

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

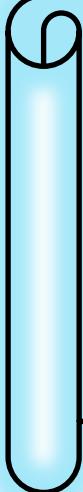
السنة : الرابعة



١

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الثانية / نظري /



{{{ A to Z مكتبة }}}  
مكتبة A to Z

2025 2024

Facebook Group : A to Z مكتبة

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

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

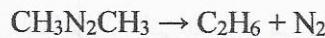




### - ثابت السرعة: Rate constant

يُدعى الثابت  $k$  الذي يظهر في قانون السرعة بثابت السرعة، وإذا كانت علاقة السرعة بسيطة كما في العلاقة (4-1) فإنه يُدعى بمعامل السرعة أو السرعة النوعية للتفاعل، ويساوي عددياً قيمة سرعة التفاعل عندما تكون تركيز كل المواد المتفاعلة متساوية  $M$ ، أي يساوي التغيير في تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحدة الزمن في تفاعل ما وبحيث تكون جميع المواد المتفاعلة موجودة بتركيز متساوية  $M$ . للاحظ من العلاقة (4-1) أنَّ واحدة ثابت السرعة تعتمد على مرتبة التفاعل، فمن أجل تفاعل من المرتبة  $n$  تكون واحته  $M^{1-n} \cdot s^{-1}$  إذا كانت واحدة التركيز  $M$ ، أما إذا كانت واحدة التركيز  $\text{atm}$  أو  $\text{Torr}$ ، وذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات وغير عن قانون السرعة بدلالة الضغوط، فإنَّ واحدة ثابت السرعة تكون  $\text{atm}^{1-n} \cdot s^{-1}$  أو  $\text{Torr}^{1-n} \cdot s^{-1}$ . عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تكون واحدة ثابت السرعة مقلوب الزمن أي  $s^{-1}$  أو  $\text{min}^{-1}$  أو  $\text{h}^{-1}$ ، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإنَّ واحدة ثابت السرعة تكون  $M^{-1} \cdot s^{-1}$  أو  $\text{atm}^{-1} \cdot s^{-1}$  ... الخ.

تكون قيمة ثابت السرعة من أجل تفاعل معين ثابتة ما دامت درجة الحرارة ثابتة، وتزداد قيمته بشكل كبير بازدياد درجة الحرارة، حيث تزداد قيمة  $k$  بشكل عام من 3-2 مرات عند ارتفاع درجة حرارة التفاعل  $10^\circ\text{C}$ ، وسنعود لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في فقرات لاحقة. تُعد قيمة ثابت السرعة قياساً كمياً لفعالية الكيميائية، فمثلاً في التفاعل الغازي عند الدرجة  $K = 600$ :



تكون قيمة ثابت السرعة  $s^{-1} = 3.6 \times 10^{-4}$  وهذا يعني أنه من أجل  $M = 1$  من آزو الميتان يتفاكم مقدار  $3.6 \times 10^{-4}$  مول في ثانية واحدة عند الدرجة  $K = 600$ . إذا عربنا عن الزمن بالدقيقة فإنَّ ثابت السرعة يزداد بالعامل 60، وإذا عربنا عن الزمن بالساعة فإنَّ ثابت السرعة يزداد بالعامل 3600.

مثال: وُجد أنَّ تفافك غاز  $\text{N}_2\text{O}$  عند الدرجة  $K = 986$ :  $2\text{N}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$  يتبع قانون سرعة من المرتبة الثانية، بحيث  $k_C = 6.72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، ويفرض أنَّ التفاعل تام وأنَّ الغازات تسلك سلوكاً مثاليّاً، أُوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغوط.

الحل: بما أنَّ التفاعل من المرتبة الثانية فإنَّ سرعته تكون:

$$v = k_C [\text{N}_2\text{O}]^2 \quad (i)$$

وتكون بدلالة الضغوط:

$$v = k_p (P_{N_2O})^2 \quad (ii)$$

ومن معادلة الغاز المثالي يكون:

$$P_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{V} RT = [N_2O]RT \Rightarrow [N_2O] = \frac{P_{N_2O}}{RT} \quad (iii)$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$v = k_c \left( \frac{P_{N_2O}}{RT} \right)^2 = \frac{k_c}{(RT)^2} (P_{N_2O})^2 \quad (iv)$$

والمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أن:

$$k_p = \frac{k_c}{(RT)^2} = \frac{6.72 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}}{(0.082 l.atm / mol.K)^2 (986K)^2} = 1.028 \times 10^{-6} mol / l.atm^2.s$$

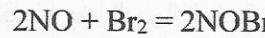
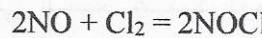
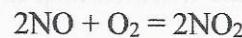
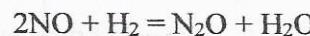
#### 6-1- جزيئية التفاعل: Molecularity of reaction

ذكرنا أن بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة مُتابعة، وكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أن السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدي سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحددة للسرعة، عندئذ تُعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي تشارك في المرحلة المحددة للسرعة.

