

**الباب الأول**

**بعض المفاهيم المهمة**



## الكيناتيكية والديناميكا الحرارية:

يهتم الكيميائي بقوانين، الاتحاد الكيميائي والنظريات التي وضعت لتفسير هذا الاتحاد معتمدا اعتمادا كبيرا على النتائج العملية. والدخول في هذه الدراسة يكون أما بالطرق الديناميكية الحرارية أو بالطرق الكيناتيكية. وفي الديناميكا الحرارية نحصل على الإجابة المفيدة وذلك اعتمادا على التغيرات في الطاقة المصاحبة للتغير الكيميائي، كما يشمل ذلك التغيرات في الأنثروبيا للنظام. ومن قيمة التغير في الطاقة الحرة للتفاعل ومن ثم ثابت الاتزان يمكن التعرف على اتجاه سريان التفاعل. والديناميكا الحرارية لاتعطي أية معلومات عن السرعة التي يحدث بها التفاعل أو خط سير التفاعل الذي يؤدي إلى تكوين نواتج.

وفي معظم النواحي العملية يمكن أن نحصل على معلومات خاصة بالتفاعل من القياسات الديناميكية الحرارية والحركية. فعلى سبيل المثال تتمثل طريقة هابريوسين لتصنيع النوشادر من النتروجين والهيدروجين بالمعادلة التالية:



وحيث أن التفاعل طارد للحرارة وتبعاً لقاعدة لوشاتيليه يتضح أن تكوين النوشادر يناسبه استخدام ضغوط عالية ودرجة حرارة منخفضة وحيث أن سرعة تكوين النوشادر عند  $200^\circ\text{C}$  تكون بطيئة ويكون الناتج قليلاً من الوجهة الصناعية. لذلك يناسب الحصول على نسبة عالية من النوشادر ومن التفاعل السابق استخدام درجة حرارة تصل إلى  $450^\circ\text{C}$  وفي وجود عامل حفاز وعند ضغوط عالية بدرجة ملحوظة. وفي هذه الحالة تتعاون كل من الديناميكا الحرارية والحركية الكيميائية في التوصل إلى أنسب الظروف للحصول على نسبة عالية من النوشادر في الصناعة. ومن جهة أخرى فإنه لكي يمكن التوصل إلى ميكانيكية التفاعل الحقيقية فإنه يستفاد من القيم الديناميكية الحرارية وكذا النتائج العملية للكيناتيكية.

## الحركية الكيميائية:

### ١ - الاستوكيومترية:

فى الواقع يكتب التفاعل الكيميائى فى صورة المعادلة الاستوكيومترية وهذه تعطى النسبة بين عدد الجزيئات للمواد المتفاعلة والنواتج، وبذلك تكون عبارة عن علاقة كمية بين المتفاعلات والنواتج، وليس من الضرورى أن تكون المعادلة الاستوكيومترية ممثلة لميكانيكية التفاعل. فعلى سبيل المثال تكون المعادلة الاستوكيومترية لانتاج النشادر ممثلة بالمعادلة التالية:



ولكن ذلك لا يوضح أنه لى يتكون 2 mol من النشادر لابد أن يتحد واحد مول من النيتروجين مع 3 mol من الهيدروجين. وبالنسبة للتفاعل التالى:



فإن المعادلة السابقة تعطى معلومات غير كافية عن ميكانيكية التفاعل، ولكن التغير يمكن تمثيله بالمعادلة الاستوكيومترية السابقة حيث أنها تعطى النسبة الكمية بين المتفاعلات والنواتج.

وفى كثير من التفاعلات فإن المعادلة الاستوكيومترية تدل على أن التفاعل أبسط مما هو فى الحقيقة، فالانحلال الحرارى لأكسيد النيتروز:



يتم على خطوتين: الأولى تتضمن تحلل أكسيد النيتروز إلى ذرة الأكسجين وجزئ النيتروجين



والخطوة الثانية هى تفاعل ذرة الأكسجين مع أكسيد النيتروز ليعطى جزئ أكسجين وجزئ نيتروجين



وهذا المثال يمثل حالة بسيطة، حيث أن مجموع الخطوات المنفردة يعطى المعادلة الاستوكيومترية. وتوجد عمليات أخرى أكثر تعقيدا حيث أن المجموع الجبرى للعمليات المنفردة يكون من التعقيد بحيث لا يعطى المعادلة الاستوكيومترية للتفاعل. فالتحلل الحرارى لجزئ الأسيئالدهيد يعبر عنه بالمعادلة التالية:



وليس كل جزئ أسيئالدهيد يتفكك ليعطى فى خطوة واحدة جزئ ميثان وجزئ أول أكسيد الكربون. والنتائج الميكانيكية تتوافق مع ميكانيكية التفاعل المقترحة والتي تبين أن جزئ الأسيئالدهيد ينحل أولا ليعطى شق الميثيل وشق الفورمايل. ونواتج التفاعل تتكون نتيجة التفاعلات المتتابعة بين هذه الشقوق وبين شق الاسيتايل والأسيئالدهيد نفسها. والميكانيكية الكلية للتفاعل فى صورتها المبسطة هى كالتالى:



والمعادلة الاستوكيومترية لتحلل ثنائى نيتروجين خامس الأكسيد هى كالتالى:



وقد وجد أن هذا التفاعل يتم تبعا للميكانيكية التالية:



وحيث أن الخطوة الأولى هى الخطوة البطيئة فتكون هى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. ويكتب قانون السرعة للتفاعل كما يلى:

$$\text{rate} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

وبذلك يكون التفاعل أحادي الرتبة رغم أنه ثنائي الجزيئية.

## الجزيئية: Molecularity

تعرف الجزيئية للتفاعل الكيميائي بأنها عدد الجزيئات من الأصناف المتفاعلة التي تساهم في تفاعل بسيط يحتوي على خطوة واحدة. ومعظم التفاعلات الكيميائية الأولية تكون أحادية أو ثنائية الجزيئية. هذا بالإضافة إلى أن بعض التفاعلات تشمل على ثلاث جزيئات تتصادم مع بعضها البعض وتكون الجزيئية لها ثلاثية. وأما التفاعلات في المحاليل والتي تشمل على أربعة أصناف متفاعلة تكون نادرة.

### أ- تفاعلات أحادية الجزيئية:

تشمّل التفاعلات أحادية الجزيئية على متفاعل واحد فقط، وتكون العملية إما

أزمنة:



أو انحلال (تفكك):

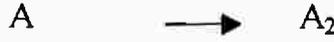


والأمثلة على التفاعلات أحادية الجزيئية كثيرة ومنها

- (1) 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$$
- (2) 
$$\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$$
- (3) 
$$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3^\bullet$$
- (4) 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4$$
- (5) 
$$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\bullet$$

### ب- تفاعلات ثنائية الجزيئية:

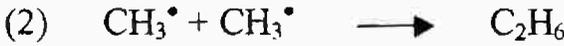
وفي هذه التفاعلات يمتد جزيئان لنفس المركب أو جزيئان مختلفان ليعطيا ناتج واحد أو عدد من النواتج وتكون أما: تفاعلات تجمع (عكس التفكك)



أو تباديل (تفاعلات تباديل)



والأمثلة على تفاعلات ثنائية الرتبة كثيرة، ومنها على سبيل المثال:



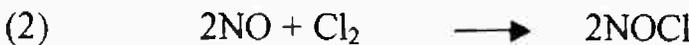
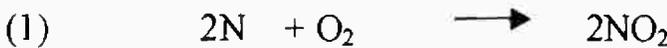
وقد أتضح فيما بعد أن انحلال جزيئين من يوديد الهيدروجين يتبع التفاعل

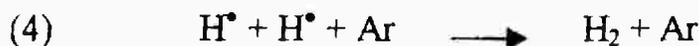
التالي:



### ج- تفاعلات ثلاثية الجزيئية:

تعتبر التفاعلات من هذا النوع نادرة الوجود نظرا لصعوبة التصادم التلقائي بين ثلاثة جزيئات لتعطي ناتج واحد أو نواتج متعددة.





وكما هو واضح من الأمثلة السابقة فإن تسمية الجزيئية لا تتوقف فقط على اتحاد جزيئات مستقرة ولكنها تستخدم أيضا إذا كانت الأصناف المتفاعلة ذرات أو شقوق حرة أو أيونات. ولذا ففي تحلل الاسيتالدهيد فإن تكسير شق الاستيائل ينحل إلى شق الميثيل وأول أكسيد الكربون، وتعتبر عملية أحادية الجزيئية رغم أن الصنف المتفكك هو شق حر وليس جزيء. كذلك الحال بالنسبة لاتحاد شقى الميثيل فى نفس التفاعل حيث تكون العملية ثنائية الجزيئية



ويعتبر التفاعل السابق من النوع الثلاثى الجزيئية، حيث M هو ما يسمى جسم

ثالث.

