



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الثانية /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}



مكتبة A to Z : Facebook Group

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

4

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



## مقرر حركية التفاعلات الكيميائية

### السنة الرابعة-المحاضرة الثانية

#### د: مروة رياح

جامعة طرطوس

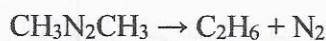
كلية العلوم

قسم الكيمياء

#### - 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 تراكيز كل المواد المتفاعلة مساوية  $1\text{ M}$ ، أي يساوي التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحدة الزمن في تفاعل ما وبحيث تكون جميع المواد المتفاعلة موجودة بتراكيز مساوية  $1\text{ M}$ . نلاحظ من العلاقة (4-1) أن واحدة ثابت السرعة تعتمد على مرتبة التفاعل، فمن أجل تفاعل من المرتبة  $n$  تكون واحدته  $\text{M}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$  إذا كانت واحدة التركيز  $\text{M}$ ، أما إذا كانت واحدة التركيز  $\text{atm}$  أو  $\text{Torr}$ ، وذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات وعبر عن قانون السرعة بدلالة الضغوط، فإن واحدة ثابت السرعة تكون  $\text{atm}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$  أو  $\text{Torr}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ . عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تكون واحدة ثابت السرعة مقبولة الزمن أي  $\text{s}^{-1}$  أو  $\text{min}^{-1}$  أو  $\text{h}^{-1}$ ، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإن واحدة ثابت السرعة تكون  $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  أو  $\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ... 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 2-3 مرات عند ارتفاع درجة حرارة التفاعل  $10^\circ\text{C}$ ، وسنعود لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في فقرات لاحقة. تُعدّ قيمة ثابت السرعة قياساً كمياً للفعالية الكيميائية، فمثلاً في التفاعل الغازي عند الدرجة  $600\text{ K}$ :



تكون قيمة ثابت السرعة  $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  وهذا يعني أنه من أجل  $1\text{ M}$  من أزواج الميثان يتفكك مقدار  $3.6 \times 10^{-4}$  مول في ثانية واحدة عند الدرجة  $600\text{ K}$ . إذا عبرنا عن الزمن بالدقيقة فإن ثابت السرعة يزداد بالعامل 60، وإذا عبرنا عن الزمن بالساعة فإن ثابت السرعة يزداد بالعامل 3600.

مثال: وُجد أن تفكك غاز  $\text{N}_2\text{O}$  عند الدرجة  $986\text{ K}$ :  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  يتبع قانون سرعة من المرتبة الثانية، بحيث  $k_c = 6.72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، وبفرض أن التفاعل تام وأن الغازات تسلك سلوكاً مثالياً، أوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغوط.

الحل: بما أن التفاعل من المرتبة الثانية فإن سرعته تكون:

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

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:

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

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أن:

$$k_p = \frac{k_c}{(RT)^2} = \frac{6.72 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}}{(0.0821 \text{ atm} / \text{mol} \cdot K)^2 (986 K)^2} = 1.028 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{l} \cdot \text{atm}^2 \cdot s$$

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

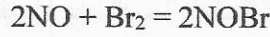
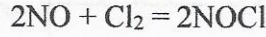
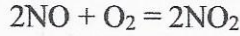
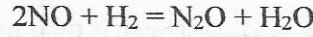
ذكرنا أن بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة متتابعة، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أن السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحددة للسرعة، عندئذ تُعرّف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي تشارك في المرحلة المحددة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

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

تبعاً لما سبق نجد أن جزيئية التفاعل عبارة عن عدد صحيح نظري يعتمد على الآلية المفروضة أو الأنواع المتصادمة التي تؤدي إلى التفاعل أو التي تشارك في تشكل المعقد الفعّال، ويمكن القول إن التفاعل أحادي الجزيئية إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحددة للسرعة أو يتشكل منها المعقد الفعّال، وإنه ثنائي الجزيئية عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشركان في الخطوة المحددة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكل منها المعقد الفعّال، وإنه ثلاثي الجزيئية عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو يتشكل المعقد الفعّال، وهذه الحالة نادرة لأن احتمال الصدم الثلاثي أقل بكثير من احتمال الصدم الثنائي.



يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل وجزئيته متساوية كما في تفاعل تفكك  $N_2O_5$  أحادي الجزيئة ومن المرتبة الأولى، وتفكك HI ثنائي 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 المرحلي وجزيئة متفاعلة.

