كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الاولى /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

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

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

مقرر حركية التفاعلات الكيميائية
السنة الرابعة-المحاضرة الأولى
د: مروة رباح

الفصل الأول

مفاهيم عامة للحركيّة الكيميائية

GENERAL IDEAS OF CHEMICAL KINETICS

1-1- موضوع الحركيّة الكيميائية: Subject of Chemical Kinetics

يبيّن الترموديناميك أنّه عند حدوث تحوّل كيميائي يمكن بسهولة معرفة الطاقات المرافقة للتحوّل مثل انتالبية التحوّل والطاقة الحرة للتفاعل ...الخ، وعندما تكون في تفاعل كيميائي طاقة النواتج أخفض من طاقة المواد المتفاعلة فإنّ التحوّل يمكن أن يحدث بصورة تلقائية، وبكلمة أخرى فإنّ تغيّرات الطاقة الحرة المرافقة لتفاعل يمكن أن تعطي دليلاً عن إمكانية حدوث التفاعل بصورة تلقائية، $\Delta G^o < 0$، أو أن يكون متوازناً (عكوسياً)، $\Delta G^o = 0$، أو عدم إمكانية حدوثه عن الشروط المُعتبرة، $\Delta G^o > 0$. هذا وإنّ جميع تغيّرات التوابع الترموديناميكية لتحوّل تتعلق فقط بالحالة البدائية (طاقة المواد المتفاعلة) والحالة النهائية (طاقة المواد الناتجة) للتفاعل الإجمالي وليس له علاقة بالطريق المسلوك أو الزمن الذي يستغرقه التفاعل حتى يتم نحو التمام، فمثلاً إنّ التفاعل:

$$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} = H_2O_{(l)}\ ;\ \Delta H^o = -285\ kJ/mol$$

يترافق بتناقصٍ كبيرٍ في الانتالبية وفي الطاقة الحرة $\Delta G^o = -237\ kJ/mol$، ومن ثم من المفروض أن يحدث التفاعل بصورة تلقائية، غير أنّ التفاعل عند الشروط العادية من درجة الحرارة والضغط النظامي لا يحدث ولو بعد عدة سنوات، أي أنّ التفاعل بطيء للغاية، إلا أنّه يحدث بصورة انفجارية عند حدوث شرارة كهربائية أو وجود وسيط. وهذا يدل على أنّ التفاعل مُمكن ترموديناميكياً إلا أنّه غير مُمكن حركيّاً وذلك لأنّ الطريق الذي ينقل المواد المتفاعلة إلى نواتج يحتاج إلى طاقة عالية غير متوفرة، حيث أنّ طاقة الروابط تبلغ 435 kJ/mol و490 للهيدروجين والأكسجين على التوالي. لذلك يدخل الزمن كمتغيّر لوصف حالة الجملة في الحركيّة الكيميائية.

إنّ العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحوّل المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركيّة الكيميائية، والتي تهتم بتحديد سرعة التفاعل والشروط التي تؤثّر في هذه السرعة. ويمكن القول إنّ التفاعل الكيميائي هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء مثل الاصطناع الكيميائي والكيمياء التحليلية والترمودينامك الكيميائي والتقانة وغيرها، مع ملاحظة أنّ كلٍ من هذه الفروع يتناول التفاعل الكيميائي من وجهة نظر معيّنة. يعتبر الاصطناع الكيميائي التفاعل كطريقة لتحضير مختلف المواد الكيميائية، وتستخدم الكيمياء التحليلية التفاعلات

للتعرّف على المركبات الكيميائية، ويدرس الترموديناميك الكيميائي التوازن الكيميائي على أنّه مصـــدر للعمل والحرارة ...الخ. وكذلك فإنّ الحركيّة الكيميائية لها طريقتها الخاصـــة بالنسـبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحوّل مع الزمن تبعاً لآلية معيّنة وبتراتيب تُميّز العملية. عند دراســـة حركيّة العملية الكيميائية يجب الأخذ بالأمور التالية:

- إنّ التفاعل كعملية يحدث مع الزمن، وبالتالي يجب تحديد سرعته وتغيّرها مع سير العملية، والعلاقة بين السرعة وتراكيز المواد المتفاعلة، وكل ذلك يوصف بالعوامل الحركيّة.
- تأثير شـروط التفاعل، مثل درجة الحرارة وأطوار المواد المتفاعلة والضـغط والوسـط (المُحل) ووجود شـوارد متعادلة ...الخ في سـرعة التفاعل والعوامل الحركيّة الأخرى للتفاعل. تمثل النتيجة النهائية لهذه الدراسات العلاقات التجريبية الكمية بين المميزات الحركيّة وشروط التفاعل.
- تدرس الحركيّة طرائق ضبط العملية الكيميائية باستخدام الحفازات والمبدءات والمرقيات والكوابح.
- تهتم الحركيّة ببيان آلية العملية الكيميائية، وإظهار المراحل العنصـــرية التي تتكوّن منها، وما هي المركبات المرحليّة المتشـــكّلة فيها، أي بيان الطرائق التي تتحوّل فيها المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل، وما هي العوامل المســؤولة عن بنية النواتج. ونتيجة للدراســـة الحركيّة نُركّب نســـق آلية العملية ونحلّلها ونقارن مع البيانات التجريبية، ويمكن أن نوجد تجارب اختباريه جديدة لتتطابق الآلية المفروضـة مع البيانات التجريبية. تحدّد التفاعلات العنصرية تشكّل وتحوّل الأنواع المرحلية الفعّالة، مثل الجذور الحرة والشـوارد والجذور الحرة الشـاردية والمعقدات الجزيئية...الخ التي تشـارك في كثير من العمليات الكيميائية المعقّدة.
- الواجب المهم في الحركيّة هو دراســة ووصــف التفاعلات العنصــرية المتضــمنة للأنواع الكيميائية الفعّالة، وهذه التفاعلات العنصـرية التي تقوم بالتحوّل الكيميائي تكون متنوعة، ويمكن وصـفها نظرياً بطرائق الميكانيك الكوانتي والإحصاء الرياضي.
- تدرس الحركيّة العلاقة بين بنية جُســـيمة المادة المتفاعلة وفعاليتها، ففي معظم الحالات يبدأ التحوّل بعمليات فيزيائية تُنشـــط فيها جســـيمات المواد المتفاعلة، وهذه العمليات غالباً ترافق العمليات الكيميائية وتُظهر نفسها عند شروط معيّنة مؤدّية إلى تهييج أو اضطراب التوزّع الطاقي للجسيمات، وتُدرس هذه العمليات في الحركيّة غير المتوازنة (nonequilibrium kinetics).
- إنّ التحوّلات الكيميائية في الشـــروط المخبرية والتكنولوجية غالباً ما تترافق مع انتقال الكتلة والحرارة، وتُدرس هذه في الحركيّة العيناتية (Macrokinetics) باستخدام الطرائق الرياضية للتحليل والوصف.

نجد مما تقدم أنّ موضوع الحركيّة الكيميائية هو دراسة مستفيضة للتفاعل الكيميائي: كيف يحدث مع الزمن، وتأثير الشـروط، ووضـع آلية التفاعل، وإيجاد العلاقة بين المُميزات الحركيّة مع تركيب المواد المتفاعلة، وطاقة العملية وفيزيائية تنشيط الجسيمات. لذلك نجد أنّ دراسة الحركيّة الكيميائية تشمل ثلاثة جوانب رئيسة مهمة وهي:

1- الجانب الأول: وهو **العمل التجريبي** ويتضـــمن تجهيز وإجراء التجارب واختيار الشـــروط المناســـبة للتفاعل، وتحديد سـرعة التفاعل، ووضـع الشـكل التجريبي لقانون السـرعة، وتقدير ثابت السـرعة أو

ثوابت السرعة التي تتضمنها علاقة السرعة التجريبية، ثم تحديد تغيّر ثابت السرعة مع درجة الحرارة لتحديد الطاقة التنشيطية للتفاعل، ودراسة تأثير طبيعة الوسط والعوامل الأخرى المؤثرة في سرعة التفاعل.

