

كلية العلوم

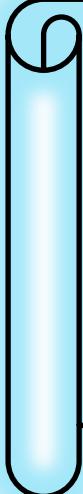
القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



٩

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية



المحاضرة : الاولى/نظري/د. مروة

{{{ A to Z }} مكتبة}

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٨

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



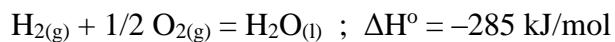


الفصل الأول

مفاهيم عامة للحركة الكيميائية GENERAL IDEAS OF CHEMICAL KINETICS

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

يبين الترموديناميكي أنه عند حدوث تحول كيميائي يمكن بسهولة معرفة الطاقات المرافقة للتحول مثل انتالبيه التحول والطاقة الحرّة للتفاعل ...الخ، وعندما تكون في تفاعل كيميائي طاقة النواج أخفض من طاقة المواد المتفاعلة فإن التحول يمكن أن يحدث بصورة تلقائية، وبكلمة أخرى فإن تغييرات الطاقة الحرّة 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 المعتبرة، $\Delta G^\circ > 0$. هذا وإن جميع تغييرات التوابع الترموديناميكية لتحول 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 إن التفاعل :



يتراافق بتناقصٍ كبيرٍ في الانتالبيه وفي الطاقة الحرّة $\Delta H^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$ ، ومن ثم من المفروض أن يحدث التفاعل بصورة تلقائية، غير أن التفاعل عند الشروط العاديّة من درجة الحرارة والضغط النظامي لا يحدث ولو بعد عدة سنوات، أي أن التفاعل بطيء للغاية، إلا أنه يحدث بصورة انفجارية عند حدوث شرارة كهربائية أو وجود وسيط. وهذا يدل على أن التفاعل ممكّن ترموديناميكياً إلا أنه غير ممكّن حركيًا وذلك لأنّ الطريق الذي ينقل المواد المتفاعلة إلى نواتج يحتاج إلى طاقة عالية غير متوفرة، حيث أن طاقة الروابط تبلغ 435 kJ/mol و 490 kJ/mol للهيدروجين والأكسجين على التوالي. لذلك يدخل الزمن كمتغير لوصف حالة الجملة في الحركة الكيميائية.

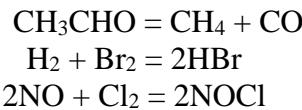
إن العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحول المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركة الكيميائية، والتي تهتم بتحديد سرعة التفاعل والشروط التي تؤثّر في هذه السرعة. ويمكن القول إن التفاعل الكيميائي هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء مثل الاصطناع الكيميائي والكيمياء التحليلية والترموديناميك الكيميائي والتقانة وغيرها، مع ملاحظة أن كلٍ 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 وبترتيب ثمّيز العملية. عند دراسة حركة العملية الكيميائية يجب الأخذ بالأمور التالية:

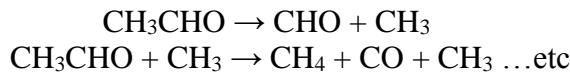
- إن التفاعل كعملية يحدث مع الزمن، وبالتالي يجب تحديد سرعته وتغييرها مع سير العملية، والعلاقة بين السرعة و特راكيز المواد المتفاعلة، وكل ذلك يوصف بالعوامل الحركة.
- تأثير شروط التفاعل، مثل درجة الحرارة وأطوار المواد المتفاعلة والضغط والوسط (المُحل) وجود شوارد متعادلة ...الخ في سرعة التفاعل والعوامل الحركة الأخرى للتفاعل. تمثل النتيجة النهائية لهذه الدراسات العلاقات التجريبية الكمية بين المميزات الحركة وشروط التفاعل.
- تدرس الحركة طرائق ضبط العملية الكيميائية باستخدام الحفازات والمبداءات والمرقيات والكوابح.
- تهتم الحركة 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 الحركة تُركب نسق آلية العملية وتحلّلها وتقارن مع البيانات التجريبية، ويمكن أن نجد تجارب اختبارية جديدة لتتطابق الآلية المفروضة مع البيانات التجريبية. تحدّد 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 الحركة هو دراسة ووصف التفاعلات العنصرية المتضمنة لأنواع الكيميائية الفعالة، وهذه التفاعلات العنصرية التي تقوم بالتحول الكيميائي تكون متعددة، ويمكن وصفها نظرياً بطرائق الميكانيك الكوانتي والإحصاء الرياضي.
- تدرس الحركة العلاقة بين بنية جسيمة المادة المتفاعلة وفعاليتها، ففي معظم الحالات يبدأ التحول بعمليات فيزيائية تُشَطِّط فيها جسيمات المواد المتفاعلة، وهذه العمليات غالباً ترافق العمليات الكيميائية وتُظهر نفسها عند شروط معينة مؤدية إلى تهيج أو اضطراب التوزع الطيفي للجسيمات، وتدرس هذه العمليات في الحركة غير المتوازنة (nonequilibrium kinetics).
- إن التحولات الكيميائية في الشروط المخبرية والتكنولوجية غالباً ما تترافق مع انتقال الكتلة والحرارة، وتدرس هذه في الحركة العينانية (Macrokinetics) باستخدام الطرائق الرياضية للتحليل والوصف.
- نجد مما تقدم أنّ موضوع الحركة الكيميائية هو دراسة مستفيضة للتفاعل الكيميائي: كيف يحدث مع الزمن، وتأثير الشروط، ووضع آلية التفاعل، وإيجاد العلاقة بين المميزات الحركة مع تركيب المواد المتفاعلة، وطاقة العملية وفيزيائية تشغيل الجسيمات. لذلك نجد أنّ دراسة الحركة الكيميائية تشمل ثلاثة جوانب رئيسة مهمة وهي:
 - 1- الجانب الأول: وهو العمل التجاري ويتضمن تجهيز وإجراء التجارب واختيار 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 التنشيطية للتفاعل، ودراسة تأثير طبيعة الوسط والعوامل الأخرى المؤثرة في سرعة التفاعل.

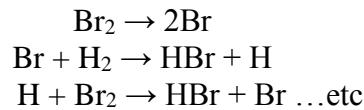
2- الجانب الثاني: وهو آلية التفاعل (reaction mechanism) إذ إنه يعبر عن التفاعل الكيميائي بمعادلة إجمالية تبين المواد المتفاعلة والنسب стикيمترية التي تتفاعل فيها المواد وكذلك نواتج التفاعل، مثل التفاعلات التالية:



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 للتفاعل، وتتضمن هذه المراحل جزئية أو جزيئتين أو أنواعاً كيميائية مرحلية غالباً الجذور الحرة والتي لا يمكن التحقق من وجودها دوماً. فمثلاً في تفاعل تفكيك الإيثانول يحدث التفاعل عن طريق تشكّل الجذور الحرة والتي تدخل في المراحل اللاحقة:

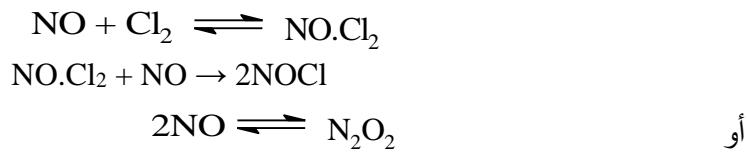


والتفاعل بين جزيئات الهيدروجين والبروم يحدث عن طريق تشكّل ذرات البروم أولاً وذرات الهيدروجين كمركبات مرحلية (جذور حرة):



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

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



وكلاهما تتحقق قانون السرعة التجاري:
 $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$

3- الجانب الثالث هو إيجاد نظريات عامة تلقي ضوء 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 الطاقية. وهذه النظريات لا يمكن وضعها عشوائياً وإنما من جمّع نتائج عدٍ كبير من التجارب. وسنبحث في فصل لاحق نظرتين هامتين تفسران لنا كيف يحدث التفاعل الكيميائي، وهما نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعال.

