

(أ) تنشيط السلسلة:

تتم تلك المرحلة، وذلك بإحداث كسر فى الرابطة الضعيفة للمتفاعل .
وتكوين ما يسمى بالشق الحر أو الذرة المفردة. والذي يعتبر حاملاً للسلسلة
فيما بعد.

(ب) نمو أو إنتشار السلسلة.

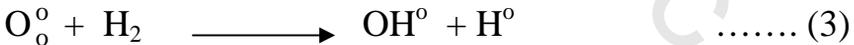
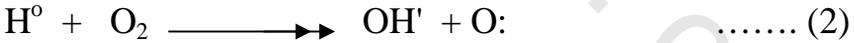
فى هذه الخطوة يهاجم الشق الحر أحد المتفاعلات لينتج أحد النواتج
وشقاً حرّاً آخر. وهذا الأخير يتفاعل ليعطى شقاً حرّاً جديداً، ويهاجم بدوره
أحد المتفاعلات. وهكذا تستمر هذه المرحلة فى تكوين أحد النواتج وحاملاً
للسلسلة.

(ج) إيقاف نمو السلسلة ونهاية التفاعل:

تختفى فى هذه المرحلة الشقوق الحرة من وسط التفاعل، وذلك إما
بتفاعلها مع بعضها البعض، أو بإعادة ترتيب الشق بحيث ينتج جزئ عاى،
وتتحطم بذلك حاملات السلسلة وينتهى التفاعل.

(iii) تفاعلات المتسلسلة المتفرغة:

فى بعض التفاعلات خصوصاً التى تحدث عند أكسدة الهيدروكربونات
فى وسط غازى، يستمر تكوين الشقوق الحرة بكثافة كبيرة، وذلك عندما
يتفاعل الشق الحر لينتج شقين آخرين أو أكثر، مثل ما يحدث فى تفاعل
الهيدروجين مع الأكسوجين كما يلى:



وفى هذه التفاعلات، تزداد أعداد الشقوق الحرة بطريقة مستمرة، وتزداد
بالتالى سرعة التفاعل فى وقت قصير، وقد يؤدى ذلك إلى حدوث انفجار.

3 - نظرية الحالة الثابتة أو الدائمة:

فى التفاعلات المتسلسلة الخطية، يمكن الوصول إلى حالة ألتبات
بطريقة سريعة حيث إنه يزداد تركيز الشقوق الحرة فى بداية التفاعل ثم
تصل إلى مرحلة يبقى فيها تركيز الشقوق الحرة ثابتاً ولا يتغير مع الزمن
بمعنى أن :

$$\frac{d[\text{Radical}]}{dt} = 0$$

وهذه النظرية ساعدت كثيراً فى اشتقاق معادلة أو قانون السرعة نظرياً، من ميكانيكية التفاعل.

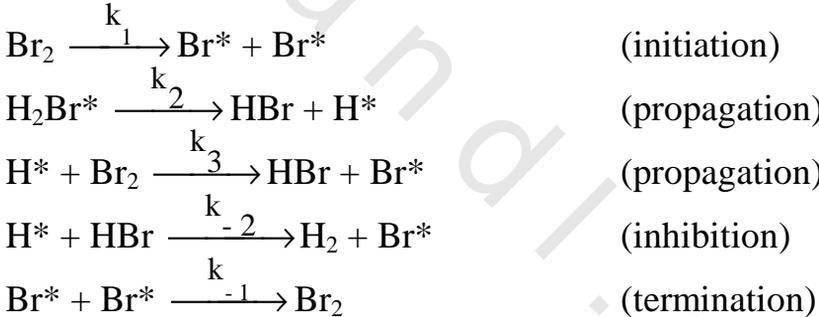
أ - تفاعل الهيدروجين مع البروم : H_2/Br_2

يعتبر تفاعل الهيدروجين مع البروم عند درجة حرارة تتراوح بين 200 - 300°C من النوع المتسلسل الخطى. وقد وجد أن هناك توافقاً كبيراً بين قانون السرعة المشتق من الميكانيكية المقترحة للتفاعل، والقانون المستنتج من النتائج العملية.

