تعيين ميكانيكية التفاعل Determination of The reaction Mechanism:

ميكانيكية التفاعل هي جميع خطوات التفاعل التي تشترك فيها (الذرات والجزيئات والآيونات والجذور الحرة) مؤدية إلى تكوين المركبات النهائية . وتكون هذه الخطوات المتعاقبة مبنية على قاعدة علمية صحيحة ومستندة إلى الحقائق التي يتم الحصول عليها عمليا أثناء قياس معدل سرعة التفاعل لإيجاد الطريقة التي قد يسلكها التفاعل ودرجة التفاعل.

إن التفاعلات الكيميائية غالبا ماتشمل على تكوين أو تفكك الأواصر الكيميائية أو تغير الزوايا بين الذرات أو تبادل الالكترونات وعادة ماتكتب الميكانيكية بواسطة سلسلة من التفاعلات الأساسية الأحادية أو ثنائية الجزيئة .ثم تخضع هذه الميكانيكية المقترحة لتفاعل معين إلى عدة اختبارات تجريبية ، وان الميكانيكية الصحيحة للتفاعل هي تلك التي تتأيد لجميع الاختبارات التي تجري عليها وتنطبق عليها إحدى نظريات التفاعلات الواقعة ضمن مجالها.

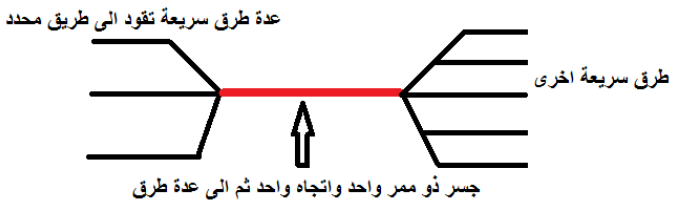
في اغلب الحالات تتضمن ميكانيكية التفاعل تكوين مركبات وسطية في خطوة، وهذه المركبات الوسطية ستتفاعل في خطوة تالية أخرى. وهنالك عدة طرق ممكن بواسطتها الحصول على معلومات حول تكوين المركب الوسطي ، وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم التفاعلات الأساسية إلى نوعين:

١. التفاعلات المتعاقبة المغلقة: وهي التفاعلات التي يتكون فيها المركب الوسطي ثم يختفي بخطوتين أساسيتين في بداية الميكانيكية ثم يعود مرة أخرى إلى الظهور في خطوة أساسية أخرى ، وهكذا يعيد نفسه بصورة دورية. وتسمى هذه التفاعلات بالتفاعلات المتسلسلة.
٢. التفاعلات المتعاقبة المفتوحة: وهي التفاعلات التي يتكون فيها المركب الوسطي في خطوة واحدة فقط ثم يختفي في خطوة أخرى ليعطي الناتج.

١. التفاعلات المتعاقبة المغلقة: هنالك طريقتان تقريبيتان لإيجاد قانون معدل سرعة التفاعل حسب الميكانيكية المقترحة لهذا النوع :

أ- طريقة الحالة المستقرة (حالة الاطراد) :شرحت سابقا.

ب- طريقة الخطوة المحددة لسرعة التفاعل:عندما تكون ميكانيكية تفاعل ما مكونة من عدة خطوات فان سرعة ذلك التفاعل تتحدد بسرعة الخطوة الابطا من بين سرع جميع الخطوات الأخرى المشتركة في الميكانيكية، فإذن معدل السرعة الكلية يساوي معدل سرعة الخطوة الابطا (المحددة لسرعة ذلك التفاعل) وثابت معدل السرعة k يساوي ثابت معدل سرعة الخطوة الابطا (المحددة لسرعة ذلك التفاعل).



يلاحظ من الشكل أعلاه حركة المرور على الجسر ستكون هي المحددة لعدد السيارات المارة وفي كل الأحوال تكون الحركة على الجسر هي الابطا مقارنة بالطرق السريعة.

