



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٣

المحاضرة : الاولى / نظري / تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2025

17

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الأول

الحركة الكيميائية

Chemical Kinetics

1 - مقدمة

Introduction

عندما نتحدث عن الكيمياء الحركية نقوم بدراسة وصفية لتغيرات الكمية في أثناء سير التفاعل، وهذا يعني إدخال الزمن مع مسار التفاعل وربطه بتغيرات التراكيز. تعتمد دراسة الحركة الكيميائية بشكل كبير على العمل التجريبي الذي يحدد كيف تتغير السرعة مع طبيعة المادة الوسيطة، وطبيعة الوسط وطاقته، وتعتمد أيضا على الآلية التي يسير بها التفاعل لإعطاء النواتج النهائية، مع الأخذ بالحسبان أن المرحلة البطيئة هي التي تحدد هوية التفاعل. وإن النتائج التجريبية في دراسة الحركة الكيميائية هي التي شجعت الباحثين على إيجاد نظريات عامة تبين لنا التفسير النظري لتلك المعطيات التجريبية.

وبدأت هذه الأبحاث منذ عام 1818 على يد الباحث تينارد، وذلك بدراسة سرعة تفكك الماء الأكسجيني. وفي عام 1850 استطاع العالم ويل هلي قياس سرعة تحول السكروز، وفي عام 1860، كان من أهم الأبحاث التي قام بها العالم الهولندي فانت هوف، أبحاث مهمة في الكيمياء الفراغية، وعلاقة التفاعلات الكيميائية بدرجة الحرارة. وفي عام 1867 استطاع العالم غولبرغ ربط قوانين التوازن الكيميائي بقوانين الكيمياء الحركية. وفي عام 1889 تمكن العالم أرينوس من وضع علاقته الشهيرة، التي تربط تأثير درجة الحرارة بسرعة التفاعل الكيميائي. ومنذ ذلك الوقت، أخذ علم الكيمياء

الحركية يخطو خطوات حثيثة في مفهوم الحفز، والوساطة، فاستطاع العالم لانغموير عام 1916 اكتشاف نظرية الامتزاز أحادي الطبقة. وتمكن العالم تايلور عام 1920 من وضع نظرية المراكز الفعالة، واستطاع العالم ليندمان عام 1922 من إدخال مفهوم التصادم بين الجزيئات، ووضع نظرية التصادمات، وتسمم الوسائط. وفي عام 1928 تمكن العالم رجبينسكي، وشولتز من تطوير النظرية الإلكترونية للامتزاز الكيميائي، وطورا مفهوم الوساطة. واستطاع العالم تانابي عام 1974 من وضع فرضية المراكز الحمضية التي تتولد عند مزج الأكسيدين المكونين للجملة. وفي عام 2000 تمكن الباحث أحمد زويل من دراسة كيفية تصرف الجزيئات لحظة الاصطدام فيما بينها وذلك في اصغر زمن تم الوصول إليه على الإطلاق.

1 - 2 ترموديناميك التفاعلات الكيميائية

Thermodynamic Of Chemical Reaction

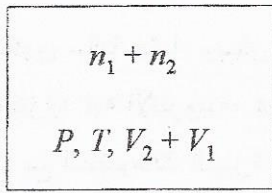
نعرف من الدراسات الترموديناميكية للمنظومات (systems) أن حالة التوازن توصف بتساوي الكمونات الكيميائية لمكون ما (i) في طور مختلف تتواجد متجانسة بعضها مع بعض في المنظومة المشار إليها في شروط محددة، ويدرس علم الترموديناميك عموما الجمل الكبيرة من النوع الماكرو (macro systems)، ولا يهتم كثيرا بسلوك الجزيئات أو الذرات أو غيرها المتواجدة في هذه المنظومات.

فلدى إزالة حاجز ما يفصل بين غازين، يحتوي الأول n_1 مولا، ضغطه P ودرجة حرارته T ، ويحتوي الثاني n_2 مولا في الشروط السابقة نفسها، يحدث امتزاج تلقائي للغازين ليشتغل كل منهما كامل الحجم الذي كان الغازان منفردين يشغلانه كما يوضح الشكل (1-1).

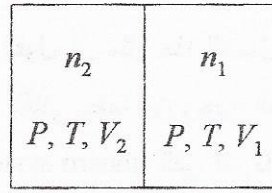
وتتغير الإنتروبية خلال ذلك، ويمكن حساب هذا التغير وفقا للعلاقات التالية:

تغير الإنتروبية للغاز الأول:

$$\Delta S_1 = -n_1 R \ln \frac{V_1}{V} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = -n_1 R \ln X_1 \quad (1.1)$$



(b)



(a)

الشكل (1-1): (a) الوضع قبل إزالة الحاجز، (b) الوضع بعد إزالة الحاجز.

تغير الإنتروبية للغاز الثاني:

$$\Delta S_2 = -n_2 R \ln \frac{V_2}{V} = -n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.1)$$

$$= -n_2 R \ln X_2$$

ولدى حلول حالة التوازن تتساوى الكمونات الكيميائية عموماً:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.1)$$

وتصبح قيمة الإنتروبية عظمى، وثابتة $\Delta S = 0$ ، ويتناقص تابع الطاقة حتى قيمة دنيا، وثابتة $\Delta G = 0$. يعني أن الابتعاد عن التوازن الترموديناميكي يترافق إما بتغيرات لتابع الإنتروبي لا تساوي الصفر، $\Delta S \neq 0$ ، وإما بتغيرات لتابع الطاقة الحرة لا تساوي الصفر أيضاً، $\Delta G \neq 0$. وعموماً، فإن تغيرات هذا التابع الأخير تعطي بعلاقة عامة من الشكل:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.1)$$

بمعنى أن تغيرات تابع الطاقة الحرة يتعلق بأن واحد بتغيرات الانتالبية ΔH ، وتغيرات الإنتروبية ΔS في درجة حرارة محددة مطلقة T . ويتحكم بالتابع ΔG عاملان، هما: العامل الإنتالبي ΔH ، والعامل الإنتروبي ΔS . ولدى تحقق الحالة الموصوفة بـ:

$$\Delta S > 0 \text{ و } \Delta H < 0$$

فإن ΔG يكون سالبا حتما. ويمكن عندها القول إن مثل هذا التحول، الذي يتناقص فيه الانتالبية، وتترايد فيه الإنتروبية، هو تحول تلقائي حتما من وجهة النظر الترموديناميكية التي تتعامل مع المنظومات الكبيرة أو macro systems، التي أشرنا إليها. وإذا استعرضنا تفاعلات كيميائية من النوع المثالي، على سبيل المثال، وليس على سبيل الحصر:

التفاعل	حرارة التفاعل
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	94 kcal/mol
$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O (aq)$	136.8 kcal/mol
$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O (g)$	115.6 kcal/mol

أو تحول فيزيائي، مثل:



والذي يكون الكمون الكيميائي فيه للماس أكبر منه للكربون - الغرافيت، فإن كافة التفاعلات أو التحولات التي تتناقص فيها الطاقة الحرة أو تنصف بعدم تساوي الكمونات الكيميائية للمكون في الأطوار المختلفة، تمتلك قوة محرّكة ترموديناميكية، تنقل المنظومة (التفاعل أو التحول الجاري فيها) باتجاه يهدف إلى حصول حالة التساوي في الكمونات الكيميائية لمكون ما في كافة الأطوار المتجانسة حين بلوغ حالة التوازن، ويستمر انتقال المكون (i) ذي الكمون الكيميائي الأدنى حتى التوازن، وتزداد هذه القوة المحركة الترموديناميكية بازدياد قيمة المقدار الذي يصف تناقص الطاقة الحرة ΔG للتحول المعني، ويتوقف التحول عد تحقق الشرط:

$$\Delta G = 0$$

ولكننا نعرف أن كثيرا من الحالات، والتفاعلات الكيميائية التي يتنبأ الترموديناميك بحدوثها التلقائي بسبب القيمة السالبة لتغير طاقة جيبس ΔG ، لا تحدث عمليا خلال زمن مقاس. فلدى مزج مولا من غاز الأكسجين مع مولين من غاز الهيدروجين في وعاء عند الضغط الجوي العادي، ودرجة الحرارة العادية، لا يحدث

التفاعل المؤدي لتشكل جزيء الماء، كما في الجدول السابق، وذلك على الرغم من أن التفاعل يطلق كمية من الحرارة تصل حوالي 136.8 kcal لكل مول من الماء السائل المتشكل، وتتناقص الطاقة الحرة الكلية للمنظومة فيما لو حدث هذا التفاعل. وفي الحقيقة، فإن إمرار شرارة كهربائية في المزيج الغازي السابق ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$)، أو تعرضه لإشعاعات كهربائية ذات طاقة محددة أو رفع درجة الحرارة إلى درجات عالية، يؤدي إلى حدوث التفاعل السابق بشكل انفجاري، وسريع جدا، وإلى تحرر الطاقة الكبيرة المذكورة أعلاه.

