

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

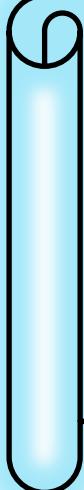
السنة : الثالثة



٩

المادة : كيمياء فизيائية ٣

المحاضرة : الاولى/نظري / تنزيل دكتور



{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

١٧

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



# الفصل الأول

## الحركية الكيميائية

### Chemical Kinetics

#### 1 - مقدمة

##### Introduction

عندما تتحدث عن الكيمياء الحركية نقوم بدراسة وصفية لغيرات الكيمية في أثناء سير التفاعل، وهذا يعني إدخال الزمن مع مسار التفاعل وربطه بغيرات التراكيز.

تعتمد دراسة الحركة الكيميائية بشكل كبير على العمل التجاري الذي يحدد كيف تتغير السرعة مع طبيعة المادة الوسطية، وطبيعة الوسط وطاقته، وتعتمد أيضاً على الآلة 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 لنتائج المعطيات التجريبية.

وبذلت 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 ترتبط 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 الوسانط. وفي عام 1928 تمكن العالم رجبينسكي، وشولتر 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 أصغر زمان 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 تتوارد متجانسة بعضها مع بعض في المنظومة المشار إليها في شروط محددة، ويدرس علم الترموديناميك عموماً الجمل الكبيرة من النوع الماكرو (macro systems)، ولا يهتم كثيراً بسلوك الجزيئات أو الذرات أو غيرها المتواجدة في هذه المنظومات.

فإذا 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 امتصاص تلقائي للغازين ليشغل كل منهما كامل الحجم الذي كان الغازان منفردين يشغلانه كما يوضح الشكل (1-1).

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

تغير الإنتروبية للغاز الأول:

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

$n_1 + n_2$
$P, T, V_2 + V_1$

(b)

$n_2$	$n_1$
$P, T, V_2$	$P, T, V_1$

(a)

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

تغير الإنترودية للغاز الثاني:

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= -n_2 R \ln \frac{V_2}{V} = -n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \\ &= -n_2 R \ln X_2\end{aligned}\quad (2.1)$$

ولدى حلول حالة التوازن تتساوى الكثافة الكيميائية عموماً:

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

وتصبح قيمة الإنترودية عظمى، وثابتة  $\Delta S = 0$ ، ويتناسق تابع الطاقة حتى قيمة دنيا، وثابتة  $\Delta G = 0$ . يعني أن الابتعاد عن التوازن الترموديناميكى يترافق إما بتغيرات لتابع الإنترودي لا تساوى الصفر،  $\Delta S \neq 0$ ، وإما بتغيرات لتابع الطاقة الحرارة لا تساوى الصفر أيضاً،  $\Delta G \neq 0$ . وعموماً، فإن تغيرات هذا التابع الأخير تعطى بعلاقة عامة من الشكل:

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

يعنى أن تغيرات تابع الطاقة الحرارة يتعلق بآن واحد بتغيرات الانتالبى  $\Delta H$ ، وتغيرات الإنترودية  $\Delta S$  في درجة حرارة محددة مطلقة  $T$ . ويتحكم بالتابع  $\Delta G$  عاملان، هما: العامل الإنترالبى  $\Delta H$ ، والعامل الإنترودي  $\Delta S$ . ولدى تحقق الحالة الموصوفة بـ:

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

فإن  $\Delta G$  يكون سالباً حتماً. ويمكن عندها القول إن مثل هذا التحول، الذي يتناقص فيه الانثالبية، وتنزأيد فيه الإنتروبيا، هو تحول تلقائي حتماً من وجهة النظر الترموديناميكية التي تعامل 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
$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \text{ (aq)}$	136.8 kcal/mol
$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \text{ (g)}$	115.6 kcal/mol

أو تحول فيزيائي، مثل:



والذي يكون الكمون الكيميائي فيه للماض أكبر منه للكربون - الغرافيت، فإن كافة التفاعلات أو التحولات التي تتناقص فيها الطاقة الحرية أو تنصف بعدم تساوي الكمونات الكيميائية للمكون في الأطوار المختلفة، تمتلك قوة محركة ترموديناميكية، تنتقل المنظومة (التفاعل أو التحول الجاري فيها) باتجاه يهدف إلى حصول حالة التساوي في الكمونات الكيميائية لمكون ما في كافة الأطوار المتجلسة حين بلوغ حالة التوازن، ويستمر انتقال المكون (1) ذي الكمون الكيميائي الأدنى حتى التوازن، وتزداد هذه القوة المحركة الترموديناميكية بازدياد قيمة المقدار الذي يصف تناقص الطاقة الحرية  $\Delta G$  للتحول المعنى، ويتوقف التحول عد تحقق الشرط:

$$\Delta G = 0$$

ولكننا نعرف أن كثيراً من الحالات، والتفاعلات الكيميائية التي يتبعها الترموديناميك بحدوثها التلقائي بسبب القيمة السالبة لتغير طاقة جيس  $\Delta G$ ، لا يحدث عملياً خلال زمن مقلس. فلدي مزج مولاً 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، وتنقص الطاقة الحرارة الكلية المنظومة فيما لو حدث هذا التفاعل. وفي الحقيقة، فإن إمداد شرارة كهربائية في المزيج الغازي السابق ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )، أو تعرضه لإشعاعات كهرطيسية ذات طاقة محددة أو رفع درجة الحرارة إلى درجات عالية، يرمي إلى حدوث التفاعل السابق بشكل انفجاري، وسريع جداً، وإلى تحرر الطاقة الكبيرة المذكورة أعلاه.

