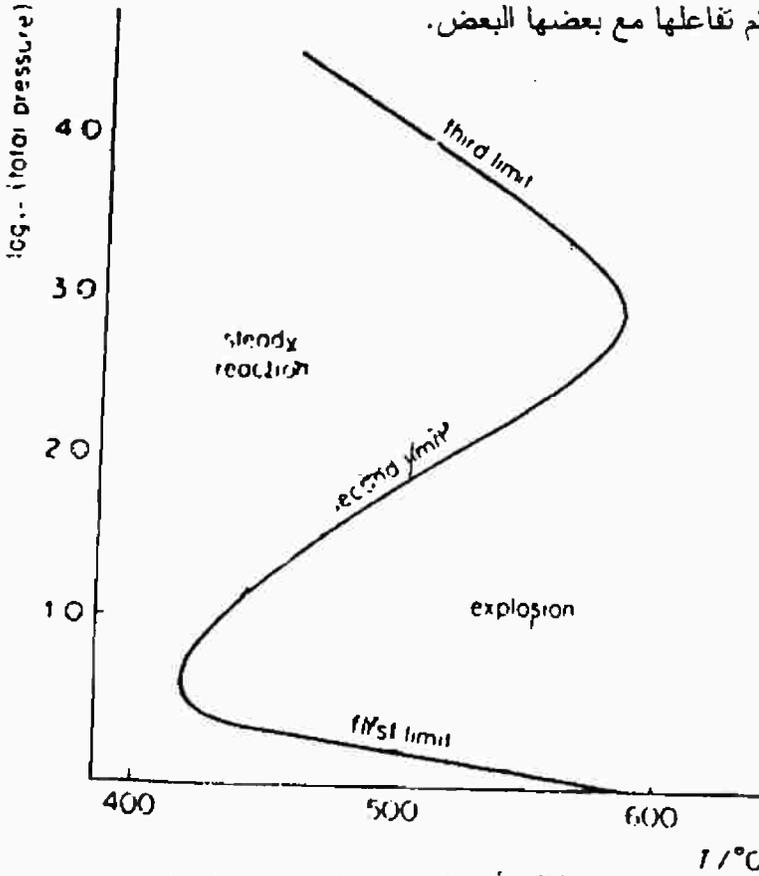
وقد وجد أن سرعة التفاعل تتأثر كثيرا بالضغط الكلى لخليط التفاعل وهذه الصفة تتميز بها جميع تفاعلات السلسلة المتفرعة. ولنفرض أن التفاعل السابق تم عند 550m وتكون العلاقة بين السرعة والضغط الكلى للغاز متمثلة فى العلاقة البيانية الموضحة بالشكل رقم (2). فعند الضغوط المنخفضة تتغير السرعة خطيا مع الضغط الكلى كما هو موجود فى التفاعلات غير المتسلسلة العادية. وعند ضغوط أكثر من 150 تور وأقل من 250 تور نجد أن العلاقة خطية بين السرعة والضغط الكلى، ولكن عند ضغوط بين 50 تور، 150 تور نجد ان هناك انفجارا يحدث . لذا نجد أن هناك ثلاث حدود للانفجار الأول والثانى والثالث.



شكل رقم (2) العلاقة بين سرعة التفاعل والضغط الكلى فى تفاعل الهيدروجين - الأوكسجين.

وتعتمد حدود الانفجار على درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل (3). فعند درجات حرارة أقل من 400°C يتم التفاعل بسرعة ثابتة بدون انفجار، وذلك في مدى كبير من الضغط الكلي. أما عند 500°C فإن المدى من الضغط الذي يحدث عنده انفجار يكون صغيراً، حيث أن حد الانفجار الثاني يكون عند ضغط منخفض. وعند هذه الحرارة فإن الحد الثالث للانفجار يحدث عند ضغوط أعلى من تلك التي تحدث عند درجة 550°C . أما عند درجات حرارة أكثر من 600°C فإن التفاعل يكون ثابتاً عند الضغوط المنخفضة، ولكن يحدث انفجار عند زيادة الضغوط.

وعند خط الانفجار الأول يكون التفاعل حساساً لخواص الإناء الذي يحدث به التفاعل، مثل: حجم الإناء وشكله وطبيعة السطح الداخلي له. وعند الضغوط المنخفضة يكون احتمال التصادم منخفضاً ويكون من السهل أن تتسرب الشقوق الحرة إلى سطح الإناء حيث يتم تفاعلها مع بعضها البعض.