إذن نفرض أن الميكانيكية تتضمن خطوة سريعة ومتعاكسة تتبعها خطوة بطيئة محددة لسرعة التفاعل وهذه تتبعها خطوة سريعة أيضا.

$$A \underset{k_{-1}\ \text{سريعة}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \underset{\text{بطيئة}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C \underset{k_{-3}\ \text{سريعة}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} D$$

تعليل: لماذا تكون الخطوة مقابل البطيئة خطوة سريعة ومتعاكسة؟

الجواب: أن الخطوات السريعة تؤدي إلى زيادة في تركيز المركب الوسطي النشط ، ولكي لاتحصل مثل هذه الزيادة فان أي تفاعل سريع يسبق الخطوة البطيئة المحددة للسرعة يجب أن يكون تفاعلا عكوسا وتكون قيمة ثابت التوازن ذلك التفاعل العكوس منخفضة ، أي أن التوازن الكيمياوي في تلك الخطوة العكوسة يكون لصالح تركيز المادة المتفاعلة فيها.

مثال ١١: التفاعل التالي يحفز بوجود ايون البروميد:

$$H^+ + HNO_2 + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{Br^-} C_6H_5N^+_2 + H_2O$$

وجد أن معدل السرعة المقاسة عمليا كما يلي:

$$Rate = k[H^+][HNO_2][Br^-]$$

فما هي الميكانيكية المقترحة ؟ واحسب ثابت معدل سرعة التفاعل:

الحل:

$$H^+ + HNO_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2NO^+_2$$

$$H_2NO^+_2 + Br^- \xrightarrow{k_2} NOBr + H_2O \quad \text{Slow}$$

$$NOBr + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_5N^+_2 + H_2O + Br^- \quad \text{Fast}$$

الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل:

$$Rate = k_2[H^+][H_2NO_2^+][Br^-] \quad \ldots\ldots 1$$

ولحساب $[H_2NO^+_2]$ نرجع إلى الخطوة الأولى السريعة ، حيث يجب إرجاع سرعة التفاعل بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2NO_2^+]}{[H^+][HNO_2]} \quad \ldots\ldots 2$$

$$[H_2NO_2^+] = (\frac{k_1}{k_{-1}})[H^+][HNO_2] \quad \text{.....3}$$

$$Rate = k_2(\frac{k_1}{k_{-1}})[H^+][HNO_2][Br^-] \quad \text{.....4}$$

وهي مطابقة لمعدل السرعة المقاسة عمليا عندما نفرض أن k= ثابت معدل سرعة التفاعل المقاسة عمليا أي:

$$k = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) = K_{eq}k_2 \quad \text{.....5}$$

نلاحظ بان سرعة التفاعل هي نفس سرعة التفاعل للخطوة المحددة لسرعة التفاعل (الخطوة٢) وان ثابت معدل سرعة التفاعل يساوي ثابت معدل سرعة التفاعل للخطوة الثانية مضروبا في ثابت التوازن للخطوة الأولى .

ممكن حل السؤال أعلاه بطريقة حالة الاطراد أيضا للحصول على نفس الناتج:

$$\frac{d[H_2NO_2^+]}{dt} = 0 = k_1[H^+][HNO_2] - k_{-1}[H_2NO_2^+] - k_2[H_2NO_2^+][Br^-] \quad \text{....6}$$

$$[H_2NO_2^+] = \frac{k_1[H^+][HNO_2]}{k_{-1}+k_2[Br^-]} \quad \text{.....7}$$

بتعويض المعادلة ٧ في ١:

$$Rate = \frac{k_1k_2[H^+][HNO_2][Br^-]}{k_{-1}+k_2[Br^-]} \quad \text{.....8}$$

لتبسيط المعادلة أعلاه نفرض أن $k_{-1} \gg k_2[Br^-]$ لان الخطوة بطيئة:

$$Rate = (\frac{k_1}{k_{-1}})k_2[H^+][HNO_2][Br^-] \quad \text{.....9}$$

المعادلة ٩ تشابه المعادلة ٤:

