



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية

المحاضرة : الاولى / نظري / د. مروة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

8

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



مقرر حركية التفاعلات الكيميائية

السنة الرابعة-المحاضرة الأولى

د: مروة رباح

جامعة طنطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

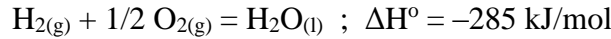
الفصل الأول

مفاهيم عامة للحركية الكيميائية

GENERAL IDEAS OF CHEMICAL KINETICS

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

يبيّن الترموديناميك أنه 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:



يتوافق 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 أنه يحدث بصورة انفجارية عند حدوث شرارة كهربائية أو وجود وسيط. وهذا يدل على أنّ التفاعل ممكن ترموديناميكياً إلا أنه 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 الحركية الكيميائية.

إنّ العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحوّل المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركية 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

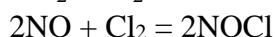
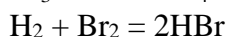
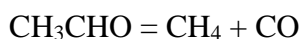
للتعرّف على المركبات الكيميائية، ويدرس الترموديناميك الكيميائي التوازن الكيميائي على أنّه مصدر للعمل والحرارة... الخ. وكذلك فإنّ الحركة الكيميائية لها طريقتها الخاصة بالنسبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحوّل مع الزمن تبعاً لآلية معيّنة وبتراتيب تُميّز العملية. عند دراسة حركة العملية الكيميائية يجب الأخذ بالأمور التالية:

- إنّ التفاعل كعملية يحدث مع الزمن، وبالتالي يجب تحديد سرعته وتغيّرها 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 (المحل) 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 الحركة طرائق ضبط العملية الكيميائية باستخدام الحفازات والمبدئات والمركبات والكوابح.
 - تهتم الحركة ببيان آلية العملية الكيميائية، وإظهار المراحل العنصرية التي تتكوّن منها، وما هي المركبات المرحلية المنتشكلة فيها، أي بيان الطرائق التي تتحوّل فيها المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل، وما هي العوامل المسؤولة عن بنية النواتج. ونتيجة للدراسة الحركية تُركّب 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 والمعدّات الجزيئية... الخ التي تشارك في كثير من العمليات الكيميائية المعقّدة.
 - الواجب المهم في الحركة 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 الحركة العلاقة بين بنية جُسيمة المادة المتفاعلة وفعاليتها، ففي معظم الحالات يبدأ التحوّل بعمليات فيزيائية تُنشّط فيها جسيمات المواد المتفاعلة، وهذه العمليات غالباً ترافق العمليات الكيميائية وتُظهر نفسها عند شروط معيّنة مؤدّية إلى تهيج أو اضطراب التوزّع الطاقّي للجسيمات، وتُدرس هذه العمليات في الحركة غير المتوازنة (nonequilibrium kinetics).
 - إنّ 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 أنّ 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، وطاقات العملية وفيزيائية تنشيط الجسيمات. لذلك نجد أنّ دراسة الحركة الكيميائية تشمل ثلاثة جوانب رئيسة مهمة وهي:

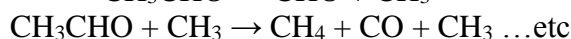
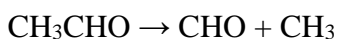
1- الجانب الأول: وهو **العمل التجريبي** ويتضمن تجهيز وإجراء التجارب واختيار الشروط المناسبة للتفاعل، وتحديد سرعة التفاعل، ووضع الشكل التجريبي لقانون السرعة، وتقدير ثابت السرعة أو

ثابتت 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.

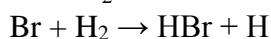
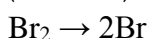
2- الجانب الثاني: وهو آلية التفاعل (reaction mechanism) إذ إنه يُعبّر عن التفاعل الكيميائي بمعادلة إجمالية تبين المواد المتفاعلة والنسب الستوكيومترية التي تتفاعل فيها المواد وكذلك نواتج التفاعل، مثل التفاعلات التالية:



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:

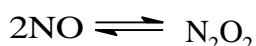
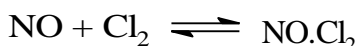


والتفاعل بين جزيئات الهيدروجين والبروم يحدث عن طريق تشكّل ذرات البروم أولاً وذرات الهيدروجين كمركبات مرحلية (جذور حرة):