ووجد أن قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad \text{..... (4)}$$

وقد إقترحت ميكانيكية التفاعل، وشملت خمس خطوات:



وتتمثل فى هذا التفاعل كل صفات التفاعلات المتسلسلة الخطية، والخطوة الرابعة هى خطوة غير عادية، حيث يهاجم الشق الحر أحد نواتج التفاعل.

حاملات السلسلة فى هذا التفاعل هى ذرات الهيدروجين وذرات البروم المنفردة. ويتم تكوينها باستمرار فى خطوات الانتشار أو النمو. ولإثبات صحة ميكانيكية التفاعل المقترحة، وأنها متماشية مع النتائج العملية، يجب اشتقاق قانون السرعة من ميكانيكية التفاعل. ولاشتقاق هذا القانون، نتبع الخطوات التالية:

1- يعبر عن سرعة التفاعل بسرعة تكوين غاز بروميد الهيدروجين، وتعطى بالعلاقة:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}^*] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] - k_{-2} [\text{H}^*] [\text{HBr}] \quad \dots\dots (5)$$

2- بتطبيق نظرية الحالة الثابتة لكل من $[\text{Br}^*]$ ، $[\text{H}^*]$ نحصل على:

$$\frac{d[\text{Br}^*]}{dt} = 2k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}^*] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] + k_{-2} [\text{H}^*] [\text{HBr}] - 2k_{-1} [\text{Br}^*]^2 = 0 \quad \dots\dots (6)$$

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = k_2 [\text{Br}^*] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] - k_{-2} [\text{H}^*] [\text{HBr}] = 0 \quad \dots\dots (7)$$

3- بإضافة المعادلة (6) إلى المعادلة (7) : نحصل على المعادلة التالية :

$$2k_1 [\text{Br}_2] - 2k_{-1} [\text{Br}^*]^2 = 0 \quad \dots\dots (8)$$

لذا نحصل على:

$$[\text{Br}^*] = (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (9)$$

من المعادلة (7) ، نحصل على تركيز ذرة الهيدروجين كما يلي:

$$[\text{H}^*] = \frac{k_1 [\text{H}_2] [\text{Br}_r]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_{-2} [\text{HBr}]} \quad \dots\dots (10)$$

بالتعويض في المعادلة (10) من المعادلة (9) عن تركيز ذرة البروم $[\text{Br}_r^*]$:

$$[\text{H}^*] = \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_{-2} [\text{HBr}]} \quad \dots\dots (11)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (5) بإضافة المعادلة (7) إليها، نحصل على:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] \quad \dots\dots (12)$$

بالتعويض عن المعادلة (10) في المعادلة (12)، نحصل على :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_3k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{Br}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \quad \text{..... (13)}$$

بقسمة البسط والمقام فى المعادلة (13) على $K_3[\text{Br}_2]$ نحصل على المعادلة التالية:

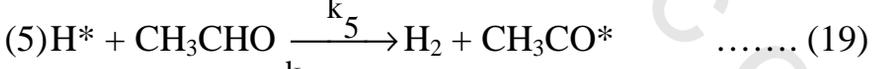
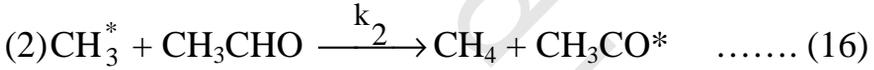
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k_{-2}[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2]} \quad \text{..... (14)}$$

ويمكن القول بأن المعادلة (14) تشبه المعادلة (4)، عندما تكون:

$$k = 2k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}}, \quad k' = k_{-2}/k_3$$

ب- الإنحلال الحرارى للأسيتالدهيد CH_3CHO :

الشقوق الحرة هى حاملات السلاسل فى هذا النوع من التفاعلات، ورتبة هذا التفاعل هى (1.5)، وتتضمن الميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل ست خطوات:



1 - خطوة التنشيط تنتج شقى الميثيل والفورمايل.

