

كلية العلوم

القسم : علم العيادة

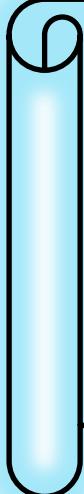
السنة : الثالثة



٩

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : السابعة/نظري/د .مرwoi



{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat 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

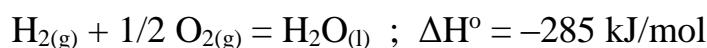


السنة الثالثة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	المحاضرة السادسة
د. مروء رياح	<p style="text-align: center;">الفصل الرابع  <b>مفاهيم عامة للحركيّة الكيميائيّة</b>  <b>GENERAL IDEAS OF CHEMICAL KINETICS</b></p>	<p style="text-align: center;">قسم علم الحياة          الفصل الدراسي الثاني          2023 – 2024</p>

#### 1-4- موضوع الحركيّة الكيميائيّة:

#### Subject of Chemical Kinetics

يبين الترموديناميـك أـنـه عند حدوث تحـول كـيمـيـائـي يمكن بـسهـولة مـعـرـفـة الطـاقـات المـرافـقـة لـلـتـحـول مـثـلـ اـنـتـالـبـيـةـ التـحـولـ وـالـطـاقـةـ الـحـرـةـ لـلـتـقـاعـلـ ...ـالـخـ،ـ وـعـنـدـماـ تـكـونـ فـيـ تـقـاعـلـ كـيمـيـائـيـ طـاقـةـ النـوـاتـجـ أـخـضـعـ منـ طـاقـةـ الـمـوـادـ الـمـتـفـاعـلـةـ فـإـنـ التـحـولـ يـمـكـنـ يـحـدـثـ بـصـورـةـ تـلـقـائـيـةـ،ـ وـبـكـلـمـةـ أـخـرىـ فـإـنـ تـغـيـرـاتـ الطـاقـةـ الـحـرـةـ الـمـرـافـقـةـ لـلـتـقـاعـلـ يـمـكـنـ أـنـ تـعـطـيـ دـلـيـلاـ عـنـ إـمـكـانـيـةـ حدـوثـ التـقـاعـلـ بـصـورـةـ تـلـقـائـيـةـ،ـ 0 < ΔG°ـ،ـ أوـ أـنـ يـكـونـ مـتـواـزـنـاـ (ـعـكـوسـيـاـ)،ـ 0 = ΔG°ـ،ـ أوـ عـدـمـ إـمـكـانـيـةـ حدـوثـهـ عـنـ الشـرـوـطـ الـمـعـتـرـبةـ،ـ 0 > ΔG°ـ.ـ هـذـاـ وـإـنـ جـمـيعـ تـغـيـرـاتـ التـوـابـعـ التـرـمـودـيـنـامـيـكـيـةـ لـلـتـحـولـ تـتـعـلـقـ فـقـطـ بـالـحـالـةـ الـبـدـائـيـةـ (ـطـاقـةـ الـمـوـادـ الـمـتـفـاعـلـةـ)ـ وـالـحـالـةـ الـنـهـائـيـةـ (ـطـاقـةـ الـمـوـادـ الـنـاتـجـةـ)ـ لـلـتـقـاعـلـ الـإـجمـالـيـ وـلـيـسـ لـهـ عـلـاقـةـ بـالـطـرـيقـ الـمـسـلـوكـ أـوـ الزـمـنـ الـذـيـ يـسـتـعـرـقـهـ التـقـاعـلـ حـتـىـ يـتـمـ نـحوـ التـمـامـ،ـ فـمـثـلاـ إـنـ التـقـاعـلـ:



يتراـفـقـ بـتـتـاقـصـ كـبـيرـ فيـ الـأـنـتـالـبـيـةـ وـفيـ الطـاقـةـ الـحـرـةـ mol ΔG° = -237 kJ/molـ،ـ وـمـنـ ثـمـ مـنـ الـمـفـروـضـ أـنـ يـحـدـثـ التـقـاعـلـ بـصـورـةـ تـلـقـائـيـةـ،ـ غـيـرـ أـنـ التـقـاعـلـ عـنـ الشـرـوـطـ الـعـادـيـةـ مـنـ درـجـةـ الـحـرـارـةـ وـالـضـغـطـ الـنـظـامـيـ لاـ يـحـدـثـ وـلـوـ بـعـدـ عـدـةـ سـنـوـاتـ،ـ

أي أن التفاعل بطيء للغاية، إلا أنه يحدث بصورة انفجارية عند حدوث شرارة كهربائية أو وجود وسيط. وهذا يدل على أن التفاعل ممكِن ترموديناميكياً إلا أنه غير ممكِن حركياً وذلك لأن الطريق الذي ينقل المواد المتفاعلة إلى نواتج يحتاج إلى طاقة عالية غير متوفرة، حيث أن طاقة الروابط تبلغ  $435 \text{ kJ/mol}$  و  $490 \text{ kJ/mol}$  للهيدروجين والأكسجين على التوالي. لذلك يدخل الزمن كمتغير لوصف حالة الجملة في الحركة الكيميائية.