مثال١٢: التفاعل التالي يحفز بوجود الآيون D^-:

$$A^+ + B + C \xrightarrow{D^-} E^+ + 2F$$

وجد أن معدل السرعة المقاسة عمليا كما يأتي:

$$Rate = k[A^2][B][D^-]$$

فما هي الميكانيكية المقترحة؟ واحسب ثابت معدل سرعة التفاعل وأثبتها بطريقة حالة الاطراد.

$$A^+ + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} G^+ \text{ Fast}$$

$G^+ + D^- \xrightarrow{k_2}$ H + F Slow

$H + C \xrightarrow{k_3} E^+ + F + D^-$ Fast

بما أن الخطوة ٢ هي البطيئة :

$$Rate = k_2[G^+][D^-] \quad \text{.....1}$$

من التفاعل ١ لتعيين معدل سرعة التفاعل بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة :

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[G^+]}{[A^+][B]} \quad \text{..... .....2}$$

$$[G^+] = (\frac{k_1}{k_{-1}})[A^+][B] \quad \text{..... .....3}$$

بتعويض ٢ في ١:

$$Rate = k_2(\frac{k_1}{k_{-1}})[A^+][B][D^-] \quad \text{.....4}$$

$$Rate = k^{\cdot\cdot}[A^+][B][D^-] \quad \text{.....5}$$

وهي نفس المعادلة المعطاة بالمثال أعلاه، أما إذا أردنا أثبات المعادلة بطريقة الاطراد:

$$\frac{d[G^+]}{dt} = 0 = k_1[A^+][B] - k_{-1}[G^+] - k_2[G^+][D^-] \quad \text{.....6}$$

$$[G^+] = \frac{k_1[A^+][B]}{k_{-1}+k_2[D^-]} \quad \text{.....7}$$

بتعويض ٧ في ١

$$Rate = \frac{k_1k_2[A^+][B][D^-]}{k_{-1}+k_2[D^-]} \quad \text{.....8}$$

$k_{-1} \gg k_2[D^-]$

$$Rate = k_2(\frac{k_1}{k_{-1}})[A^+][B][D^-] \quad \text{.....9}$$

Or $Rate = k^{\cdot\cdot}[A^+][B][D^-]$ 10

مثال١٣: للتفاعل التالي :

$NO_2Cl \longleftrightarrow NO_2 + 1/2\ Cl_2$

اقترحت الميكانيكية التالية:

$NO_2Cl \xrightarrow{k_1} NO_2 + Cl^{\cdot}$

$NO_2Cl + Cl^{\cdot} \xrightarrow{k_2} NO_2 + Cl_2$

طبق طريقة الحالة المستقرة لإيجاد قانون السرعة المتوقعة من الميكانيكية.

الحل: معدل سرعة التفاعل يعتمد على المواد المتفاعلة وليس على المركب الوسطي لأنه غير مستقر:

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -k_1[NO_2Cl] - k_2[NO_2Cl][Cl^{\cdot}] \quad \text{.....1}$$

بتطبيق حالة الاطراد:

$$\frac{d[Cl^{\cdot}]}{dt} = k_1[NO_2Cl] - k_2[NO_2Cl][Cl^{\cdot}] = 0 \quad \text{.....2}$$

$$[Cl^{\cdot}] = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{.....3}$$

بتعويض ٣ في ١:

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -k_1[NO_2Cl] - \frac{k_1}{k_2}k_2[NO_2Cl][Cl^{\cdot}] \quad \text{.....4}$$

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -2k_1[NO_2Cl] \quad \text{.....5}$$

مثال ١٤:الميكانيكية المقترحة لتفكك الإيثان كالآتي :

$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2{\cdot}CH_3$

$C_2H_6 + {\cdot}CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + {\cdot}C_2H_5$

${\cdot}C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H^{\cdot}$

$C_2H_6 + H^{\cdot} \xrightarrow{k_4} {\cdot}C_2H_5 + H_2$

${\cdot}C_2H_5 + H^{\cdot} \xrightarrow{k_5} C_2H_6$

عين سرعة التفاعل بدلالة تركيز الإيثان بتطبيق الحالة المستقرة للجذور الحرة ${\cdot}C_2H_5$ ، ${\cdot}CH_3$ ، $H^{\cdot}$ واعتبر k_1 صغيرة جدا نسبة للثوابت الأخرى.