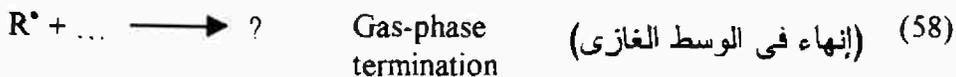
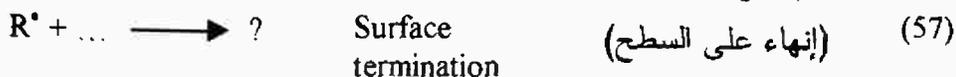
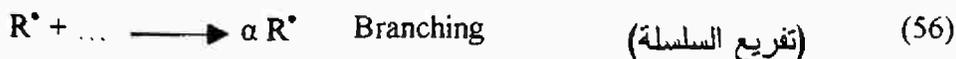


شكل (3): تأثير الحرارة على حدود الانفجار

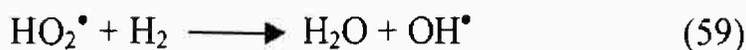
أما زيادة الضغط أو دهان السطح الداخلى للإبناء بمادة نشطة فأنها تقلل من تفاعلات السطح وتساعد على الانفجار. وعندما تستخدم أوعية كبيرة الحجم فإن الشقوق الحرة تأخذ طريقاً طويلاً للسطح، ويساعد ذلك على حدوث الانفجار. أما الضغوط التي يحدث عنها خط الانفجار الثاني، فيكون التفاعل غير حساس بالمرّة لصفات السطح، ولا تعتمد سرعة التفاعل في هذه الحالة على التفاعل السطحي. وعند الضغوط العالية فإن الشقوق الحرة يمكن أن تختفي باتحادها مع بعضها في الوسط الغازي.

كيناتيكة تفاعلات السلسلة المتفرعة:

تعتمد كيناتيكة التفاعلات ذات السلسلة المتفرعة على ما توصل إليه كل من هتشلود و سيمينوف في عام 1930، ويمكن تبسيط ما توصل إليه كل منهما بالميكانيكية التالية المستخدمة في تفاعلات السلسلة المتفرعة:



حيث "I" هو الجزئ الابتدائي الذي يعطى شقوق حرة، R هو الشق الحر، P هو الناتج. نفرض أن v_i هي سرعة الخطوة الابتدائية، r_p ، r_b ، r_s ، r_g هي معاملات السرعة لمراحل النمو، والتفرع، والإنهاء على السطح، والإنهاء داخل الوسط الغازي. ومعامل السرعة هو حاصل ضرب ثابت السرعة في التركيز. ففي عملية النمو في تفاعل الهيدروجين والأكسجين، والتي تتم طبقاً للتفاعل التالي:



تعطى السرعة بالعلاقة $r_p[HO_2^*]$ ، حيث r_p تساوى حاصل ضرب ثابت سرعة النمو (k_p) مضروباً في تركيز جزئ الهيدروجين أي تساوى:

$$r_p = k_p[H_2] \quad (60)$$

على اعتبار أن معادلة الحالة الثابتة لشق R^* هي:

$$\therefore \frac{d[R^*]}{dt} = v_i + r_b(\alpha - 1)[R^*] - r_s[R^*] - r_g[R^*] = 0 \quad (61)$$

حيث $(\alpha - 1)$ هو الزيادة في الشقوق الحرة في تفاعل التفريع وفي الغالب تساوى (2).
ومن المعادلة رقم (61) فإن:

$$[R^*] = \frac{v_i}{r_s + r_g - r_b(\alpha - 1)} \quad (62)$$

وبتطبيق نظرية الحالة الثابتة يكون معدل التفاعل الكلى كالتالى:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = r_p[R^*] \quad (63)$$

$$v = \frac{r_p v_i}{r_s + r_g - r_b(\alpha - 1)} \quad (64)$$

ويمكن تطبيق نظرية الحالة الثابتة مع مراعاة ما يلى:

- فى حالة عدم حدوث تفريعات (خطوة تفريع السلسلة غير موجودة) فإن $\alpha = 1$.
- فى حالة حدوث تفريعات (وجود خطوة تفريع السلسلة)، فإن قيمة α تزيد عن الواحد، وتزيد قيمته $r_b(\alpha - 1)$ بحيث أن المقام فى العلاقة (64) يقل. لذا، كلما زادت التفريعات تزداد سرعة التفاعل، إلى أن تصل إلى المرحلة التى يساوى فيها المقام للقيمة الصفر، وتصل سرعة التفاعل إلى قيمة لانتهائية. وهذه هى الظروف المناسبة للانفجار أى عندما نحصل على:

$$r_s + r_g = r_b(\alpha - 1)$$

ويمكن فى ضوء ذلك تفسير الحد الأول والثانى للانفجار فى تفاعل الهيدروجين والأكسوجين. فعند الضغوط المنخفضة تكون r_s عالية لدرجة أن:

$$r_s + r_g > r_b (\alpha - 1)$$

وكلما زاد الضغط فإن r_s تقل إلى أن تصل إلى:

$$r_s + r_g = r_b (\alpha - 1)$$

حيث نلاحظ حد الانفجار الأول.