تفترض نظرية التصادمات أن التفاعل يتم نتيجة تصادم الأنواع الكيميائية مع بعضها، لذلك تُعرف جزيئية التفاعل تبعاً لها بـأعد الأنواع الكيميائية التي تصطدم بعضها ببعض في المكان نفسه واللحظة ذاتها وتؤدي إلى حدوث التحول الكيميائي. وتبعداً لنظرية المعقد الفعال فإن جميع التفاعلات تتم عن طريق تشكيل المعقد الفعال من الأنواع الكيميائية المتفاعلة عندئذ تُعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية التي يتشكل منها المعقد الفعال.

تبعداً لما سبق نجد أن جزيئية التفاعل عبارة عن عدد صحيح نظري يعتمد على الآية المفروضة أو الأنواع المتصادمة التي تؤدي إلى التفاعل أو التي تشارك في تشكيل المعقد الفعال، ويمكن القول إن التفاعل **أحادي الجزيئ** إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحددة للسرعة أو يتشكل منها المعقد الفعال، وإن **ثاني الجزيئ** عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشاركان في الخطوة المحددة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكل منها المعقد الفعال، وإن **ثالثي الجزيئ** عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو تشكّل المعقد الفعال، وهذه الحالة نادرة لأن احتمال الصدمة الثلاثي أقل بكثير من احتمال الصدمة الثنائي.

يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل وجزئيته متساوية كما في تفاعل تفكك  $N_2O_5$  أحدى الجزيئات من المرتبة الأولى، وتفكك  $H_2$  ثانية الجزيئة ومن المرتبة الثانية، ويمكن أن تكون مختلفة كما في تفاعلات  $NO$  مع الهيدروجين أو الأكسجين أو الكلور أو البروم:



حيث تكون التفاعلات من المرتبة الثالثة حركياً ولكنها ثنائية الجزيئة إذ يشارك في الخطوة المحددة للسرعة المركب المرحل وجزئية متفاعلة.

#### 7- الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

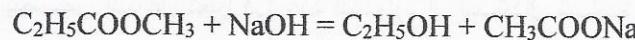
ذكرنا أنه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتراقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأن سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند آية لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السرعة يجب أن تُحدَّد أولاً منحني تغير تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن، وحيث إن التفاعلات الكيميائية تتراافق بتأثيرات حرارية مما يغير من درجة حرارة جملة التفاعل لذلك يجب أن تتم دراسة حركية التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يتم تحديد تغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل وبالتالي سرعة التفاعل بعدة طرائق، ونذكر من هذه الطرائق ما يلي:

#### 1- طرائق أخذ العينات: Sampling methods

يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

أ- أخذ العينات من مزيج التفاعل: توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معينة، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تضاف إلى بعضها مع المزج الجيد وتشغل الميقاتية، حيث تُعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بوساطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظم كمية محددة من مزيج التفاعل، ويُجَدَّد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة، ثم يحلل كيميائياً غالباً بالطريقة الحجمية. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لدراسة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة. نذكر من الأمثلة المهمة تفاعل الحلمة القلوية للاستيرات عند

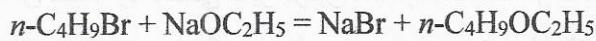
الدرجة  $25^{\circ}C$ :



حيث يتبع التفاعل بتتابع تغير تركيز  $NaOH$ ، وذلك بأخذ كمية محددة (5 mL) بوساطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معين (10 min) وتوضع في كمية معينة من محلول حمض كلور الماء معلوم النطامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرةً مع

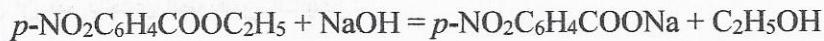
الحمض، ويُعاير الحمض المتبقى مع محلول قلوي قياسي (المعايرة العكسية) ويُحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل بسهولة بتطبيق قانون مور. ثكرر العملية بعد فترات زمنية محددة ويُحسب تركيز  $\text{NaOH}$  غير المتفاعل في كل مرة. ثم يُرسم منحني تغير تركيز  $\text{NaOH}$  بدلالة الزمن.