2- الجانب الثاني: وهو **آلية التفاعل** (reaction mechanism) إذ إنه يُعبّر عن التفاعل الكيميائي بمعادلة إجمالية تبيّن المواد المتفاعلة والنسب الستيكيومترية التي تتفاعل فيها المواد وكذلك نواتج التفاعل، مثل التفاعلات التالية:

$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$
$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$
$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

تتم معظم التفاعلات عن طريق سلسلة من المراحل المتتابعة تُعرف بالتفاعلات العنصرية (elementary reactions)، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة وتكون المرحلة الأبطأ هي المرحلة المحدّدة للسرعة (rate-determining step)، ويختلف عدد المراحل تبعاً للتفاعل، وتتضمن هذه المراحل جزيئة أو جزيئتين أو أنواعاً كيميائية مرحليّة غالباً الجذور الحرة والتي لا يمكن التحقق من وجودها دوماً. فمثلاً في تفاعل تفكك الايتانال يحدث التفاعل عن طريق تشكّل الجذور الحرة والتي تدخل في المراحل اللاحقة:

$$CH_3CHO \rightarrow CHO + CH_3$$
$$CH_3CHO + CH_3 \rightarrow CH_4 + CO + CH_3 \ldots etc$$

والتفاعل بين جزيئات الهيدروجين والبروم يحدث عن طريق تشكّل ذرات البروم أولاً وذرات الهيدروجين كمركبات مرحلية (جذور حرة):

$$Br_2 \rightarrow 2Br$$
$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$
$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \ldots etc$$

إنّ تفصيل هذه الخطوات تشكّل الطريق إلى التفاعل الكلّي وتُعرف بآلية التفاعل. يستخدم عادةً قانون السرعة المعيّن تجريبياً وكذلك جميع المعلومات المتوفرة عن التحوّل الكيميائي لاستنتاج آلية التفاعل المنسجمة مع حركيّة التفاعل، وإذا لم تكن المركبات المرحليّة معروفةً تماماً، وهذا ما يكون غالباً، فإنّه يُفترض آلية التفاعل بحيث تُحقق قانون السرعة التجريبي.

يمكن أن تكون هناك أكثر من آلية قادرة على شرح البيانات الملاحظة تجريبياً، فمثلاً في تفاعل تشكل كلوريد النتروزيل فُرِضَت الآليتان التاليتان:

$$NO + Cl_2 \rightleftharpoons NO.Cl_2$$
$$NO.Cl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$$

أو

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$
$$N_2O_2 + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

وكلتاهما تحققان قانون السرعة التجريبي:

$$v = k[NO]^2[Cl_2]$$

3- الجانب الثالث هو إيجاد **نظريات عامة** تلقي ضوءً على المبادئ العامة للفعالية، وتبيّن التفصيلات الحادثة عن الكيفيّة التي يحدث فيها التفاعل الكيميائي عندما تقترب الجزيئات أو الأنواع المتفاعلة من بعضها بعضاً، وما هي المُتطلبات الخاصة التي يجب أن تمتلكها المواد المتفاعلة حتى تتفاعل، وكيف يحدث كسر وتشكّل الروابط، وكيف يمكن معرفة ثابت السرعة من الخواص الجزيئية والمُتطلبات الطاقية. وهذه النظريات لا يمكن وضعها عشوائياً وإنّما من جمع نتائج عددٍ كبير من التجارب. وسنبحث في فصل لاحق نظرتين هامتين تفسران لنا كيف يحدث التفاعل الكيميائي، وهما نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال.

1-2- تاريخ ظهور الحركيّة الكيميائية:

History of the appearance of chemical kinetics

تُعدّ الحركيّة الكيميائية من العلوم الشابة بالنسبة للعلوم الكيميائية الأخرى، حيث بدأت الدراسات الأولية لتحديد سرعة التفاعلات الكيميائية في مطلع القرن التاسع عشر، نذكر منها دراسة **تينارد** (Thenard, 1818) في سرعة تفكك الماء الأكسجيني بوجود القلويات، ودراسة **كيرتشهوف** (Kirchhoff) في حلمهة النشاء بوجود الحموض الممددة. نشر أول بحث في الدراسة الحركيّة عام 1850 من قبل العالم الألماني **ويلهلمي** (Wilhelmy) تحت عنوان " قانون فعل الحمض في سكر القصب" حيث وضع ولأول مرة علاقة تجريبية بين سرعة تفاعل حلمهة سكر القصب إلى غلوكوز وفراكتوز بوجود الحمض بدلالة كمية المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل، وعبّر عن ذلك بالعلاقة التالية: $-dZ/dt = MZS$ حيث تُمثّل Z كميّة السكر المتفاعل و M كميّة الحمض و S ثابت و t الزمن، وبيّن أنّ سرعة التفاعل في أيّ لحظة تتناسب مع تركيز السكاروز المتبقي في تلك اللحظة. نشر العالمان الفرنسيان **بيرتوليه وجيلس** (Berthelot and Gilles) في عام 1863 نتائج دراستهما لتفاعل الأسترة بين حمض الخل والايتانول، وبيّنا أنّ التفاعل لا يكون تاماً وإنما متوازناً ووضعا علاقة تجريبية لهذا التفاعل العكوسي، وبيّنا أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع جداء تركيزي الحمض والغول، ودرسا بالتفصيل تأثير شروط التفاعل، درجة الحرارة والمُحل، في حدوث التفاعل.

