

(4.4) التفاعلات المتسلسلة (Chain reactions)

سرعة هذه التفاعلات أكبر بكثير من المتنبئة من نظرية التصادم. مثل هذه التفاعلات لا تتم خلال ميكانيكية بسيطة وخطوات تكوين النواتج لا تتضمن الجزيئات المتفاعلة فقط. هذه المجموعة من التفاعلات تنشأ عن سلسلة طويلة من التكرار الذاتي وبالتالي الملايين من الجزيئات تتفاعل مع بعضها. مثل هذه التفاعلات تدعى التفاعلات المتسلسلة chain reaction. لذا يعرف التفاعل المتسلسل كسلسلة من العمليات الأولية المتسلسلة فيها أصناف شديدة الفعالية تدعى بالمركبات الوسيطة (active intermediate) التي تستهلك وبعاد تكوينها قبل الحصول على النواتج. التفاعل المتسلسل حالة خاصة من التفاعلات المتتابعة. إن تكون هذه الأصناف يعتبر من التعقيدات الرئيسية في التفاعل المتسلسل بحيث تجعله غير خاضع لقوانين معدل السرعة للتفاعلات البسيطة.

إن التفاعلات المتسلسلة تشمل الخطوات الآتية:

(I) مرحلة البدء أو تولد الجذور الحرة (chain initiation) في هذه المرحلة تتفكك المادة المتفاعلة بتأثير الحرارة أو الأشعة أو بدونها مكونة الذرات أو الجزيئات النشطة والجذور الحرة الأولية تدعى بحوامل السلسلة chain carriers.

(II) مرحلة الانتشار (chain propagation): في هذه المرحلة يتكون العديد من الذرات أو الجذور الحرة الأخرى نتيجة لتفاعل الجذور الحرة أو الذرات الأولية مع المواد المتفاعلة أو مع مواد أخرى متواجدة في مزيج التفاعل أو تفكك بعض الجذور الحرة الأولية إلى جذور أخرى ومركبات مستقرة. هذه المرحلة هي الأسرع وأكثر النواتج تتكون فيها.

(III) انتقال السلسلة chain transfer في بعض خطوات الانتشار تتكون حوامل سلسلة جديدة. تلك الخطوات تدعى بخطوات انتقال السلسلة chain transfer steps. في هذه الخطوات حوامل السلسلة الأولية تولد حوامل سلسلة جديدة بالتفاعل مع بعض أصناف الجزيئات الموجودة.

(IV) إخماد السلسلة (chain inhibition) تتألف هذه الخطوة إزالة النواتج بالتزامن مع إعادة توليد الكثير من الأصناف الفعالة. إخماد السلسلة ربما يكتمل عندما يصبح تركيز الناتج ذو مغزى (أهمية). أي في كثير من الحالات يمكن اختزال خطوات التفاعل المتسلسل وذلك بوضع مادة كيميائية عند بدء التفاعل تستطيع أن تتفاعل مع الذرات أو الجذور الحرة المتولدة وتمنع هذه المادة الكثير من التفاعلات المنفردة خلال التفاعل المتسلسل وتدعى مثل هذه المواد بالمواد المانعة (inhibitors) أو المواد الكاسحة للجذور (radical scavengers) فمثلا يستطيع غاز NO أن يتفاعل مع معظم الجذور الحرة العضوية المعروفة وذرات الهيدروجين والأوكسجين وجذور الهيدروكسيل والامينو.

(v) مرحلة الإنهاء (chain termination or breaking) يتم في هذه المرحلة تكون المواد المستقرة النهائية نتيجة تفاعل الجذور الحرة والذرات مع بعضها أو مع نفسها أو مع جذور حرة أخرى.