2- تاريخ ظهور الحركة الكيميائية:

History of the appearance of chemical kinetics

تُعد الحركة الكيميائية من العلوم الشابة بالنسبة للعلوم الكيميائية الأخرى، حيث بدأت الدراسات الأولية لتحديد سرعة التفاعلات الكيميائية في مطلع القرن التاسع عشر، ذكر منها دراسة ثينارد (Thenard, 1818) في سرعة تفكك الماء الأكسجيني بوجود القلوبيات، ودراسة كيرتشهوف (Kirchhoff) في حلمة النشاء بوجود الحموض الممددة. نشر أول بحث في الدراسة الحركية عام 1850 من قبل العالم الألماني ويلهلمي (Wilhelmy) تحت عنوان "قانون فعل الحمض في سكر القصب" حيث وضع لأول مرة علاقة تجريبية بين سرعة تفاعل حلمة النشاء بسكر القصب إلى غلوكوز وفراكتوز بوجود الحمض بدلالة كمية المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل، وعبر عن ذلك بالعلاقة التالية: $dZ/dt = MZS$ حيث تمثل Z كمية السكر المتفاعل و M كمية الحمض و S ثابت t_a الزمن، وبين أن سرعة التفاعل في أي لحظة تتاسب مع تركيز السكاروز المتبقى في تلك اللحظة. نشر العالمان الفرنسيان بيرتولييه وجليس (Berthelot and Gilles) في عام 1863 نتائج دراستهما لتفاعل الأسترة بين حمض الخل والأيتانول، وبينا أن التفاعل لا يكون تماماً وإنما متوازناً ووضعاً علاقة تجريبية لهذا التفاعل العكوسية، وبينا أن سرعة التفاعل تتاسب 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 برمونغهام 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 بيرتولييه وجليس بالإضافة إلى أعمالهما الرائدة، من وضع قانون فعل الكتلة للتفاعلات التي تحدث في اتجاه واحد وللتفاعلات العكوسية، واستنتاجاً قانون السرعة بشكله العام من أجل تفاعل بين عدة مواد متفاعلة واعتمدوا في الاستنتاج على نظرية التصادمات الجزيئية.

تمت مساعدة كبيرة وهامة من قبل العالم الروسي **مينشوتkin** (Menshutkin) في عام 1877 عند دراسته بالتفصيل تفاعل تشكّل الإستيرات من مختلف الحموض والأحوال وحلّتها، 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 1890–1887 درس تشكّل أملأ الأمونيوم الرياعي من الأمينات وهاليدات الألكيل ووجد تأثيراً كبيراً للمُحل في سرعة التفاعل، وأوضح تأثير الوسط في سرعة التفاعلات في المحاليل، وفي عام 1888 أدخل **مينشوتkin** تعريف "الحركة الكيميائية".

نشر فانت هوف (Van't Hoff) عام 1884 كتاباً تحت عنوان "Etudes de dynamique chimique" وفيه عمّ ببيانات الدراسات الحركية وشرح القوانين الحركية للتحولات أحادية الجزيئية وثنائية الجزيئية، وتأثير الوسط في حدوث التفاعلات في المحاليل وظاهرة أطلق عليها "عوامل الاضطراب" (perturbing factors)، ووضع الأساس العريض 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 **أرينينوس** (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 تمثل E_a الطاقة التشغيلية للجزيئات المتفاعلة و A ثابت والعامل الأسني $e^{-E_a/RT}$ يمثل الكسر من التصادمات الفعالة.

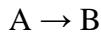
ركز الباحثون في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين انتباهم على دراسة التفاعلات متعددة المراحل، ففي عام 1887 استنتاج اوستفالد وكونوفالوف (Ostwald and Konovalov) علاقة تصف حركة تفاعلات الحفز الذاتي، وقام كيستيافسكي (Kistiavski) في عام 1894 بوصف دراسة التفاعلات العكوسية والتفاعلات المتتالية والتفاعلات المتوازية، وبعد ثلاث سنوات فرض باخ وانكلر (Bach and Engler) نظرية فوق الأكسدة للأكسدة وداخل مفهوم النواتج المرحلية الموسومة في عمليات الأكسدة، ودرس شيلوف (Shilov) حركة مختلف الأكسدة المتراقة وتطور نظرية الترايق الذاتي.