أُدخلت فكرة سرعة التحوّل الكيميائي على يد **هاركورت وايسون** (Harcourt and Esson) في الفترة 1867–1865 عند دراستهما تفاعل أكسدة حمض الأوكزاليك بواسطة برمنغنات البوتاسيوم، وكانا رائدان في وضع علاقات تصف تفاعلات المرتبة الأولى والمرتبة الثانية والتي تستخدم حالياً. وفي الفترة ذاتها استطاع العالمان السويديان **غولدبيرغ وفاغ** (Guldberg and Waage)، استناداً إلى أعمال **بيرتوليه وجيلس** بالإضافة إلى أعمالهما الرائدة، من وضع قانون فعل الكتلة للتفاعلات التي تحدث في اتجاه واحد وللتفاعلات العكوسية، واستنتجا قانون السرعة بشكله العام من أجل تفاعل بين عدة مواد متفاعلة واعتمدوا في الاستنتاج على نظرية التصادمات الجزيئية.

تمت مساهمة كبيرة وهامة من قبل العالم الروسي **مينشوتكين** (Menshutkin) في عام 1877 عند دراسته بالتفصيل تفاعل تشكّل الإستيرات من مختلف الحموض والأغوال وحلمهتها، وكان أول من أوضح مسألة اعتماد فعالية المواد المتفاعلة على طبيعتها الكيميائية. وعند دراسته في عام 1882 حلمهة خلات ترت أميل اكتشف ظاهرة الوساطة الذاتية، وفي الفترة 1890–1887 درس تشكّل أملاح الأمونيوم الرباعية من الأمينات وهاليدات الألكيل ووجد تأثيراً كبيراً للمُحل في سرعة التفاعل، وأوضح تأثير الوسط في سرعة التفاعلات في المحاليل، وفي عام 1888 أدخل **مينشوتكين** تعبير "الحركيّة الكيميائية".

نشر **فانت هوف** (Van`t Hoff) عام 1884 كتاباً تحت عنوان "Etudes de dynamique chimique" وفيه عمم بيانات الدراسات الحركيّة وشرح القوانين الحركيّة للتحولات أحادية الجزيئة وثنائية الجزيئة، وتأثير الوسط في حدوث التفاعلات في المحاليل وظاهرةً أطلق عليها "عوامل الاضطراب" (perturbing factors)، ووضع الأُسس العريضة لتأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل والتي تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

حيث تُمثّل k ثابت السرعة و T درجة الحرارة المطلقة و A و B ثوابت.

استطاع **أرينيوس** (Arrhenius) في عام 1889 نظرياً من تفسير تأثير درجة الحرارة على ثابت السرعة ووضع علاقته الشهيرة، والتي تستخدم حتى وقتنا الحالي، والتي تأخذ الشكل التالي:

$$k = A.\exp(-E_a/RT)$$

حيث تُمثّل E_a الطاقة التنشيطية للجزيئات المتفاعلة و A ثابت والعامل الأسي $e^{-E_a/RT}$ يُمثّل الكسر من التصادمات الفعالة.

ركز الباحثون في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين انتباههم على دراسة التفاعلات متعدّدة المراحل، ففي عام 1887 استنتج **اوستفالد وكونوفالوف** (Ostwald and Konovalov) علاقة تصف حركيّة تفاعلات الحفز الذاتي، وقام **كيستيافسكي** (Kistiavski) في عام 1894 بوصف ودراسة التفاعلات العكوسية والتفاعلات المتتالية والتفاعلات المتوازية، وبعد ثلاث سنوات فرض **باخ وانكلر** (Bach and Engler) نظرية فوق الأكسيد للأكسدة وادخلا مفهوم النواتج المرحليّة الموسومة في عمليات الأكسدة، ودرس **شيلوف** (Shilov) حركيّة مختلف الأكسدة المترافقة وطوّر نظرية الترافق الذاتي.