إن هذه الحقائق تعني عدم كفاية التقريب الترموديناميكي لدراسة التفاعلات الكيميائية خاصة، والتحولات الفيزيائية أيضا، الأمر الذي يدل على ضرورة الاهتمام بما يجري في الخطوات الأولية لدى بدء حدوث التحول أو التفاعل الكيميائي في المنظومة المدروسة. وهو الأمر الذي تدرسه الكيمياء الحركية أو علم حركية التفاعلات الكيميائية. وتدرس الحركية الكيميائية سرعات التفاعلات الكيميائية، والعوامل التي تؤثر في هذه السرعات، مثل: طبيعة المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة، وتراكيزها سواء في منظومات متجانسة أو غير متجانسة (عديدة الأطوار التي تتماس مع بعضها مباشرة)، وتأثير درجة الحرارة في سرعات التفاعلات، وكذلك تأثير المواد الوسيطة (أو الحفازة كما تسمى أحيانا)، والتي تخرج من التفاعل في نهاية المطاف، ولا تستهلك خلال حدوث التفاعل.

تمكننا دراسة حركية التفاعلات الكيميائية من تحقيق كثيرا من الأهداف بأن واحد، فهي تمكننا من التحكم بسرعات التفاعلات، سواء للحصول على أكبر مردود من التفاعل خلال أقل زمن ممكن، لخدمة الأغراض التجارية والصناعية، أو لوقف تفاعل غير مرغوب فيه أصلا، والحد من حدوثه إلى أقل معدل ممكن، كما في حالة حدوث تآكل الحديد في الأوساط المائية والرطوبة، وكما في حالة فساد الطعام بفعل البكتيريا، والأحياء المجهرية، وتمكننا دراسة حركية هذه التفاعلات من إطالة عمر الطعام، والدواء، وكثيرا من المواد اللازمة للإنسان في كل مكان.

أما من الناحية النظرية، فإن دراسة العوامل المؤثرة على سرعات التفاعلات، والتعمق في آليات التفاعل تمكننا من معرفة كيفية حدوث التفاعل. وكما سنرى لاحقاً، أن التفاعل الكيميائي عموماً يحدث عبر سلسلة من المراحل المتتالية، والحاوية على مواد وسطية قبل حدوث الناتج النهائي للتفاعل، وذلك عبر اصطدام الجزيئات المتفاعلة بعضها مع بعض في شروط محددة. وفي البدء، لا بد من كتابة المعادلة الرياضية التي تصف هذه السرعة، والتي تتضمن آلية حدوث التفاعل. هذه الآلية التي تشكل افتراضاً لتفسير الحقائق التجريبية التي نحصل عليها في المختبر، والتي قد لا تكون وحيدة في كثير من الأحيان.

1 - 3 الجسيمات التي تدخل في التفاعلات الكيميائية

The Particles that involve in Chemical reaction

يحدث التفاعل الكيميائي في النهاية عبر التبادل في التأثير بين جسيمات عادية مختلفة، مثل: الذرات، والجزيئات، والجذور الحرة، والأيونات المختلفة، والمعقدات الكيميائية، وغيرها.

أ. الذرات Atoms: وأبسطها ذرة الهيدروجين المؤلفة من بروتون، وإلكترون في حالة الهيدروجين الخفيف، الذي يتواجد بنظائر ثلاث، إضافة إلى الخفيف، هي: النقييل المدعى بالديتيريوم D، والأثقل المدعى بالتريتيوم T. ويوصف إلكترون هذه الذرة الوحيدة عبر تابع الاحتمال P، الذي يصف احتمال وجود الإلكترون في حجم dV حول النواة البروتونية:

$$P = \psi^2 dV$$

حيث يمثل ψ التابع الموجي الذي يصف الإلكترون، ويكتب على النحو التالي - كتابي عقدي:

$$\psi = a + ib$$

ويكون مربع هذا التابع:

$$\psi = \psi \cdot \psi^* = (a + ib) \cdot (a + ib) = a^2 + b^2$$

وهو مقدار موجب دوماً. ويخضع هذا الإلكترون أيضاً إلى شرط بور التالي:

$$m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$$

حيث يمثل m كتلة الإلكترون، و v سرعته، و r نصف قطر بور، و n العدد الكمومي - موجب صحيح. ويعبر عن طاقة الذرة بالشكل التالي:

$$E = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{A}{r}$$

ونصف قطر المدار:

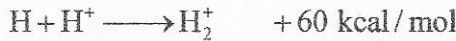
$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2} = -n^2 \cdot B$$

وتصف معادلة شرودينغر إلكترون هذه الذرة، والتي تكتب على النحو التالي:

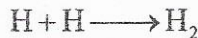
$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

حيث تمثل E طاقة الإلكترون، و U الطاقة الكامنة. ويتحدد كل إلكترون بأربعة أعداد كمومية (s, l, m, n) .

ب. الجزيئات molecules: وأبسطها جزيء أيون الهيدروجين الذي يتشكل عبر التفاعل:



والجزيء الذي يتألف من ذرتي هيدروجين:



والتي تترافق بانتشار حرارة كبيرة نسبياً تساوي تقريباً 100 kcal/mol، وذلك عندما تصبح الذرتان على مسافة توازنية بحدود 0.74 أنغستروم. ويتشكل هذا الجزيء لدى اقتراب الذرتين (H) من بعضهما، ويوصف ذلك بالإضافة الخطية للتوابع الموجية

الذرية، فإذا كان الإلكترون (1) لدى الذرة الأولى A، والإلكترون الثاني (2) لدى الذرة الثانية B، حصلنا على:

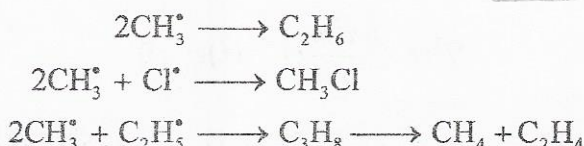
$$\psi = c_1\psi_A(1) + c_2\psi_B(2) = c_1[\psi_A(1) \pm \psi_B(2)] \quad (5.1)$$

ويكون مربع التابع:

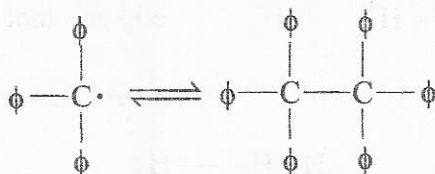
$$\psi_1^2 = c_1^2 [\psi_A^2(1) + \psi_B^2(2) \pm \psi_A(1) \cdot \psi_B(2)]$$

ويكون للحدين الأولين تناظر كروي حول كل من النواتين A و B، بينما يكون للحد الثالث تناظر قطعي ناقص محرقاه في A و B.

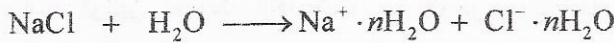
ج. الجزور الحرة Free Radicals: هي اجتماع عدد من الذرات التي لا تحمل بمجملها شحنة كهربائية، مثل: H^\bullet ، O^\bullet ، CH_3^\bullet ، $C_2H_5^\bullet$. ويكون لهذه الجزور عمر قصير جدا لا تتجاوز واحد من مليون من الثانية، وهذه الجزور قادرة على الدخول في تفاعلات كثيرة حين تشكلها. وينشأ عن ذلك تشكل روابط جديدة بسرعات كبيرة:



ويكون لبعض الجزور ثبات متميز بسبب وجود حالة عدم تموضع الإلكترون في الجزور، مثل حالة جذر الفينيل: $C_6H_5^\bullet$ ، لذلك، عند التوازن التالي الذي لا ينزاح إلى اليمين بسرعة، وكقاعدة، بل يكون عكسيا:

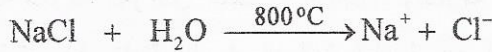


د. الأيونات Ions: نحصل على الأيونات لدى تحطيم غير متجانس لرابطة كيميائية، كما نحصل على أيونات الصوديوم، والكلور لدى انحلال الملح في الماء:



(بلورة صلبة)

ولا نحصل على هذه الأيونات مستقلة من الملح الصلب إلا بالانصهار الذي يحدث في درجات حرارة عالية (800 °C):



بلوري صلب

ويمكن الحصول على أيونات بطرائق مختلفة جدا. فلدى قذف الذرة A بالإشعاع الإلكتروني (بيتا) العالي السرعة، يمكن حصول تشكل الأيون:



والأيونات الموجبة الناتجة تكون فعالة بحيث يمكن أن نحصل من البروتونات على ارتباط مع غاز خامل، مثل النيون:



هـ. المعقدات Complex: يمكن للذرات أن ترتبط مع مجموعة ذرية أخرى لتشكيل معقد، مثل: $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، أو أن ترتبط مجموعة ذرية مع أخرى لتشكيل معقد آخر، مثل: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3]$ ، وقد تكون معقدات مشحونة، مثل: $(\text{PtCl}_6)^{2-} \cdot 2\text{K}^+$ ، وقد تكون المعقدات مجموعة مخلبية، أحادية السن SCN^- و CN^- ، أو ثنائية السن، مثل: أسيتيل أسيتون Ac-Ac، أو $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$ ، ومنها التي تضم الإلكترونات، وأهمها القادرة على منح الإلكترونات لتشكيل ظاهرة التخلب المعروفة.