2 - تتفاعل شقوق الميثيل مع الأسيتالدهيد لتعطى الميثان وشق الأسيتيل.

3 - تتحلل شقوق الاسيتيل والفورمايل فى تفاعلات أحادية الجزيئية: لتعطى

أول أكسيد الكربون وشق الميثيل وذره الهيدروجين المنفردة.

4 - خطوة إيقاف نمو السلسلة، وتتضمن تكوين غاز الإيثان. من نواتج هذا التفاعل: الميثان - أول أكسيد الكربون - الهيدروجين - غاز الإيثان . وقد وجد أن معادلة أو قانون السرعة المستنبطة من التجارب العملية هي على الصورة التالية:

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots\dots (21)$$

الإثبات صحة الميكانيكية المقترحة، يمكن إستنتاج قانون السرعة من ميكانيكية التفاعل السابق ذكرها يعطى معدل إنحلال الأسيتالدهيد بالمعادلة التالية:

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{CH}_3^*] [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5[\text{H}^*] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad \dots\dots (22)$$

وبتطبيق نظرية الحالة الثابتة على كل الشقوق الناتجة فى ميكانيكية التفاعل المقترحة نحصل على:

$$\frac{d[\text{CH}_3^*]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3^*] [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^*] - 2k_6 [\text{CH}_3^*]^2 = 0 \quad \dots\dots (23)$$

$$\frac{d[\text{CHO}^*]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4 [\text{CHO}^*] = 0 \quad \dots\dots (24)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^*]}{dt} = k_2[\text{CH}_3^*] [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^*] + k_5 [\text{H}^*] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad \dots\dots (25)$$

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = k_4 [\text{CHO}^*] - k_5 [\text{H}^*] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad \dots\dots (26)$$

بضم المعادلتين (24) ، (26) ، نحصل على:

$$[\text{H}^*] = k_1 / k_5 \quad \dots\dots (27)$$

بالإضافة إلى ذلك، عند جمع المعادلة (23) ، (25) نجد أن:

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_6[\text{CH}_3^*]^2 + k_5[\text{H}^*][\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad \dots\dots (28)$$

بالتعويض بالمعادلة (27) فى المعادلة (28) :

$$\therefore 2k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] = 2k_6 [\text{CH}_3^*]^2 \quad \dots\dots (29)$$

$$[\text{CH}_3^*] = (k_1/k_6)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (30)$$

بالتعويض عن المعادلتين (27) ، (30) فى المعادلة (32) ، نحصل على ما يأتى:

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2(k_1/k_6)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (31)$$

وحيث أن الخطوة الأولى (الإبتدائية) تكون بطيئة: مقارنة بخطوات النمو أو الإنتشار، نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2 (k_1/k_6)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots\dots (32)$$

وذلك يتفق مع قانون السرعة الذى حصلنا عليه بالتجربة. ومن خصائص هذا التفاعل أن الطاقة الكلية الفعالة تقل كثيراً عن الطاقة اللازمة لكسر الرباط (C-C) فى الخطوة الابتنائية (خطوة تنشيط السلسلة). ويتضح هذا من عملية التحلل الحرارى للاسييتالدهيد من المعادلة (32) نجد أن:

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

وبمعلومية معامل التردد والطاقة الفعالة فى الخطوات المنفردة ، نحصل على العلاقة التالية:

$$k_r = A_2 \exp(-E_2^*/RT) \frac{A_1 \exp(-E_1^*/RT)^{\frac{1}{2}}}{A_6 \exp(-E_6^*/RT)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots (33)$$

$$k_r = A_2 \left(\frac{A_1}{A_6} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{- \left[E_2^* + \frac{1}{2} (E_1^* - E_6^*) \right]}{RT} \right) \quad \dots\dots (34)$$

وبالتالى تكون الطاقة الفعالة الكلية هي :

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2} (E_1^* - E_6^*) \quad \dots\dots (35)$$

وحيث إن الطاقة الفعالة للخطوة الابتدائية هي 332 كيلو جول/مول، والطاقة الفعالة للخطوة النهائية (إيقاف النمو في السلسلة) هي الصفر يمكن حساب E^* ، من معرفة قيمة E_2^* .