إن هذه الحقائق تعني عدم كفاية التقريب الترموديناميكي لدراسة التفاعلات الكيميائية خاصة، والتحولات الفيزيائية أيضاً، 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 حركة التفاعلات الكيميائية. وتدرس الحركية الكيميائية سرعات التفاعلات الكيميائية، والعوامل التي تؤثر في هذه السرعات، مثل: طبيعة المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة، وتراكيزها سواء في منظومات متجلسة أو غير متجلسة (عديدة الأطوار التي تتماس مع بعضها مباشرة)، وتأثير درجة الحرارة في سرعات التفاعلات، وكذلك تأثير المواد الوسيطة (أو الحفازة كما تسمى أحياناً)، والتي تخرج من التفاعل في نهاية المطاف، ولا تستهلك خلال حدوث التفاعل.

تمكننا دراسة حركة التفاعلات الكيميائية من تحقيق كثيراً من الأهداف بآن 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 أصلاً، والحد من حدوثه إلى أقل معدل ممكن، كما في حالة حدوث تآكل الحديد في الأوساط المائية والرطبة، وكما في حالة فساد الطعام بفعل البكتيريا، والأحياء المجهرية، وتمكننا دراسة حركة هذه التفاعلات من إطالة عمر الطعام، والدواء، وكثيراً من المواد اللازمة للإنسان في كل مكان.

أما من الناحية النظرية، فإن دراسة العوامل المؤثرة على سرعات التفاعلات، والتعقق في آليات التفاعل تمكنا 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 المخبر، والتي قد لا تكون وحيدة في كثير من الأحيان.

### 1 - الجسيمات التي تدخل في التفاعلات الكيميائية

#### The Particles that involve in Chemical reaction

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

أ. الذرات Atoms: وأبسطها ذرة الهيدروجين المولفه من بروتون، والإلكترون في حالة الهيدروجين الخفيف، الذي يتواجد بنظائر ثلاثة، إضافة إلى الخفيف، هي: التقيل المدعى بالديتيريوم D، والأنقل المدعى بالترتيتوم T. ويوصف الإلكترون هذه الذرة الوحيدة عبر تابع الاحتمال P، الذي يصف احتمال وجود الإلكترون في حجم  $dV$  حول النواة البروتونية:

$$P = \psi^2 dV$$

حيث يمثل  $\psi$  التابع الموجي الذي يصف الإلكترون، ويكتب على النحو التالي - كتابع 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. ويُخضع 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:

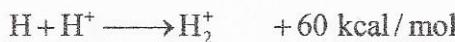
$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2} = -n^2 \cdot B$$

وتصف معادلة شرودينغر الإلكترون 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 الإلكترون بأربعة أعداد كمومية  $(s, l, m, n)$ .

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



والجزيء الذي يتكون من ذرتين 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:

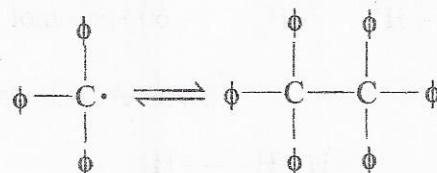
$$\psi^2 = c_1^2 [\psi_A^2(1) + \psi_B^2(2) \pm \psi_A(1) \cdot \psi_B(2)]$$

ويكون للذرين الأوليين تناظر كروي حول كل من النواتين A و B، بينما يكون للذرين الثالثين تناظر قطعي ناقص محرقاً في A و B.

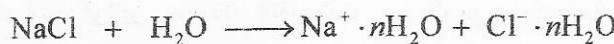
**ج. الجذور الحرة Free Radicals:** هي اجتماع عدد من الذرات التي لا تحمل بمجملها شحنة كهربائية، مثل:  $\text{H}^\circ$ ,  $\text{O}^\circ$ ,  $\text{CH}_3^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$ . ويكون لهذه الجذور عمر قصير جداً لا تتجاوز واحد من مليون من الثانية، وهذه الجذور قادرة على الدخول في تفاعلات كثيرة حين تشكلها. وينشأ عن ذلك تشكيل روابط جديدة بسرعات كبيرة:



ويكون بعض الجذور ثبات متميز بسبب وجود حالة عدم تمويض الإلكترون في الجذور، مثل حالة جذر الفينيل:  $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ ، لذلك، عند التوازن التالي الذي لا ينزع إلى اليمين بسرعة، وكقاعدة، بل يكون عكسيّاً:

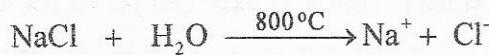


**د. الأيونات Ions:** نحصل على الأيونات لدى تحطيم غير متجانس لرابطة كيميائية، كما نحصل على أيونات الصوديوم، والكلور لدى انحلال الملح في الماء:



(بلورة صلبة)

ولا نحصل على هذه الأيونات مستقلة من الملح الصلب إلا بالانصهار الذي يحدث في درجات حرارة عالية ( $800^\circ\text{C}$ ):



بلوري صلب

ويمكن الحصول على أيونات بطرائق مختلفة جداً. فلدي قذف الذرة A بالإشعاع الإلكتروني (بيتا) العالي السرعة، يمكن حصول تشكيل الأيون:



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



هـ. المعقّدات 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:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2-}$ ، وقد تكون معقّدات مشحونة، مثل:  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .  $2\text{K}^+$ ، وقد تكون المعقّدات مجموعة مخلبية، أحادية السن  $\text{SCN}^-$ ، أو  $\text{CN}^-$ ، أو ثنائية السن، مثل: أسيتيل أسيتون  $\text{Ac}-\text{Ac}$ ، 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 التمثّل المعروفة.