وعند ضغوط عالية نسبيا تزيد r_g إلى أن تصل إلى

$$r_s + r_g > r_b (\alpha - 1)$$

ويستقر النظام عند هذا الحد.

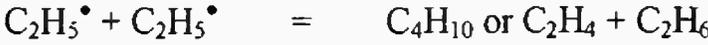
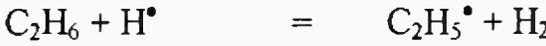
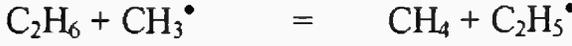
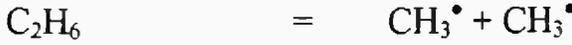
وعندما ينقص الضغط فإن r_g تقل إلى أن تصل إلى أن:

$$r_s + r_g = r_b (\alpha - 1)$$

ثانية ويحدث الانفجار الثاني. أما حد الانفجار الثالث فهو يحدث إما نتيجة للانفجار الحرارى أو حدوث تفريعات كثيرة تؤدي إلى زيادة مفاجئة في عدد الشقوق الحرة.

أسئلة ومسائل على الباب السابع

(1) ميكانيكية التفاعل للتحلل الحرارى للإيثان فى الوسط الغازى هى كالتالى:

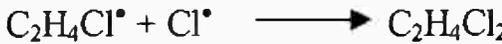
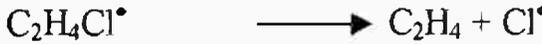
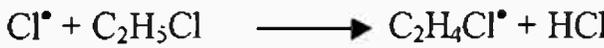
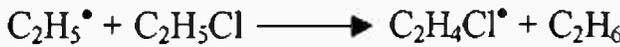
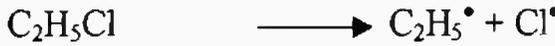


اشتق تعبيرا لقانون السرعة لتكوين الهيدروجين بمعلومية تركيزات المتفاعلات وثوابت السرعة للخطوات المبينة فى الميكانيكية المقترحة وذلك بتطبيق مبدأ الحالة الثابتة للمتفاعلات الوسطية.

(2) ينحل كلوريد الايثيل فى الوسط الغازى انحلالا حراريا تبعا للتفاعل الكلى التالى:



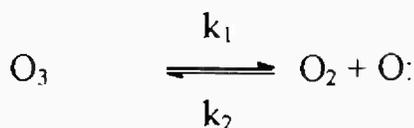
وقد وجد أن ميكانيكية التحلل الحرارى لكلوريد الايثيل تتبع الخطوات التالية:



على فرض أن السلسلة طويلة وأن الضغط عالى القيمة. وضح أن هذه الميكانيكية تعطى تعبيرا عن سرعة التفاعل الذى هو أحادى الرتبة بالنسبة لكلوريد الايثيل، وأن القيمة الكلية لثابت السرعة K_r تعطى كالتالى:

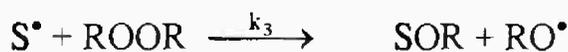
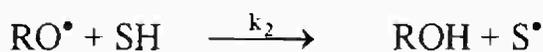
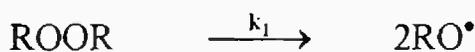
$$k_r = (k_1 k_2 k_4/k_5)^{1/2}$$

(3) على اعتبار أن غاز الأوزون ينحل تبعا للتفاعل التالي:



اكتب تعبيراً لسرعة التحلل في وجود الأكسوجين مستخدماً مبدأ ثبات الحالة. أثبت أن ميكانيكية التفاعل تتفق مع الملاحظات التي تشير إلى أن التفاعل ثنائي الرتبة بالنسبة للأوزون وأنه يثبط بالأكسوجين.

(4) التتابع التالي للتفاعلات الخاصة بتفكك البيروكسيد ROOR في وجود مذيب SH كان كالتالي:



اثبت أن قانون السرعة للتفاعل يكون في الصورة التالية:

$$\frac{-d[\text{ROOR}]}{dt} = k_1[\text{ROOR}] + k'[\text{ROOR}]^{3/2}$$