1 - 4 المهام الرئيسية للحركية الكيميائية

Key Purpose of Chemical Kinetics

يحتاج الكيميائي إلى تسريع تفاعل ما، وإلى تبطيء تفاعل آخر، وسوى ذلك من التحكم في سرعة حدوث التفاعلات، سواء لغاية صناعية أو بيئية أو منع تآكل المعادن، وتلف الأغذية، والأدوية أو لزيادة الإنتاج الصناعي لسلعة ما خلال زمن قصير، وإلخ.

إن دراسة قوانين حدوث التفاعلات مع الزمن، ودراسة سرعات التفاعلات النوعية، ومعرفة العوامل التي تؤثر في هذه السرعة، كلها أمور تمكن الكيميائي من وضع القوانين التجريبية لهذه التفاعلات، وتصنيفها، والبحث عن إمكانية الوصول إلى نموذج رياضي مناسب لكل من هذه الأصناف من التفاعلات، وكذلك الحال، فإن مهام الحركية الكيميائية معرفة المراحل المفصلة للفاعل، ومعرفة المراحل، والمواد الداخلة الوسيطة التي تتشكل قبل تشكل المواد النهائية الناتجة عن التفاعل، وفي أية شروط، وكذلك الحال من أجل حسابات ثوابت السرعات لهذه التفاعلات، وأنصاف أعمارها، وغير ذلك. وذلك سواء كانت التفاعلات متجانسة تجري في طور واحد أو سائل أو غازي أو غير متجانس تجري في أطوار مختلفة على تماس فيما بينها عبر سطوح فاصلة تجري عليها التفاعلات الكيميائية.

1 - 5 حركية التفاعلات الكيميائية والمنحنيات الحركية

Chemical Reaction Kinetics and Kinetic Curves

تعرف سرعة التفاعل الكيميائي بأنها معدل تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة بالنسبة للزمن كما ذكرنا سابقاً. فإذا كان لدينا التفاعل الرمزي التالي:



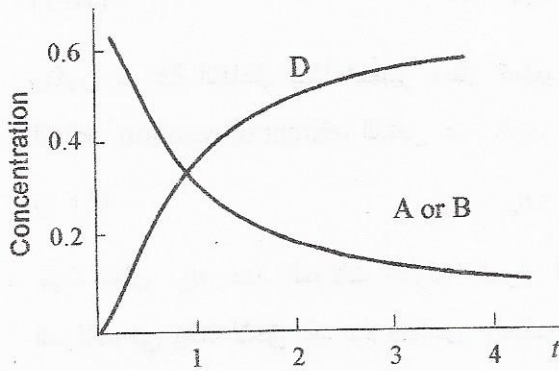
فإن سرعة هذا التفاعل تعطى إما بمعدل تناقص تركيز المادة A أو المادة B وفقاً للعلاقتين التاليتين:

$$v = -\frac{dc_B}{dt} \quad \text{أو} \quad v = -\frac{dc_A}{dt} \quad (7.1)$$

أو بمعدل تزايد تراكيز الناتج D بالنسبة للزمن:

$$v = \frac{dc_D}{dt} \quad (8.1)$$

وتعتمد سرعة التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة، ودرجة الحرارة، وطبيعة المواد الداخلة في التفاعل، كما تعتمد أيضاً على طبيعة الوسط الذي يحدث فيه التفاعل، وعلى



الشكل (2-1): منحنيات تغير تراكيز المواد الناتجة، والمتفاعلة مع الزمن.

العامل الحافز إن وجد. يمثل الشكل (2-1) تغيرات تراكيز المواد الناتجة أو المتفاعلة مع الزمن. نلاحظ من هذا الشكل (2-1) أن تركيز المواد المتفاعلة يقل بسرعة في المراحل الأولى من التفاعل، ثم يتباطأ حتى نهاية التفاعل، بينما يحدث العكس بالنسبة للنواتج. نستنتج من ذلك أن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طرذاً مع تركيز المواد المتفاعلة وفقاً للعلاقة التالية:

$$v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (9.1)$$

حيث تمثل k ثابت سرعة التفاعل، وتشير n و m إلى مفهوم يدعى مرتبة التفاعل بالنسبة إلى المادتين المتفاعلتين A و B على الترتيب. إن حديثنا أعلاه تركز حول التفاعلات التي تحدث عند حجم ثابت، ولكن قد يحدث التفاعل عند حجم متغير، لذلك يمكن ربط معادلة السرعة بالحجم. لنوضح ذلك وفقاً للتفاعل الكيميائي التالي:



يحتوي هذا التفاعل المعاملات الستوكيومترية (Stoichiometric coefficients) (ν_i) لكل من المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه A_i . فإذا كانت هذه المعاملات (ν_i) موجبة للمواد الناتجة عن التفاعل، وسالبة بالنسبة للمواد الداخلة فيه، فإنه يمكن كتابة العلاقة التالية لمجمل التفاعل بالشكل التالي:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (10.1)$$

وتكون سرعة التفاعل بهذا التعبير تمثل المفهوم العام للسرعة، ويمكن تعريف مدى التفاعل extent of reaction، المعبر عنه بالرمز $\xi(x_i)$ بالعلاقة التالية:

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (11.1)$$

حيث تمثل n_{i0} عدد المولات الأولية للمواد المتفاعلة أو المواد الناتجة، و n_i عدد المولات في وقت لاحق بعد بدء التفاعل. وبذلك يكون لدينا:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (12.1)$$

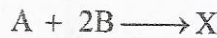
وتعرف سرعة التفاعل عندئذ بمعدل تغير مدى التفاعل:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (13.1)$$

وبما أننا نستخدم التركيز في وصف حركية التفاعلات الكيميائية، فيجب تقسيم المعادلة (13.1) على الحجم الكلي V ، وبذلك نحصل على العلاقة التالية:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{[A_i]}{dt} \quad (14.1)$$

وبالتالي، فمن أجل التفاعل التالي:



تكون عبارة السرعة على النحو التالي:

$$v = \frac{1}{-1} \frac{[A]}{dt} = \frac{1}{-2} \frac{[B]}{dt} = \frac{[X]}{dt} \quad (15.1)$$

وبذلك نحتاج دوماً إلى معادلة كيميائية موزونة لتفسير سرعة التفاعل (v)، وتكون سرعة التفاعل موجبة دوماً (لدى تزايد تركيز المادة الناتجة مع الزمن، أو لدى تناقص تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن). وعموماً يكون حجم المنظومة ثابتاً، فإذا لم يكن الأمر كذلك، فإن السرعة تصبح تابعة لتغير هذا الحجم وفقاً للعلاقة التالية:

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \cdot \frac{d([A_i] \cdot V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} + \frac{[A_i]}{\nu_i V} \frac{dV}{dt} \quad (16.1)$$

ولا ينعلم الحد الثاني في الطرف الأيمن من العلاقة (16.1) إلا إذا كان الحجم ثابتاً،
وعندها يكون $dV/dt = 0$.

1 - 6 مرتبة التفاعلات الكيميائية

Order of Chemical Reactions

لقد أثبتت التجارب أن سرعة التفاعل تابعة لتراكيز المواد المتفاعلة، وبعض الأحيان، لتراكيز المواد الناتجة. فإذا كان لدينا التفاعل التالي:



فإن سرعته تعطى تجريبياً على النحو التالي:

$$v = k_n \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \quad (17.1)$$

ووجد تجريبياً أن سرعة التفاعل تتناسب مع القوة n_1 لتركيز المادة A، والقوة n_2 لتركيز المادة B، وتساوي المرتبة الكلية للتفاعل مجموع المرتبتين السابقتين، أي $n = n_1 + n_2$. وبالتالي فإن مرتبة التفاعل تمثل مقداراً تجريبياً بحتاً، ولا تساوي غالباً الأمثال المتمثلة في المعادلة الكيميائية، وتأخذ أي عدد صحيح أو كسري، ويمكن أن تأخذ الصفر أو أية قيمة سالبة. وليس من الضروري أن يكون هناك علاقة بين المرتبة والأمثال الستوكيومترية في التفاعل. فمثلاً من أجل التفاعل التالي:



ليس بالضرورة أن تكون المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A هي الواحد، وبالنسبة للمادة B من المرتبة الثانية، ويمكن أن يكون هذا صحيحاً فقط إذا حدث التفاعل بمرحلة واحدة. وتتحصر أهمية مرتبة التفاعل في تزويدنا بمعلومات حول الطريقة التي تعتمد فيها السرعة على التركيز.

