

الباب الثاني

التفاعل الكيميائي والعوامل المؤثرة عليه

أنواع التفاعلات الكيميائية:

أولاً: حسب حالة المواد المتفاعلة:

تقسم التفاعلات الكيميائية - حسب حالة المواد المتفاعلة - إلى قسمين، وهما:

١- تفاعلات متجانسة (Homogenous reactions):

وهي التفاعلات التي تتم وتكون جميع مكوناتها في حالة واحدة أو طور واحد.

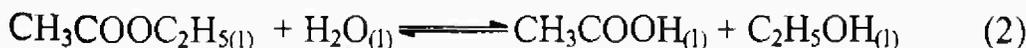
مثال ذلك: تفاعل غاز النيتروجين مع غاز الهيدروجين لتكوين غاز النوشادر

(الأمونيا)، طبقاً للمعادلة التالية:



وكذلك تفاعل (انحلال) خلات الإيثيل مع الماء لتكوين حمض الخليك والكحول الإيثيلي،

طبقاً للمعادلة التالية:



٢- تفاعلات غير متجانسة (Heterogenous reactions):

وهي التفاعلات التي تتم وتكون جميع مكوناتها موجودة في "طورين" أي

حالتين، أو أكثر.

ومن أمثلة ذلك، التفاعلات التالية:



ثانياً: حسب اتجاه التفاعل:

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه التفاعل إلى قسمين، وهما:

١- تفاعلات غير عكسية (ذات اتجاه واحد):

وهي التفاعلات التي تسير في اتجاه واحد فقط، وهو اتجاه تكوين المواد الناتجة،

حيث لا تكون للمواد الناتجة - وتحت نفس ظروف التفاعل - القدرة على أن تتفاعل مع

بعضها لتكوين المواد الأصلية (المتفاعلة). ويمثل لهذه التفاعلات بسهم تشير رأسه إلى

اتجاه المواد الناتجة، أي أن:

مواد متفاعلة ← مواد ناتجة

مثال ذلك:



٢- تفاعلات عكسية (ذات اتجاهين):

وهي التفاعلات التي تسير في اتجاهين (أمامي وخلفي)، حيث تكون للمواد الناتجة القدرة على أن تتفاعل مع بعضها - تحت نفس ظروف التفاعل - لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة). ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسين متضادتين (\rightleftharpoons).

مثال ذلك:



العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي:

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي، هي:

- 1- طبيعة المواد المتفاعلة.
- 2- درجة تجزء المواد المتفاعلة.
- 3- تراكيزات المواد المتفاعلة.
- 4- الضغط الذي يتم عنده التفاعل.
- 5- الوسط الذي يحدث فيه التفاعل.
- 6- وجود العامل الحفاز.
- 7- عوامل الإثارة.

وسوف نتناول هذه العوامل بشئ من التفصيل فى السطور القادمة:

١- طبيعة المواد المتفاعلة:

تؤثر طبيعة المواد المتفاعلة تأثيرا مباشرا وفعالا فى سرعة التفاعل الكيميائى. فقد وجد أن المركبات ذات الراباط الأيونى (المركبات الأيونية)، مثل: كلوريد الصوديوم تتفاعل بسرعة أكبر من المواد ذات الراباط التساهمى (المركبات التساهمية). كذلك، فإين المواد ذات التركيب الكيميائى المتشابه تتفاعل مع بعضها بسرعة أكبر مما لو كانت هذه المواد ذات تركيب كيميائى متباين.

٢- درجة تجزء المواد المتفاعلة:

لوحظ أن المواد الصلبة الموجودة على هيئة كتل كبيرة تتفاعل ببطء عما لو كانت موجودة على صورة مسحوق أو بودرة. فنجد أن حمض الهيدروكلوريك - مثلا - يتفاعل بسرعة كبيرة مع كربونات الصوديوم الموجودة على هيئة مسحوق عما لو كانت موجودة على هيئة كتل متبلرة. ولذلك يقال أنه كلما زادت درجة تجزء المادة المتفاعلة زادت قدرتها على التفاعل بصورة أكبر. ويفسر ذلك بأنه عند سحق المادة المتبلرة (المتكتلة) إلى مسحوق، فإن ذلك يزيد من مساحة سطح تلك المادة، وبالتالي يزداد الجزء الذى يشترك فى حدوث التفاعل الكيميائى، مما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل الكيميائى.