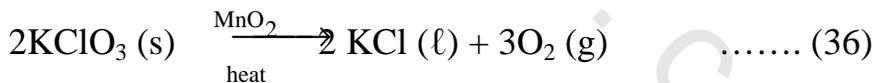
ومن قياسات التفسير الضوئي للأسيتالدهيد، أمكن حساب E_2^* . ووجدت أنها تساوي 32kJ/mole، وبالتعويض في المعادلة (35) نحصل على قيمة E^* كالتالي :

$$E^* = 32 + \frac{1}{2} (332 - 0) = 198 \text{ kJ/mole}$$

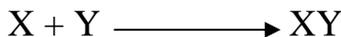
وهي تتفق إلى درجة كبيرة مع تلك القيمة الناتجة عملياً، وهي 193 كيلو جول/مول، وهكذا وجد أنها تقل كثيراً عن تلك القيمة اللازمة لكسر الرباط (C-C) لجزئ الأسيتالدهيد.

الحفز : Catalysis

العامل الحفاز هو مادة تغير (تزيد أو تقلل) من سرعة التفاعل، دون أن تدخل في التفاعل، والعامل الحفاز يمتاز بأنه يمكن إسترجاعه بعد التفاعل، دون أن يعتريه أى تغير يذكر. فمثلاً يمكن تحضير الأوكسوجين بتسخين كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$)، ويمكن أن تستخدم كمية صغيرة من ثاني أكسيد المنجنيز كعامل حفاز في هذا التفاعل. وفي وجود ثاني أكسيد المنجنيز، يكون التفاعل سريعاً ويتم الإنحلال بسرعة عند درجات حرارة منخفضة.



يكتب العامل الحفاز فوق السهم الموجود في المعادلة، حيث إنه لا يدخل ضمن المتفاعلات في المعادلة. التفاعل المحفز يسلك مساراً يختلف عن التفاعل غير المحفز، فعلى سبيل المثال إذا أخذنا في الإعتبار تفاعلاً يحدث التصادم بين جزيئات X, Y ممثلاً بالمعادلة التالية:



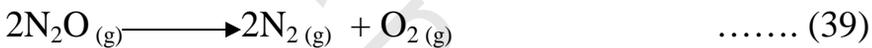
فإن التفاعل المحفز يمكن أن يتم على خطوتين:



حيث إن C هو العامل الحفاز. من الملاحظ أن العامل الحفاز إستهلك فى الخطوة الأولى واسترجع فى الخطوة الثانية، ويمكن إستخدامه مرة أخرى. ويمكن إستخدام كمية صغيرة منه، تكون كافية لتحفيز التفاعل. ويكون عمل الحفاز هو فتح مسار جديد يحدث فيه التفاعل. وفى العادة يكون المسار الجديد له طاقة تنشيط أقل كثيراً من المسار غير المحفز، وهذا يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المحفز. ويلاحظ أن حرارة التفاعل ΔH للتفاعل المحفز هى نفسها ΔH للتفاعل غير المحفز.

وفى التفاعلات الإنعكاسية، يكون فعل العامل الحفاز على التفاعلات العكسية هو نفسه على التفاعل الأمامى، وتقل طاقة التنشيط للتفاعل العكسى بالقدر نفسه الذى تقل به طاقة التنشيط للتفاعل الأمامى.