#### 1 - 4 المهام الرئيسية للحركة 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 تأكل 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 الحركة الكيميائية معرفة المراحل المفصلة للتفاعل، ومعرفة المراحل، والمادة الداخلة الوسطية 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 تماش فيما بينها عبر سطوح فاصلة تجري عليها التفاعلات الكيميائية.

### 1 - 5 حركة 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 سابقا. فإذا كان لدينا التفاعل الرمزي التالي:



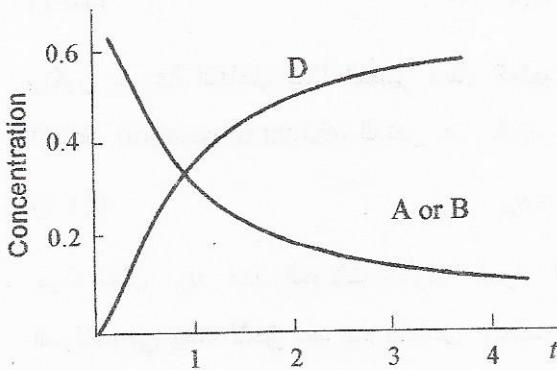
فإن سرعة هذا التفاعل تعطى إما بمعدل تناقص تركيز المادة A أو المادة B وفقا للعلاقتين التاليتين:

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

أو بمعدل تزايد تركيز 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 أيضا على طبيعة الوسط الذي يحدث فيه التفاعل، وعلى



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

العامل الحفاز إن وجد. يمثل الشكل (2-1) تغيرات تراكيز المواد الناتجة أو المتفاعلة مع الزمن. نلاحظ من هذا الشكل (2-1) أن ترکیز 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 تتناصف طرداً مع ترکیز 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 تمركز حول التفاعلات التي تحدث عند حجم ثابت، ولكن قد يحدث التفاعل عند حجم متغير، لذلك يمكن ربط معادلة السرعة بالحجم. لتوضيح ذلك وفقاً للتفاعل الكيميائي التالي:



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

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

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

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

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:

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

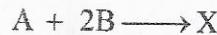
وتعرف سرعة التفاعل عندئذ بمعدل تغير مدى التفاعل:

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

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

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

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 دوما إلى معادلة كيميائية موزونة لتفسير سرعة التفاعل ( $v$ )، وتكون سرعة التفاعل موجبة دوما (لدى تزايد تركيز المادة الناتجة مع الزمن)، أو لدى تناقص تركيز المادة المتفاعلة مع الزمن). عموما يكون حجم المنظومة ثابتا، فإذا لم يكن الأمر كذلك، فإن السرعة تصبح تابعة لتغير هذا الحجم وفقا للعلاقة التالية:

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

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

## ١ - ٦ مرتبة التفاعلات الكيميائية

### Order of Chemical Reactions

لقد أثبتت التجارب أن سرعة التفاعل تابعة لتركيز المواد المتفاعلة، وبعض الأحيان، لتركيز 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 تناسب 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 بحثاً، ولا تساوي غالباً الأمثل المتمثلة في المعادلة الكيميائية، وتأخذ أي عدد صحيح أو كسري، ويمكن أن تأخذ الصفر أو أي قيمة سالبة. وليس من الضروري أن يكون هناك علاقة بين المرتبة والأمثال المستيكيمترية 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. وتحصر أهمية مرتبة التفاعل في تزويدنا بمعلومات حول الطريقة التي تعتمد فيها السرعة على التركيز.

## ١ - ٧ جزيئية التفاعل

تحت 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 المسيبة 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 متحملة ونادرة جدا.

## ١ - ٨ ثابت سرعة التفاعل

يساوي ثابت سرعة التفاعل عدديا سرعة التفاعل عندما تكون تراكيز جميع المواد المتفاعلة متساوية 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:

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

فعدما 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.

وتتجدر 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  $37^{\circ}\text{C}$ ، والتي تحدث بشكل طبيعي في هذه الظروف، إذ إنه إذا ارتفعت درجة الحرارة عدة درجات مئوية فإنها تحدث بشكل عشوائي، مما يؤدي إلى الموت.

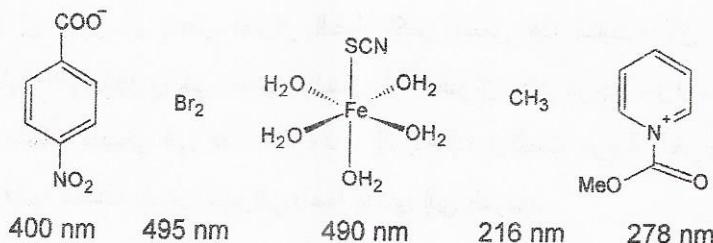
## 1 - 9 الحصول على المعطيات الحركية      Obtaining kinetic data

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 متعدد من الزمن من أجزاء الثانية إلى اللانهاية، ثانياً - تتعلق معظم التفاعلات بالمزاج المعقده، التي يمكن أن تكون مكونات بتراكيز متغيرة بشكل واسع. ويتطلب قياس تراكيز هذه المواد جميعها إفراديا. ثالثاً - طالما أننا نتعامل مع المزيج التفاعلي، يجب استغلال الطرق الفيزيائية لقياس التراكيز مع مسار التفاعل. وأخيراً - يتطلب تطبيق تقنيات تكنولوجية لقراءة التراكيز. سنشير في الفقرات الآتية إلى أهم الطرق الفيزيائية، والكيميائية للحصول على المعطيات الحركية.

