



كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : السابعة / نظري / د. مروى

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

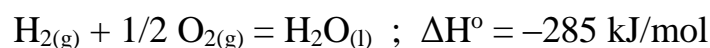


المحاضرة السادسة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	السنة الثالثة
قسم علم الحياة الفصل الدراسي الثاني 2023 - 2024	الفصل الرابع <b>مفاهيم عامة للحركية الكيميائية</b> GENERAL IDEAS OF CHEMICAL KINETICS	د. مروة رياح

#### 4-1- موضوع الحركية 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،  $\Delta G^\circ < 0$ ، أو أن يكون متوازناً (عكوسياً)،  $\Delta G^\circ = 0$ ، أو عدم إمكانية حدوثه عن الشروط المُعتبرة،  $\Delta G^\circ > 0$ . 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 المسلك أو الزمن الذي يستغرقه التفاعل حتى يتم نحو التمام، فمثلاً إنّ التفاعل:



يترافق بتناقص كبير في الانتالبية وفي الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$ ، 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 ممكن ترموديناميكياً إلا أنّه غير ممكن حركياً وذلك لأنّ الطريق الذي ينقل المواد المتفاعلة إلى نواتج يحتاج إلى طاقة عالية غير متوفرة، حيث أنّ طاقة الروابط تبلغ 435 و 490 kJ/mol 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 تؤثر في هذه السرعة. ويمكن القول إنّ التفاعل الكيميائي هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء مثل الاصطناع الكيميائي والكيمياء التحليلية والترموديناميك الكيميائي والتقانة وغيرها، مع ملاحظة أنّ كلّ من هذه الفروع يتناول التفاعل الكيميائي من وجهة نظر معيّنة. يعتبر الاصطناع الكيميائي التفاعل كطريقة لتحضير مختلف المواد الكيميائية، وتستخدم الكيمياء التحليلية التفاعلات للتعرف على المركبات الكيميائية، ويدرس الترموديناميك الكيميائي التوازن الكيميائي على أنّه مصدر للعمل والحرارة... الخ. وكذلك فإنّ الحركيّة الكيميائية لها طريقتها الخاصة بالنسبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحوّل مع الزمن تبعاً لآلية معيّنة وبترتيب تميّز العملية. عند دراسة 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 شروط التفاعل، مثل درجة الحرارة وأطوار المواد المتفاعلة والضغط والوسط (المحل) ووجود شوارد متعادلة... الخ في سرعة التفاعل والعوامل الحركيّة الأخرى

للتفاعل. تمثل النتيجة النهائية لهذه الدراسات العلاقات التجريبية الكمية بين المميزات الحركية وشروط التفاعل.

- تدرس الحركية طرائق ضبط العملية الكيميائية باستخدام الحفازات والمبدئات والمركبات والكوابح.

- تهتم الحركية ببيان آلية العملية الكيميائية، وإظهار المراحل العنصرية التي تتكوّن منها، وما هي المركبات المرحلية المتشكّلة فيها، أي بيان الطرائق التي تتحوّل فيها المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل، وما هي العوامل المسؤولة عن بنية النواتج. ونتيجة للدراسة الحركية نُركّب نسق آلية العملية ونحلّلها ونقارن مع البيانات التجريبية، ويمكن أن نوجد تجارب اختباريه جديدة لتتطابق الآلية المفروضة مع البيانات التجريبية. تحدّد التفاعلات العنصرية تشكّل وتحوّل الأنواع المرحلية الفعّالة، مثل الجذور الحرة والشوارد والجذور الحرة الشاردية والمعقدات الجزيئية... الخ التي تشارك في كثير من العمليات الكيميائية المعقّدة.

- الواجب المهم في الحركية هو دراسة ووصف التفاعلات العنصرية المتضمنة للأنواع الكيميائية الفعّالة، وهذه التفاعلات العنصرية التي تقوم بالتحوّل الكيميائي تكون متنوعة، ويمكن وصفها نظرياً بطرائق الميكانيك الكوانتي والإحصاء الرياضي.