يمكن القول -وبشكل عام- إن الأساس الأساسي للحركة كجزء من الكيمياء، يعني بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية تحت شروط مختلفة وطبيعة مختلفة للمواد الكيميائية، وُجدت خلال النصف الثاني من القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين، خلال هذه الفترة وضع قوانين الحركة لنوعين مهمين من التفاعلات وهي قوانين تصف حركة مختلف التفاعلات البسيطة (الناتمة) وقوانين التفاعلات المعقدة، وتوضّحت الأفكار الهامة لثابت سرعة التفاعل والطاقة التشغيلية للتفاعل والمركبات المرحلية والتفاعلات الترايقية. طُورت في الجزء الأول من القرن العشرين الحركة الكيميائية في اتجاهات عدّة وهي:

- 1" - درست تفاعلات الطور الغازي ووضعت نظرياتها، نظرية التصادمات ونظرية السرعة المطلقة (المعقد الفعال).
- 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 الكوانتمية بشكل واسع للدراسة النظرية للتفاعلات الكيميائية. هذا وإن تطور التقنيات الإلكترونية والطيفية وغيرها ساهم بشكل كبير في دراسة التفاعلات الصعبة الدراسة بالطريق العادي مثل التفاعلات السريعة جداً والتفاعلات التي تتم عند الضغوط المرتفعة أو درجات الحرارة العالية.

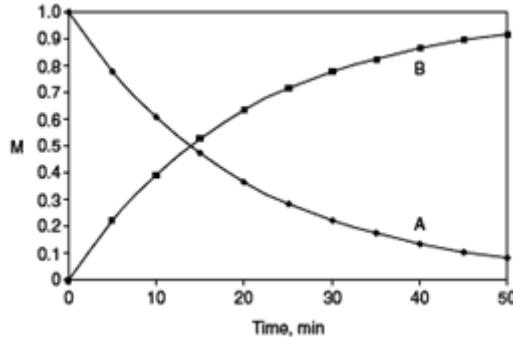
1-3 سرعة التفاعل: Rate of reaction

يُعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي كتغير في تركيز بعض الأنواع المتضمنة في التفاعل بدلالة الزمن، وهذا يعني أن وحدة سرعة التفاعل هي moles/l.min أو atm/s ... الخ، والوحدة الشائعة هي M/s. 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 تغير 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 بالتدرج مع الزمن. يدعى الميل عند الزمن $t = 0$ بالسرعة الابتدائية للتفاعل ويرمز لها بالرمز v_0 . إذا كان التفاعل من الشكل:

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

فإنه يُعبر 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 والזמן بـ**قانون السرعة** (rate law).

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



بدلالة تغيير تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، ثم أُوجِدَ العلاقة بين سرعة التفاعل وتغيير الضغط الكلي.

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

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad (\text{i})$$

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

$$PV = n_t RT \Rightarrow P_t = \frac{n_t}{V} RT \Rightarrow P_t = ([\text{N}_2\text{O}_5] + [\text{NO}_2] + [\text{O}_2])RT \quad (\text{ii})$$

حيث n_t/V ما هي إلا الترکیز الكلی، وباستناد إلى العلاقة (ii) وبالنسبة إلى الزمن ينتج لدينا ما يلي:

$$\frac{dP_t}{dt} = \left(\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} + \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} + \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right) RT \quad (\text{iii})$$

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

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

وتكون سرعة التفاعل بدلاله تغيير الضغط الكلی هي:

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

1-4- مرتبة التفاعل: Order of reaction

يُشار إلى الطريقة التي تتغير فيها سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، وخاصةً المواد المتفاعلة وهذا ما سنعتمدُه دوماً إلا إذا أشير إلى غير ذلك، بتعابير مرتبة التفاعل. فمن أجل التفاعل العام الممثل بالعلاقة (2-1) 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 الكلية للتفاعل بالنسبة للمادة B...الخ، فإنّ قانون السرعة للتفاعل يكون:

$$v = k[A]^x[B]^y \dots \quad (4-1)$$

ويُدعى مجموع القوى بالمرتبة الكلية للتفاعل:

$$n = x + y + \dots \quad (5-1)$$

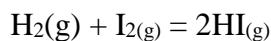
يمكن معرفة هذه القوى بدراسة التفاعل باستخدام تراكيز بدائي مختلف للمواد A و B، فإذا ضاعفنا الترکیز البدائی للمادة A ونتج عن ذلك تضاعف سرعة التفاعل فإن التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A، أما إذا أصبحت السرعة أربع أمثال فإن التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A.