والحفز المتجانس يكون فيه الحفاز من صنف المتفاعلات نفسه، وبالمثال على ذلك فى الأوساط الغازية هو تأثير غاز الكلور على إنحلال ثنائى نيتروجين الأكسيد. وثنائى نيتروجين الأكسيد N_2O يكون خاملاً عند درجة حرارة الغرفة ولكن عند $600^\circ C$ ينحل تبعاً للمعادلة التالية:

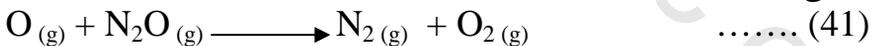


يتم التفاعل غير المحفز على خطوات كما يلى:



1- نتيجة التصادمات بين الجزيئات تكتسب بعض جزيئات الغاز طاقة كافية لكسر الرابطة بين N_2O كما فى التفاعل السابق.

2- حيث إن الأكسوجين الذرى له نشاط عالٍ، فإن ذرات الأكسوجين تتحد مع جزيئات أخرى من N_2O :



يكون الناتج النهائى هو غاز الأكسوجين وغاز النيتروجين، ويعتبر غاز الأكسوجين الذرى منتجاً وسطياً، وليس منتجاً نهائياً، وقد وجد أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل غير المحفز تصل إلى 240 كيلو جول/مول.

يمكن لهذا التفاعل أن يحفز بكمية قليلة من غاز الكلور، ويسلك التفاعل فى هذه الحالة مساراً مختلفاً عن المسار السابق، ويحدث ذلك فى الخطوات التالية:

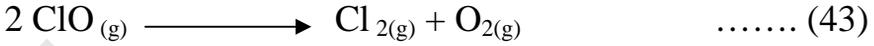
1- عند درجة حرارة التجربة، وخصوصاً فى وجود ضوء الشمس، تتحلل بعض جزيئات غاز الكلور إلى ذرات كلور.



2- يتفاعل الكلور الذرى وبسرعة مع جزيئات N_2O .



3- تتحلل جزيئات ClO الضعيفة الثبات كما يلى :



يلاحظ أن العامل الحفاز (Cl_2) يعود إلى حالته الأصلية فى الخطوة الأخيرة، وتكون النواتج النهائية لهذا التفاعل هى ($2\text{N}_2, \text{O}_2$) وهى النواتج نفسها فى التفاعل غير المحفز. ويلاحظ أن كلاً من Cl ، ClO ليسوا نواتج، لأنه تم إستهلاكها فى الخطوات التى تلت تكوينها. وقد وجدت طاقة التشييط للتفاعل المحفز بالكلور أنها 140 كيلو جول/مول، وهى أقل من طاقة التشييط للتفاعل غير المحفز.

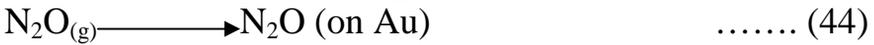
فى الحفز غير المتجانس، لا يكون العامل الحفاز من صنف المتفاعلات نفسه. ويحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة على سطح الحفاز. ويحدث التفاعل على سطح العامل الحفاز، والإمتزاز عملية تلتصق فيها جزيئات الأصناف المتفاعلة على سطح الحفاز، ويستخدم الفحم النباتى - على سبيل المثال - فى الأقتعة المستخدمة للوقاية من الغازات السامة. ويحدث الحفز غير المتجانس فى الغالب خلال عملية الإمتزاز الكيمياءى، والتى يحدث فيها أن تلتصق على سطح الحفاز (جزيئات الغاز الممتز)، وذلك بروابط تشبه فى قوتها الروابط الموجودة فى المركبات الكيمياءية.

وعند تكوين مثل هذه الروابط، فإنه تحدث للجزيئات الممتزة تغيرات فى الترتيب الإلكترونى. وبعض هذه الروابط تستطيل وتضعف، وفى بعض الأحيان يحدث كسر فى مثل هذه الروابط.