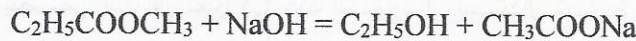
#### 1-7- الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

ذكرنا أنه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتناقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأن سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند أية لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السرعة يجب أن نُحدّد أولاً منحني تغير تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن، وحيث إنّ التفاعلات الكيميائية تترافق بتأثيرات حرارية مما يغيّر 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:

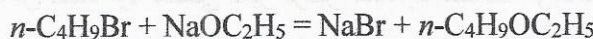
أ- أخذ العينات من مزيج التفاعل: توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معينة، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تُضاف إلى بعضها مع المزج الجيد وتُشغل المقياسية، حيث تُعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بوساطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظم كمية محدّدة من مزيج التفاعل، ويُجمّد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة، ثم يحلّل كيميائياً وغالباً بالطريقة الحجمية. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لدراسة التفاعلات التي تتم بالقرب من درجة حرارة الغرفة. نذكر من الأمثلة المهمة تفاعل الحلمهة القلوية للاستيريات عند الدرجة  $25^\circ C$ :



حيث يتتبع التفاعل بمتابعة تغير تركيز NaOH، وذلك بأخذ كمية محدّدة (5 mL) بوساطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معيّن (10 min) وتوضع في كمية معينة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرة مع

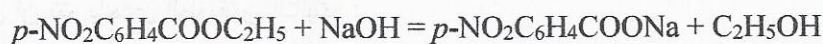
الحمض، ويُعابر الحمض المتبقي مع محلول قلوي قياسي (المعايرة العكسية) ويُحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل بسهولة بتطبيق قانون مور. تُكرر العملية بعد فترات زمنية محدّدة ويُحسب تركيز NaOH غير المتفاعل في كل مرة. ثم يُرسم منحني تغيّر تركيز NaOH بدلالة الزمن.

ب- طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method): تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما (60 – 90 °C). يُحضّر مزيج التفاعل عند الدرجة العادية ثم يؤخذ منه كمّيّات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنبوب)، وتُغلق الأنابيب بشكل جيد أو تُلحم، وتوضع في الحمام المُنظّم حراريّاً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب ويبرد فجائياً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تُشَقّل المبقّاتية ويُعدّ ذلك مبدأً للزمن، وتُعاير محتويات الأنبوب، ويُعدّ التركيز المعيّّن لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي. بعد أزمنة مناسبة تُخرج الأنابيب بالتتابع ويُجمّد التفاعل وتُعاير بالطريقة عينها كما في الأنبوب الأول، وتُحدّد تغيّر التركيز بدلالة الزمن. نذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميد ن- بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي:



والذي يتم عند الدرجة 60 °C. حيث يُبرد الأنبوب في ماء مثلج ثم يُكسر في كمّيّة من حمض الآزوت الممدد، ويُعاير البروميد الموجود في المزيج والنااتج عن NaBr بنترات الفضة.

كما يمكن استخدام هذه الطريقة من أجل التفاعلات التي تتم عند الدرجة العادية، وفي هذه الحالة تُبرد الأنابيب بوضعها في مزيج من الأسيتون والثلج الجاف الذي يُعطي درجة حرارة 78 °C-، فيقف التفاعل تماماً، كما في التفاعل التالي:

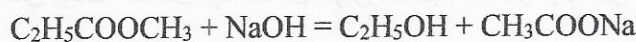


حيث تُكسر الأنابيب في كمّيّة محدّدة من حمض كلور الماء معلوم النظامية، ويُعرف تركيز NaOH غير المتفاعل بالمعايرة العكسية، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغيّر تركيز NaOH المتبقي بدلالة الزمن.

## 2- طرائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)

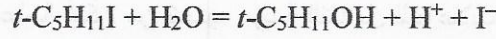
تُحدّد في هذه الطرائق التغيّر في خاصية فيزيائية مناسبة دون أخذ أيّة عيّنة من المزيج المتفاعل، ونذكر منها ما يلي:

أ- قياس الناقلية الكهربائية (conductometry): تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغيّراً 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 التصبن التالي الذي يتم عن الدرجة العادية:





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



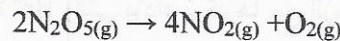
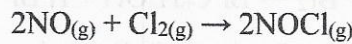
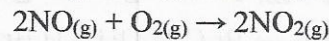
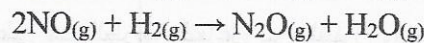
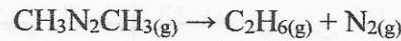
تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنه تنتج عن التفاعل الشوارد  $\text{H}^+$  (عالية الناقلية) و  $\text{I}^-$ .