### 1 - 9 - 1 الطرق الطيفية      Spectrophotometers

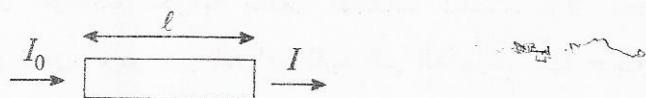
كما نعلم أن الجزيئات تتصبض الضوء عند تواترات محددة، وتعزى هذه التواترات إلى الانتقالات بين سويات الطاقة، فمثلاً، بين سويات الطاقة الاهتزازية، والإلكترونية وغيرها. وبعد المجال الطيفي المرئي - وفوق البنفسجي المجال الملائم للاستخدام في

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



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

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon cl) \quad (17.1)$$



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،  $\varepsilon$  معامل التخادم. يتعلق معامل التخادم بالمكونات الماصة للضوء، وطول الموجة. ويعزى طول المسار إلى طول المفاعل الذي يحوي العينة. عادة يكون مصنوعاً من الكوارتز، ويعرف تحت اسم cuvette (أنبوب اختبار خاص بالجهاز الطيفي)، ويكون معروفاً الأبعاد (عادة يساوي 1 cm).

يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل التالي:

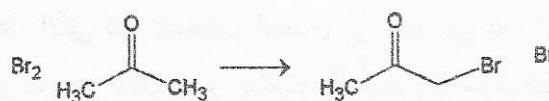
$$\ln I = \ln I_0 - \varepsilon cl \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = -\varepsilon cl \quad (18.1)$$

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

الجهاز الطيفي بصورة مباشرة. وتناسب الامتصاصية طردا مع التركيز:

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

لاستبطاط التركيز من الامتصاصية المقاسة تحتاج إلى معرفة  $\varepsilon$ . يتم ذلك عادة بقياس الامتصاصية لسلسلة من المحاليل بتركيز معروفة، ومن ثم يرسم تغيرات  $A$  بدلالة  $c$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $\varepsilon$ . إذا كانت دراستنا منحصرة بالعمليات من المرتبة الأولى فقط، تحتاج فقط إلى تركيز محددة نسبياً، بحيث تكون كافية لمعرفة الامتصاصية. فمثلاً يمكن استخدام الامتصاصية من أجل تفاعل برومة الأسيتون بوجود وسط حمض:



(ليس بالضرورة تعديل المعادلة السابقة) من هذه المكونات جميعها، فقط يمتص  $\text{Br}_2$  الضوء بصورة ملحوظة عند طول الموجة 495 nm، وتعد قياسات الامتصاصية عند هذا الطول للموجة ملائمة لقياس تركيزه. إذا، تعد القياسات الامتصاصية ملائمة جداً في الحالة العامة، فهي سهلة، وسريعة، وغير مشكوك بها. يمكن دراسة الجزيئات المختلفة في المزيج التفاعلي حتى وإن كانت المكونات المختلفة تمتضى عند مجالات من أطوال موجة مختلفة. ولكن يمكن أن يحدث الامتصاص Vis - UV في مجال عريض، بحيث يعطي إمكانية لامتصاص مكون أو أكثر عند طول موجة محددة. يمكن تطبيق المبدأ نفسه في قياسات الطيف تحت الأحراء.

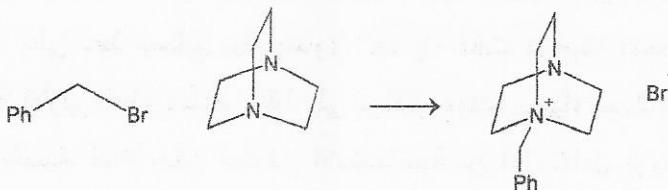
ويمكن أيضاً استخدام الطنين النووي المغناطيسي البروتوني H-NMR، بربط طول القم بالتركيز. من الجدير الإشارة إلى أن المكونات الكيميائية المستقلة يمكن مراقبتها، ولكنها تمثل طريقة تحليلية غير سريعة.

### Conductivity measurements

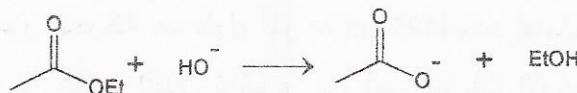
### ١ - ٩ - ٢ قياسات الناقالية

نعلم أن الشوارد في المحلول تستطيع أن تقل التيار الكهربائي، وترتبط مقاومة محلول بتركيز الشوارد ونوعها. في الواقع، إن الناقالية، التي تمثل مقلوب المقاومة،

تناسب طرداً مع تركيز الشوارد. إذا تعلق التفاعل بتغيير عدد المكونات المشحونة، فيمكن مراقبة العمليات التي تحدث في التفاعل بوساطة قياس التغير في الناقلة. فمثلاً، تم اكتشاف أن التفاعل الآتي، الذي فيه المكونات الطبيعية تتفاعل لتعطي مكونات مشحونة، يبدي زيادة في الناقلة:



يؤدي التفاعل الآتي (في المحاليل المائية) إلى تغير في عدد شوارد  $\text{OH}^-$ ، ولكنه كما هو معروف فإن شوارد  $\text{OH}^-$  تتميز بناقلتها العالية، وطالما تستهلك في سير العملية، فلا بد من أن تتحفظ الناقلة مع الزمن:



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

### Gas Pressure

### 9 - 3 ضغط الغاز

يتعلق ضغط الغاز  $p$  بحجمه  $V$ ، وعدد المولات،  $n$ ، ودرجة الحرارة،  $T$ ، وفقاً

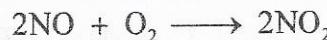
لقانون الغازات المثالية:

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

يمكن إعادة ترتيب العلاقة السابقة بالشكل التالي:

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

حيث تمثل  $n_i$  عدد المولات الغاز  $i$ . ولكن الضغط الجزيئي  $P_i$  للمكون  $i$  يمثل مقياساً للتركيز. في التفاعلات المرتبطة في الغازات، يمثل الضغط المقادس الضغط الكلي المبذول بوساطة الجملة. ولكن، للحصول على القياسات الحرارية، تحتاج إلى معرفة التركيز، الذي يمثل الضغط الجزيئي، للمكونات المستقلة. وبالتالي يتطلب تحديد وسيلة لربطهما. وهذا يمثل هدف هذه الدراسة. لندرس التفاعل بين  $\text{NO}$  و  $\text{O}_2$  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:

$$P_T = P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} \quad (22.1)$$

يوجد ثلث كميات مجهمولة 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  $\text{NO}_2$  موجوداً، وبالتالي فإن  $\text{NO}$  و  $\text{O}_2$  يمثلان مزيجاً بنسبة 2:1، كنسبة استكيمترية للتفاعل. إذا رمنا إلى الضغط الجزيئي البدائي لـ  $\text{O}_2$  بالرمز  $P_{\text{O}_2}^0$ ، والضغط الجزيئي البدائي لـ  $\text{NO}$  بالرمز  $P_{\text{NO}}^0$ ، فيمكن تمثيل هذه الحالات في السطر الأول في الجدول (1).

لنفترض أنه بعد اللحظة  $t$ ، فإن الضغط الجزيئي لـ  $\text{O}_2$  سينخفض بمقدار  $\Delta P_{\text{O}_2}$ ، ووفقاً لاستكيمترية التفاعل، ينخفض الضغط الجزيئي لـ  $\text{NO}$  بمقدار  $\Delta P_{\text{NO}}$ ، والضغط الجزيئي لـ  $\text{NO}_2$  يتصاعد بمقدار  $\Delta P_{\text{NO}_2}$ . إن هذه الحالة متمثلة في السطر الثاني في الجدول التالي:

	$\Delta P_{O_2}$	$P_{NO}$	$P_{NO_2}$	$P_T$
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  $\Delta P_{O_2}$  بدلالة الكميات المقاسة. يوجد مرحلتان. انطلاقاً

من السطر 2 إلى السطر 3 في الجدول (1) استخدمنا تلك الحقيقة في أن  $P^0 = 3P_{O_2}^0$

وأستبدلنا بدلاً من  $P_{O_2}^0$ . من السطر 3 نلاحظ أن  $P_T = P_0 - \Delta P_{O_2}$ ، وبالتالي فإن

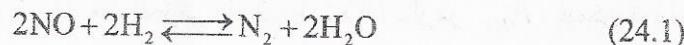
$\Delta P_{O_2} = P_0 - P_T$ . تستخدم هذه القيمة للانتقال من السطر الثالث إلى السطر الرابع

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  $\text{mmHg}^{-1} \text{s}^{-1}$  وللوضوح ذلك بالمثال التالي.

مثال (1): ليكن التفاعل الغازي التالي:



الذي يجري تحت حجم ثابت، وبفرض أن  $P$  تمثل الضغط الكلي عند الزمن  $t$ ، استنتاج 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 تركيز جميع المواد المتفاعلة والناجحة، وبناء على ذلك يمكن كتابة العلاقة (26.1) بالشكل التالي:

$$P = ([\text{NO}] + [\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{N}_2]) RT \quad (27.1)$$

وبأخذ مشتق الضغط بالنسبة للزمن، نجد:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{d([\text{NO}] + [\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{N}_2]) RT}{dt} \\ &= RT \left\{ \frac{d[\text{NO}]}{dt} + \frac{d[\text{H}_2]}{dt} + \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} + \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \right\} \end{aligned} \quad (27.1)$$

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، وفقاً للعلاقة (25.1). يمكن كتابة العلاقة (28.1) كما يلي:

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

وإذا أخذنا بالحساب العلاقة (25.1)، وذلك بالنسبة إلى  $[\text{N}_2]$ ، نجد أن:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (30.1)$$

وهكذا تكون قد ربطنا تغير التركيز بدلالة تغير الضغط.

#### ١ - ٩ - ٤ الطريقة الكهربائية (الكيمياء الكهربائية)

##### Electric Method(Electrochemistry)

كما نعلم أن القوة المحركة الكهربائية (EMF) (المقاومة بالفولط) الناشئة عن الخلايا الإلكتروكيميائية تتعلق بتركيز المكونات في الخلية. بإنشاء خلية مولفة من

مسريين ملائمين، يمكن قياس تركيز أنواع مختلفة من الشوارد في محلول. إن مثل هذين المسريين يمكن أن يقدمما مقادير مقاسة مطلقة ونسبة للتركيز. وبالتالي فإن هذه الطريقة غير مشكوك بها، وحساسة للشوارد الفردية (انتقائية)، وسريعة الاستجابة، وتستخدم بصورة واسعة في أثناء دراسة تفاعلات الشوارد في محلول.