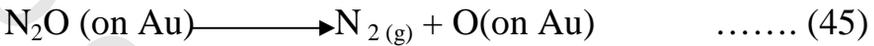
فعلى سبيل المثال، تمتز جزيئات الهيدروجين على سطح البلاتين أو البالاديوم أو النيكل أو على سطح العناصر الأخرى على هيئة ذرات هيدروجين. ولذا تعمل كأنها مركبات وسطية فى التفاعلات المحفزة

السطحية. ويمكن لإنحلال غاز ثنائى نيتروجين الأكسيد أن يحفز فى وجود الذهب كعامل حفاز، ويمكن كتابة الخطوات التى يتم بها الحفز كما يلى:

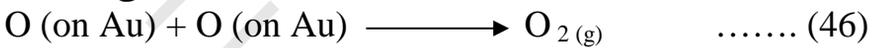
1- تمتز جزيئات غاز $N_2O(g)$ على سطح الذهب.



2- تضعف الرابطة بين ذرة الأكسوجين وذرة النيتروجين القريبة منها (المجاورة لها) وذلك عندما ترتبط ذرة الأكسوجين بالذهب. وبمعنى أصح تنكسر الرابطة $N - O$. وينطلق غاز النيتروجين على هيئة جزيئات للغاز.



3- تتحد ذرتا الأكسوجين الموجودتان على سطح الذهب لتكونا جزئى الأكسوجين، الذى ينطلق إلى الوسط الغازى، تاركاً سطح الذهب.



وطاقة التشييط لهذا التفاعل هى 120 كيلو جول/مول، وهى أقل من طاقة التشييط للتفاعل غير المحفز أو التفاعل المحفز بالكلور.

وقد وجد أن الخطوة الثانية فى ميكانيكية التفاعل المحفز بالذهب هى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. وتتناسب سرعة هذه الخطوة مع الكسر من سطح الذهب الذى يمتز على سطحه جزيئات من N_2O . إذا كان نصف سطح الذهب مغطى بالغاز، فإن الخطوة الثانية تكون أسرع مما لو كان السطح مغطى ربعه بالغاز فقط، وهذا الكسر من السطح المغطى يتناسب تناسباً طردياً مع ضغط الغاز $N_2O(g)$. إذا كان الضغط منخفضاً، فإن الجزئى المغطى بالغاز يكون صغيراً، وتكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز غاز $N_2O(g)$ ، ويكون الإنحلال تفاعلاً أحادى الرتبة.

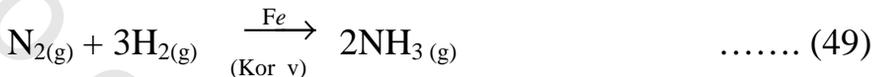
$$\text{rate} = k [N_2O] \quad \dots\dots (47)$$

عند ضغوط عالية من N_2O ، يتغطى سطح الذهب بالغاز تماماً، وفى هذه الحالة يكون الكسر من السطح $= 1$. وعند هذه الظروف، تصير رتبة التفاعل صفر، بمعنى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بالتغير فى تركيز غاز $N_2O(g)$:

$$\text{rate} = k \quad \dots\dots (48)$$

تحدد نشاطية العامل الحفاز بالتركيب الإلكتروني وترتيب الذرات للمتفاعلات الموجودة على سطح الحفاز، ويعتقد أن العيوب الموجودة في الشبكة البلورية للحفاز الصلب، وعدم إنتظام التركيب البلورى تكون مراكز نشطة للحفاز.

يمكن لسطوح بعض العوامل الحفازة أن تتغير بإضافة بعض المواد، التي تسمى منشطات الحفز، وهى تزيد من نشاط الحفاز. وفى تخليق النوشادر:

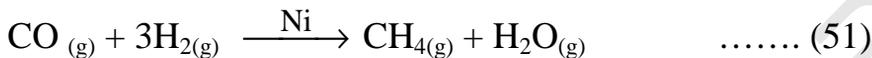


يزيد من نشاطية الحديد كعامل حفاز وجود كميات قليلة من البوتاسيوم أو الفاناديوم.