الحل:

$$Rate = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1[C_2H_6] + k_2[C_2H_6][CH_3^{\cdot}] + k_4[C_2H_6][H^{\cdot}] - k_5[C_2H_5^{\cdot}][H^{\cdot}] \quad \text{.....1}$$

بتطبيق حالة الاطراد(الحالة المستقرة للجذور الحرة ${\cdot}C_2H_5$ ، ${\cdot}CH_3$ ، $H^{\cdot}$):

$$\frac{d[CH_3^{\cdot}]}{dt} = 0 = 2k_1[C_2H_6] - k_2[C_2H_6][CH_3^{\cdot}] \quad \text{.....2}$$

$$[CH_3^{\cdot}] = \frac{2k_1}{k_2} \quad \text{.....3}$$

$$\frac{d[C_2H_5^{\cdot}]}{dt} = 0 = k_2[C_2H_6][CH_3^{\cdot}] - k_3[C_2H_5^{\cdot}] + k_4[C_2H_6][H^{\cdot}] - k_5[C_2H_5^{\cdot}][H^{\cdot}] \quad \text{..4}$$

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt} = 0 = k_3[C_2H_5^{\cdot}] - k_4[C_2H_6][H^{\cdot}] - k_5[C_2H_5^{\cdot}][H^{\cdot}] \quad \text{.....5}$$

بجمع المعادلتين ٤ و ٥:

$$[H^{\cdot}] = \frac{k_2[C_2H_6][CH_3^{\cdot}]}{2k_5[C_2H_5^{\cdot}][H^{\cdot}]} \quad \text{.....6}$$

نعوض ٣ في ٥:

$$[H^{\cdot}] = \frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5^{\cdot}]} \quad \text{.....7}$$

بتعويض ٧ في ٥:

$$k_3[C_2H_5^{\cdot}] - k_4[C_2H_6]\frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5^{\cdot}]} - k_5[C_2H_5^{\cdot}]\frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5^{\cdot}]} = 0 \quad \text{.....8}$$

وبإهمال المقدار $k_1[C_2H_6]$ لان التفاعل بطيء (قيمتها ستكون قليلة جدا)

$$[C_2H_5^{\cdot}] = \frac{k_1}{k_5}\left[\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{.....9}$$

بتعويض المعادلات ٣و٨و٩ في ١ وبعد الاختصار والتقريب:

$$\frac{-d[C_2H_6]}{dt} \approx \left[\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right]^{\frac{1}{2}}[C_2H_6] \quad \text{.....10}$$

أي أن التفاعل من المرتبة الأولى بدلالة الإيثان.

مثال١٥: في التجزؤ الحراري لغاز N_2O_5 حسب المعادلة:

$$N_2O_5 + NO_3 \longrightarrow 3NO_2 + O_2$$

وجد أن مثل هذا التفاعل يسلك سلوك تفاعل من الدرجة الأولى بالرغم من أن التفاعل معقد حسب الميكانيكية التالية:

$$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} NO_2 + {}^{\cdot}NO_3 \text{ Fast}$$

$$NO_2 + {}^{\cdot}NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + {}^{\cdot}NO + O_2 \text{ Slow}$$

$$\cdot NO + \cdot NO_3 \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2 \qquad \text{Fast}$$

اثبت بان :

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

الحل :

أ- طريقة الحالة المستقرة:

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3^{\cdot}] \quad \text{.....1}$$

$$\frac{-d[NO_3^{\cdot}]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3^{\cdot}] - k_2[NO_2][NO_3^{\cdot}] - k_3[NO^{\cdot}][NO_3^{\cdot}] = 0 \quad \text{.....2}$$

$$[NO_3^{\cdot}] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2]+k_2[NO_2]-k_3[NO^{\cdot}]} \quad \text{.....3}$$

