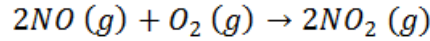


المذكرة الدراسية للمحاضرة الثالثة والثلاثين

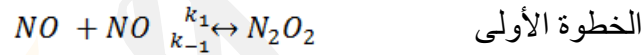
الحركيات المواضيع: آليات التفاعل في الفصل الثالث عشر الصفحات 505-549  
(الصفحات 502-505 في الإصدار الثالث).

تفصي آليات التفاعل (الفصل 13.8):



حدد معدل تشكيل  $NO_2$  تجريبياً بأنه يساوي  $k_{obs}[NO]^2[O_2]$ .

درجة التفاعل الكلية = هل تحتل أن تكون آلية ذات خطوة واحدة؟  
الآلية المقترحة:



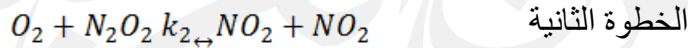
الخطوة الأولى

معدل التفاعل بالاتجاه المباشر =

المرتبة = الجزيئية =

معدل التفاعل بالاتجاه المعاكس =

المرتبة = الجزيئية =



الخطوة الثانية

معدل سرعة التفاعل =

المرتبة = الجزيئية =

ما معدل تشكيل  $NO_2$ ؟ يتشكل  $NO_2$  في الخطوة الثانية، المعدل:

$$NO_2 \text{ معدل تشكيل} = 2k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2]$$

(يظهر العامل 2 لأن جزيئين من  $NO_2$  تتشكلان؛ لذا يزداد تركيز  $NO_2$  أسرع بمرتين من تناقص تركيز  $N_2O_2$ ).

ولكن يتضمن هذا التعبير الوسيط  $[N_2O_2]$ ، فهو غير مقبول.

أوجد حلاً من أجل  $[N_2O_2]$  بدلالة المواد المتفاعلة، والنواتج، وثوابت المعدل

$$N_2O_2 \text{ المعدل الصافي لتشكيل} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2]$$

عند هذه النقطة نستخدم تقريب حالة الاستقرار.

تقريب حالة الاستقرار = يساوي معدل التشكيل الصافي لوسيط يساوي الصفر، أو معدل تشكيل الوسيط يساوي معدل اختفاء الوسيط.

$$0 = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2]$$

الحل من أجل  $[N_2O_2]$ :

إعادة الترتيب:

التعويض في معدل تشكيل  $NO_2 = 2k_2[O_2][N_2O_2]$

$$\text{معدل تشكيل } NO_2 = \frac{2k_1k_2[O_2][NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

يصح هذا هو الجواب إن لم تكن لدى الآلية أي خطوات سريعة أو بطيئة، ولكن قانون معدل سرعة التفاعل المذكور أعلاه غير متوافق مع قانون معدل سرعة التفاعل المحدد تجريبياً، فلذلك يلزم أن يكون لدى الآلية خطوات سريعة أو بطيئة.

ماذا لو افترضنا أن الخطوة الأولى كانت سريعة وعكوسة، وأن الخطوة الثانية بطيئة؟



تدعى الخطوة الأساسية الأبطأ في سلسلة من التفاعلات الخطوة المحددة للمعدل (RDS). الخطوة المحددة لمعدل التفاعل أبطأ بكثير من سائر الخطوات لذا فنتحكم بمعدل التفاعل الكلي.

بهذا الافتراض للخطوات البطيئة والسريعة، يمكننا الاختصار للوسيط كما يلي:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

بما أن تحلل  $N_2O_2$  أسرع من استهلاك  $N_2O_2$ :

$$k_{-1}[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2]$$

معدل تحلل  $[N_2O_2]$  أسرع من معدل الاستهلاك.

وإن  $k_{-1} \gg k_2[O_2]$  ويختصر الرمز  $k_2[O_2]$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}}$$

$$\frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ أو}$$

وهو التوازن بالخطوة الأولى.

عندما تُتبع خطوة سريعة عكوسة بخطوة بطيئة، فإن الخطوة الأولى ستكون متوازنة، ولا يُسحب كثير من الناتج في الخطوة الثانية، مما يُوصل إلى التوازن.