فمثلاً، تستخدم الكيمياء الكهربائية في دراسة أكسدة حمض النمل بواسطة البروم في محلول المائي:



يستخدم مسريان في محلول: مسri الكلوميل كمقارن ( فهو لا يؤدي أي دور في الفاعل، بل لأن الخلية تحتاج إلى مسريين)، ومسri البلاتين. يحدث عند البلاتين عملية إرجاع:



وبالتالي، فإن قيمة الكمون الناشئ عن المسri البلاتيني مرتبطة 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 فارادي،  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ . إذا حدث التفاعل بزيادة من  $\text{Br}^-$ ، فإن الكمون الناشئ عن الخلية يتعلق ببطء بتركيز  $\text{Br}_2$ . وبالتالي نستطيع مراقبة التفاعل من خلال هذه الطريقة.

### Chemical methods

### ١ - ٩ - ٥ طرائق الكيميائية

يمكن قياس التركيز بالطرق التقليدية في التحليل الكيميائي، مثل المعايرة. إن مثل هذه الطرق بطيئة نسبياً، وتطلب هذه الطرق نزع جزء من المزيج التفاعلي (عينة من المزيج التفاعلي)، ومن ثم يوقف التفاعل (إخماد) في أثناء التحليل، وذلك إما

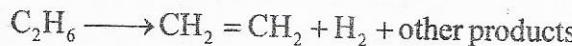
بالتبريد السريع، أو نزع أحد الكواشف الكيميائية. تمثل الحلمة القلوية للأستر مثلاً بسيطاً حول المزيج التفاعلي، الذي يخدم بإضافة كمية زائدة معلومة من الحمض لإيقاف التفاعل، ومن ثم يعاير الحمض المتبقى بوساطة قلوي قياسي. وبهذه الوسيلة، يتم تحديد تركيز القلوي في المزيج التفاعلي.

تستخدم بعض التحاليل الكيميائية الجهاز الكروموجرافيا الغازي (GC)، وقد يكون مربوطاً مع جهاز مطيافية الكتلة. يفصل جهاز الكروموجرافيا مكونات المزيج باستخدام غاز خامل لجرفها نحو نهاية العمود، ويسمح لبعض السوائل بالنفوذ عبر المواد الصلبة التي يتشكل منها العمود. تهاجر بعض المكونات بسرعات مختلفة نحو نهاية العمود، بحيث يمكن مراقبتها عند أرمنة مختلفة بعد حقن العينة. وبالتالي نستطيع قياس تراكيزها بصورة معزولة. يمكن أن يقوم ببساطة الكاشف بتسجيل التغير في الناقلة الحرارية للغاز الناشئ عن جزيئاته، أو يمكن لجهاز مطيافية الكتلة أن يكشف عن ماهية الجزيئات، وكذلك التعرف على هويتها. ويمكن أيضاً استخدام مطيافية الكتلة

لقياس والتعرف على هوية المكونات بصورة مباشرة – بدون استخدام GC. فمثلاً يمكن استخدام هذه الطريقة من التحليل في دراسة التحلل الضوئي للأستيت الأدبيدي (عني عادة التحلل الضوئي تفاعل التكسير، أو التحطيم عن طريق التشيع 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 قم الفصل التي تظهر. ويمكن أيضاً تحليل التحطيم الحراري للايتان باستخدام GC:



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

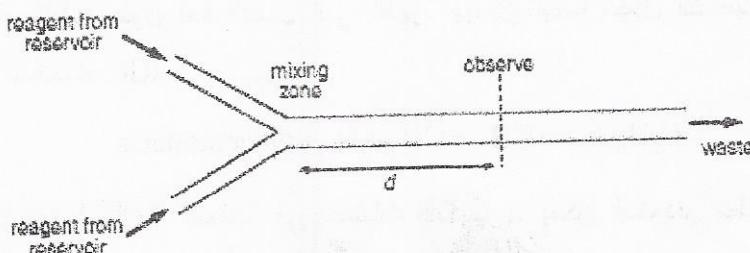


يتمتع الناتجان  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ، و  $\text{C}_2\text{H}_4$  بكث مختلقة، ويمكن كشفهما بصورة منفصلة بوساطة جهاز طيف الكثلة.

### 6 - 9 دراسة التفاعلات السريعة Studying fast Reactions

بالإضافة إلى الطريقة التي يجب اختيارها لمراقبة تركيز المكونات المتفاعلة، يمكن أيضا دراسة كيف تمتزج المواد المتفاعلة، ويبدا 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 بذلك الصورة السريعة (والكافية) لأخذ القياسات عند درجات زمنية للتفاعل. إن هذه الفكرة العامة تفرض الطرائق المتغيرة من أجل قياس هذه التفاعلات السريعة. سندرس هنا بعضها من هذه الطرائق.