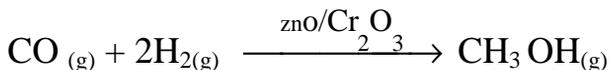
وعلى جانب آخر، توجد بعض المواد التي تقلل من نشاط الحفاز، وتسمى مسممات الحفز. ومن أمثلة مسممات الحفز نجد أن وجود كميات قليلة من الزرنيخ تقلل قدرة البلاتين كعامل حفاز، وذلك فى تحضير ثالث أكسيد الكبريت من ثانى أكسيد الكبريت.



تتكون زرنيخات البلاتين على سطح البلاتين، وتوقف نشاطه الحفزى. وتتميز العوامل الحفازة بنوعيتها فى النشاطية. فى بعض الأحيان يمكن لمادة ما أن تحفز تخليق مجموعة من النواتج من بعض المتفاعلات، بينما يمكن لمادة أخرى أن تحفز تخليق مجموعة أخرى من النواتج، وذلك من المتفاعلات السابقة نفسها. والمثال على ذلك هو أنه يمكن لخليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين أن يتفاعلا، لينتجا مخلوطاً من الهيدروكربونات، أحدهما هو الميثان CH_4 .



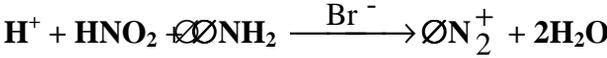
وعلى جانب آخر يتكون الميثانول (الكحول الميثيلى): نتيجة إتحاد أول أكسيد الكربون والهيدروجين، عندما يستخدم خليطاً من أكاسيد الخارصين والكروم تبعاً للمعادلة التالية:



والعوامل الحفازة المستخدمة فى العمليات الطبيعية تسمى الإنزيمات،
وتتضح أهمية الإنزيمات فى بعض العمليات الحيوية التى يقوم بها جسم
الإنسان، والتى لها أهمية كبيرة لحياة الإنسان.
ومن أمثلة هذه العمليات: الهضم ، التنفس ، تخليق الخلية. وتوجد آلاف
من الإنزيمات لكل منها فعالية معينة فى عملية حيوية معينة.

مسائل

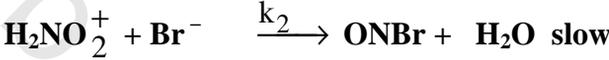
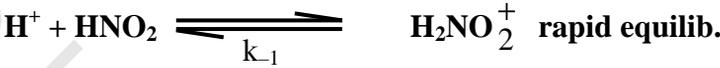
(1) قانون السرعة للتفاعل المحفز بالبروميد Br^- فى المحاليل المائية :



حيث أن O ترمز إلى مجموعة الفينيل (C_6H_5) وجد أنه كالآتى:

$$r = k [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-]$$

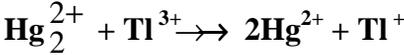
الآلية المقترحة للتفاعل هي:



استنتج قانون السرعة لهذه الآلية وأوجد العلاقة بين ثابت السرعة المشاهد k_2 وثوابت السرعة فى الآلية المقترحة.

(2) فى التفاعل الغازى $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. وجد أن قانون السرعة للتفاعل هو كالتالى: $r = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$. استنبط بعض الآليات لهذا التفاعل والتي لها خطوة محددة للسرعة والتي تؤدى إلى قانون السرعة المعطى.

(3) للتفاعل التالى فى المحلول المائى :

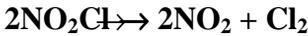


$$r = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

وجد أن قانون السرعة هو كالتالى:

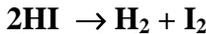
(أ) صمم آلية للتفاعل تتفق مع قانون السرعة المعطى.
(ب) هل سرعة التفاعل لا نهائية فى بداية التفاعل عندما يكون تركيز $[\text{Hg}^{2+}] = 0$?