يمكن القول –وبشكل عام– إنّ الأُسس الأساسية للحركيّة كجزء من الكيمياء، تُعنى بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية تحت شروط مختلفة وطبيعة مختلفة للمواد الكيميائية، وُجدت خلال النصف الثاني من القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين، وخلال هذه الفترة وُضعت قوانين الحركيّة لنوعيّن مُهمين من التفاعلات وهي قوانين تصف حركيّة مختلف التفاعلات البسيطة (التامة) وقوانين التفاعلات المعقّدة،

وتوضّحت الأفكار الهامة لثابت سرعة التفاعل والطاقة التنشيطية للتفاعل والمركبات المرحلية والتفاعلات الترافقية. طُورت في الجزء الأول من القرن العشرين الحركيّة الكيميائية في اتجاهات عدة وهي:

1" – درست تفاعلات الطور الغازي ووضعت نظرياتها، نظرية التصادمات ونظرية السرعة المطلقة (المعقد الفعّال).

2"– اكتشفت مختلف التفاعلات السلسلية بدءاً من الطور الغازي وصولاً إلى الطور السائل والمحاليل ودُرست بعناية.

3"– دُرست مختلف التفاعلات العضوية في المحاليل.

4"– أصبحت العلاقات الحركيّة شائعة جداً لمقارنة البيانات الحركيّة.

5"– استخدمت الحسابات الكيميائية الكوانتية بشكل واسع للدراسة النظرية للتفاعلات الكيميائية.

هذا وإنّ تطور التقنيات الإلكترونية والطيفية وغيرها ساهم بشكل كبير في دراسة التفاعلات الصعبة الدراسة بالطرائق العادية مثل التفاعلات السريعة جداً والتفاعلات التي تتم عند الضغوط المرتفعة أو درجات الحرارة العالية.

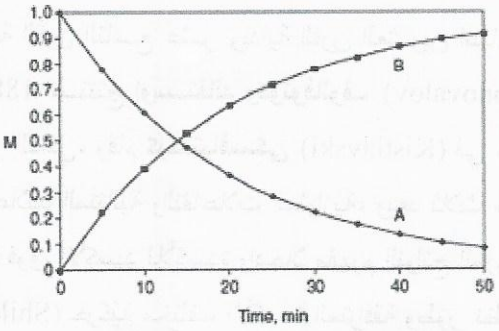
3-1- سرعة التفاعل: Rate of reaction

يُعبّر عن سرعة التفاعل الكيميائي كتغيّر في تركيز بعض الأنواع المتضمنة في التفاعل بدلالة الزمن، وهذا يعني أنّ واحدة سرعة التفاعل هي moles/*l*.s أو moles/*l*.min أو atm/s ...الخ، والواحدة الشائعة هي M/s. فمن أجل التفاعل:

$$A \rightarrow B$$

يمكن التعبير عن سرعته إما بدلالة اختفاء المادة A أو ظهور المادة B، وحيث أنّ تركيز A يتناقص مع الزمن بينما تركيز B يتزايد مع الزمن، كما في الشكل (1-1)، فإنّ سرعة التفاعل تكون:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \qquad (1\text{-}1)$$



الشكل (1-1) يبيّن تغيّر تركيز A وB مع الزمن.

تبيّن العلاقة (1-1) أنّ ميل المنحني عند أي زمن يكون مساوياً لسرعة التفاعل عند ذلك الزمن. ويلاحظ أنّ ميل المنحني الممثّل لتغيّرات تركيز A أو B مع الزمن يكون في البداية كبيراً ويتناقص بالتدريج مع الزمن. يدعى الميل عند الزمن t = 0 بالسرعة الابتدائية للتفاعل ويرمز لها بالرمز v_o. إذا كان التفاعل من الشكل:

$$aA + bB + \ldots = cC + dD + \ldots \qquad (2\text{-}1).$$

فإنّه يُعبّر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \cdots = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} = \cdots \qquad (3\text{-}1)$$

تُدعى العلاقة الرياضية التي تربط بين التراكيز والزمن **بقانون السرعة** (rate law).