إن العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحول المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركة الكيميائية، والتي تهتم بتحديد سرعة التفاعل والشروط التي تؤثّر في هذه السرعة. ويمكن القول إن التفاعل الكيميائي هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء مثل الاصطناع الكيميائي والكيمياء التحليلية والترموديناميك الكيميائي والتقانة وغيرها، مع ملاحظة أن كل من هذه الفروع يتتناول التفاعل الكيميائي من وجهة نظر معينة. يعتبر الاصطناع الكيميائي التفاعل كطريقة لتحضير مختلف المواد الكيميائية، وتستخدم الكيمياء التحليلية التفاعلات للتعرف على المركبات الكيميائية، ويدرس الترموديناميك الكيميائي التوازن الكيميائي على أنه مصدر للعمل والحرارة ... الخ. وكذلك فإن الحركة الكيميائية لها طرقها الخاصة بالنسبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحول مع الزمن تبعاً لآلية معينة ويتراتب ثُمِّيز العملية. عند دراسة حركة العملية الكيميائية يجب الأخذ بالأمور التالية:

- إن التفاعل كعملية يحدث مع الزمن، وبالتالي يجب تحديد سرعته وتغييرها مع سير العملية، والعلاقة بين السرعة وتركيز المواد المتفاعلة، وكل ذلك يوصف بالعوامل الحركية.

- تأثير شروط التفاعل، مثل درجة الحرارة وأطوار المواد المتفاعلة والضغط والوسط (المُحل) ووجود شوارد متعادلة ... الخ في سرعة التفاعل والعوامل الحركية الأخرى

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

- تدرس الحركية طرائق ضبط العملية الكيميائية باستخدام الحفازات والمبداءات والمرقيات والكواكب.

- تهتم الحركية ببيان آلية العملية الكيميائية، وإظهار المراحل العنصرية التي تتكون منها، وما هي المركبات المرحلية المتشكلة فيها، أي بيان الطرائق التي تحول فيها المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل، وما هي العوامل المسؤولة عن بنية النواتج. ونتيجة للدراسة الحركية تُركب نسق آلية العملية ونحلّلها ونقارن مع البيانات التجريبية، ويمكن أن يوجد تجارب اختباريه جديدة لتنطابق الآلية المفروضة مع البيانات التجريبية. تحدد التفاعلات العنصرية شكل وتحول الأنواع المرحلية الفعالة، مثل الجذور الحرة والشوارد والجذور الحرة الشاردية والمعقدات الجزيئية... الخ التي تشارك في كثير من العمليات الكيميائية المعقدة.

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

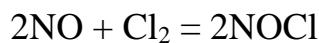
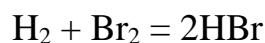
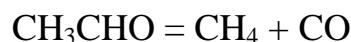
- تدرس الحركية العلاقة بين بنية جسيمة المادة المتفاعلة وفعاليتها، ففي معظم الحالات يبدأ التحول بعمليات فيزيائية تُنشط فيها جسيمات المواد المتفاعلة، وهذه العمليات غالباً ترافق العمليات الكيميائية وتُظهر نفسها عند شروط معينة مؤدية إلى تهيج أو اضطراب التوزع الطاقي للجسيمات، وتدرس هذه العمليات في الحركية غير المتوازنة (nonequilibrium kinetics).

- إن التحولات الكيميائية في الشروط المخبرية والتكنولوجية غالباً ما تترافق مع انتقال الكتلة والحرارة، وتدرس هذه في الحركية العينات (Macrokinetics) باستخدام الطائق الرياضية للتحليل والوصف.