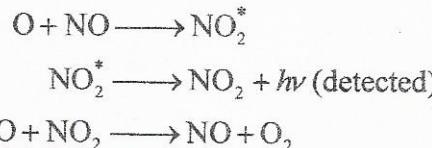
1. التدفق المستمر: تتحقق الفكرة في تدفق المواد المتفاعلة (يمكن أن تكون غازات أو محليل) عبر الأنابيب التفاعلي، وبعد ذلك تترك لمتزج، ويستمر تدفقها نزولا في الأنابيب التفاعلي. توافق المسافة المختلفة فروقات مختلفة قبل المزج، وقبل بدء التفاعل. في أثناء التدفق المستمر للمواد المتفاعلة، يمكن إجراء المراقبة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



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

يمكن أن يحدث المزج خلال 1 ms بحيث يمكن دراسة التفاعلات ذات أقصى أعمار بجزء من التدرج الزمني ms. تكون سرعة التدفق النموذجية حوالي  $10 \text{ m s}^{-1}$  وبالتالي فإن المسافة 1 cm تؤافق سرعة تدفق التفاعل 1 ms. يتم مراقبة التفاعل عن طريق الأجهزة الطيفية التي تمثل التقانة السريعة جداً. ولكن من العيوب الأساسية لهذه الطريقة تحصر في أنها تتطلب كمية وافرة من الكواشف، وخصوصاً إذا كان هدفاً مراقبة التفاعل السريع حيث يتطلب سرعة كبيرة للتدفق. فمثلاً تستخدم هذه الطريقة لدراسة التفاعل المعقد بين  $\text{Fe}^{2+}$  وثيوسيانات  $\text{SCN}^-$  في محلول المائي. يمتص الناتج المشكّل بقوّة 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 الأنابيب، ويزود الغاز من الطرف الآخر. فمثلاً، إن التفاعلات بين ذرات الأكسجين مع مكونات أخرى يمكن دراستها بتوسيع الذرات O من المفرغ الكهربائي، ومن ثم يتدفق في الأنابيب نحو الأسفل. يتم إدخال المواد المتفاعلة في الأنابيب، وتراقب سرعة التفاعل مع O بعد ذلك. وتحصر المسألة في كيفية قياس تركيز ذرات O في أنابيب التدفق. من إحدى الوسائل لتحقيق ذلك هي كالآتي. يتم إدخال كمية صغيرة من NO داخل أنابيب التدفق، وتتفاعل بسرعة مع O لتشكل نواتج NO مثارة إلكترونياً، المشار إليها بالشكل  $\text{NO}_2^*$ ، ومن ثم بسرعة تصدر الفوتونات (في الجزء الأخضر للطيف)، وتراقب بعد ذلك عن طريق مقياس الأجهزة الطيفية الخاصة. وأخيراً، يتفاعل  $\text{NO}_2$  مع الذرة O، لتشكل NO من جديد:



وفي أثناء هذا التفاعل السريع، يتعدد NO، ويتناسب الإصدار الأخضر طرداً مع تركيز الذرات O.

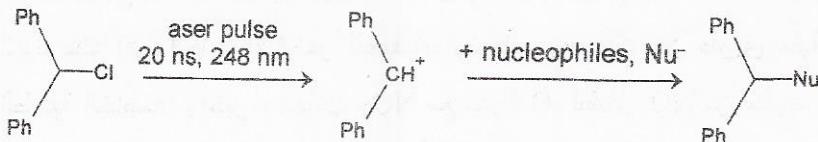
إن الإنزيم يرتبط مع NADH بقوة، ولتوضيح تفاصيل الآلية يتطلب تحديد ثابت السرعة من أجل تفكك المعقد enzyme – NADH. درست هذه الآلية باستخدام تقانة التدفق المتوقف، وتم مراقبة التفاعل عن طريق تغير الفلورة من NADH في أثناء ارتباطه مع الإنزيم.

2. التحلل الضوئي الوميضي (Flash Photolysis): تتحصر 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 الممثلة 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 أزمة عادية، ويتطلب ذلك سرعة في المراقبة. يمكن ذكر المثالين التاليين:

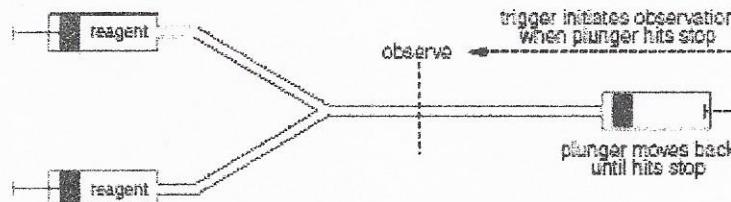
a. إعادة اتحاد جذرين  $\text{CH}_3$ ، لتشكل الإيتان. درس هذا التفاعل عن طريق تشكيل جذور الميثيل بوساطة التحلل الضوئي للأسيتون (استخدمت النبضة الليزرية الضوئية بلحظات من ns). وتم بعد ذلك مراقبة تركيز الجذور الحرة  $\text{CH}_3$  عن طريق الأجهزة الطيفية.

b. تفاعل شاردة ثنائية فينيل ميتيلوم 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 التجهيزات بسيطة جداً [الشكل (4-1)], وتعتمد على طريقة التدفق التي فيها تتدفق الكواشف، وتمتزج بسهولة. ولكن، ينحصر الفارق في أن المزيج النفاuchi 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 عادلة. ولكن، من الأفضل أن لا يتطلب كميات كبيرة من المواد المتفاعلة (قد يكفي حوالي  $1 \text{ cm}^3$ ). تكون عموماً السماحية الزمنية أقل سرعة من أجل التدفق المستمر. سنذكر مثاليين مأخوذين من دراسة الإنزيمات:

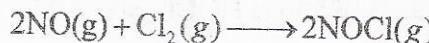
- الحفز الإنزيمي بواسطة ميلوبروكسيداز (موجود في الكريات البيضاء) لتشكل  $\text{HOCl}$  من  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{Cl}^-$ . يؤدي  $\text{HOCl}$  دوراً كافياً في قتل الجراثيم الفعالة في الخلايا. درس التفاعل باستخدام نظام التدفق المتوقف، وتم تحديد سرعة هذا التفاعل، وكذلك اكتشاف مواد وسطية انتقالية التي تتشكل على امتداد سير التفاعل، وتمتص عند أطوال موجية مختلفة، وبالتالي يمكن اكتشافها بصورة منفصلة.
- الحفز الإنزيمي اللبناني ثانوي هيدروجيناز لأكسدة حمض اللبن لتشكل بيرفات :  $\text{NAD}^+$  (pyrvate).