Molecularity of Reaction

1 - 7 جزيئية التفاعل

تحدث معظم التفاعلات الكيميائية في عدة خطوات، وتحدد سرعة التفاعل الخطوة الأبطأ، وتدعى تحت اسم الخطوة المحددة للسرعة. تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات المتفاعلة في هذه الخطوة، والتي تتحدد بعضها مع بعض لتعطي النواتج. ويمكن القول إن هذا التعريف ليس دقيقا تماما، إذ إنه ليس من السهل دوما تفسير المعنى الدقيق للمشاركة في التفاعل. وكما سنجد لاحقا في نظرية التصادمات، التي تفترض أن التفاعل يتم نتيجة تصادم الجزيئات أو الشوارد المتفاعلة مع بعضها، يمكن تعريفها بأنها عدد الجزيئات أو الشوارد التي يصطدم بعضها ببعض في المكان نفسه واللحظة نفسها المسببة إلى حدوث التفاعل الكيميائي. وطبقا لهذا التعريف، فإن التفاعلات الكيميائية تكون أحادية الجزيء أو ثنائية الجزيء، وإلخ. تمثل جزيئية التفاعل كمية نظرية، ولمعرفتها لا بد من معرفة آلية التفاعل، وذلك خلافا لمرتبة التفاعل التجريبية. فالجزيئية لا تأخذ إلا أعدادا صحيحة، ولا تأخذ أرقاما كبيرة، لأن التفاعلات الناشئة عن تصادم أكثر من ثلاثة جزيئات غير محتملة ونادرة جدا.

Rate Constant of Reaction

1 - 8 ثابت سرعة التفاعل

يساوي ثابت سرعة التفاعل عدديا سرعة التفاعل عندما تكون تراكيز جميع المواد المتفاعلة مساوية واحد مولار. وتعتمد واحدة ثابت السرعة على الوحدات المستخدمة للتراكيز، وعلى مرتبة التفاعل. فإذا كانت مرتبة التفاعل تساوي n ، فإن علاقة السرعة تكتب بالشكل التالي:

$$v = k_n \cdot c^n \quad (16.1)$$

واستنادا إلى هذه العلاقة يمكن أن نكتب:

$$k_n = \frac{v}{c^n} = \frac{\text{mol liter}^{-1} \text{sec}^{-1}}{(\text{mol liter}^{-1})^n} = (\text{mol liter}^{-1})^{1-n} \text{sec}^{-1}$$

فعندما تكون مرتبة التفاعل تساوي الصفر، فإن واحدة ثابت السرعة تساوي:

$$k_0 = \text{mol liter}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

وعندما تكون $n = 1$ ، فإن $k_1 = \text{sec}^{-1}$. وهكذا فإن واحدة ثابت السرعة متغيرة مع تغير مرتبة التفاعل.

وتجدر الإشارة إلى أن قيمة ثابت السرعة تزداد بشكل كبير بازدياد درجة الحرارة، وقد يتضاعف مرات عدة إذا ارتفعت درجة الحرارة 10 درجات مئوية فقط. ويمكن أن نشير أن بعض أسرار الحياة تكمن ضمن هذا الثابت، لأن آلاف التفاعلات الكيميائية التي تجري في جسم الإنسان أو الحيوان عند درجة حرارة 37°C ، والتي تحدث بشكل طبيعي في هذه الظروف، إذ إنه إذا ارتفعت درجة الحرارة عدة درجات مئوية فإنها تحدث بشكل عشوائي، مما يؤدي إلى الموت.

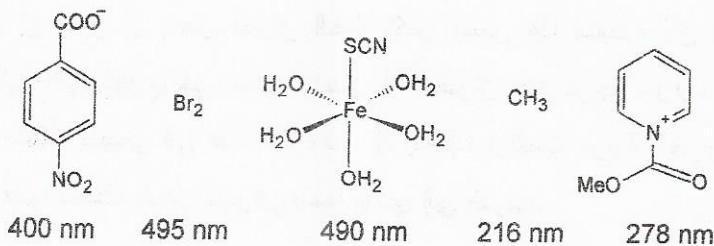
1 - 9 الحصول على المعطيات الحركية Obtaining kinetic data

تمثل المعطيات الأساسية لتحليل التفاعلات الكيميائية تغير التركيز مع الزمن. سنبين في هذه الفقرة كيف يمكن قياس هذه المعطيات، وهذا يمثل الموضوع الأساسي للدراسات الحركية. تمثل القياسات الحركية بالفعل متطلبات الباحث. أولاً، تحدث التفاعلات في مجال متنوع من الزمن من أجزاء الثانية إلى اللانهاية، ثانياً - تتعلق معظم التفاعلات بالمزائج المعقدة، التي يمكن أن تكون مكونات بتراكيز متغيرة بشكل واسع. ويتطلب قياس تراكيز هذه المواد جميعها إفرادياً. ثالثاً - طالما أننا نتعامل مع المزيج التفاعلي، يجب استغلال الطرائق الفيزيائية لقياس التراكيز مع مسار التفاعل. وأخيراً - يتطلب تطبيق تقنيات تكنولوجية لقراءة التراكيز. سنشير في الفقرات الآتية إلى أهم الطرائق الفيزيائية، والكيميائية للحصول على المعطيات الحركية.

1 - 9 - 1 الطرائق الطيفية Spectrophotometers

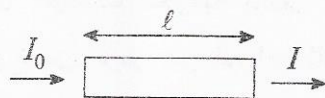
كما نعلم أن الجزيئات تمتص الضوء عند تواترات محددة، وتعزى هذه التواترات إلى الانتقالات بين مستويات الطاقة، فمثلاً، بين مستويات الطاقة الاهتزازية، والإلكترونية وغيرها. ويعد المجال الطيفي المرئي - وفوق البنفسجي المجال الملائم للاستخدام في

دراسة حركية التفاعلات الكيميائية (200 – 1000 nm). إن معظم الجزيئات تمتص في المجال UV بدرجات مختلفة، ولكن يمكن أن نتعرف وجود المجموعات الوظيفية التي تمتص بشدة في المجال المرئي، ويطلق على هذه المجموعة اسم الكروموفورات. نورد فيما يلي بعض الأمثلة حول المكونات التي يمكن استكشافها بواسطة امتصاص UV – Vis في التجارب الحركية:



يمكن ربط درجة امتصاص الضوء بصورة مباشرة بتركيز المكونات الماصة للضوء بقانون بير – لامبرت:

$$I = I_0 \exp(-\epsilon c \ell) \quad (17.1)$$



حيث يمثل I_0 شدة الضوء الوارد عبر العينة، و I شدة الضوء الخارج منها، و ℓ المسار الضوئي الذي يعبره الضوء، c تركيز العينة، ϵ معامل التخماد. يتعلق معامل التخماد بالمكونات الماصة للضوء، وطول الموجة. ويعزى طول المسار إلى طول المفاعل الذي يحوي العينة. عادة يكون مصنوعا من الكوارتز، ويعرف تحت اسم cuvette (أنبوب اختبار خاص بالجهاز الطيفي)، ويكون معروف الأبعاد (عادة يساوي 1 cm). يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل التالي:

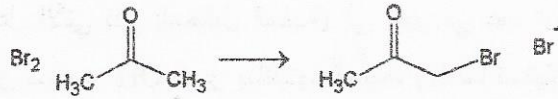
$$\ln I = \ln I_0 - \epsilon c \ell \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = -\epsilon c \ell \quad (18.1)$$

يمثل المقدار $\ln(I_0 / I)$ الامتصاصية A ، التي في الحالة العامة يمكن تسجيلها من خلال

الجهاز الطيفي بصورة مباشرة. وتتناسب الامتصاصية طردا مع التركيز:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad (19.1)$$

لاستبطاء التركيز من الامتصاصية المقاسة نحتاج إلى معرفة ℓ . يتم ذلك عادة بقياس الامتصاصية لسلسلة من المحاليل بتركيز معروفة، ومن ثم يرسم تغيرات A بدلالة c ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي ℓ . إذا كانت دراستنا منحصرة بالعمليات من المرتبة الأولى فقط، نحتاج فقط إلى تراكيز ممددة نسبيا، بحيث تكون كافية لمعرفة الامتصاصية. فمثلا يمكن استخدام الامتصاصية من أجل تفاعل برومات الأسيتون بوجود وسط حمض:



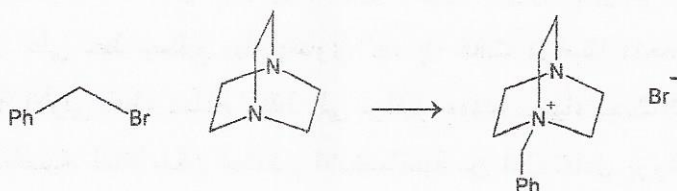
(ليس بالضرورة تعديل المعادلة السابقة) من هذه المكونات جميعها، فقط يمتص Br_2 الضوء بصور ملحوظة عند طول الموجة 495 nm، وتعد قياسات الامتصاصية عند هذا الطول للموجة ملائمة لقياس تركيزه. إذا، تعد القياسات الامتصاصية ملائمة جدا في الحالة العامة، فهي سهلة، وسريعة، وغير مشكوك بها. يمكن دراسة الجزيئات المختلفة في المزيج التفاعلي حتى وإن كانت المكونات المختلفة تمتص عند مجالات من أطوال موجة مختلفة. ولكن يمكن أن يحدث الامتصاص UV - Vis في مجال عريض، بحيث يعطي إمكانية لامتناسص مكون أو أكثر عند طول موجة محددة. يمكن تطبيق المبدأ نفسه في قياسات الطيف تحت الأحمر.

ويمكن أيضا استخدام الطنين النووي المغناطيسي البروتوني H-NMR، بربط طول القمم بالتراكيز. من الجدير الإشارة إلى أن المكونات الكيميائية المستقلة يمكن مراقبتها، ولكنها تمثل طريقة تحليلية غير سريعة.

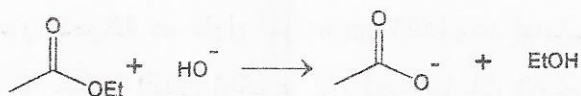
9-1-2 قياسات الناقلية Conductivity measurements

نعلم أن الشوارد في المحلول تستطيع أن تنقل التيار الكهربائي، وتتعلق مقاومة المحلول بتركيز الشوارد ونوعها. في الواقع، إن الناقلية، التي تمثل مقلوب المقاومة،

تتناسب طردا مع تركيز الشوارد. إذا تعلق التفاعل بتغير عدد المكونات المشحونة، فيمكن مراقبة العمليات التي تحدث في التفاعل بواسطة قياس التغير في الناقلية. فمثلا، تم اكتشاف أن التفاعل الآتي، الذي فيه المكونات الطبيعية تتفاعل لتعطي مكونات مشحونة، يبدي زيادة في الناقلية:



يؤدي التفاعل الآتي (في المحاليل المائية) إلى تغير في عدد شوارد OH^- ، ولكنه كما هو معروف فإن شوارد OH^- تتميز بناقليتها العالية، وطالما تستهلك في سير العملية، فلا بد من أن تتخفف الناقلية مع الزمن:



يمكن أن تكون العلاقة بين التركيز، والناقلية، في الواقع ملائمة فقط كطريقة مستخدمة لقياسات التركيز النسبي، وهي ملائمة من أجل الحركيات من المرتبة الأولى. فهي أيضا سهلة وسريعة لقياس الناقلية باستخدام أنواع مختلفة من الأجهزة الكهربائية الحديثة.

Gas Pressure

1- 9- 3 ضغط الغاز

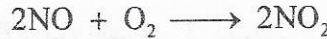
يتعلق ضغط الغاز p بحجمه V ، وعدد المولات، n ، ودرجة الحرارة، T ، وفقا لقانون الغازات المثالية:

$$pV = nRT \quad (20.1)$$

يمكن إعادة ترتيب العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$\frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad (21.1)$$

حيث تمثل n_1 عدد المولات الغاز i . ولكن الضغط الجزئي p_i للمكون i يمثل مقياساً للتركيز. في التفاعلات المرتبطة في الغازات، يمثل الضغط المقاس الضغط الكلي المبذول بوساطة الجملة. ولكن، للحصول على القياسات الحركية، نحتاج إلى معرفة التركيز، الذي يمثل الضغط الجزئي، للمكونات المستقلة. وبالتالي يتطلب تحديد وسيلة لربطهما. وهذا يمثل هدف هذه الدراسة. لندرس التفاعل بين O_2 و NO في الطور الغازي:



نلاحظ أن عدد المولات الداخلة يختلف عن عدد المولات الناتجة، أي أن الضغط سيتغير مع مسار التفاعل، ويتناقص الضغط الكلي المقاس في هذه الحالة. ويمثل الضغط الكلي مجموع الضغوط الجزئية، حسب قانون دالتون:

$$P_T = P_{NO} + P_{NO_2} + P_{O_2} \quad (22.1)$$

يوجد ثلاث كميات مجهولة في الطرف الأيمن لهذه العلاقة، وقيمة مقاسة واحدة فقط، أي الضغط الكلي. وبالتالي، لحل هذه المسألة، يجب إدخال بعض الشروط الخارجية. لنفترض أنه عند اللحظة صفر لا يكون NO_2 موجوداً، وبالتالي فإن NO و O_2 يمثل مزيجاً بنسبة 2:1، كنسبة استكيومترية للتفاعل. إذا رمزنا إلى الضغط الجزئي البدائي لـ O_2 بالرمز $P_{O_2}^0$ ، والضغط الجزئي البدائي لـ NO بالرمز P_{NO}^0 ، فيمكن تمثيل هذه الحالة في السطر الأول في الجدول (1).

لنفترض أنه بعد اللحظة t ، فإن الضغط الجزئي لـ O_2 سينخفض بمقدار ΔP_{O_2} ، ووفقاً لاستكيومترية التفاعل، ينخفض الضغط الجزئي لـ NO بالمقدار ΔP_{NO} ، والضغط الجزئي لـ NO_2 يتصاعد بالمقدار ΔP_{NO_2} . إن هذه الحالة متمثلة في السطر الثاني في الجدول التالي:

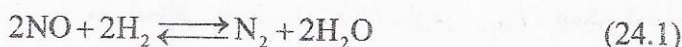
	ΔP_{O_2}	P_{NO}	P_{NO_2}	P_T
1	$P_{O_2}^0$	$2P_{O_2}^0$	0	$3P_{O_2}^0 \equiv P_0$
2	$P_{O_2}^0 - \Delta P_{O_2}$	$2P_{O_2}^0 - 2\Delta P_{O_2}$	$2\Delta P_{O_2}$	$3P_{O_2}^0 - \Delta P_{O_2}$
3	$\frac{1}{3}P_0 - \Delta P_{O_2}$	$\frac{2}{3}P_0 - 2\Delta P_{O_2}$	$2\Delta P_{O_2}$	$P_0 - \Delta P_{O_2}$
4	$P_T - \frac{2}{3}P_0$			

ينحصر هدفنا الآن في تحديد ΔP_{O_2} بدلالة الكميات المقاسة. يوجد مرحلتان. انطلاقاً من السطر 2 إلى السطر 3 في الجدول (1) استخدمنا تلك الحقيقة في أن $P^0 = 3P_{O_2}^0$ واستبدلت بدلاً من $P_{O_2}^0$. من السطر 3 نلاحظ أن $P_T = P_0 - \Delta P_{O_2}$ ، وبالتالي فإن $\Delta P_{O_2} = P_0 - P_T$. تستخدم هذه القيمة للانتقال من السطر الثالث إلى السطر الرابع للتعبير عن P_{O_2} بدلالة المقادير المقاسة:

$$\Delta P_{O_2} = P_T - \frac{2}{3}P_0 \quad (23.1)$$

توجد وسائل كثيرة قادرة على قياس الضغط، عن طريق أجهزة قياس الضغط، أو أجهزة إلكترونية متنوعة، التي يمكن من خلالها قراءة الضغط المطلق. إذا تم قياس التركيز بوحدة الضغط، فيمكن التعبير عن ثابت السرعة بوحدة $\text{mmHg}^{-1} \text{s}^{-1}$. ولتوضيح ذلك بالمثال التالي.

مثال (1): ليكن التفاعل الغازي التالي:



الذي يجري تحت حجم ثابت، وبفرض أن P تمثل الضغط الكلي عند الزمن t ، استنتج العلاقة بين dP/dT ، والسرعة $v = d[\text{N}_2]/dt$.