**ب-طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method):** تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما (5 mL) في درجة حرارة العادي ثم يُؤخذ منه كميات متساوية (5 °C – 90 °C). يُحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادي ثم يُؤخذ منه كميات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنابيب)، وَتُغلق الأنابيب بشكل جيد أو تُثُلَّم، وتوضع في الحمام المُنْظَم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدّة وعندما يحدث التوازن الحراري يُؤخذ أحد الأنابيب ويرد فجائيأً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تُشَغَّل الميقاتية ويُعَدُّ ذلك مبدأً للزمن، وَتُعاير محتويات الأنابيب، ويُعَدُّ التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي. بعد أزمنة مناسبة تُخرج الأنابيب بالتناوب ويُجمَد التفاعل وَتُعاير بالطريقة عينها كما في الأنابيب الأول، وَتُحدَّد تغيير التركيز بدلالة الزمن. ذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميد نـ - بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي:



والذي يتم عند الدرجة  $60^{\circ}\text{C}$ . حيث يُبَرَّدُ الأنبوب في ماء مُنْتَجٍ ثُمَّ يُكَسَّرُ في كمية من حمض الأزوت الممدد، ويُعَالِجُ البروميد المُوجَدُ في المزيج والناتج عن  $\text{NaBr}$  بِنَتْرَاتِ الفضة.

كما يمكن استخدام هذه الطريقة من أجل التفاعلات التي تتم عند الدرجة العاديّة، وفي هذه الحالة ثُبّر الأنابيب بوضعها في مزيج من الأسيتون والثاج الجاف الذي يُعطي درجة حرارة  $78^{\circ}\text{C}$  ~، فيقف التفاعل تماماً، كما في التفاعل التالي:

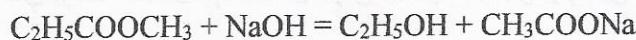


حيث تكسر الأنابيب في كمية محددة من حمض كلور الماء معلوم النظامية، ويعرف تركيز  $\text{NaOH}$  غير المتفاعل بالمعايرة المعاكسة، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغير تركيز  $\text{NaOH}$  المتبقى بدلالة الزمن.

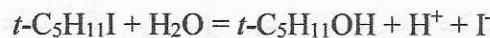
## ٢- طائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)

٣٧٣ ثُدُدٌ في هذه الطرائق التغيير في خاصةٍ فيزيائيةٍ مناسبةٍ دونَ أخذِ أيةٍ عينَةٍ من المزيجِ المتقاعلِ،  
ونذكرُ منها ما يلي:

أ- قياس الناقلية الكهربائية (conductometry): تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغيراً في عدد الشوارد أو استبدال شاردة بأخرى مختلفة كثيراً في الناقلية الكهربائية، حيث يمكن اعتبار الناقلية الكهربائية متناسبة مع درجة سير التفاعل وذلك عندما تكون المحاليل ممددة بشكل كافٍ. فمثلاً في تفاعل التصفين التالي الذي يتم عن الدرجة العادلة:



تكون الناقلية الكهربائية في البداية عائدة إلى هيدروكسيد الصوديوم كامل التشرد، وعند سير التفاعل تتناقص الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن إذ تبدل الشاردة  $\text{OH}^-$  عالية الناقلية الكهربائية بشاردة الخلات منخفضة الناقلية، وهكذا يمكن تتبع تغير الناقلية الكهربائية (خاصة جمعية) لمزيج التفاعل بدلالة الزمن. بينما في تفاعل حلمة يوديد ترت-بنيل:

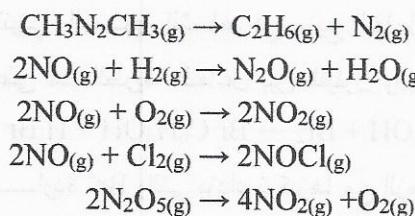


تردد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنه تنتج عن التفاعل الشوارد  $\text{H}^+$  (عالية الناقلية) و  $\text{I}^-$ .

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن يجعل التفاعل يسير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن إنجاز ذلك برفع درجة حرارة التفاعل، وذلك حتى نحصل على إسهام الناقلية الكهربائية للمواد الناتجة بالكامل. إذا كانت ناقلية مزيج التفاعل في بداية التفاعل  $t = 0$  متساوية  $C_0$ ، وفي اللحظة  $t$  متساوية  $C_t$ ، وفي نهاية التفاعل  $C_\infty$ ، فإن كمية التفاعل في اللحظة  $t$  تتناسب مع  $C_t - C_0$ ، وكمية التفاعل الكلي تتناسب مع  $C_\infty - C_0$ ، ومن ثم فإن الكسر من التفاعل عند اللحظة  $t$  يكون متساوياً:  $(C_t - C_0) / (C_\infty - C_0)$ .

ب- الطريقة الاستقطابية (Polarimetry): تستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعالة ضوئياً. تقوم هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مسحى الضوء المستقطب لمزيج التفاعل. تتمتع هذه الطريقة بأهمية تاريخية إذ استخدمها ويلهلمي عام 1850 لدراسة تفاعل حلمة السكاروز (يمين الدوران) في وسط حمضي إلى غلوكونز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). وحيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدد زاوية الدوران في اللحظة  $t = 0$ ، زاوية الدوران في اللحظة  $t$ ،  $\alpha_t$ ، وزاوية الدوران عند زمن لا نهائي (نهاي التفاعل)،  $\alpha_\infty$ ، ويكون الكسر من التفاعل في اللحظة  $t$  متساوياً إلى:  $(\alpha_t - \alpha_0) / (\alpha_\infty - \alpha_0)$ .