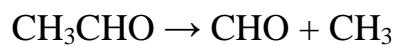
نجد مما نقدم أنّ موضوع الحركية الكيميائية هو دراسة مستفيضة للتفاعل الكيميائي: كيف يحدث مع الزمن، وتأثير الشروط، ووضع آلية التفاعل، وإيجاد العلاقة بين المميزات الحركية مع تركيب المواد المتفاعلة، وطاقة العملية وفيزيائية تشيط الجسيمات. لذلك نجد أنّ دراسة الحركية الكيميائية تشمل ثلاثة جوانب رئيسة مهمة وهي:

**1-الجانب الأول:** وهو العمل التجاري ويتضمن تجهيز وإجراء التجارب و اختيار الشروط المناسبة للتفاعل، وتحديد سرعة التفاعل، ووضع الشكل التجاري لقانون السرعة، وتقدير ثابت السرعة أو ثوابت السرعة التي تتضمنها علاقة السرعة التجريبية، ثم تحديد تغير ثابت السرعة مع درجة الحرارة لتحديد الطاقة التشيطية للتفاعل، ودراسة تأثير طبيعة الوسط والعوامل الأخرى المؤثرة في سرعة التفاعل.

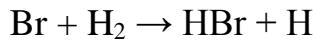
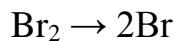
**2-الجانب الثاني:** وهو آلية التفاعل (reaction mechanism) إذ إنه يُعبر عن التفاعل الكيميائي بمعادلة إجمالية تبيّن المواد المتفاعلة والنسب الستيكيومترية التي تتفاعل فيها المواد وكذلك نواتج التفاعل، مثل التفاعلات التالية:



تم معظم التفاعلات عن طريق سلسلة من المراحل المتتابعة تُعرف بالتفاعلات العنصرية (elementary reactions)، وكل مرحلة سرعتها الخاصة وتكون المرحلة الأبطأ هي المرحلة المحددة للسرعة (rate-determining step)، ويختلف عدد المراحل تبعاً لتفاعل، وتتضمن هذه المراحل جزئية أو جزيئتين أو أنواعاً كيميائية مرحلية غالباً الجذور الحرّة والتي لا يمكن التحقق من وجودها دوماً. فمثلاً في تفاعل تفّاك الإيتانال يحدث التفاعل عن طريق تشكّل الجذور الحرّة والتي تدخل في المراحل اللاحقة:

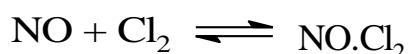


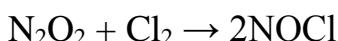
والتفاعل بين جزيئات الهيدروجين والبروم يحدث عن طريق تشكّل ذرات البروم أولاً وذرات الهيدروجين كمركبات مرحلية (جذور حرّة):



إنّ تفصيل هذه الخطوات تشكّل الطريق إلى التفاعل الكلي وتُعرف بآلية التفاعل. يستخدم عادةً قانون السرعة المعين تجريبياً وكذلك جميع المعلومات المتوفرة عن التحول الكيميائي لاستنتاج آلية التفاعل المنسجمة مع حركية التفاعل، وإذا لم تكن المركبات المرحلية معروفة تماماً، وهذا ما يكون غالباً، فإنه يفترض آلية التفاعل بحيث تتحقق قانون السرعة التجريبي.

يمكن أن تكون هناك أكثر من آلية قادرة على شرح البيانات الملاحظة تجريبياً، فمثلاً في تفاعل تشكّل كلوريت النتروزيل فرضت الآليتان التاليتان:





وكلتا هما تحققان قانون السرعة التجاري:

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

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

#### 2-4- تاريخ ظهور الحركة الكيميائية:

##### History of the appearance of chemical kinetics

تعُد 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 ثينارد (Thenard, 1818) في سرعة تفكك الماء الأكسجيني بوجود القلويات، ودراسة كيرتشهوف (Kirchhoff) في حلمة النشاء بوجود الحموض الممدة. نشر أول بحث في الدراسة الحركية 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 حلمة سكر القصب إلى غلوكوز وفراكتوز بوجود الحمض بدلاًلة كمية المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل، وعبر عن ذلك بالعلاقة التالية:  $dZ/dt = M_{ZS}$  حيث تمثل  $Z$  كمية السكر المتفاعل و  $M$  كمية الحمض و  $S$  ثابت الزمن، وبين أن سرعة التفاعل في أي لحظة تتناسب مع تركيز السكاروز المتبقى في تلك اللحظة. نشر العالمان الفرنسيان بيرتولي وجييس (Berthelot and Gilles) في عام 1863 نتائج دراستهما لتفاعل الأسترة بين حمض الخل والابتانول، وبينا أن التفاعل لا يكون تماما وإنما متوازناً ووضعاً علاقة تجريبية لهذا التفاعل العكسي، وبينا أن سرعة التفاعل تتناسب مع جداء تركيزي الحمض والغول، ودرساً بالتفصيل تأثير شروط التفاعل، درجة الحرارة والمُحل، في حدوث التفاعل.