(I) الصفات المميزة للتفاعلات المتسلسلة

Characteristic features of Chain Reactions

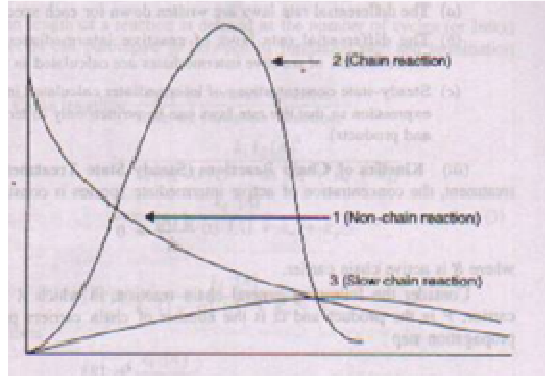
أدناه الصفات المميزة للتفاعلات المتسلسلة:

1- أي تفاعل متسلسل يتضمن خطوة ابتداء بطيئة، مولدة أصناف وسطية فعالة، والتي تفيد في سرعة ابتداء خطوات الانتشار.

2- سرعة التفاعلات المتسلسلة أعلى بكثير من المتوقعة من نظرية التصادم.

3- الميكانيكية للتفاعلات المتسلسلة ليست بسيطة.

4- في أي تفاعل غير متسلسل، السرعة عالية في البداية وتقل مع الزمن، بينما في التفاعلات المتسلسلة السرعة صفر في البداية، بعدها ترتفع إلى أقصى حد maximum وأخيرا "تتناقص مع الزمن. هذا مبين في الشكل (5.4).



الشكل (5.4) : مقارنة التفاعلات المتسلسلة البطيئة والسريعة مع التفاعلات غير المتسلسلة.
 (a) يمثل المنحني 1 نموذج لتفاعل غير متسلسل.
 (b) المنحني 2 يشير إلى تفاعل متسلسل سريع جدا".
 (c) المنحني 3 يمثل تفاعل متسلسل بطيء جدا". السرعة القصوى لم تحدث إلا بعد فترة زمنية جدية بالاعتبار. السرعة القصوى استمرت لفترة ممكن تقديرها قبل النقصان ببطء.

- 5- إنها تتأثر بشدة بالضغط أو التركيز للتفاعلات.
- 6- في حالة الكيمياء الضوئية للتفاعلات المتسلسلة ، لوحظ أن منتج الكم (quantum yield) عالي جدا".
- 7- إنها حساسة للمواد الدخيلة (الغريبة) (foreign substances) ، ربما تعجل أو تعوق (تخفض) السرعة .
- 8- الغازات الغريبة ، التي لا تتغير كيميائيا" ، في التفاعل المتسلسل لمزيج الغاز ، غالبا يغير حركيات التفاعل.
- 9- التفاعلات المتسلسلة نادرا" لها مراتب بسيطة أي ، أنها عموما تظهر مراتب كسرية .تعتمد مراتبها على شكل الوعاء وشروط أخرى.
- 10- التفاعلات المتسلسلة لها فترة حث (induction period) لذا سرعة التفاعل المتسلسل صفر في البداية . أنها تتطلب الوقت الكافي إلى حد انه تتابع السرعة تجريبيا" هذه الفترة الزمنية البطيئة time – lag تدعى فترة حث.

(II) فرضية حالة الاطراد Steady –State Hypothesis

لحساب معدل سرعة التفاعل يجب معرفة معدل السرعة لكل خطوة من خطوات التفاعل وبما أن هذه تشكل صعوبة كبيرة نظرا لوجود المركبات الوسيطة الشديدة الفعالية وغير المستقرة لذلك يتطلب الموضوع معالجة خاصة تدعى فرضية أو معالجة أو تقريب الحالة – المستقرة
(Steady –State –treatment) ونص هذا التقريب على أن تركيز الذرات أو الجذور الحرة المتولدة خلال التفاعل المتسلسل يجب أن يكون قليلا جدا ولذلك فمن الممكن اعتباره ثابتا خلال التفاعل وعندئذ يكون تغيره مساويا إلى الصفر . فإذا كان C_i يمثل المركب الوسيطي الفعال (الذرة أو الجذر الحر المعين) ، فان

$$[C_i] = \text{ثابت}$$

$$d [C_i] / d t = 0$$

تقريب حالة الاطراد يطبق فقط على الأصناف قصيرة العمر (أو الأصناف الفعالة) يستفاد من هذا التقريب حذف تعابير تركيز المركبات الوسيطة نظرا لصعوبة قياسها خلال التفاعل أو تحويل قيمها بدلالة ثوابت معدل السرعة لخطوات التفاعل المتسلسل أو تركيز المواد الناتجة المستقرة وبناءاً على ذلك نستطيع أن نشق معادلة معدل السرعة للتفاعل المتسلسل.