مثال: عبّر عن سرعة التفاعل التالي الذي يتم تحت حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة:

$$2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

بدلالة تغيّر تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، ثم أوجد العلاقة بين سرعة التفاعل وتغيّر الضغط الكلي.

الحل: تُعطى علاقة سرعة التفاعل وفقاً للعلاقة (3-1) بالشكل التالي:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} \qquad (i)$$

وبما أنّ المواد المتفاعلة والناتجة غازية فإننا نطبق معادلة الحالة لمزيج غازي:

$$P_tV = n_tRT \Rightarrow P_t = \frac{n_t}{V}RT \Rightarrow P_t = ([N_2O_5] + [NO_2] + [O_2])RT \qquad (ii)$$

حيث n_t/V ما هي إلا التركيز الكلي، وباشتقاق العلاقة (ii) بالنسبة إلى الزمن ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{dP_t}{dt} = \left(\frac{d[N_2O_5]}{dt} + \frac{d[NO_2]}{dt} + \frac{d[O_2]}{dt}\right)RT \qquad (iii)$$

وبالتعويض عن مشتقات التراكيز وفقاً للعلاقة (i) نحصل على:

$$\frac{dP_t}{dt} = (-2v + 4v + v)RT = 3vRT$$

وتكون سرعة التفاعل بدلالة تغير الضغط الكلي هي:

$$v = \frac{1}{3RT}\frac{dP_t}{dt}$$

4-1- مرتبة التفاعل: Order of reaction

يُشار إلى الطريقة التي تتغيّر فيها سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، وخاصةً المواد المتفاعلة وهذا ما سنعتمِدُهُ دوماً إلا إذا أشير إلى غير ذلك، بتعبير مرتبة التفاعل. فمن أجل التفاعل العام الممثل بالعلاقة (1-2) فإذا **وُجد تجريبياً** أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع القوة x بالنسبة للمادة A ومع القوة y للمادة B...الخ، تُدعى x بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A و y بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة B...الخ، فإنّ قانون السرعة للتفاعل يكون:

$$v = k[A]^x[B]^y\cdots \qquad (4\text{-}1)$$

ويدعى مجموع القوى بالمرتبة الكلية للتفاعل:

$$n = x + y + \cdots \qquad (5\text{-}1).$$

يمكن معرفة هذه القوى بدراسة التفاعل باستخدام تراكيز بدائية مختلفة للمواد A و B، فإذا ضاعفنا التركيز البدائي للمادة A ونتج عن ذلك تضاعف سرعة التفاعل فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A، أما إذا أصبحت السرعة أربع أمثال فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A.

عندما تكون n = 1 فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الأولى، كما في التفاعل:

$$2N_2O_{5(g)} = 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[N_2O_5]$

وإذا كانت n = 2 فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الثانية، كما في التفاعل:

$$H_2(g) + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}$$

حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[H_2][I_2]$

وإذا كانت n =3 فيكون التفاعل من المرتبة الثالثة، كما في التفاعل:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

حيث يأخذ قانـــون السرعـــــة الشكل: $v = k[NO]^2[Cl_2]$، أي أنّ مرتبة التفاعل الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية وبالنسبة لغاز الكلور هي الأولى.

يجب التأكيد على أنّ مرتبة التفاعل مقدار تجريبي بحت ويمكن أن يكون عدداً صحيحاً أو كسرياً موجباً أو سالباً كما يمكن أن يكون صفراً. يمكن في بعض الأحيان أن يكون موافقاً للأمثال الستيكيومترية كما في تفاعل غاز الهيدروجين مع اليود, لكن بشكل عام يكون مختلفاً عن الأمثال الستيكيومترية.

تكون أحياناً العلاقة بين السرعة والتراكيز أشدَّ تعقيداً مما هي ممثّلة في الأمثلة السابقة، فمثلاً في التفاعل الغازي: $H_2 + Br_2 = 2HBr$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل:

$$v = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k`+[HBr]/[Br_2]} \qquad (6\text{-}1)$$

وهذا يدّل على أنّ التفاعل يتم بآلية معقدة، وهذا ما سنبحثه في الفصول اللاحقة.

مكتبة A to Z