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 الإستكيمومترية؟
- 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 تركيز المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة، ثم أوجد العلاقة بين سرعة التفاعل وتغير الضغط الكلي:



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



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

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

# المحتوى

## قوانين السرعة لتفاعلات البسيطة

### في الجمل المغلقة

### The Rules of Simple Chemical Reactions in Close System

#### Introduction

#### 1 - مقدمة

ينحصر هدف دراسة الكيمياء الحركية (1) في تحديد - تجريبيا - ثابت سرعة التفاعل، وعلاقته بالعوامل، مثل: التركيز، درجة الحرارة، والحوافز، و (2) في فهم آلية التفاعل، أي عدد المراحل المرتبطة، وطبيعة المواد الوسطية المتشكلة.

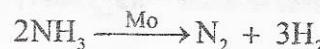
يمكن فهم موضوعات الكيمياء الحركية بصورة أسهل من الموضوعات الأخرى في الكيمياء الفيزيائية، مثل الترموديناميكي، والميكانيك الكمومي، و المجالات أخرى، وكذلك المعالجة النظرية للطاقة المرتبطة فقط من أجل الجمل البسيطة. علاوة على ذلك، يمكن أن تقدم التقديرات الميكروسكوبية الاختبارية للموضوعات بشكل تام معلومات مفيدة وهامة.

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

## Zero-order Reactions

## 2 - تفاعلات من المرتبة صفر

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



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

	A	→	B
$t = 0$	$a$	0	
$t = t$	$a - x$	$x$	

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 الأسوي 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:

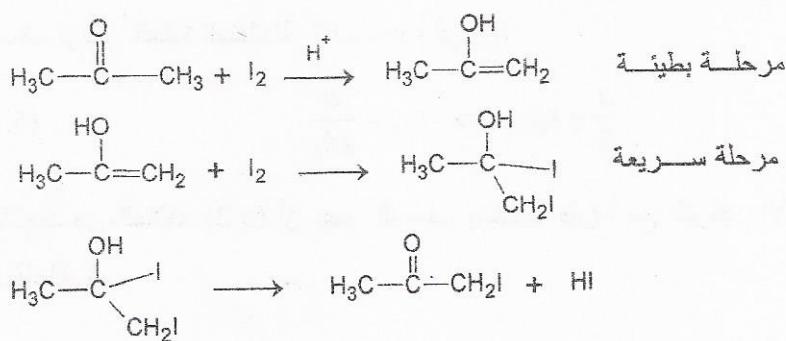
$$x = k_0 t + \text{const.} \quad (3.2)$$

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

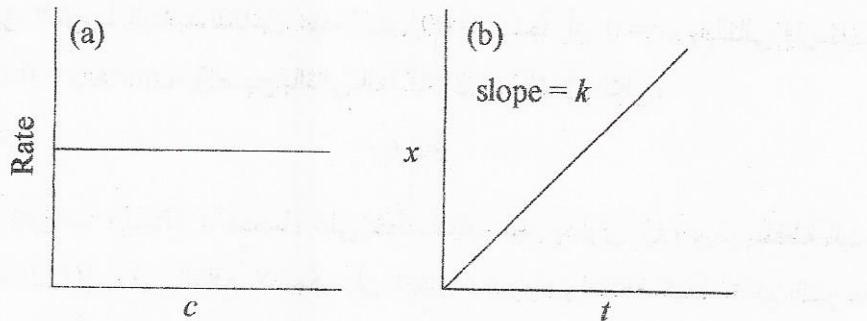
$$x = k_0 t \quad (4.2)$$

وبرسم تغيرات  $x$  بدالة  $t$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $k_0$ ، ويمر بنقطة البدء [الشكل (1-2)]. وفي الواقع لا يمكن أن تخيل بصورة واضحة كيف تتعذر السرعة دون أن تتطابق، وكيف لا تتبع التركيز، وإن هذا يعزى إلى ظواهر معقدة غير مرتبطة كيميائياً فقط. وقد يعزى التفاعل إلى مراتب جزيئية مختلفة، ولكن من المحتمل أن تكون إحدى المراتب الجزيئية لإحدى المواد المتفاعلة من المرتبة صفر، ويعنى 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 لسرعة التفاعل، وهذا ما يبرر استقلالية سرعة التفاعل عن تركيز اليود. ولكن إذا كان تركيز الأسيتون ممثلاً بكمية ملحوظة، فيمكن حدُّ التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للأسيتون، ومن جهة أخرى، إذا كان تركيزه كبيراً، فهذا يعني أن تغير تركيزه مهمٌّ 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 يتاسب طرداً مع التركيز الأولي  $a$  للمادة المتفاعلة A.

### First-order Reactions

### 2 - 3 تفاعلات من المرتبة الأولى

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



A to Z مكتبة