(III) حركيات تفاعلات السلسلة (معالجة حالة الاطراد)

Kinetics of Chain Reactions (Steady – State Treatment)

طبقاً لمعالجة حالة الاطراد، التركيز للأصناف الوسيطة الفعالة ثابت في أي لحظة أي .

$$[R] / d t = 0$$

أدناه التفاعل المتسلسل العام، فيه A تمثل المادة المتفاعلة، R حامل السلسلة الفعال، P، ناتج التفاعل α أكثر من الواحد الصحيح، ويمثل عدد حوامل السلسلة الناتجة من قبل الحامل في خطوة الانتشار:



السرعة لتكوين حامل السلسلة

$$\frac{d [R]}{d t} = k_1 [A] = k_2 (\alpha - 1) [R] [A] - k_3 [R]$$

طبقاً لمعالجة حالة الاطراد إلى R ،

$$\frac{d [R]}{d t} = 0$$

$$k_1 [A] = k_2 (\alpha - 1) [R] [A] - k_3 [R] = 0$$

أو

إذن

$$R = \frac{k_1 [A]}{k_2 (1 - \alpha) [A] + k_3}$$

إن الإخماد أو التحطيم (termination or destruction) لحوامل السلسلة ربما يعزى إلى التصادم مع جدران الأوعية، أو مع الجزيئات الأخرى في الطور الغازي

إذا k_w = ثابت السرعة لتفاعل الجدار

k_g = ثابت السرعة لتفاعل طور الغاز.

عندئذ، $k_3 = k_w + k_g$

$$R = \frac{k_1 [A]}{k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g} \quad \text{إذن} \quad (40.4)$$

السرعة للتفاعل الكلي معطاة في الخطوة 2

$$\frac{d x}{d t} = k_2 [R] [A]$$

تعويض قيمة [R] ، نحصل

$$\frac{d x}{d t} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g} \quad (41.4)$$

طول السلسلة Chain length : يعرف طول السلسلة للتفاعل بأنه عدد الدورات أو الحلقات التي تشترك بها الأصناف الوسطية الفعالة مابين خطوة التكوين وخطوة الانتهاء. ويتم حساب طول السلسلة لأي تفاعل متسلسل بقسمة قيمة معدل سرعة التفاعل الكلي على قيمة معدل سرعة تفاعل خطوة بدء تولد الجذور الحرة رياضياً.

$$\text{Chain length} = \frac{\text{سرعة التفاعل الكلية}}{\text{سرعة تفاعل خطوة البدء}} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_1 [A] (k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g)}$$

$$= \frac{k_2 [A]}{k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g} \quad (42.4)$$

تحليل المعادلة (40.4)

$$[R] = \frac{k_1 [A]}{k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g}$$

الحالة 1 . عندما $\alpha = 1$ ، عندئذ

$$[R] = \frac{k_1 [A]}{k_w + k_g}$$

$$[R] = \frac{\text{سرعة تكوين } R}{\text{سرعة تحطيم } R}$$

مثل هذه التفاعلات تدعى بتفاعلات السلسلة الساكنة stationary أو غير المتشعبة : non-branched

الحالة 2 . حدود الانفجار (Explosion limits) : عندما $1 < \alpha$ ، يتكون أكثر من واحد من حوامل السلسلة في خطوة الانتشار. مثل هذه التفاعلات تدعى بتفاعلات السلسلة غير الساكنة non-stationary أو المتشعبة branched . يحدث الموقع الحرج a critical situation عندما تكون الزيادة كبيرة في حوامل السلسلة.

$$k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g = 0$$

$$k_2 (1 - \alpha) [A] = - (k_w + k_g)$$

$$[R] = \infty \quad \text{عندئذ،}$$

بما أن ،

$$\text{السرعة الكلية للتفاعل} = k [R] [A]$$

$$\text{السرعة الكلية للتفاعل} = \infty \quad \text{لذا}$$

وهذا يعني ، ينشأ عن التفاعل بسرعة عالية نواتج انفجار بعبارة أخرى ، يكتمل التفاعل في كسر من الثانية . مثل هذه الانفجارات تدعى بالانفجارات الباعثة للحرارة exothermal explosions . سرعة التحطيم لحامل السلسلة k_w ، يعتمد على انتشار حوامل السلسلة (R) إلى الجدران وإنها سريعة عند الضغط الواطي . عند ضغط معين .