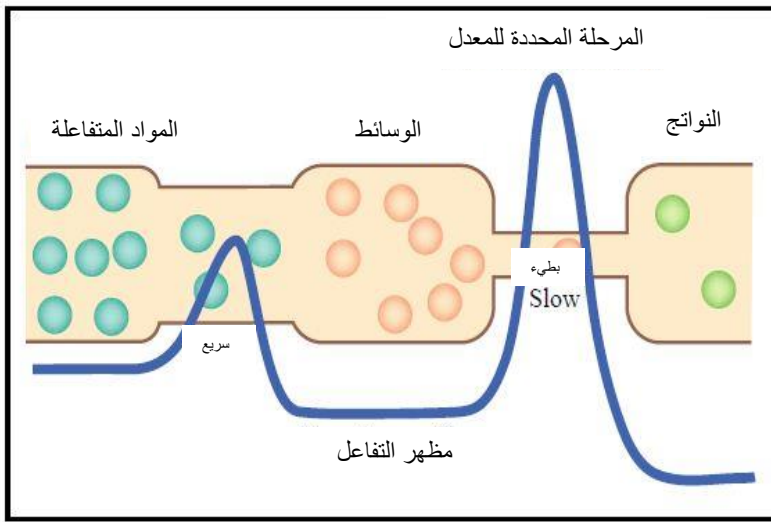


Figure by MIT OpenCourseWare.

يمكننا التعويض الآن

$$\frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}}$$

$$\text{أو } K_1[NO]^2$$

من أجل  $[N_2O_2]$ .

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = 2k_2[O_2][N_2O_2] = \frac{2k_1k_2[O_2][NO]^2}{k_{-1}}$$

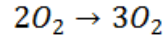
$$\text{أو } 2K_1k_2[O_2][NO]^2$$

$$k_{obs} = 2K_1k_2 \text{ ثابت المعدل الملاحظ} = k_{obs}$$

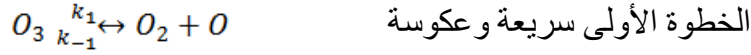
$$\text{المعدل} = k_{obs}[O_2][NO]^2$$

ويتوافق مع المعلومات التجريبية.

مثال آخر:



الآلية المقترحة:



المعدل  $f =$

المعدل  $r =$



المعدل =

يُحدّد معدل سرعة التفاعل بالخطوة الأبطأ.

معدل تشكيل  $O_2$  يساوي ضعفي معدل الخطوة البطيئة ( $k_2[O][O_3]$ )، بما أن جزيئي  $O_2$  قد تشكلنا. إذاً، معدل تشكيل  $O_2$  يساوي  $2k_2[O][O_3]$ ، ولكن "O" وسيط، أوجد الحل من أجل "O" بدلالة المواد الناتجة والمواد المتفاعلة وثوابت المعدل. لما كانت الخطوة الأولى سريعة وعكوسة والخطوة الثانية هي البطيئة، كانت الخطوة الأولى في حالة توازن، فنكتب:

$$\frac{[O_2][O]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} \text{ أو}$$

التعويض:

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{2k_2k_1[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = k_{obs} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

هل معدل ضعف  $O_3$ ؟

ما المرتبة في  $O_3$ ؟

ضعف  $O_2$

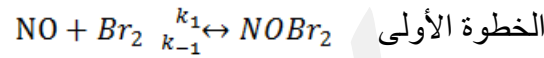
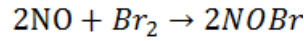
ما المرتبة في  $O_2$ ؟

ضعف كل من  $O_2$  و  $O_3$

ما المرتبة الكلية؟

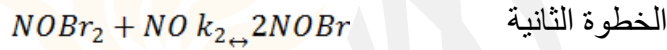
مثال آخر:

إذا علمتم قانون معدل التفاعل التجريبي ( $k_{obs}[NO][Br_2]$  = معدل سرعة التفاعل)، يمكنكم تحديد أي من الخطوات هي البطيئة.  
الآلية المقترحة لتفاعل:



$$\text{المعدل } f =$$

$$\text{المعدل } r =$$



$$\text{المعدل} =$$

$$\text{معدل تشكيل } NOBr = 2k_2[NOBr_2][NO]$$

ولكن  $[NOBr_2]$  بسيط، إذاً:

$$= \text{التغير في } [NOBr_2]$$

بتقريب حالة الاستقرار:

$$0 = k_1[NO][Br_2] - k_{-1}[NOBr_2] - k_2[NOBr_2][NO]$$

بإعادة ترتيب ذلك:

$$[NOBr_2] = \frac{k_1[NO][Br_2]}{k_{-1} + k_2[NO]}$$

بالتعويض:

$$\text{معدل تشكيل } NOBr = \frac{2k_1k_2[NO]^2[Br_2]}{k_{-1} + k_2[NO]}$$

إن كانت الخطوة الأولى بطيئة والخطوة الثانية سريعة فإن:

$$k_2[NO] \gg k_{-1}$$

= المعدل

= المرتبة الكلية =

= المعدل

إن كانت الخطوة الأولى سريعة والخطوة الثانية بطيئة فإن

$$k_{-1} \gg k_2[NO]$$

= المعدل

= المرتبة الكلية =

= المعدل

قانون المعدل التجريبي يتوافق مع خطوة أولى بطيئة وخطوة ثانية سريعة.