(4) للتفاعل الغازى التالى:



$$r = k [\text{NO}_2\text{Cl}]$$

فإن قانون السرعة للتفاعل هو
افترح آليتين للتفاعل تتفق مع قانون السرعة السابق.



(5) للتفاعل التالى:

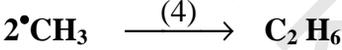
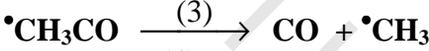
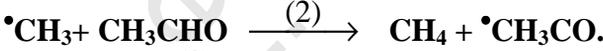
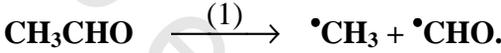
قيم k هي $1.2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، $3 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند درجات حرارة 700k ، 629k على الترتيب. إحسب قيمة k كل من E_a ، A .



(a) إستنتج قيم كلا من E_a ، A ، (b) أوجد قيمة k عند (0°C) .

(c) أوجد قيمة t عند درجات حرارة 50°C ، 0°C ، -50°C $\frac{1}{2}$

(7) في تفاعل تكسير الأسيتالدهيد CH_3CHO وجد أن آلية التفاعل تتبع النظام التالي:



(a) وضح خطوات التنشيط، النمو، الإنتهاء.
 (b) أكتب التفاعل الكلي مع إهمال النواتج القليلة المتكونة في خطوات التنشيط والإنتهاء.

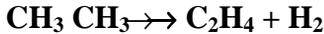
(c) وضح أن قانون السرعة للتفاعل يتبع العلاقة التالية:

$$r = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \text{حيث أن } k = k_2 (k_1 / 2k_4)^{1/2}$$



(a) وضح خطوات التنشيط، نمو السلسلة، إنتهاء السلسلة.
 (b) حيث أن الخطوات (1) (2) تعتبر في حالة إتزان. أوجد قانون السرعة للتفاعل الأمامي.
 (c) ما هو قانون السرعة للتفاعل العكسي.

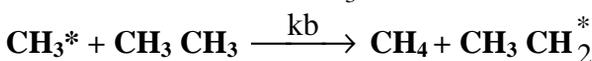
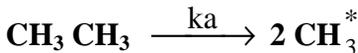
(9) في تفاعل نزع الهيدروجين من الأيثان لتكوين الإيثين تبعاً للتفاعل التالي:

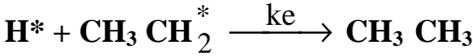
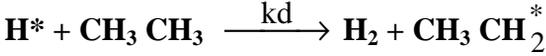
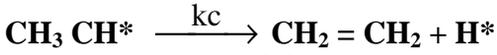


والذي يتبع كيناتيكية الرتبة الأولى:

$$d[\text{CH}_2 = \text{CH}_2] / dt = k_1 [\text{CH}_3\text{CH}_3]$$

كانت آلية التفاعل تبعاً لآلية رايس وهيرز فيلد كالتالي:





(a) وضع خطوات التنشيط ، النمو ، الإنتهاء.

(b) بتطبيق نظرية الثبات التقريبي، إثبت أن قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية:

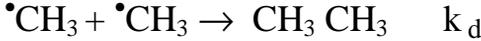
$$d[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]/dt = (k_a k_c k_d / k_e)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CH}_3]$$

(10) إثبت أن آلية التفاعل التالي يعطى تقريراً عن قانون السرعة للتفاعل التالي :



ما هو الإختبار الآخر الذى يمكن تطبيقه لإثبات صحة هذه الآلية ؟

(11) الآلية التالية وضعت للإنحلال الحرارى للأسيتالدهيد [الإيثانال]



أعطى تعبيراً لسرعة تكوين غاز الميثان وسرعة تحلل الأسيتالدهيد.