$$(\text{سرعة تحطيم } R \text{ على الجدران}) = (\text{سرعة تكوين } R)$$

عندئذ، لا يحدث انفجار . إعطاء حد الانفجار الواطي ، يعتمد على حجم المادة ووعاء التفاعل .

عند ازدياد الضغط ، يقل انتشار R إلى الجدران ، لذا k_w يقل ، بينما يزداد k_g (تحطيم R نتيجة التصادمات في الطور الغازي) . إذا الضغط ازداد باستمرار إلى المرحلة التي فيها $(k_w + k_g)$ مكافئة إلى $k_2 (1 - \alpha) [A]$ ، أي ،

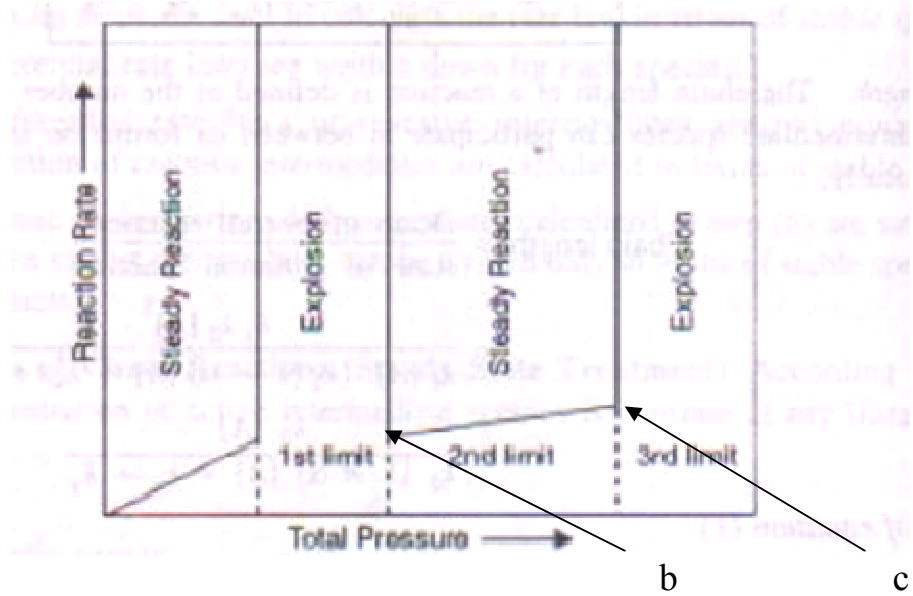
$$k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g = 0$$

$$[R] = \infty \quad \text{عندئذ،}$$

لذلك سوف يحدث الانفجار يدعى هذا بحد الانفجار الأول first explosion limit ، مع زيادة مستمرة للضغط ، السائد k_g ، (مهم k_w) والمقدار $k_2 (1 - \alpha) [A] + k_w + k_g$ يزداد بأطراد steadily ، يعطي حد الانفجار الثاني second explosion limit ، فوق هذا الضغط ، يحدث التفاعل بسرعة متناهية حد الضغط الثالث يعزى إلى التأثيرات الحرارية thermal effects .

خلاصة القول تزداد سرعة التفاعل المتسلسل كلما زاد عدد الحوامل فيها ، وقد تؤدي الزيادة الكبيرة لحوامل السلسلة إلى حدوث الانفجار . فمثلا يتفاعل الهيدروجين والأوكسجين عند

600 °C. ويسير التفاعل بانتظام عند الضغوط الواطئة للغازين لمتفاعلين، وعند بلوغ الضغط الكلي للغازين مقدارا معيناً يحدث انفجار. ويفسر الانفجار بأنه نتيجة زيادة حوامل السلسلة في التفاعل، إذ أنه في الضغوط الواطئة يتم استهلاك حوامل السلسلة على سطح إناء التفاعل. يدعى الضغط الذي يحدث عنده الانفجار بعد الانفجار الأول. ويعود التفاعل منتظماً في الضغوط التي تناظر النقطتين b, c, كما في الشكل (6.4) بسبب زوال حوامل السلسلة بتأثير الاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات أو الذرات في الحالة الغازية. وإذا تجاوز الضغط الكلي القيمة المناظرة لنقطة c في الشكل (6.4) يصبح التفاعل مصحوباً بانفجار ثانية.