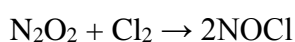


إنّ تفصيل هذه الخطوات تشكّل الطريق إلى التفاعل الكلي وتُعرف بآلية التفاعل. يستخدم عادةً قانون السرعة المعين تجريبياً وكذلك جميع المعلومات المتوفرة عن التحوّل الكيميائي لاستنتاج آلية التفاعل المنسجمة مع حركيّة التفاعل، وإذا لم تكن المركبات المرحلية معروفة تماماً، وهذا ما يكون غالباً، فإنّه يُفترض آلية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

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



أو



وكلتاها 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، وتبيّن التفاصيل 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 وتشكّل الروابط، وكيف يمكن معرفة ثابت السرعة من الخواص الجزيئية والمتطلبات الطاقية. وهذه النظريات لا يمكن وضعها عشوائياً وإنما من جمع نتائج عددٍ كبير من التجارب. وسنبحث في فصل لاحق نظريتين هامتين تفسران لنا كيف يحدث التفاعل الكيميائي، وهما نظرية التصادمات ونظرية المعقد الفعّال.

1-2- 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 القلويات، ودراسة كيرتشفوف (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 حلمة سكر القصب إلى غلوكوز وفراكتوز بوجود الحمض بدلالة كمية المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل، وعبر عن ذلك بالعلاقة التالية: $-dZ/dt = MZS$ حيث تُمثّل 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 بيرتولييه وجيلس (Berthelot and Gilles) في عام 1863 نتائج دراستهما لتفاعل الأسترة بين حمض الخل والايثانول، وبيّن أنّ التفاعل لا يكون تاماً وإنما متوازناً ووضعوا علاقة تجريبية لهذا التفاعل العكوسي، وبيّن أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع جداء تركيزي الحمض والغول، ودرسا 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 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 بيرتولييه 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 وحلمتها، وكان أول من أوضح مسألة اعتماد فعالية المواد المتفاعلة على طبيعتها الكيميائية. وعند دراسته في عام 1882 حلمة خلات تربت أميل اكتشف ظاهرة الوساطة الذاتية، وفي الفترة 1887-1890 درس تشكّل أملاح الأمونيوم الرباعية من الأمينات وهاليدات الألكيل ووجد تأثيراً كبيراً للمحل 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 للتحولات أحادية الجزيئة وثنائية الجزيئة، 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 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 وكونوفالوف** (Ostwald and Kononov) علاقة تصف حركية تفاعلات الحفز الذاتي، وقام **كيستيافسكي** (Kistiavski) في عام 1894 بوصف ودراسة التفاعلات العكوسية 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 المعقّدة، وتوضّحت الأفكار الهامة لثابت سرعة التفاعل والطاقة التنشيطية للتفاعل والمركبات المرحلية والتفاعلات الترافقية. طوّرت 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 ودُرست بعناية.

3- دُرست مختلف التفاعلات العضوية في المحاليل.

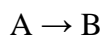
4- أصبحت العلاقات الحركية شائعة جداً لمقارنة البيانات الحركية.

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

هذا وإنّ تطور 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.

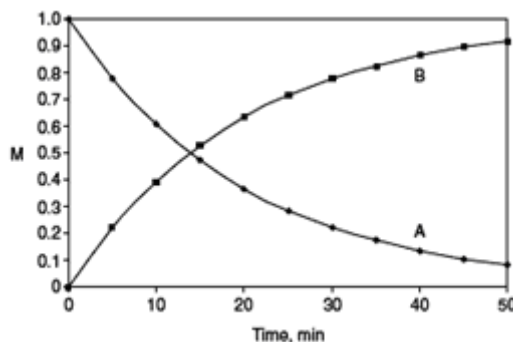
1-3- سرعة التفاعل : Rate of reaction

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:



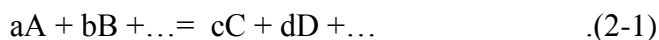
يمكن التعبير عن سرعته إما بدلالة اختفاء المادة A أو ظهور المادة B، وحيث أنّ تركيز A يتناقص مع الزمن بينما تركيز B يتزايد مع الزمن، كما في الشكل (1-1)، فإنّ سرعة التفاعل تكون:

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



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 لتغيرات تركيز A أو B مع الزمن يكون في البداية كبيراً ويتناقص بالتدرّج مع الزمن. يدعى الميل عند الزمن $t = 0$ بالسرعة الابتدائية للتفاعل ويرمز لها بالرمز v_0 . إذا كان التفاعل من الشكل:

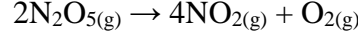


فإنّه يُعبّر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

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

تُدعى العلاقة الرياضية التي تربط بين التراكيز والزمن **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:

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

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

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

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

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

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

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

وتكون سرعة التفاعل بدلالة تغيّر الضغط الكلي هي:

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

1-4- مرتبة التفاعل : Order of reaction

يُشار إلى الطريقة التي تتغيّر فيها سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتضمنة في جملة التفاعل، وخاصةً المواد المتفاعلة وهذا ما سنعتّمه دوماً إلا إذا أُشير إلى غير ذلك، بتعبير مرتبة التفاعل. فمن أجل التفاعل العام الممثل بالعلاقة (2-1) فإذا **وجد تجريبياً** أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع القوة x بالنسبة للمادة A ومع القوة y للمادة $B \dots$ الخ، تُدعى x بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A و y بالمرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة $B \dots$ الخ، فإنّ قانون السرعة للتفاعل يكون:

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

ويدعى مجموع القوى بالمرتبة الكلية للتفاعل:

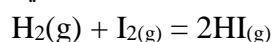
$$n = x + y + \dots \quad (5-1)$$

يمكن معرفة هذه القوى بدراسة التفاعل باستخدام تراكيز بدائية مختلفة للمواد A و B ، فإذا ضاعفنا التركيز البدائي للمادة A ونتج عن ذلك تضاعف سرعة التفاعل فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A ، أما إذا أصبحت السرعة أربع أمثال فإنّ التفاعل يكون من المرتبة الثانية بالنسبة إلى A . عندما تكون $n = 1$ فنقول إنّ التفاعل من المرتبة الأولى، كما في التفاعل:



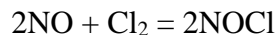
حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

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



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$

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



حيث يأخذ قانون السرعة الشكل: $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$ ، أي أنَّ مرتبة التفاعل الجزئية بالنسبة لغاز NO هي الثانية وبالنسبة لغاز الكلور هي الأولى.

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

تكون أحياناً العلاقة بين السرعة والتراكيز أشدَّ تعقيداً مما هي ممثلة في الأمثلة السابقة، فمثلاً في

التفاعل الغازي: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ تكون علاقة السرعة التجريبية من الشكل:

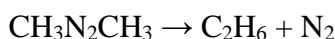
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k' + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (6-1)$$

وهذا يدلُّ على أنَّ التفاعل يتمُّ بآلية معقدة، وهذا ما سنبحثه في الفصول اللاحقة.

5-1- 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 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 M. نلاحظ من العلاقة (4-1) أنَّ 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 M ، أما إذا كانت واحدة التركيز atm أو Torr ، وذلك عندما تكون المواد المتفاعلة غازات وعُبر عن قانون السرعة بدلالة الضغوط، فإنَّ 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 مقلوب الزمن أي s^{-1} أو min^{-1} أو h^{-1} ، وإذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فإنَّ 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°C ، وسنعود لدراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل في فقرات لاحقة. تُعدُّ قيمة ثابت السرعة قياساً كميّاً للفعالية الكيميائية، فمثلاً في التفاعل الغازي عند الدرجة 600 K:



تكون قيمة ثابت السرعة $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ وهذا يعني أنه من أجل 1 M من آزو الميثان يتفكك مقدار 3.6×10^{-4} مول في ثانية واحدة عند الدرجة 600 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 N_2O عند الدرجة 986 K: $2\text{N}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ يتبع قانون سرعة من المرتبة الثانية، بحيث $k_c = 6.72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، ويفرض أن التفاعل تام وأن الغازات تسلك سلوكاً مثالياً، أوجد قيمة ثابت السرعة بدلالة الضغط.

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

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

وتكون بدلالة الضغط:

$$v = k_p (P_{\text{N}_2\text{O}})^2 \quad (\text{ii})$$

ومن معادلة الغاز المثالي يكون:

$$P_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}}}{V} RT = [\text{N}_2\text{O}] RT \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}] = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{RT} \quad (\text{iii})$$

وبالتعويض في العلاقة (i) نحصل على:

$$v = k_c \left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{RT} \right)^2 = \frac{k_c}{(RT)^2} (P_{\text{N}_2\text{O}})^2 \quad (\text{iv})$$

وبالمقارنة مع العلاقة (ii) نجد أن:

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

1-6- جزيئية التفاعل: Molecularity of reaction

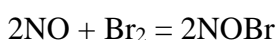
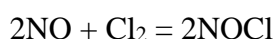
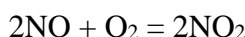
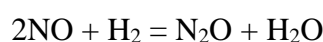
ذكرنا أن بعض التفاعلات الكيميائية تتم عن طريق مراحل عدة مُتتابة، ولكل مرحلة سرعتها الخاصة، وحيث أن السرعة الكلية للتفاعل لا يمكن أن تتعدى سرعة المرحلة الأبطأ، أي المرحلة المحددة للسرعة، عندئذ تُعرّف جزيئية التفاعل بأنها عدد الأنواع الكيميائية (جزيئات، ذرات، جذور حرة، شوارد) التي تشارك في المرحلة المحددة 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 الجزيئة إذا كان هناك مادة واحدة في الخطوة المحددة للسرعة أو يتشكل منها المعقد الفعّال، وإنّهُ ثنائي الجزيئة عندما يكون هناك نوعان كيميائيان يشاركان في الخطوة المحددة للسرعة أو متصادمة بالطاقة الكافية أو يتشكل منها المعقد الفعّال، وإنّهُ ثلاثي الجزيئة عندما يكون هناك ثلاثة أنواع في المرحلة البطيئة أو تتصادم مع بعضها أو تتشكل المعقد الفعّال، وهذه الحالة نادرة لأنّ 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 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 يشترك في الخطوة المحددة للسرعة المركب المرحلي وجزيئة متفاعلة.

1-7- الطرائق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

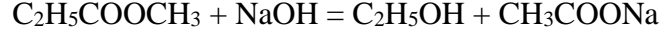
ذكرنا أنّه عند حدوث التفاعل الكيميائي يتناقص تركيز المواد المتفاعلة ويزداد تركيز المواد الناتجة مع الزمن، وأنّ سرعة التفاعل يمكن تحديدها عند أيّة لحظة من أخذ ميل المنحني الذي يمثل تغيّرات تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عند تلك اللحظة. إذن لتحديد السرعة يجب أن نُحدّد أولاً منحني تغيّر تركيز مادة 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 حركيّة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، لهذا تدرس التفاعلات في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يتم تحديد تغيّر 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:

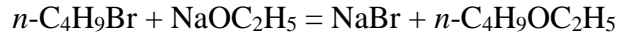
أ- أخذ العينات من مزيج التفاعل: توضع كميات مناسبة من كل مادة في وعاء مستقل في منظم حراري عند درجة معيّنة، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري تُضاف إلى بعضها مع المزج الجيد وتُشغّل الميقاتية، حيث تُعتبر لحظة انتهاء الإضافة بداية الزمن، ثم يؤخذ في أزمنة مختلفة بوساطة ماصة درجة حرارتها مماثلة لدرجة حرارة حمام 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 °C:



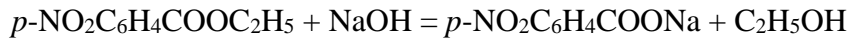
حيث يتتبع التفاعل بتتبع تغيّر تركيز NaOH، وذلك بأخذ كمية محدّدة (5 mL) بوساطة ماصة من مزيج التفاعل بعد زمن معيّن (10 min) وتوضع في كمية معيّنة من محلول حمض كلور الماء معلوم النظامية بدقة الذي يوقف التفاعل، إذ يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل مباشرة مع الحمض، ويُعاير الحمض المتبقي مع محلول قلوي 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 الأنبيب الملحومة (Sealed tube method):** تُستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع من أجل التفاعلات التي تتم عند درجات مرتفعة نوعاً ما (60 – 90 °C). يُحضر مزيج التفاعل عند الدرجة العادية ثم يؤخذ منه كميات متساوية (5 mL) في أنابيب اختبار صغيرة (من 10 إلى 15 أنبوب)، وتُغلق الأنابيب بشكل جيد أو تُلحم، وتوضع في الحمام المُنظّم حرارياً عند درجة حرارة التفاعل المطلوبة في الوقت ذاته، وبعد دقائق عدة وعندما يحدث التوازن الحراري يؤخذ أحد الأنابيب ويبرد فجائياً بالماء المتلج وفي هذه اللحظة تُشغّل الميزان وبعدها يُعدّ ذلك مبدأً للزمن، وتُعاير محتويات الأنبوب، ويُعدّ التركيز المعين لإحدى المواد المتفاعلة هو التركيز الأولي. بعد أزمنة مناسبة تُخرج الأنابيب بالتناوب 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 متلج ثم يُكسر في كمية من حمض الآزوت الممدد، ويُعاير البروميد الموجود في المزيج والناتج 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:

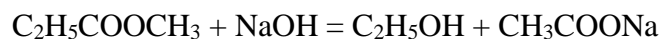


حيث تُكسر الأنابيب في كمية محدّدة من حمض كلور الماء معلوم النظامية، ويُعرف تركيز NaOH غير المتفاعل بالمعايرة العكسية، كما في الطريقة الأولى، ونرسم تغيّر تركيز NaOH المتبقي بدلالة الزمن.