الحل: يمكن حل هذه المسألة على التالي. يمكن كتابة سرعة التفاعل كما يلي:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \quad (25.1)$$

وبناءً على قانون الغازات العام، يمكن أن نكتب:

$$P = \frac{n}{V} RT = cRT \quad (26.1)$$

حيث c تمثل تراكيز جميع المواد المتفاعلة والنااتجة، وبناء على ذلك يمكن كتابة العلاقة (26.1) بالشكل التالي:

$$P = ([NO] + [H_2] + [H_2O] + [N_2]) RT \quad (27.1)$$

وبأخذ مشتق الضغط بالنسبة للزمن، نجد:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{d([NO] + [H_2] + [H_2O] + [N_2]) RT}{dt} \\ &= RT \left\{ \frac{d[NO]}{dt} + \frac{d[H_2]}{dt} + \frac{d[H_2O]}{dt} + \frac{d[N_2]}{dt} \right\} \end{aligned} \quad (27.1)$$

وبحسب مفهوم السرعة، أي تغير التركيز بالنسبة للزمن، تحول العلاقة (27.1) إلى الشكل التالي:

$$\frac{dP}{dt} = RT(-2v - 2v + v + 2v) = -RTv \quad (28.1)$$

حيث تشير v إلى السرعة، وفقا للعلاقة (25.1). يمكن كتابة العلاقة (28.1) كما يلي:

$$v = -\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (29.1)$$

وإذا أخذنا بالحسبان العلاقة (25.1)، وذلك بالنسبة إلى $[N_2]$ ، نجد أن:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (30.1)$$

وهكذا نكون قد ربطنا تغير التركيز بدلالة تغير الضغط.

9 - 4 الطريقة الكهربائية (الكيمياء الكهربائية)

Electric Method (Electrochemistry)

كما نعلم أن القوة المحركة الكهربائية (EMF) (المقاسة بالفولط) الناشئة عن الخلايا الإلكتروليتية تتعلق بتركيز المكونات في الخلية. بإنشاء خلية مؤلفة من

مسريين ملائمين، يمكن قياس تركيز أنواع مختلفة من الشوارد في المحلول. إن مثل هذين المسريين يمكن أن يقدم مقادير مقاسة مطلقة ونسبية للتركيز. وبالتالي فإن هذه الطريقة غير مشكوك بها، وحساسة للشوارد الفردية (انتقائية)، وسريعة الاستجابة، وتستخدم بصورة واسعة في أثناء دراسة تفاعلات الشوارد في المحلول. فمثلاً، تستخدم الكيمياء الكهربائية في دراسة أكسدة حمض النمل بواسطة البروم في المحلول المائي:



يستخدم مسريان في المحلول: مسرى الكالوميل كمقارن (فهو لا يؤدي أي دور في التفاعل، بل لأن الخلية تحتاج إلى مسريين)، ومسرى البلاتين. يحدث عند البلاتين عملية إرجاع:



وبالتالي، فإن قيمة الكمون الناشئ عن المسرى البلاتيني مرتبط بتركيز البروم، والبروميد. يمكن إظهار أن الكمون الناشئ عن الخلية، E ، يعطى بالعلاقة التالية:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2]}$$

حيث تمثل E^0 القوة المحركة الكهربائية القياسية الناشئة عن الخلية (قيمة معلومة)، R ثابت الغازات العام، و F ثابت فاراداي، 96485 C mol^{-1} . إذا حدث التفاعل بزيادة من Br^- ، فإن الكمون الناشئ عن الخلية يتعلق ببطء بتركيز Br_2 . وبالتالي نستطيع مراقبة التفاعل من خلال هذه الطريقة.

Chemical methods

5 - 9 - 1 الطرائق الكيميائية

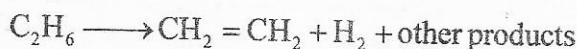
يمكن قياس التراكيز بالطرائق التقليدية في التحليل الكيميائي، مثل المعايرة. إن مثل هذه الطرائق بطيئة نسبياً، وتتطلب هذه الطرائق نزع جزء من المزيج التفاعلي (عينة من المزيج التفاعلي)، ومن ثم يوقف التفاعل (إخماد) في أثناء التحليل، وذلك إما

بالتبريد السريع، أو نزع أحد الكواشف الكيميائية. تمثل الحلمة القلوية للأستر مثالا بسيطا حول المزيج التفاعلي، الذي يخمد بإضافة كمية زائدة معلومة من الحمض لإيقاف التفاعل، ومن ثم يعاير الحمض المتبقي بوساطة قلوي قياسي. وبهذه الوسيلة، يتم تحديد تركيز القلوي في المزيج التفاعلي.

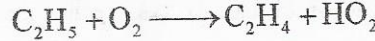
تستخدم بعض التحاليل الكيميائية الجهاز الكروموتوغرافي الغازي (GC)، وقد يكون مربوطا مع جهاز مطيافية الكتلة. يفصل جهاز الكروموتوغرافيا مكونات المزيج باستخدام غاز خامل لجرفها نحو نهاية العمود، ويُسمح لبعض السوائل بالنفوذ عبر المواد الصلبة التي يتشكل منها العمود. تهاجر بعض المكونات بسرعات مختلفة نحو نهاية العمود، بحيث يمكن مراقبتها عند أزمنة مختلفة بعد حقن العينة. وبالتالي نستطيع قياس تراكيزها بصورة معزولة. يمكن أن يقوم ببساطة الكاشف بتسجيل التغير في الناقلية الحرارية للغاز الناشئ عن جزيئاته، أو يمكن لجهاز مطيافية الكتلة أن يكشف عن ماهية الجزيئات، وكذلك التعرف على هويتها. ويمكن أيضا استخدام مطيافية الكتلة لقياس والتعرف على هوية المكونات بصورة مباشرة - بدون استخدام GC. فمثلا يمكن استخدام هذه الطريقة من التحليل في دراسة التحلل الضوئي للأسيت ألدهيد (نعني عادة التحلل الضوئي تفاعل التكسير، أو التحطيم عن طريق التشعيع بالضوء). يمكن أن تحدث أكثر من عملية معقدة في هذا التفاعل:



(لا ضرورة لموازنة المعادلة في عمليات التكسير الضوئي). يمكن الكشف عن جميع المواد الناتجة الثلاثة الممكنة بنسب صغيرة للمزيج التفاعلي في GC عند لحظات معروفة، وقياس طول قمم الفصل التي تظهر. ويمكن أيضا تحليل التحطيم الحراري للإيثان باستخدام GC:



(لا ضرورة لموازنة المعادلة في عمليات التكسير). يمكن استخدام مطيافية الكتلة لمراقبة سرعات التفاعلين التاليين، اللذين يحدثان في الجو:



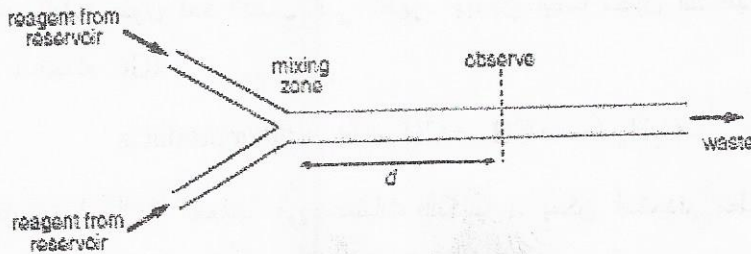
يتمتع الناتجان $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ و C_2H_4 بكتل مختلفة، ويمكن كشفهما بصورة منفصلة بواسطة جهاز طيف الكتلة.

1 - 9 - 6 دراسة التفاعلات السريعة

Studying fast Reactions

بالإضافة إلى الطريقة التي يجب اختيارها لمراقبة تركيز المكونات المتفاعلة، يمكن أيضا دراسة كيف تمتزج المواد المتفاعلة، ويبدأ التفاعل الكيميائي. إن هذا النوع من المسائل يعتمد من أجل التفاعلات السريعة، ولا تعد الطريقة جيدة إذا حدث المزج خلال ثانية للمواد المتفاعلة. علاوة على ذلك، إن طريقتنا لقياس التراكيز يجب أن تكون بتلك الصورة السريعة (والكافية) لأخذ القياسات عند درجات زمنية للتفاعل. إن هذه الفكرة العامة تفرض الطرائق المتطورة من أجل قياس هذه التفاعلات السريعة. سندرس هنا بعضا من هذه الطرائق.

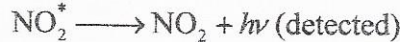
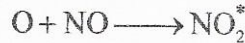
1. التدفق المستمر: تنحصر الفكرة في تدفق المواد المتفاعلة (يمكن أن تكون غازات أو محاليل) عبر الأنبوب التفاعلي، وبعد ذلك تترك لتمتزج، ويستمر تدفقها نزولا في الأنبوب التفاعلي. توافق المسافة المختلفة فروقات مختلفة قبل المزج، وقبل بدء التفاعل. في أثناء التدفق المستمر للمواد المتفاعلة، يمكن إجراء المراقبة عند أية مسافة (وبالتالي عند أية لحظة). تمثل الطريقة وسيلة لمراقبة المزج السريع، وتطبق لمراقبة التفاعل بلحظات بطيئة وبصورة مختلفة عن التفاعل العادي [الشكل (3-1)].