الشكل (6.4) تغير سرعة التفاعل مع الضغط لتفاعل متسلسل متشعب .

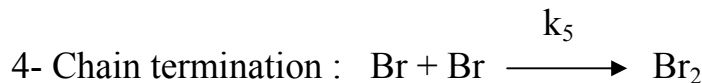
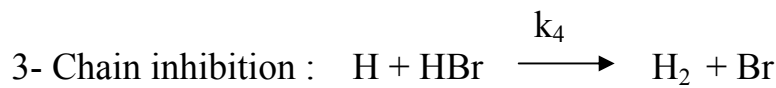
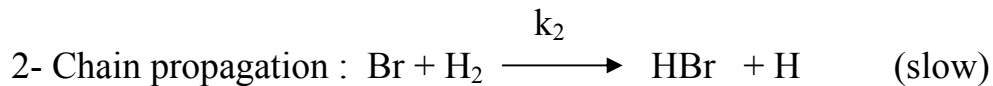
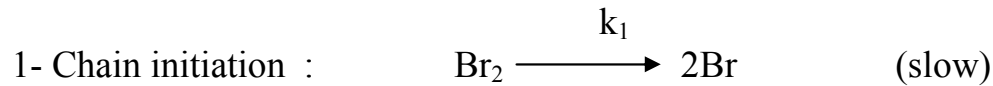
(IV) أمثلة عن التفاعلات المتسلسلة :

1- التفاعل الحراري بين الهيدروجين والبروم . في عام (1906) أثبت لندي وبودنستين Linde and Bodenstein أن السرعة لهذا التفاعل هي

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + m [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]}$$

حيث أن k , m ثوابت .

في عام (1920) اقترحت الميكانيكية الآتية من قبل Polanyi, Herzfeld and Christiansen



السرعة الكلية لتكوين HBr تساوي

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (1)$$

ذرات الـ Br وذرات H مركبات وسطية فعالة قصيرة العمر وتمتلك تراكيز واطئة. لذا بالإمكان تطبيق مفهوم حالة – الاطراد لهذه المركبات الوسيطة ثم نحصل على

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_5[\text{Br}]^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (3)$$

من المعادلات (2) و (3) ، نحصل

$$k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}]^2 = 0$$

أو

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \quad (4)$$

من المعادلة (3) ، نحصل على

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (5)$$

تعويض قيمة [Br] من (4) في (5) ، نحصل على

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \cdot (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (6)$$

من المعادلة (3) ،

$$k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] = k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (7)$$

من (1) و (7) ، نحصل على

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 k_3[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (8)$$

تعويض قيمة [H] من (6) في (8).

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= \frac{2 k_3 k_2 \cdot (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \\
&= \frac{2 k_3 k_2 \cdot (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{k_3 [\text{Br}_2] \left(1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]} \right)} \\
&= \frac{2 k_2 \cdot (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} ([\text{HBr}] / [\text{Br}_2])} \quad (9)
\end{aligned}$$

المعادلة (9) مطابقة إلى تلك التي حصل عليها Linde and Bodenstein.

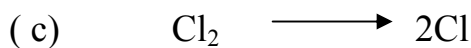
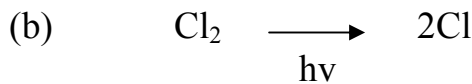
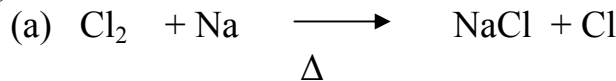
يتضح عند مناقشة المعادلة (9) ما يلي .
(a) بما أن الحد $[\text{HBr}]$ في مقام المعادلة (9) ، الزيادة في تركيز HBr سوف ينقص سرعة التفاعل الكلية. هذا مثال عن الإخماد الذاتي self-inhibition.