وكذلك:

$$\frac{-d[NO^{\cdot}]}{dt} = 0 = k_2[NO_2][NO_3^{\cdot}] - k_3[NO^{\cdot}][NO_3^{\cdot}] \quad \text{.....4}$$

$$[NO^{\cdot}] = \frac{k_2[NO_2]\cancel{[NO_3^{\cdot}]}}{k_3\cancel{[NO_3^{\cdot}]}} = \frac{k_2}{k_3}\,[NO_2] \quad \text{.....5}$$

بتعويض ٥ في ٣:

$$[NO_3^{\cdot}] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2]+k_2[NO_2]-k_3\frac{k_2}{k_3}[NO_2]} \quad \text{.....6}$$

$$[NO_3^{\cdot}] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2]+2k_2[NO_2]} \quad \text{.....7}$$

بتعويض ٧ في ١:

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2]\frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2]+2k_2[NO_2]} \quad \text{.....8}$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - \frac{k_1k_{-1}[N_2O_5]\cancel{[NO_2]}}{(k_{-1}+2k_1)\cancel{[NO_2]}} \quad \text{.....9}$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = [k_1 - \frac{k_1k_{-1}}{(k_{-1}+2k_1)}][N_2O_5] \quad \text{.....10}$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k^{\cdot\cdot}[N_2O_5] \quad \text{.....11}$$

ب- طريقة الخطوة المحددة لسرعة التفاعل:

من التفاعل العكوس الأول:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][NO_3^{\cdot}]}{[N_2O_5]} \quad \text{.....1}$$

$$[NO_3^{\cdot}] = (\frac{k_1}{k_{-1}})\frac{[N_2O_5]}{[NO_2]} \quad \text{.....2}$$

من التفاعل البطيء:

$$Rate = k_2[NO_2][NO_3^{\cdot}] \quad \text{.....3}$$

بتعويض ٢ في ٣:

$$Rate = k_2(\frac{k_1}{k_{-1}})[NO_2]\frac{[N_2O_5]}{[NO_2]} \quad \text{.....4}$$

$$Rate = k^{\cdot\cdot}[N_2O_5] \quad \text{.....5}$$

مثال١٦: للتفاعل التالي:

$$NO_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} NO_3 + O^{\cdot}$$

$$^{\cdot}O + NO_2 \xrightarrow{k_2} 2\,^{\cdot}O + NO$$

$$2\,^{\cdot}O \xrightarrow{k_3} O_2$$

اثبت بان :

$$\frac{d[\mathrm{NO3}]}{dt} = [k_1][NO_2][O_2][1 + \frac{k_2[NO_2]}{k_3[O^{\cdot}] + k_2[NO_2]}$$

ثم بين ماذا يحصل إذا كان التفاعل الثالث أبطا بكثير من التفاعل الثاني

الحل :

$$\frac{-d[\mathrm{NO3}]}{dt} = k_2[NO_2][O_2] + k_2[NO_2][O^{\cdot}] \quad \text{.....1}$$

$$\frac{-d[[O^{\cdot}]}{dt} = k_1[NO_2][O_2] - k_2[NO_2][O^{\cdot}] - k_3[O^{\cdot}]^2 = 0 \quad \text{.....2}$$

$$k_1[NO_2][O_2] = k_2[NO_2][O^{\cdot}] + k_3[O^{\cdot}]^2 \quad \text{.....3}$$

وكذلك:

$$k_1[NO_2][O_2] = [O^{\cdot}][k_2[NO_2] + k_3[O^{\cdot}]] \quad \text{.....4}$$

$$[O\cdot] = \frac{k_1[NO_2][O_2]}{k_2[NO_2]+k_3[O\cdot]} \quad \text{.....5}$$

بتعويض ٥ في 1:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[NO_2][O_2] + k_2[NO_2]\frac{k_1[NO_2][O_2]}{k_2[NO_2]+k_3[O\cdot]} \quad \text{.....6}$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = [k_1[NO_2][O_2][1 + \frac{k_2[NO_2]}{k_2[NO_2]+k_3[O\cdot]} \quad \text{.....7}$$