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



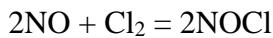
حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

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



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

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



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

يجب التأكيد على أن مرتبة التفاعل مقدار تجاري بحث ويمكن أن يكون عدداً صحيحاً أو كسرياً موجباً أو سالباً كما يمكن أن يكون صفراء. يمكن في بعض الأحيان أن يكون موافقاً للأمثال الستيكيمترية كما في تفاعل غاز الهيدروجين مع اليود، لكن بشكل عام يكون مختلفاً عن الأمثال الستيكيمترية.

تكون أحياناً العلاقة بين السرعة والتركيز أشدّ تعقيداً مما هي ممثلة في الأمثلة السابقة، فمثلاً في التفاعل الغازي: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل:

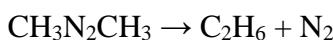
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{k+[HBr]/[Br_2]} \quad (6-1)$$

وهذا يدل على أن التفاعل يتم بآلية معقدة، وهذا ما سنبحثه في الفصول اللاحقة.

5- 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 مساوية M ، أي يساوي التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة خلال واحدة الزمن في تفاعل ما وبحيث تكون جميع المواد المتفاعلة موجودة بتركيز مساوية M . نلاحظ من العلاقة (4-1) أن واحدة ثابت السرعة تعتمد على مرتبة التفاعل، فمن أجل تفاعل من المرتبة n تكون واحده $M^{1-n}.s^{-1}$ إذا كانت واحدة التركيز M ، أما إذا كانت واحدة التركيز atm أو $Torr$ ، وذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات وعبر عن قانون السرعة بدالة الضغوط، فإن واحدة ثابت السرعة تكون $s^{-1}.atm^{1-n}$ أو $s^{-1}.Torr^{1-n}$. عندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تكون واحدة ثابت السرعة مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} ، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإن واحدة ثابت السرعة تكون $M^{-1}.s^{-1}$ أو $atm^{-1}.s^{-1}$... 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 $10^\circ C$ ، 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} 3.6×10^{-4} وهذا يعني أنه من أجل M 1 من آزو الميتان ينفك مقدار 3.6×10^{-4} مول في ثانية واحدة عند الدرجة $K = 600$. إذا عربنا عن الزمن بالدقيقة فإن ثابت السرعة يزداد بالعامل 60، وإذا عربنا عن الزمن بالساعة فإن ثابت السرعة يزداد بالعامل 3600.

مثال: وُجد أن تفكك غاز N_2O عند الدرجة $K = 986$: $2N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2N_{2O}$ يتبع قانون سرعة من المرتبة الثانية، بحيث $k_C = 6.72 \times 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$ ، وبفرض أن التفاعل تام وأن الغازات تسلك سلوكاً مثاليّاً، أوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغوط.

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

$$(i) v = k_C [N_{2O}]^2$$

وتكون بدلالة الضغوط:

$$(ii) v = k_p (P_{N_{2O}})^2$$

ومن معادلة الغاز المثالي يكون:

$$(iii) P_{N_{2O}} = \frac{n_{N_{2O}}}{V} RT = [N_{2O}]RT \Rightarrow [N_{2O}] = \frac{P_{N_{2O}}}{RT}$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$(iv) v = k_C \left(\frac{P_{N_{2O}}}{RT} \right)^2 = \frac{k_C}{(RT)^2} (P_{N_{2O}})^2$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أن:

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

6-1- جزيئية التفاعل: Molecularity of reaction

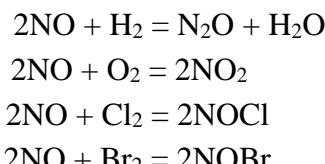
ذكرنا أن بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة مُتتابعة، وكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أن السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحددة للسرعة، عندئذ تُعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي تشارك في المرحلة المحددة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

تفترض نظرية التصادمات أن التفاعل يتم نتيجة تصدام الأنواع الكيميائية مع بعضها، لذلك تُعرف جزيئية التفاعل تبعاً لها بأنها عدد الأنواع الكيميائية التي تصطدم بعضها بعضًا في المكان نفسه واللحظة ذاتها وتؤدي إلى حدوث التحول الكيميائي. وتبعاً 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.