٣- درجة الحرارة للتفاعل:

تؤثر درجة الحرارة التى يتم عندها التفاعل تأثيرا ايجابيا على معدل سرعة التفاعل. أى أنه كلما زادت درجة الحرارة التى يتم عندها التفاعل زاد معدل سرعة التفاعل، وذلك طبقا لقانون "فانت هوف"، والذى ينص على أنه: عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر درجات مئوية فإن سرعة التفاعل الكيميائى تزداد بمقدار مرتين (الضعف) أو أربع مرات، فى المتوسط ثلاث مرات.

٤- تركيزات المواد المتفاعلة:

غالبا ما يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل، حيث أنه فى أغلب الأحوال يكون معدل سرعة التفاعل أعلى ما يمكن عندما تكون تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل (المتفاعلة) كبيرة.

ولكل تفاعل كيميائي تعبير رياضي يسمى معادلة سرعة التفاعل أو قانون معدل السرعة. وهي المعادلة أو العلاقة التي تربط بين تركيز المواد المتفاعلة وبين معدل سرعة التفاعل.

على سبيل المثال، فإنه بالنسبة للتفاعل التالي:



تكون معادلة سرعة التفاعل، هي:

$$\text{Rate} = k[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (12)$$

ويعنى هذا: أن معدل سرعة تفاعل التحلل لأكسيد النيتروجين N_2O_5 يتناسب طردياً مع تركيز الغاز نفسه، حيث أن "k" هو ثابت التناسب، ويطلق عليه أسم "ثابت معدل سرعة التفاعل".

٥- الضغط الذي يتم عنده التفاعل:

ويكون هذا العامل ذات اثر واضح ومباشر في حالة التفاعلات الغازية أو التي يكون مشتركاً فيها أو ناتجاً منها أحداً الغازات.

ولقد وجد أن الضغط ذات أثر ايجابي على معدل سريان التفاعل الكيميائي. أي أنه كلما زاد الضغط - المؤثر على المواد المتفاعلة - زاد معدل سريان التفاعل الكيميائي.

٦- الوسط الذي يحدث فيه التفاعل:

يؤثر نوع الوسط الذي يتم فيه التفاعل الكيميائي تأثيراً كبيراً على معدل سرعة التفاعل. فالتفاعلات التي تتم في الأوساط المائية يكون لها معدلات تختلف عنها إذا ما تمت في أوساط أخرى، مثل: الأوساط الكحولية أو غيرها. ويقصد بالوسط الذي يتم فيه التفاعل نوع المذيب (السائل) المستخدم في تحضير المحاليل أو السائل الذي تم مزجه مع محلول مادة التفاعل.

٧- العامل الحفاز (المساعد):

ويقصد بـ "العامل الحفاز": تلك المادة التي يتم إضافتها بكميات ضئيلة إلى محتويات التفاعل، فتغير من معدل سرعة التفاعل دون أن تشترك في ذلك التفاعل. فهناك تفاعلات يزداد معدل سريانها نتيجة إضافة مادة أخرى بكميات صغيرة دون أن تشترك هذه المادة في التفاعل وتعرف هذه التفاعلات بـ "تفاعلات الحفز الإيجابي". كما أن هناك تفاعلات يقل معدل سريانها نتيجة إضافة تلك المادة المعروفة بالعامل انحفاز. وتعرف هذه التفاعلات بـ "تفاعلات الحفز السلبي".

٨- عوامل الإثارة:

تؤثر عوامل الإثارة تأثيرا ايجابيا - في معظم التفاعلات - على سرعة التفاعل. ومن عوامل الإثارة: الحرارة، والإشعاعات والضوء.

قانون فعل الكتلة: Law of mass action

يربط قانون فعل الكتلة بين معدل التفاعل والكتل الفعالة (التركيزات) للمواد المتفاعلة. وهو ينص على: "معدل التفاعل الكيميائي يتناسب طرديا مع حاصل ضرب الكتل الفعالة (التركيزات) للمواد المتفاعلة مرفوعا لأس عدد جزيئاتها، وذلك عند درجة حرارة معينة (ثابتة)".