إذا كان التفاعل الثالث أبطا بكثير من التفاعل ٢ فان المقدار $k_3[O\cdot]^2$ في التفاعل الثالث ضئيل جدا وممكن إهماله وعليه:

$$\frac{-d[[O\cdot]}{dt} = k_1[NO_2][O_2] - k_2[NO_2][O\cdot] = 0 \quad \text{.....8}$$

$$k_1[NO_2][O_2] = k_2[NO_2][O\cdot] = 0 \quad \text{.....9}$$

$$[O\cdot] = \frac{k_1[NO_2][O_2]}{k_2[NO_2]} = \frac{k_1[O_2]}{k_2} \quad \text{.....10}$$

بتعويض ١٠ في ١:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = [k_1[NO_2][O_2] + \frac{k_2[NO_2]k_1[O_2]}{k_2} \quad \text{.....11}$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = [k_1[NO_2][O_2] + [k_1[NO_2][O_2] \quad \text{.....12}$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 2[k_1[NO_2][O_2] \quad \text{.....13}$$

٢. تعيين ميكانيكية التفاعل للتفاعلات المتعاقبة المفتوحة: وهي التفاعلات التي يتكون فيها المركب الوسطي في خطوة واحدة فقط ثم يختفي في خطوة أخرى ليعطي الناتج. وهنالك خطوات لاقتراح ميكانيكية التفاعل:

أ- كتابة معادلة الخطوة البطيئة :وهي خطوة تكوين المادة الوسطية (المعقد النشط) وهي الخطوة الأولى ذات طاقة التنشيط العالية في الميكانيكية والتي تمثل مرحلة الاختناق في التفاعل ونتعرف عليها من قانون معدل سرعة التفاعل، ولكتابة الميكانيكية يجب توفر ثلاثة شروط:

١) وجود معادلة رئيسية للتفاعل(موزونة).
٢) وجود قانون لمعدل سرعة التفاعل (أو مايدل عنه).
٣) إعطاء المركب الوسطي في بعض الأحيان.

فإذا كان : $Rate = k[A]^n[B]^m$ حيث n و m =عدد الجزيئات (عدد المولات) للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة :

$$n\,A + m\,B \longrightarrow Y + D \text{ (one of the product) Slow}$$

حيث أن Y تمثل المادة الوسطية التي تكتب مع الناتج ، D هو احد النواتج (ثم نوازن المعادلة).

٢. كتابة معادلة الخطوة السريعة: وهي خطوة استهلاك المعقد النشط (الخطوة ذات طاقة التنشيط الواطئة). وفيها تتفاعل المادة الوسطية الناتجة من الخطوة رقم ١مع المتبقي إن وجد من المواد المتفاعلة الأصلية (في المعادلة الرئيسية) ونوازن حسب المعادلة الأصلية.

$$Y + (\text{The rest of reactant}) \longrightarrow \text{The rest of product (Fast)}$$

ملاحظة : لابد من موازنة كل خطوة عند كتابتها.

٣. التحقق : حيث نجمع المعادلات من الخطوة ١ و ٢ جمعا جبريا مع اختصار المتشابهات على طرفي المعادلات للحصول على المعادلة الأصلية.

ملاحظات :

١. إذا تولدت نواتج غريبة لاتوجد ضمن نواتج المعادلة الأصلية (ذرات غازية أو آيونات غير مستقرة) خلال الخطوتين ١ و ٢ لذا يجب كتابة خطوة ثالثة (أو أكثر) تتحد فيها تلك النواتج مع بعضها لتكوين جزيئات.
٢. إذا كان ناتج الخطوة البطيئة فقط المادة الوسطية فيجب أن تتفاعل بالخطوة السريعة إلى النواتج.
٣. معادلة الخطوة البطيئة =المعادلة الأصلية- معادلة الخطوة السريعة، معادلة الخطوة السريعة = المعادلة الأصلية – معادلة الخطوة البطيئة.
٤. إذا لم يعطي في السؤال صيغة المعقد الوسطي فنكتب مع الناتج معادلة في الخطوة البطيئة احد نواتج المعادلة الأصلية والباقي من المواد المتفاعلة يكتب على شكل مركب وسطي.
٥. إذا كان عدد المولات لمادة متفاعلة في الخطوة البطيئة اكبر من عدد مولاتها في معادلة التفاعل الأصلية . فيكتب الفرق مع ناتج الخطوة السريعة حيث تختصر المولات الزائدة من الطرفين عند جمع المعادلات.
٦. إذا جرى تفاعل ما بخطوة واحدة فان معادلة التفاعل المتوازنة تمثل الخطوة البطيئة وعدد مولاتها تشتق أسس التراكيز في قانون السرعة.