تبعاً 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 الجزيئية إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحددة للسرعة أو يتشكل منها المعقد الفعال، وإنه **ثنائي الجزيئية** عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشاركان في الخطوة المحددة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكل منها المعقد الفعال، وإنه **ثلاثي الجزيئية** عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو تشكّل المعقد الفعال، وهذه الحالة نادرة لأن احتمال الصدم الثلاثي أقل بكثير من احتمال الصدم الثنائي.

يمكن في بعض الحالات أن تكون مرتبة التفاعل وجزيئته متساوية كما في تفاعل تفكك N_2O_5 أحادي الجزيئية ومن المرتبة الأولى، وتفكك HI ثانوي الجزيئية 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 حركيًا ولكنها ثنائية الجزيئية إذ يشارك في الخطوة المحددة للسرعة المركب المرحلبي وجزيئه متفاعلة.

7- الطائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

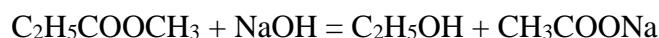
ذكرنا أنه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتراقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأن سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند آية لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السرعة يجب أن تحدد أولاً منحني تغير تركيز مادة إما متفاعلة أو ناتجة مع الزمن، وحيث إن التفاعلات الكيميائية تتراافق بتأثيرات حرارية مما يغير من درجة حرارة جملة التفاعل لذلك يجب أن تتم دراسة حركيّة 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 الطرق ما يلي:

١- طرائق أخذ العينات: Sampling methods

يمكن أن تتم بإحدى الطريقتين التاليتين:

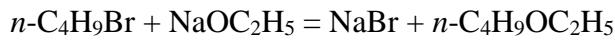
- **أخذ العينات من مزج التفاعل:** توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معينة، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تضاف إلى بعضها مع المزج الجيد وتشغل الميقاتية، حيث تعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بوساطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام المنظم كمية محددة من مزج التفاعل، ويُحمد التفاعل إما بالتبريد المفاجئ أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع إحدى المواد المتفاعلة، ثم يحلّ 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 للاستيرات عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$: 25



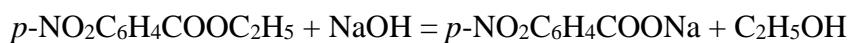
حيث يتبع التفاعل بتتابع تغير تركيز NaOH , وذلك بأخذ كمية محددة (5 mL) بوساطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معين (10 min) وتوضع في كمية معينة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعله مباشرةً مع الحمض، ويعاير الحمض المتبقى مع محلول قلوي قياسي (المعايير العكسية) ويُحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعله بسهولة بتطبيق قانون مور. تكرر العملية بعد فترات زمنية محددة ويُحسب تركيز NaOH غير المتفاعله في كل مرة. ثم يُرسم منحنى تغير تركيز NaOH بدلالة الزمن.

بـ-طريقة الأنابيب الملحومة (Sealed tube method): تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما ($^{\circ}\text{C}$ - 60 - 90). يُحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العاديّة ثم يؤخذ منه كميات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنابيب)، وتعلق الأنابيب بشكل جيد أو ثلّم، وتوضع في الحمام المنظم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدّة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب وبيّرد فجائيّاً بالماء المثلج وفي هذه اللحظة تشغّل الميكانيكية ويعُد ذلك مبدأً للزمن، وتعالى محظيات الأنابيب، ويعُد التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولى. بعد أ زمنية مناسبة تخرج الأنابيب بالتناوب ويُجمد التفاعل وتعالى بالطريقة عينها كما في الأنابيب الأول، وتحدد تغير التركيز بدلالة الزمن. نذكر من الأمثلة الهامة التفاعل بين بروميد نـ - بوتيل مع إيتوكسيد الصوديوم التالي:



والذي يتم عند الدرجة $^{\circ}\text{C}$ 60. حيث يُبرد الأنابيب في ماء مثلج ثم يُكسر في كمية من حمض الأزوت الممدد، ويعالى البروميد الموجود في المزيج والناتج عن NaBr ببنرات الفضة.