(b) في بداية التفاعل أي عندما $t = 0$ فان $[\text{HBr}] = 0$ وعليه المعادلة (9) تصبح

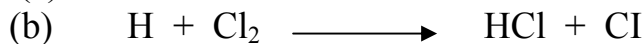
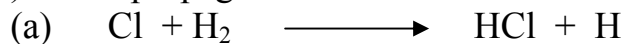
$$d[\text{HBr}] / dt = 2 k_2 \cdot (k_1 / k_5)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$$

أعطت هذه المعادلة مرتبة 1.5 . لذا نستطيع أن نقول في المراحل الابتدائية لهذا التفاعل ، مرتبة التفاعل الكلي تساوي 1.5 .
2- التفاعل بين الكلور والهيدروجين . يبدأ هذا التفاعل بإنتاج ذرات الكلور بالتفكك الضوئي أو التفكك الحراري أو من التفاعل ما بين غاز الكلور والصوديوم الذري الداخلة في مزيج التفاعل. الميكانيكية المحتملة كما يلي:

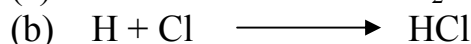
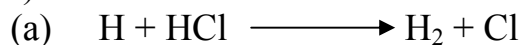
(I) Chain initiation



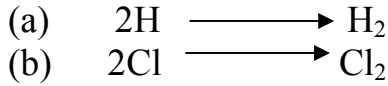
(II) Chain propagation



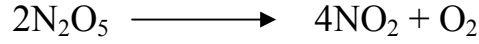
(III) Chain inhibition



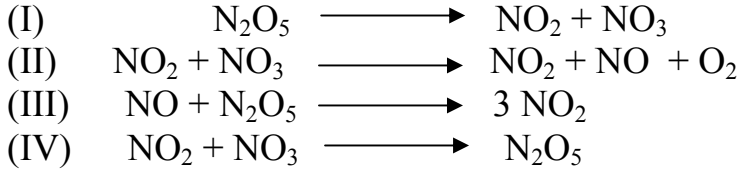
(Iv) Chain termination



3- تفكك N_2O_5

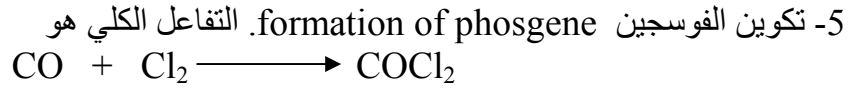
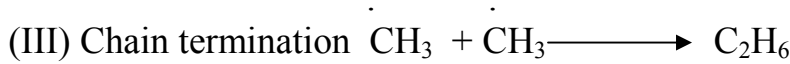
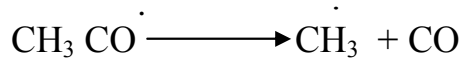
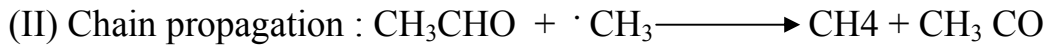


الميكانيكية المفترضة هي

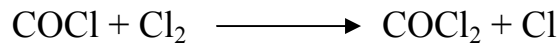
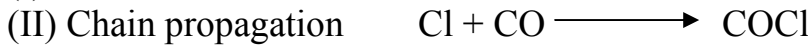
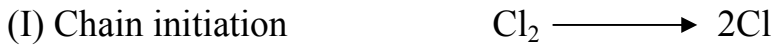


هذا التفاعل من المرتبة الأولى.