مثال١٧: للتفاعل التالي :

$$N_2O_5 + NO_3 \longrightarrow 3NO_2 + O_2$$

وجد أن مثل هذا التفاعل يجري حسب الميكانيكية المبينة أدناه اثبت أن التفاعل من المرتبة الأولى بدلالة تكوين N_2O_5 :

$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + {}^{\cdot}NO_3$ Fast

$NO_2 + {}^{\cdot}NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + {}^{\cdot}NO + O_2$ Slow

${}^{\cdot}NO + {}^{\cdot}N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2$ Fast

الحل :

أ- طريقة الحالة المستقرة:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3^{\cdot}] \quad \text{.....1}$$

$$\frac{d[NO_3^{\cdot}]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3^{\cdot}] - k_2[NO_2][NO_3^{\cdot}] - k_3[NO_2][NO^{\cdot}] = 0 \quad \text{.....2}$$

$$[NO_3^{\cdot}] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2]+k_2[NO_2]+k_3[NO^{\cdot}]} \quad \text{.....3}$$

$$\frac{d[NO^{\cdot}]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3^{\cdot}] - k_3[NO^{\cdot}][NO_3^{\cdot}] = 0 \quad \text{.....4}$$

$$[NO^{\cdot}] = \frac{k_2}{k_3}[NO_2] \quad \text{.....5}$$

وبتعويض ٣ و٥ في ١:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2]\frac{k_1[N_2O_5]}{[NO_2](k_{-1}+k_2+k_3\frac{k_2}{k_3})} \quad \text{.....6}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = [k_1 - \frac{k_1k_{-1}}{(k_{-1}+2k_2)}][N_2O_5] \quad \text{.....7}$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k'[N_2O_5] \quad \text{.....8}$$

ملاحظة: لاتجمع معادلات المركبات الوسطية ، وحاول أن تشابه المعادلات للمركبات الوسطية بحدود في المعادلة الأولى (معادلة معدل سرعة التكوين).

مثال ١٨:

$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + {}^{\cdot}O$ Fast

${}^{\cdot}O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2\,O_2$ Slow

الحل :

$Rate = k_2[O_3][O^{\cdot}]$.....1

$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[O_2][O^{\cdot}]}{[O_3]}$.....2

$[O^{\cdot}] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$.....3

$Rate = k_2[O_3]\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$.....4

$Rate = k^{\cdot\cdot}\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$.....5

س١: للميكانيكية التالية:

$AH \xrightarrow{k_1} {}^{\cdot}A + {}^{\cdot}H$

${}^{\cdot}A \xrightarrow{k_2} {}^{\cdot}B + C$

$AH + {}^{\cdot}B \xrightarrow{k_3} {}^{\cdot}A + D$

${}^{\cdot}A + {}^{\cdot}B \xrightarrow{k_4} \mathbf{P}$

باستخدام طريقة الحالة المستقرة برهن على أن التفاعل من المرتبة الأولى بدلالة تفكك [AH] .

س٢: للميكانيكية التالية:

$A_2 \xrightarrow{k_1} {}^{\cdot}A + {}^{\cdot}A$

${}^{\cdot}A \xrightarrow{k_2} {}^{\cdot}B + C$

${}^{\cdot}A + \mathbf{P} \xrightarrow{k_3} {}^{\cdot}B$

${}^{\cdot}A + {}^{\cdot}B \xrightarrow{k_4} \mathbf{P}$

اوجد مايلي باستخدام طريقة الحالة المستقرة:

أ- معدل سرعة التفاعل بدلالة تكوين C .

ب- معدل سرعة التفاعل بدلالة تفكك A_2.