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن نجعل التفاعل يسير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن انجاز ذلك برفع درجة حرارة التفاعل، وذلك حتى نحصل على إسهام الناقلية الكهربائية للمواد الناتجة بالكامل. إذا كانت ناقلية مزيج التفاعل في بداية التفاعل  $t = 0$  مساوية  $C_0$ ، وفي اللحظة  $t$  مساوية  $C_t$ ، 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 مساوياً:

$$(C_t - C_0) / (C_\infty - C_0)$$

ب- الطريقة الاستقطابية (Polarimetry): تُستخدم هذه الطريقة عندما يتضمن التفاعل مواد فعالة ضوئياً. تقوم هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مستوي الضوء المستقطب لمزيج التفاعل. تتمتع هذه الطريقة بأهمية تاريخية إذ استخدمها ويلهلم عام 1850 لدراسة تفاعل حمض السكاروز (يمين الدوران) في وسط حمضي إلى غلوكوز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). وحيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدّد زاوية الدوران في اللحظة  $t = 0$ ،  $\alpha_0$ ، وزاوية الدوران في اللحظة  $t$ ،  $\alpha_t$ ، وزاوية الدوران عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)،  $\alpha_\infty$ ، ويكون الكسر من التفاعل في اللحظة  $t$  مساوياً 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 خاصية جمعية فإنه يحدّد الضغط في اللحظة  $t = 0$ ،  $P_0$ ، وفي اللحظة  $t$ ،  $P_t$ ، وعند انتهاء التفاعل،  $P_\infty$ ، ويكون الكسر من التفاعل مساوياً إلى:

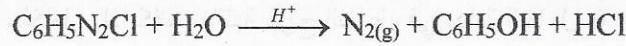
$$(P_t - P_0) / (P_\infty - P_0)$$

تكمُن أهمية استخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصية جمعية في كونه موجوداً في كل لحظة:

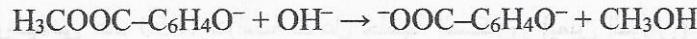
$$(7-1) \quad \frac{P_o - P_\infty}{P_i - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_i - [A]_\infty}$$

حيث تُمثّل  $P$  الخاصية الجمعية (ناقلية كهربائية أو زاوية الدوران أو الضغط) و  $[A]$  تركيز المادة المتفاعلة، وهذه العلاقة عامة تُمكن من تحديد مرتبة التفاعل للتفاعلات التامة والتفاعلات العكوسية حيث يكون  $[A]_\infty = 0$  في التفاعلات التامة وتساوي التركيز التوازني للمادة  $A$  في العكوسية، كما سنرى في فقرات لاحقة.

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



د- الطرائق الطيفية (Spectrophotometry): تقوم هذه الطرائق على قياس شدة الضوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجية معيّنة. نحدّد أولاً الأطوال الموجية التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يمكن لكل من المواد الداخلة والنااتجة، ونختار طول الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة المتفاعلة مع الزمن بينما تزداد الامتصاصية إذا اختير طول الموجة الموافق للمادة الناتجة. نذكر من الأمثلة على استخدام الطريق الطيفية تفاعل ميثيل ساليسيلات مع قلوي:

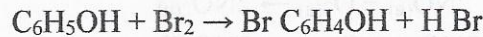


إذ إنّ الشكل الأساسي لميثيل ساليسيلات يمتص بقوة في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف، وتكون الامتصاصية عظمى عند طول الموجة 332 nm، بينما شاردة الساليسيلات الناتجة تكون امتصاصيتها العظمى عند طول الموجة 305 nm، وتكون امتصاصية الميثانول مهملة. يُمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332 nm، وبما أنّ الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنّه يُمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغيّر امتصاصية المادة المتفاعلة مع التركيز.

هـ- الطريقة الكمونية (Potentiometry): تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة

التفاعل بغمس مسرى بلاتيني والمسرى الشاهد في مزيج التفاعل، ويتتبع تغيّر القوة المحركة مع

الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم:



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

يتغير كمون مسرى الهيدروجين والمسرى الزجاجي للمحاليل الممددة خطياً مع  $\log [H^+]$  أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكترونية كيميائية 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 المركزة، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR)... الخ.