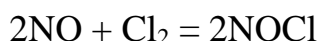
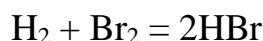
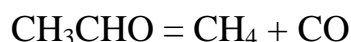
- تدرس الحركية العلاقة بين بنية جُسيمة المادة المتفاعلة وفعاليتها، ففي معظم الحالات يبدأ التحوّل بعمليات فيزيائية تُنشط فيها جسيمات المواد المتفاعلة، وهذه العمليات غالباً ترافق العمليات الكيميائية وتُظهر نفسها عند شروط معيّنة مؤدّية إلى تهيج أو اضطراب التوزّع الطاقوي للجسيمات، وتُدرس هذه العمليات في الحركية غير المتوازنة (nonequilibrium kinetics).

- إنَّ التحوّلات الكيميائية في الشروط المخبرية والتكنولوجية غالباً ما تترافق مع انتقال الكتلة والحرارة، وتُدرس هذه في الحركة العينية (Macrokinetics) باستخدام الطرائق الرياضية للتحليل والوصف.

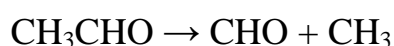
نجد مما تقدم أنَّ موضوع الحركة الكيميائية هو دراسة مستفيضة للتفاعل الكيميائي: كيف يحدث مع الزمن، وتأثير الشروط، ووضع آلية التفاعل، وإيجاد العلاقة بين المميزات الحركية مع تركيب المواد المتفاعلة، وطاقة العملية وفيزيائية تنشيط الجسيمات. لذلك نجد أنَّ دراسة الحركة الكيميائية تشمل ثلاثة جوانب رئيسة مهمة وهي:

**1- الجانب الأول:** وهو **العمل التجريبي** ويتضمن تجهيز وإجراء التجارب واختيار الشروط المناسبة للتفاعل، وتحديد سرعة التفاعل، ووضع الشكل التجريبي لقانون السرعة، وتقدير ثابت السرعة 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.

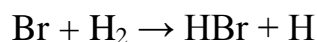
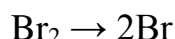
**2- الجانب الثاني:** وهو **آلية التفاعل** (reaction mechanism) إذ إنه يُعبّر عن التفاعل الكيميائي بمعادلة إجمالية تبين المواد المتفاعلة والنسب الستوكيومترية التي تتفاعل فيها المواد وكذلك نواتج التفاعل، مثل التفاعلات التالية:



تتم معظم التفاعلات عن طريق سلسلة من المراحل المتتابعة تُعرف بالتفاعلات العنصرية (elementary reactions)، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة وتكون المرحلة الأبطأ هي المرحلة المحددة للسرعة (rate-determining step)، ويختلف عدد المراحل تبعاً للتفاعل، وتتضمن هذه المراحل جزيئة أو جزيئين أو أنواعاً كيميائية مرحلية 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:

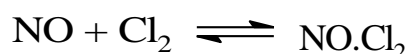


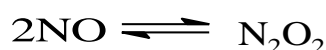
والتفاعل بين جزيئات الهيدروجين والبروم يحدث عن طريق تشكّل ذرات البروم أولاً وذرات الهيدروجين كمركبات مرحلية (جذور حرة):



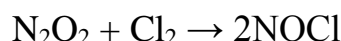
إنّ تفصيل هذه الخطوات تشكّل الطريق إلى التفاعل الكلي وتُعرف بآلية التفاعل. يستخدم عادةً قانون السرعة المعيّن تجريبياً وكذلك جميع المعلومات المتوفرة عن التحوّل الكيميائي لاستنتاج آلية التفاعل المنسجمة مع حركيّة التفاعل، وإذا لم تكن المركبات المرحلية معروفة تماماً، وهذا ما يكون غالباً، فإنّه يُفترض آلية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

يمكن أن تكون هناك أكثر من آلية قادرة على شرح البيانات الملاحظة تجريبياً، فمثلاً في تفاعل تشكّل كلوريد النيتروزيل فُرضت الآليتان التاليتان:





أو



وكلتاهما تحققان قانون السرعة التجريبي:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

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

## 4-2- تاريخ ظهور الحركة الكيميائية:

### History of the appearance of chemical kinetics

تُعدّ الحركة 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 القلوبات، ودراسة **كيرتشهوف** (Kirchhoff) في حلمة النشاء بوجود الحموض الممددة. نشر أول بحث في الدراسة الحركية عام 1850 من قبل العالم الألماني **ويلهلم** (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، وعبر عن ذلك بالعلاقة التالية:  $-dZ/dt = MZS$  حيث تُمثل  $Z$  كمية السكر المتفاعل و  $M$  كمية الحمض و  $S$  ثابت و  $t$  الزمن، ويبيّن أنّ سرعة التفاعل في أي 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 والايثانول، 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.