الشكل (3-1): مخطط توضيحي لطريقة التدفق المستمر.

يمكن أن يحدث المزج خلال 1 ms بحيث يمكن دراسة التفاعلات ذات أنصاف أعمار بجزء من التدرج الزمني ms. تكون سرعة التدفق النموذجية حوالي 10 m s^{-1} ، وبالتالي فإن المسافة 1 cm توافق سرعة تدفق التفاعل 1 ms. يتم مراقبة التفاعل عن طريق الأجهزة الطيفية التي تمثل التقانة السريعة جدا. ولكن من العيوب الأساسية لهذه الطريقة تنحصر في أنها تتطلب كمية وافرة من الكواشف، وخصوصا إذا كان هدفنا مراقبة التفاعل السريع حيث يتطلب سرعة كبيرة للتدفق. فمثلا تستخدم هذه الطريقة لدراسة التفاعل المعقد بين Fe^{2+} وثيوسيانات SCN^{-1} في المحلول المائي. يمتص الناتج المتشكل بقوة في الجزء المرئي للطيف، وبالتالي يمكننا بسهولة مراقبته عن طريق الجهاز الطيفي.

وقد تستخدم هذه الطريقة في الطور الغازي. في هذه الحالة، تتم عملية التحكم بالتدفق بوساطة المضخة الموصولة في نهاية الأنبوب، ويزود الغاز من الطرف الآخر. فمثلا، إن التفاعلات بين ذرات الأكسجين مع مكونات أخرى يمكن دراستها بتوليد الذرات O من المفرغ الكهربائي، ومن ثم يتدفق في الأنبوب نحو الأسفل. يتم إدخال المواد المتفاعلة في الأنبوب، وتراقب سرعة التفاعل مع O بعد ذلك. وتنحصر المسألة في كيفية قياس تراكيز ذرات O في أنبوب التدفق. من إحدى الوسائل لتحقيق ذلك هي كالأتي. يتم إدخال كمية صغيرة من NO داخل أنبوب التدفق، وتفاعل بسرعة مع O لتشكل نواتج NO مثارة إلكترونيا، المشار إليها بالشكل NO_2^* ، ومن ثم بسرعة تصدر الفوتونات (في الجزء الأخضر للطيف)، وتراقب بعد ذلك عن طريق مقياس الأجهزة الطيفية الخاصة. وأخيرا، يتفاعل NO_2 مع الذرة O، لتشكل NO من جديد:



وفي أثناء هذا التفاعل السريع، يتجدد NO، ويتناسب الإصدار الأخضر طردا مع تركيز الذرات O.

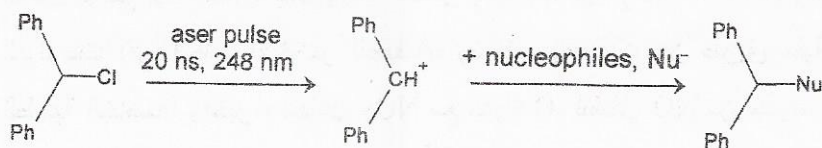
إن الإنزيم يرتبط مع NADH بقوة، ولتوضيح تفاصيل الآلية يتطلب تحديد ثابت السرعة من أجل تفكك المعقد NADH - enzyme. درست هذه الآلية باستخدام تقانة التدفق المتوقف، وتم مراقبة التفاعل عن طريق تغير الفلورة من NADH في أثناء ارتباطه مع الإنزيم.

2. التحلل الضوئي الوميضي (Flash Photolysis): تنحصر فكرة هذه الطريقة في استخدام الوميض الحاد والقصير للضوء (قد يكون ناشئاً عن الليزر) لتشكيل مكونات فعالة، تكون عادة جذوراً حرة. ومن ثم، يراقب تفاعل هذه المكونات مع الكواشف المتمثلة في الجملة، عادة، عن طريق الأجهزة الطيفية.

تستخدم هذه الطريقة عادة لدراسة التفاعلات السريعة للجذور الحرة. ولكن لا تتطلب مسألة مزج المواد المتفاعلة في هذه الحالة. ولكن يمكن أخذ القياسات عند أزمنة عادية، ويتطلب ذلك سرعة في المراقبة. يمكن ذكر المثالين التاليين:

a. إعادة اتحاد جذرين CH_3 ، لتشكيل الإيثان. درس هذا التفاعل عن طريق شكل جذور الميثيل بواسطة التحلل الضوئي للأسيبتون (استخدمت النبضة الليزرية الضوئية بلحظات من ns). وتم بعد ذلك مراقبة تركيز الجذور الحرة CH_3 عن طريق الأجهزة الطيفية.

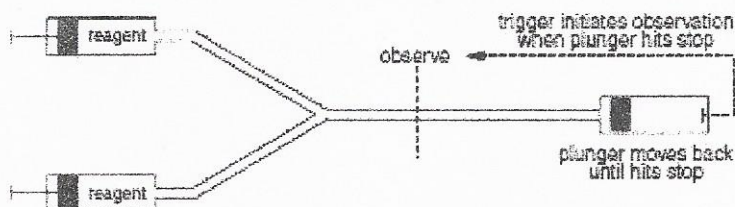
b. تفاعل شاردة ثنائي فينيل ميثيليوم المتشكلة بعد استخدام النبضة الليزرية يبلغ ثابت السرعة من المرتبة الثانية المقاس حوالي $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.



التدفق المتوقف Stopped flow: تعد الأجهزة بسيطة جداً [الشكل (4-1)]، وتعتمد على طريقة التدفق التي فيها تتدفق الكواشف، وتمتزج بسهولة. ولكن، ينحصر الفارق في أن المزيج التفاعلي يدفع من خلال المكبس نحو الخلف إلى أن يبلغ نقطة التوقف. ومن ثم يوقف التدفق، ويبدأ القياس عند نقطة مثبتة (باستخدام الجهاز الطيفي). يمكن أخذ الملاحظتين عند النقطة التي يكون المزج فيها تاماً. تستخدم طريقة إيقاف التدفق فقط من أجل المحاليل. بخلاف عملية التدفق المستمر، يتطلب التدفق المتوقف قياسات في لحظات عادية. ولكن، من الأفضل أن لا يتطلب كميات كبيرة من المواد المتفاعلة (قد يكفي حوالي 1 cm^3). تكون عموماً السماحية الزمنية أقل سرعة من أجل التدفق المستمر. سنذكر مثالين مأخوذين من دراسة الإنزيمات:

a. الحفز الإنزيمي بواسطة ميلوبروكسيداز (موجود في الكريات البيضاء) لتشكل HOCl من H_2O_2 و Cl^- . يؤدي HOCl دوراً كافياً في قتل الجراثيم الفعالة في الخلايا. درس التفاعل باستخدام نظام التدفق المتوقف، وتم تحديد سرعة هذا التفاعل، وكذلك اكتشاف مواد وسطية انتقالية التي تتشكل على امتداد سير التفاعل، وتمتص عند أطوال موجية مختلفة، وبالتالي يمكن اكتشافها بصورة منفصلة.

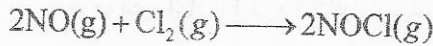
b. الحفز الإنزيمي اللبني ثنائي هيدروجيناز لأكسدة حمض اللبن لتشكل بيرفات (pyruvate). يرمز للمؤكسد بالرمز NAD^+ :



الشكل (4-1): مخطط توضيحي لطريقة التدفق المتوقف.

أسئلة وتمارين

- 1-1 ما الفرق بين مرتبة التفاعل وجزئية التفاعل؟
- 1-2 هل يوجد علاقة بين مرتبة التفاعل والأمثال الإستكيومترية؟
- 1-3 ما أهم الطرائق المعتمدة لتحديد سرعة التفاعل الكيميائي؟
- 1-4 اشرح طريقة الناقلية في قياس سرعة التفاعل الكيميائي.
- 1-5 ما الشرط الأساسي لاستخدام مطيافية UV، وتطبيقات الناقلية لمراقبة التفاعلات الكيميائية؟
- 1-6 عبر عن سرعة التفاعل الآتي بدلالة تغير تراكيز المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة، ثم أوجد العلاقة بين سرعة التفاعل وتغير الضغط الكلي:



- 1-7 ليكن لدينا تفاعل تفكك أسيت ألدهيد في حجم ثابت الذي يحدث وفقا للتفاعل التالي:



فإذا كان ضغط الألهيد يساوي 250 mm Hg عند درجة حرارة 200 °C،
والحجم 300 m lit المطلوب:

1. حساب التركيز الأولي للأسيت ألدهيد قبل التفاعل.
2. كيف يمكن حساب سرعة التفاعل الإجمالي ابتداء من قياس تغير الضغط.