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

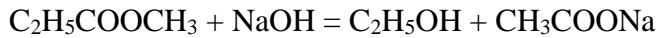


حيث يُكسر الأنابيب في كمية محددة من حمض كلور الماء معلوم النظامية، ويُعرف تركيز NaOH غير المتفاعله بالمعايير العكسية، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغير تركيز NaOH المتبقى بدلالة الزمن.

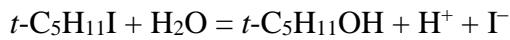
٢- طرائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)

تحدد في هذه الطرائق التغيير في خاصة فيزيائية مناسبة دون أخذ أيّة عينة من المزيج المتفاعله، ونذكر منها ما يلي:

أ- قياس الناقلية الكهربائية (conductometry): تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع عندما يتضمن التفاعل تغييرًا 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 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 OH^- عالية الناقلية الكهربائية بشاردة الخلات منخفضة الناقلية، وهكذا يمكن تتبع تغير الناقلية الكهربائية (خاصة جمعية) لمزيج التفاعل بدلاله الزمن. بينما في تفاعل حلمهة يوديد ثرت - بنتيل:

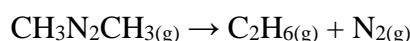


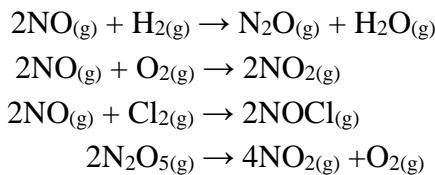
تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنّه تنتج عن التفاعل الشوارد H^+ (عالية الناقلية) و I^- .

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن نجعل 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_∞ ، فإن كمية التفاعل في اللحظة t تتناسب مع 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): تُستخدم 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 غلوكوز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). حيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدّد زاوية الدوران في اللحظة $t = 0$ ، a_0 ، زاوية الدوران في اللحظة t ، a_t ، وزاوية الدوران عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)، a_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل في اللحظة t متساوياً إلى: $(a_t - a_0) / (a_\infty - a_0)$.

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





وحيث إن الضغط خاصة جمعية فإنه يحدّد الضغط في اللحظة $t = 0$ ، P_0 ، وفي اللحظة t ، P_t ، وعند انتهاء التفاعل، P_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل مساوياً إلى:

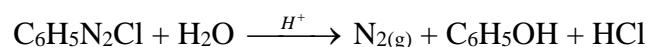
$$(P_t - P_0)/(P_\infty - P_0)$$

تكمّن أهمية استخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصة جمعية في كونه موجوداً في كل لحظة:

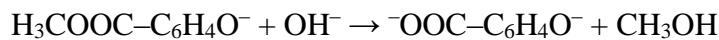
$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (7-1)$$

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

إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يمكن تتبع التفاعل بقياس تغييرات 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 معينة. نحدد أولاً الأطوال الموجية التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يمكن لكل من المواد الداخلة والناتجة، 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 ميتيل ساليسيلات مع قلوي:



إذ إن الشكل الأساسي لميتيل 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 الميتانول مهملة. يمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332 nm ، وبما أن الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنه يمكن بسهولة معرفة التركيز من رسم المنحني القياسي لتغير امتصاصية المادة المتفاعلة مع التركيز.

٥- الطريقة الكمونية (Potentiometry): تعتمد هذه الطريقة على قياس القوة المحركة لمحلول جملة التفاعل بغمض مسرى بلاتيني والمسرى الشاهد في مزيج التفاعل، ويتبع تغير القوة المحركة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم:



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

يتغير كمون مسرى الهيدروجين والمسرى الزجاجي للمحاليل الممدة خطياً مع $\log [\text{H}^+]$ أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكتروكيميائية لقياس pH. لذلك يمكن تتبع سير التفاعلات التي تترافق بتغير في $[\text{H}^+]$ أو $[\text{OH}^-]$ بقياس تغيرات pH المحلول مع الزمن.

هناك طرائق أخرى نذكر منها قياس التمدد الحجمي، وخاصةً للمحاليل المركزية، والطريقة المسعرية والطريق المغناطيسي النووي (NMR)...الخ.

انتهت المحاضرة الأولى

د: مروة رياح



A to Z مكتبة