أدخلت فكرة سرعة التحوّل الكيميائي على يد هاركورت وايسون (Harcourt and Esson) في الفترة 1865-1867 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 غولديبرغ 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 حلمة خلات ترت أميل اكتشف ظاهرة الوساطة الذاتية، وفي الفترة 1887-1890 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 "الحركية الكيميائية".

نشر **فانت هوف** (Van't Hoff) عام 1884 كتاباً تحت عنوان "Etudes de dynamique chimique" وفيه عمم بيانات الدراسات الحركية وشرح القوانين الحركية للتحويلات أحادية الجزيئة وثنائية الجزيئة، وتأثير الوسط في حدوث التفاعلات في المحاليل وظاهرةً أطلق عليها "عوامل الاضطراب" (perturbing factors)، ووضع الأسس 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:

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

حيث تُمثّل  $E_a$  الطاقة التنشيطية للجزيئات المتفاعلة و  $A$  ثابت والعامل الأسّي

$$e^{-E_a / RT}$$

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** و**كونوفالوف**

(Ostwald and Konovalov) علاقة تصف حركية تفاعلات الحفز الذاتي، وقام **كيستيافسكي** (Kistiavski) في عام 1894 بوصف ودراسة التفاعلات العكسية والتفاعلات المتتالية والتفاعلات المتوازية، وبعد ثلاث سنوات فرض **باخ وانكلر** (Bach and Engler) نظرية فوق الأكسيد للأكسدة وادخلا مفهوم النواتج المرحلية الموسومة في عمليات الأكسدة، ودرس **شيلوف** (Shilov) حركية مختلف الأكسدة المترافقة وطوّرت نظرية الترافق الذاتي.

يمكن القول -وبشكل عام- إنّ الأسس الأساسية للحركية 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 الحركية لنوعين مهمين من التفاعلات وهي قوانين تصف حركية مختلف التفاعلات البسيطة (التامة) وقوانين التفاعلات المعقدة، وتوضّحت الأفكار الهامة لثابت سرعة التفاعل والطاقة التنشيطية للتفاعل والمركبات المرحلية والتفاعلات الترافقية. طُورت في الجزء الأول من القرن العشرين الحركية 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 ودرست بعناية.

3- درست مختلف التفاعلات العضوية في المحاليل.

4- أصبحت العلاقات الحركية شائعة جداً لمقارنة البيانات الحركية.

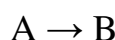
5- استخدمت الحسابات الكيميائية الكوانتية بشكل واسع للدراسة النظرية للتفاعلات الكيميائية.

هذا وإنّ تطوّر 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.

### 3-4- سرعة التفاعل:

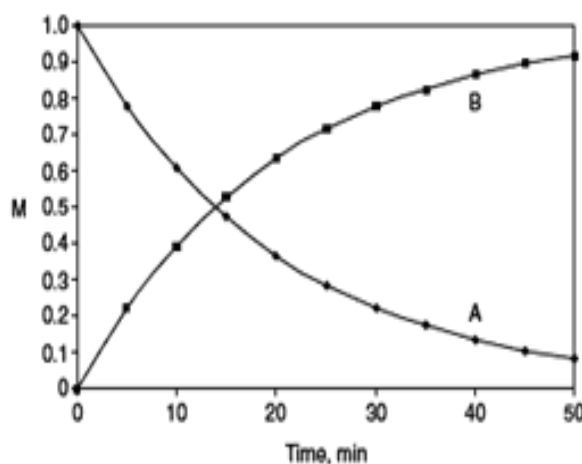
#### Rate of reaction

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:



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:

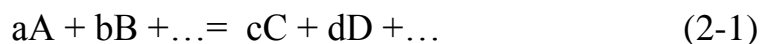
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (1-1)$$



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

تبيّن العلاقة (1-1) أنّ ميل المنحني عند أي زمن يكون مساوياً لسرعة التفاعل عند ذلك الزمن. ويلاحظ أنّ ميل المنحني الممثل 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  $v_0$ . إذا كان التفاعل من الشكل:



فإنه يُعبّر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

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

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:



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:

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

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

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

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

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

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:

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



مكتبة  
A to Z