الفصل الثاني

قوانين السرعة للتفاعلات البسيطة

في الجمل المغلقة

The Rules of Simple Chemical Reactions in Close System

Introduction

1-2 مقدمة

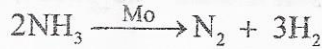
ينحصر هدف دراسة الكيمياء الحركية (1) في تحديد - تجريبيا - ثابت سرعة التفاعل، وعلاقته بالعوامل، مثل: التركيز، ودرجة الحرارة، والحوافز، و (2) في فهم آلية التفاعل، أي عدد المراحل المرتبطة، وطبيعة المواد الوسيطة المتشكلة. يمكن فهم موضوعات الكيمياء الحركية بصورة أسهل من الموضوعات الأخرى في الكيمياء الفيزيائية، مثل الترموديناميك، والميكانيك الكمومي، ومجالات أخرى، وكذلك المعالجة النظرية للطاقات المرتبطة فقط من أجل الجمل البسيطة. علاوة على ذلك، يمكن أن تقدم التقريبات الميكروسكوبية الاختبارية للموضوعات بشكل تام معلومات مفيدة وهامة.

للدخول إلى مفهوم مرتبة التفاعل لا بد من مناقشة المعالجة العامة لعلاقات ارتباط سرعة التفاعلات الكيميائية البسيطة بمراتبها، والتأثير الأساسي للتركيز في هذه السرعة، وإظهار الفرق الواضح بين مفهوم جزيئية التفاعل ومراتبه المختلفة الأكثر مصادفة في التفاعلات الكيميائية المختلفة.

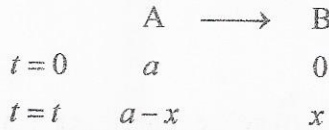
Zero-order Reactions

2 - 2 تفاعلات من المرتبة صفر

تعد هذه الأنواع من التفاعلات غير شائعة، وتحدث عادة في التفاعلات غير المتجانسة، مثل: تفكك الأمونيا عند درجات حرارة مرتفعة بوجود معدن الموليبدن كعامل حفاز:



وتمثل عملية تبخر سائل (مثل تبخر الماء) في حجم كبير جدا عند درجة حرارة ثابتة وسطوح ثابتة مثالا فيزيائيا على هذا النوع من التفاعلات. وتكون سرعة التبخر ثابتة مع الزمن، ولا تتعلق بكمية السائل، وتندعم فجأة حال انعدام كمية السائل. لا تعتمد سرعة التفاعل في هذا النوع من التفاعلات على تركيز المواد المتفاعلة، أي تكون ثابتة مهما كانت التراكيز. فمثلا من أجل التفاعل الرمزي التالي:



يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالشكل التالي:

$$\text{rate} = v = \frac{dx}{dt} = k_0 \cdot (c)^0 \quad (1.2)$$

حيث يشير c إلى تركيز المادة المتفاعلة A ، ويشار إلى المرتبة بالدليل الأسّي فوق القوسين. بما أن مرتبة التفاعل هي من المرتبة 0، تصبح العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = k_0 \quad (2.2)$$

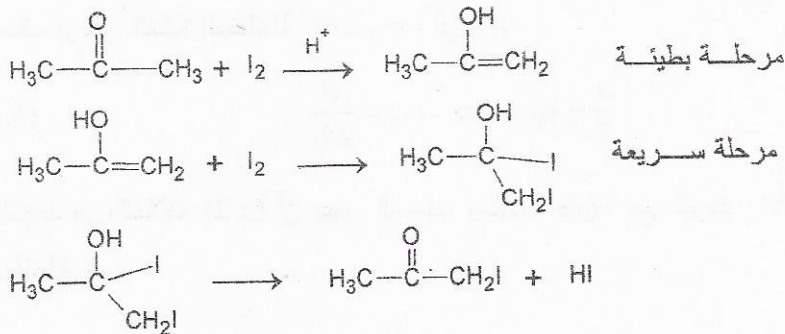
وبمكاملة العلاقة (2.2)، مع الأخذ بالحسبان أن x تساوي تركيز النواتج بعد مرور فترة زمنية قدرها t من زمن التفاعل، نحصل على العلاقة التالية:

$$x = k_0 t + \text{const.} \quad (3.2)$$

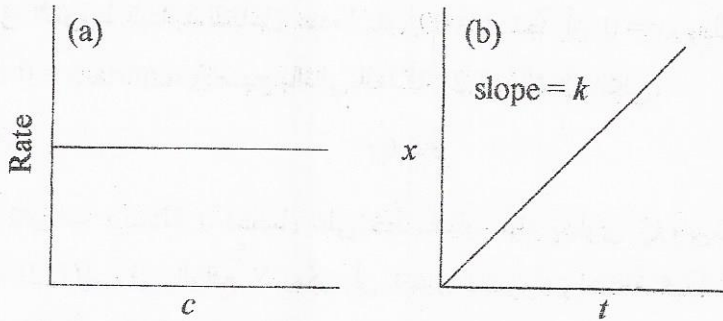
وبتطبيق الشروط البدائية للتفاعل عندما يكون $t = 0$ ، نجد أن $x = 0$ ، وبالتالي فإن ثابت التكامل $\text{constant} = 0$ ، وتصبح بالتالي العلاقة (3.2) بالشكل التالي:

$$x = k_0 t \quad (4.2)$$

وبرسم تغيرات x بدلالة t ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي k_0 ، ويمر بنقطة البدء [الشكل (1-2)]. وفي الواقع لا يمكن أن نتخيل بصورة واضحة كيف تنعدم السرعة دون أن تتباطأ، وكيف لا تتبع التركيز، وإن هذا يعزى إلى ظواهر معقدة غير مرتبطة كيميائياً فقط. وقد يعزى التفاعل إلى مراتب جزئية مختلفة، ولكن من المحتمل أن تكون إحدى المراتب الجزيئية لإحدى المواد المتفاعلة من المرتبة صفر، ونعني بذلك أن السرعة لا تتعلق بتركيز هذه المادة، بل تتعلق بتركيز المواد الأخرى. وفي الحقيقة، إن الموضوع أكثر تعقيداً مما نتصور، ولا يمكن فهمه ببساطة إلا من خلال آلية التفاعل. فمثلاً، يمكن توضيح ذلك من خلال تفاعل الأسيتون مع اليود:



نلاحظ من المخطط السابق أن المرحلة البطيئة لا تتعلق بتركيز اليود، وبما أنها تمثل المرحلة المحددة لـ سرعة التفاعل، وهذا ما يبرر استقلالية سرعة التفاعل عن تركيز اليود. ولكن إذا كان تركيز الأسيتون متمثلاً بكمية ملحوظة، فيمكن عدّ التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للأسيتون، ومن جهة أخرى، إذا كان تركزه كبيراً، فهذا يعني أن تغير تركزه مهمل مع الزمن، فإن المرتبة الكلية للتفاعل من المرتبة صفر. ونستنتج مما سبق أنه من الضروري معرفة آلية التفاعل الكيميائي، قبل الحكم على مرتبته.



الشكل (1-2): التفاعل من المرتبة صفر: (a) مخطط تغير السرعة بدلالة تركيز المادة المتفاعلة، (b) المخطط المستندة على العلاقة (4.2).

يعد عمر نصف التفاعل من أهم المعاملات الحركية، ويرمز له بالرمز $\tau_{1/2}$ ، ويعرف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة، ويمكن استنتاجه لهذا النوع من التفاعلات باستبدال التركيز في المعادلة العامة (4.2) بنصف تركيز المادة المتفاعلة $x = a/2$ ، أي أن:

$$\frac{a}{2} = k_0 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (5.2)$$

ونلاحظ من العلاقة (5.2) أن عمر النصف يتناسب طردياً مع التركيز الأولي a للمادة المتفاعلة A.

First-order Reactions

3-2 تفاعلات من المرتبة الأولى

يعد هذا النوع من التفاعلات شائعاً، ويحدث غالباً عندما يكون المذيب المستخدم يمثل إحدى المواد المتفاعلة، مثل تفكك المركبات الغازية، وتفاعلات تفكك المواد المشعة والأزمنة، ويمكن أن هذا يحدث النوع في المحاليل السائلة أيضاً. ومن الأمثلة على التفاعلات من المرتبة الأولى، يمكن ذكر تفاعل غاز خامس أكسيد النيتروجين، وتفكك الأسيتون وفقاً للتفاعلات التالية:



مكتبة
A to Z