### ميكانيكية التفاعل:

يكون الغرض الأساسى عند من يهتمون بالحركية الكيميائية هو قياس سرعة التفاعل الكيميائى وذلك بمعلوماته مجموعة من الظروف العملية. ويمكن أن تقترح ميكانيكية التفاعل بشرط أن تكون فى توافق تام كمي وكيفى مع القياسات العملية للكيناتيكية. وعندما يقترح ميكانيكية لتفاعل ما فإنها تختبر بالنقاط التالية:

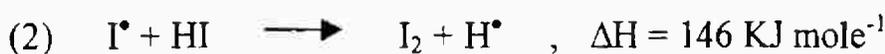
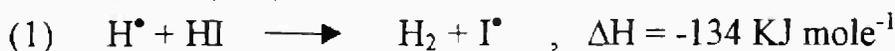
#### (i) التوافق مع النتائج العملية:

من السهولة اقتراح ميكانيكية للتفاعل الذى تقل عنه المعلومات العملية (التجريبية). ولمثل هذا التفاعل وفى هذه الحالة من الصعوبة إثبات صحة أو عدم صحة الميكانيكية المقترحة.

وإذا كان هناك كثير من القراءات العملية لتفاعل ما فإنه من الصعوبة أن نجد ميكانيكية للتفاعل تتفق مع النتائج المعروفة. ويمكن القول بأن ميكانيكية التفاعل تكون صحيحة عندما يكون هناك توافق مع كل القراءات العملية للسرعة لذلك التفاعل.

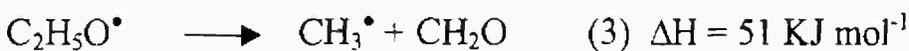
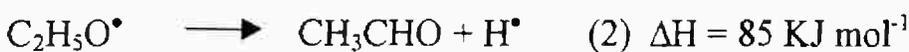
## (ii) التوافق الطاقى:

عندما يحدث تفاعل انحلال أو تفكك يحدث أن تتكسر أضعف رابطة فى المركب. ففي انحلال ثنائى فوق أكسيد البيوتايلى الثلاثى ditertriary butyl peroxide يحدث كسر فى الرابطة O—O وتعطى شقين من ثنائى بيوتوكسيل الثالثى. وفى ميكانيكية التفاعل المشتملة على ذرات منفردة أو شقوق حرة تكون الخطوة الطاردة أو التى تكون أقل امتصاصا للحرارة هى الخطوة المهمة فى التفاعل. فى عملية التفكك الضوئى ليوديد الهيدروجين HI تكون تفاعلات الانتشار (النمو) كما يلى:



ولكى تتم الخطوة الثانية من التفاعل لابد أن يمتص قدر من الطاقة (146 KJ) لى يحدث تصادم بين ذرة اليود وجزيئات يوديد الهيدروجين. ولذلك تكون الخطوة (2) أبطأ من الخطوة (1).

وإذا كانت ميكانيكية التفاعل تشتمل على انحلال شق الإيثوكسى تكون التفاعلات التالية ممكنة:



وقد أظهرت حرارات التفاعل أن التفاعل رقم (3) يعتبر أهم العمليات الأربعة.

## (iii) الاتعكاس الميكروسكوبى:

تنص هذه القاعدة على أنه فى التفاعل الأولى يحدث التفاعل العكس فى الاتجاه الخلقى ويسلك نفس الطريق وعليه فإنه من المستحيل أن تشتمل ميكانيكية تفاعل ما على أى خطوة لم تحدث فى التفاعل عند انعكاسه. فعلى سبيل المثال: الانحلال الحرارى لمركب ثنائى فوق أكسيد البيوتايلى الثالثى لا يمكن أن نقترح أن تكون الخطوة الأولى هى كالتالى.



حيث أن الخطوة العكسية لا يمكن حدوثها .

(iv) التوافق مع التفاعلات المتشابهة (المتماثلة):

من المتوقع القول بأنه إذا استقر الأمر على ميكانيكية التحلل الحراري للأستالدهيد، فإن ميكانيكية الانحلال للألدهيدات الأخرى تكون متشابهة لتلك الخاصة بالأستالدهيد. فيوجد كثير من الأمثلة لتفاعلات لمركبات متشابهة في التركيب الكيميائي ولكن لكل واحد منهم ميكانيكية خاصة به. والمثال على ذلك هي تفاعلات الهيدروجين مع الهالوجينات (الكلور، البروم، اليود).