ج- قياس الضغط: تستخدم هذه الطريقة عند وجود غازات ويحدث تغير في عدد المولات الغازية، عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة، كما في التفاعلات التالية:



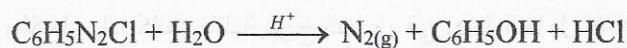
وحيث إن الضغط خاصة جمعية فإنه يحدد الضغط في اللحظة  $t = 0$ ،  $P_0$ ، وفي اللحظة  $t$ ،  $P_t$ ، عند انتهاء التفاعل،  $P_\infty$ ، ويكون الكسر من التفاعل متساوياً إلى:  $(P_t - P_0) / (P_\infty - P_0)$

تكمّن أهمية استخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصّة جماعية في كونه موجوداً في كل لحظة:

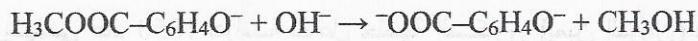
$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (7-1)$$

حيث تمثل  $P$  الخاصّة الجماعية (نّاقليّة كهربائيّة أو زاويّة الدوران أو الضّغط) و $[A]$  تركيز المادّة المتفاصلّة، وهذه العلاقة عامة تكمّن من تحديد مرتبة التّفاعل للتفاعلات التّامة والتفاعلات العكوسية حيث يكون  $[A]_\infty = 0$  في التّفاعلات التّامة وتساوي التركيز التّوازي لالمادّة  $A$  في العكوسية، كما سنرى في فقرات لاحقة.

إذا تم التّفاعل تحت ضّغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يمكن تتبع التّفاعل بقياس تغيّرات الحجم، كما في التّفاعل التالي:

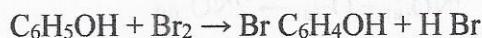


- **الطرائق الطيفيّة (Spectrophotometry):** تقوم هذه الطرائق على قياس شدة الضّوء النافذ أو الممتصّ من محلول مزيج التّفاعل عند أطوال موجيّة معينة. نحدّد أولاً الأطوال الموجيّة التي تكون عندها الامتصاصيّة أكبر ما يمكن لكل من المادّات الداخلة والناتجة، ونختار طول الموجة لمادّة واحدة. عند سير التّفاعل تتناقص الامتصاصيّة إذا اختير طول الموجة الموافق للمادّة المتفاصلّة مع الزمن بينما تزداد الامتصاصيّة إذا اختير طول الموجة الموافق للمادّة الناتجة. نذكر من الأمثلة على استخدام الطريقة الطيفيّة تفاعل ميتييل ساليسيلات مع قلوي:



إذ إنّ الشكل الأساسي لميتييل ساليسيلات يمتصّ بقّوة في مجال الأشعة فوق البنفسجيّة من الطيف، وتكون الامتصاصيّة عظمى عند طول الموجة  $332 \text{ nm}$ ، بينما شاردة الساليسيلات الناتجة تكون امتصاصيّتها العظمى عند طول الموجة  $305 \text{ nm}$ ، وتكون امتصاصيّة الميتيالول مهمّلة. يمكن تتبع التّفاعل بقياس التّناقص في الامتصاصيّة عند طول الموجة  $332 \text{ nm}$ ، وبما أنّ الامتصاصيّة تتناسب مع التركيز فإنه يمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغيّر امتصاصيّة المادّة المتفاصلّة مع التركيز.

- **الطريقة الكمونيّة (Potentiometry):** تعتمد هذه الطريقة على قياس القوّة المحرّكة لمحلول جملة التّفاعل بغمض مسرى بلاطيّي والمسرى الشاهد في مزيج التّفاعل، ويبيّن تغيّر القوّة المحرّكة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التّفاعل بين الفينول والبروم:



وحيث إنّ الناتج يحوي على الشاردة  $\text{Br}^-$  والتي يزداد تركيزها مع الزمن فإنّ القوّة المحرّكة الكهربائيّة للخلية تعتمد فقط على  $[\text{Br}^-]$ .

يتغير كمون مسرب الهيدروجين والمسرب الزياجي للمحاليل الممدة خطياً مع  $\log [H^+]$  أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكتروكيميائية لقياس pH. لذلك يمكن تتبع سير التفاعلات التي تترافق بتغير في  $[H^+]$  أو  $[OH^-]$  بقياس تغيرات pH المحلول مع الزمن. هناك طرائق أخرى نذكر منها قياس التمدد الحجمي، وخاصةً للمحاليل المركزية، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR)...الخ.