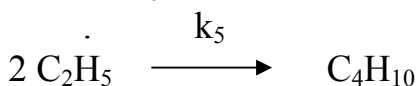
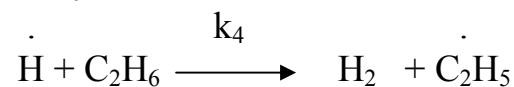
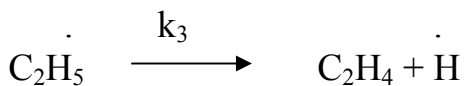
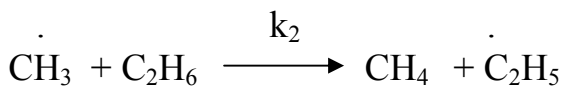
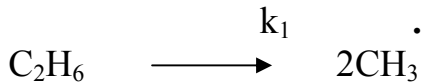
4- التحلل الحراري للاستلديهايد hydrolysis of acetaldehyde. ميكانيكية الجذر الحر لهذا التفاعل هي :



الميكانيكية المفترضة كما يلي :



مثال (2.4) : بالاعتماد على فكرة حالة الاطراد ، عبر عن سرعة التفاعل التالي بدلالة تكوين الاثيلين .



الحل :

$$\frac{d [\text{CH}_3 \cdot]}{d t} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 - k_2 [\text{CH}_3 \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6]$$

وعند حالة الاطراد يكون :-

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 - k_2 [\text{CH}_3 \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$[\text{CH}_3 \cdot] = (k_1 / k_2) [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (1)$$

ولما كان

$$\frac{d [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]}{d t} = k_2 [\text{CH}_3 \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] + k_4 [\text{H} \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2$$

وعند حالة الاطراد :-

$$k_2 [\text{CH}_3 \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] + k_4 [\text{H} \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

وكذلك

$$\frac{d [\text{H} \cdot]}{d t} = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - k_4 [\text{H} \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] = 0 \quad (3)$$

وبدمج المعادلتين (2) و(3) يكون :-

$$k_2 [\text{CH}_3 \cdot] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 = 0 \quad (4)$$

تعوض قيمة $[\text{CH}_3 \cdot]$ من معادلة (1) في المعادلة (4) نحصل على :-

$$k_2 \cdot (k_1 / k_2) [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 = 0$$
$$k_2 \cdot (k_1 / k_2) [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{C}_2\text{H}_6] = k_5 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] = (k_1 / k_5)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (5)$$

ولما كانت سرعة التفاعل معطاة بـ:

$$\frac{d [\text{C}_2\text{H}_4]}{d t} = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]$$

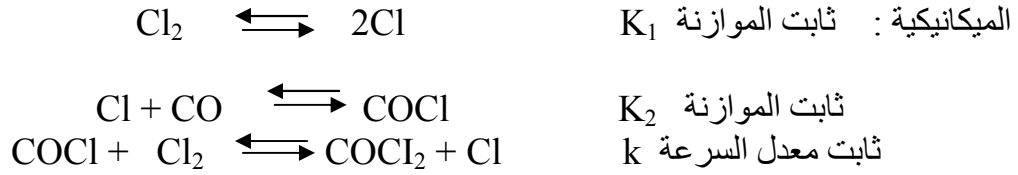
بالتعويض عن قيمة $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]$ من المعادلة (5) نحصل على :

$$\frac{d [\text{C}_2\text{H}_4]}{d t} = k_3 \cdot (k_1 / k_5)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] = k [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (6)$$

$$k = k_3 \cdot (k_1 / k_5)^{1/2} \quad \text{إذ}$$

وان التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للمادة المتفاعلة الأصلية وهي الإيثان.

مثال (3.4) : تكون وتفكك مادة الفوسجين COCl_2



إن معدل سرعة تكون الفوسجين بموجب المعادلة الثالثة يساوي :

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{COCl}]}{[\text{Cl}] [\text{CO}]} \quad ; \quad [\text{COCl}] = k_2 [\text{Cl}] [\text{CO}] \quad \text{بما أن} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]} \quad ; \quad [\text{Cl}] = (k_1 [\text{Cl}_2])^{1/2} = k_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (3)$$

وبتعويض قيمة $[\text{Cl}]$ من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على المعادلة (4) ومن ثم تعويض قيمة $[\text{COCl}]$ من المعادلة (4) في المعادلة (1) يؤدي إلى معادلة تكون الفوسجين (5)

$$[\text{COCl}] = k_1^{1/2} k_2 [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k [\text{Cl}_2] k_1^{1/2} k_2 [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (5)$$

إما معادلة تفكك الفوسجين فيساوي :

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} &= k' [\text{COCl}_2] [\text{Cl}] \\ &= k' k_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{COCl}_2] \end{aligned}$$