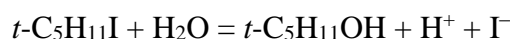
2- طرائق القياسات المستمرة: (Continuous methods)

تُحدّد في هذه الطرائق التغيّر في خاصية فيزيائية مناسبة دون أخذ أية عيّنة من المزيج المتفاعل، ونذكر 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 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 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 ثرت- بنتيل:

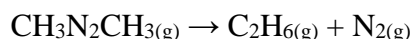


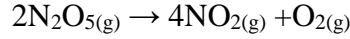
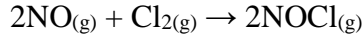
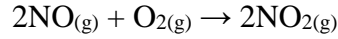
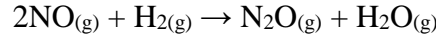
تزداد الناقلية الكهربائية لمزيج التفاعل مع الزمن لأنه تنتج عن التفاعل الشوارد H^+ (عالية الناقلية) و I^- .

يجب عند استخدام هذه الطريقة أن نجعل التفاعل يسير نحو التمام، أي عند زمن لا نهائي، ويمكن 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_∞ ، 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 حلمة السكرورز (يمين الدوران) في وسط حمضي إلى غلوكوز (يمين الدوران) وفراكتوز (يساري الدوران). وحيث إن زاوية الدوران خاصة جمعية مثل الناقلية الكهربائية فإنه يحدد زاوية الدوران في اللحظة $t = 0$ ، α_0 ، وزاوية الدوران في اللحظة t ، α_t ، وزاوية الدوران عند زمن لا نهائي (تمام التفاعل)، α_∞ ، 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 إنَّ الضغط خاصة جمعية فإنَّه يحدّد الضغط في اللحظة $t = 0$ ، P_0 ، وفي اللحظة t ، P_t ، وعند انتهاء التفاعل، P_∞ ، ويكون الكسر من التفاعل مساوياً إلى:

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

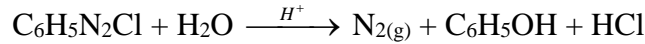
تكمّن أهمية استخدام الطرائق التي تعتمد على قياس خاصة جمعية في كونه موجوداً في كل

لحظة:

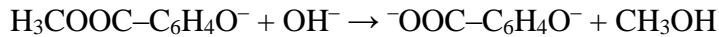
$$\frac{P_o - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \frac{[A]_o - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty} \quad (7-1)$$

حيث تُمثّل P الخاصّة 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:

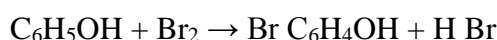


د- الطرائق الطيفية (Spectrophotometry): تقوم هذه الطرائق على قياس شدة الضوء النافذ أو الممتص من محلول مزيج التفاعل عند أطوال موجية معيّنة. نحدّد أولاً الأطوال الموجية التي تكون عندها الامتصاصية أكبر ما يمكن لكل من المواد الداخلة والنااتجة، ونختار طول الموجة لمادة واحدة. عند سير التفاعل تتناقص الامتصاصية 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 ميتيل سالييلات مع قلوي:



إذ إنّ الشكل الأساسي لميتيل سالييلات يمتص بقوة في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف، وتكون الامتصاصية عظمى عند طول الموجة 332 nm، بينما شاردة السالييلات الناتجة تكون امتصاصيتها العظمى عند طول الموجة 305 nm، وتكون امتصاصية الميتانول مهملة. يُمكن تتبع التفاعل بقياس التناقص في الامتصاصية عند طول الموجة 332 nm، وبما أنّ الامتصاصية تتناسب مع التركيز فإنَّه 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 تغير القوة المحركة مع الزمن. نذكر من الأمثلة على هذه الطريقة التفاعل بين الفينول والبروم:



وحيث إنّ الناتج يحوي على الشاردة 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 $\log [\text{H}^+]$ أي مع pH المحلول، وهذا هو أساس الطرق الإلكتروليتية 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 المركزة، والطريقة المسعرية والطنين المغناطيسي النووي (NMR)... الخ.

انتهت المحاضرة الأولى

د: مروة رباح



مكتبة
A to Z