أدخلت فكرة سرعة التحول الكيميائي على يد هاركورت وايسون (Harcourt and Esson) في الفترة 1865-1867 عند دراستهما تفاعل أكسدة حمض الأوكزاليك بواسطة برمونغات البوتاسيوم، وكانا رائداً 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 بيرتولي وجييس بالإضافة إلى أعمالهما الرائدة، من وضع قانون فعل الكتلة للتفاعلات التي تحدث في اتجاه واحد وللتفاعلات العكسيه، واستنتاجاً 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 مينشوتкиن (Menshutkin) في عام 1877 عند دراسته بالتفصيل تفاعل تشكّل الإستيرات من مختلف الحموض والأغوال وحلمتها، وكان أول من أوضح مسألة اعتماد فعالية المواد المتفاعلة على

طبيعتها الكيميائية. وعند دراسته في عام 1882 حلمه 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 "الحركيّة الكيميائية".

نشر فانت هوف (Van't Hoff) عام 1884 كتاباً تحت عنوان "Etudes de dynamique chimique" وفيه عم ببيانات الدراسات الحركيّة وشرح القوانيين الحركيّة للتحولات أحادية الجزيئية وثنائية الجزيئية، وتأثير الوسط في حدوث التفاعلات في المحاليل وظاهرة 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 تمثل  $k$  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 تمثل  $E_a$  الطاقة التنشيطية للجزيئات المتفاعلة و  $A$  ثابت والعامل الأسني  $e^{-E_a/RT}$  يمثل الكسر من التصادمات الفعالة.

ركز الباحثون في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين انتباهم على دراسة التفاعلات متعددة المراحل، وفي عام 1887 استنتاج اوستفالد وكونوفالوف

(Ostwald and Konovalov) علاقـة تـصف حـركـة تقـاعـلات الحـفـز الذـاتـي، وقـام كـيـستـيـافـسـكـي (Kistiavski) فـي عـام 1894 بـوصـف وـدـرـاسـة التـقـاعـلات العـكـوسـيـة وـالـتـقـاعـلات الـمـتـالـيـة وـالـتـقـاعـلات الـمـتـواـزـيـة، وـبـعـد ثـلـاث سـنـوـات فـرض باـخ وـانـكلـر (Bach and Engler) نـظـرـة فوقـ الأـكـسـدـة لـلـأـكـسـدـة وـاـدـخـلـا مـفـهـومـ النـوـاجـ المـرـحلـيـة المـوـسـوـمـة فـي عـمـلـيـاتـ الأـكـسـدـة، وـدـرـسـ شـيلـوفـ (Shilov) حـركـة مـخـتـلـفـ الأـكـسـدـةـ المـتـرـافقـة وـطـوـرـ نـظـرـةـ التـرـافـقـ الذـاتـيـ.

يمـكـن القـولـ سـوـبـشـكـلـ عامـ إنـ الأـسـسـ الأـسـاسـيـةـ لـلـحـركـةـ كـجـزـءـ منـ الـكـيـمـيـاءـ،ـ تـعـنـىـ بـدـرـاسـةـ سـرـعـةـ التـقـاعـلاتـ الـكـيـمـيـائـيـةـ تـحـتـ شـرـوطـ مـخـتـلـفـةـ وـطـبـيـعـةـ مـخـتـلـفـةـ لـلـمـوـادـ الـكـيـمـيـائـيـةـ،ـ وـجـدـتـ خـلـالـ النـصـفـ الثـانـيـ مـنـ الـقـرنـ التـاسـعـ عـشـرـ وـبـداـيـةـ الـقـرنـ العـشـرـينـ،ـ وـخـلـالـ هـذـهـ فـتـرـةـ وـضـعـتـ قـوـانـينـ الـحـركـةـ لـنـوعـيـنـ مـهـمـيـنـ مـنـ التـقـاعـلاتـ وـهـيـ قـوـانـينـ تـصـفـ حـركـةـ مـخـتـلـفـ التـقـاعـلاتـ الـبـسيـطـةـ (ـالـتـامـةـ)ـ وـقـوـانـينـ التـقـاعـلاتـ الـمـعـقـدـةـ،ـ وـتـوـضـحـتـ الـأـفـكـارـ الـهـامـةـ لـثـابـتـ سـرـعـةـ التـقـاعـلـ وـالـطاـقـةـ الـتـنـشـيـطـيـةـ لـلـتـقـاعـلـ وـالـمـرـكـبـاتـ الـمـرـحلـيـةـ وـالـتـقـاعـلاتـ الـتـرـافـقـيـةـ.ـ طـورـتـ فـيـ جـزـءـ الـأـوـلـ مـنـ الـقـرنـ العـشـرـينـ الـحـركـةـ الـكـيـمـيـائـيـةـ فـيـ اـتـجـاهـاتـ عـدـةـ وـهـيـ:

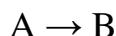
- 1" - درـسـتـ تـقـاعـلاتـ الطـورـ الغـازـيـ وـوـضـعـتـ نـظـرـياتـهاـ،ـ نـظـرـةـ التـصادـمـاتـ وـنـظـرـةـ السـرـعـةـ الـمـطـلـقـةـ (ـالـمـعـقـدـ الـفـعـالـ).
- 2" - اـكـتـشـفـتـ مـخـتـلـفـ التـقـاعـلاتـ السـلـسـلـيـةـ بـدـءـاـًـ مـنـ الطـورـ الغـازـيـ وـصـوـلـاـًـ إـلـىـ الطـورـ السـائـلـ وـالـمـحـالـلـ وـدـرـسـتـ بـعـنـيـةـ.
- 3" - دـرـسـتـ مـخـتـلـفـ التـقـاعـلاتـ الـعـضـوـيـةـ فـيـ الـمـحـالـلـ.
- 4" - أـصـبـحـتـ الـعـلـاقـاتـ الـحـركـةـ شـائـعـةـ جـداـًـ لـمـقـارـنـةـ الـبـيـانـاتـ الـحـركـةـ.
- 5" - اـسـتـخـدـمـتـ الـحـسـابـاتـ الـكـيـمـيـائـيـةـ الـكـوـانـتـيـةـ بـشـكـلـ وـاسـعـ لـلـدـرـاسـةـ الـنـظـرـيـةـ لـلـتـقـاعـلاتـ الـكـيـمـيـائـيـةـ.

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

#### 3-4- سرعة التفاعل:

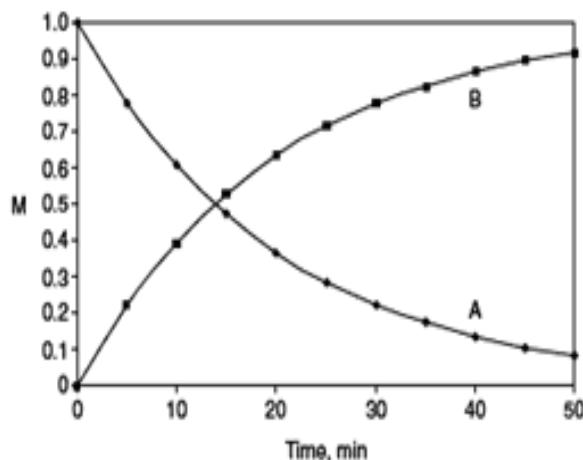
#### Rate of reaction

يُعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي كتغير في تركيز بعض الأنواع المتضمنة في التفاعل بدلالة الزمن، وهذا يعني أن واحدة سرعة التفاعل هي moles/l.s أو moles/l.min أو M/s ... atm/s ... atm/l.min. فمن أجل التفاعل:



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

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



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

تبين العلاقة (1-1) أن ميل المنحني عند أي زمن يكون مساوياً لسرعة التفاعل عند ذلك الزمن. ويلاحظ أن ميل المنحني الممثل للتغيرات 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:

$$aA + bB + \dots = cC + dD + \dots \quad (2-1)$$

فإنّه 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 بـ**قانون السرعة** (rate law).

مثال:

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



بدلة تغيير تراكيز المواد المتفاعلة والممواد الناتجة، ثم أوجد العلاقة بين سرعة التفاعل وتغيير الضغط الكلي.

الحل:

تعطى 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، وباستناد العلاقة (ii) بالنسبة إلى الزمن ينتج لدينا ما يلي:

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

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

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

و تكون سرعة التفاعل بدلالة تغير الضغط الكلي هي:

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



A to Z مكتبة