مثال ذلك: بالنسبة للتفاعل التالي:



فإنه بالنسبة للتفاعل الأمامي، فإن معدل التفاعل الأمامي (r_f)، يعبر عنه:

$$r_f \propto [A]^a [B]^b \quad (14)$$

$$r_f = k_f [A]^a [B]^b \quad (15)$$

حيث K_f هو ثابت سرعة التفاعل الأمامي.

وبالنسبة للتفاعل الخلفي، حيث تصير المادتان C و D هما المواد المتفاعلة،

فإن معدل التفاعل الخلفي R_b ، يعبر عنه كما يلي:

$$r_b \propto [C]^c [D]^d \quad (16)$$

$$r_b = k_b [C]^c [D]^d \quad (17)$$

حيث k_b هو ثابت سرعة التفاعل الخلفي.

وعندما يصل التفاعل إلى حالة الاتزان، فإن معدل سرعة التفاعل الأمامي يساوى معدل سرعة التفاعل الخلفي، أى أن:

$$r_f = r_b \quad (18)$$

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d \quad (19)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (20)$$

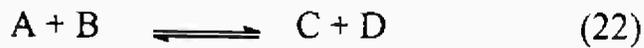
حيث K_f/K_b تمثل حاصل قسمة ثابتي سرعة التفاعل الأمامي والخلفي، وهو قيمة ثابتة يرمز لها بالرمز " K_C "، ويطلق على هذا الثابت اسم ثابت الاتزان " K_C ".
أى أن:

$$K_C = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (21)$$

سرعة التفاعل الكيميائي:

يعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي إما بالزيادة في تراكيز المواد الناتجة أو بالنقص في تراكيز المواد المتفاعلة بالنسبة للتغير في الزمن.

فإذا افترضنا أنه لدينا التفاعل التالي:



حيث، أن $[X]$ تمثل تراكيز المواد المتفاعلة، في حين أن $[Y]$ تمثل تراكيز المواد الناتجة.

وطبقاً للتعريف المذكور، فإنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل السابق (V),

كما يلي:

أ- عن طريق النقص في تراكيز المواد المتفاعلة.

$$V = -d[X]/dt \quad (23)$$

ب- عن طريق الزيادة فى تركيزات المواد الناتجة:

$$V = d[Y]/dt \quad (24)$$

وبالنسبة للتفاعل السابق، فإنه يمكن التعبير عن معدل هذا التفاعل بإحدى

الصورتين التاليتين:

$$r = -\frac{d[X]}{dt} \quad (25)$$

أو

$$r = \frac{d[Y]}{dt} \quad (26)$$

وكما ذكرنا سابقاً، فإن معدل التفاعل يعنى مقدار التغير فى تركيز المواد

المتفاعلة أو الناتجة فى زمن معين. ويمكن أن نوضح ذلك بالتفاعل التالى:



فإذا بدأنا التفاعل بخلط تركيز محدد من المادة "A" مع تركيز محدد من المادة

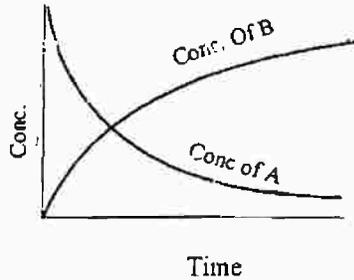
"B"، فإنه يمكن التعبير عن مدى التغير فى تركيز كل من "A"، "B"، وكذلك مدى

التغير فى تركيز المواد الناتجة "C" و "D" (مع الأخذ فى الاعتبار أنه عند بداية

التفاعل فإن تركيز كل من C و D يساوى صفراً) مع تغير الزمن منذ بداية التفاعل عند

خط "A" مع "B"، وذلك برسم علاقة بيانية بين كل من التركيز والزمن، كما هو

موضح بالشكل (1) التالى:



شكل (1): العلاقة بين كل من التركيز والزمن

وهكذا يمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل السابق بأى من الصور التالية:

$\frac{d[A]}{dt}$ معدل سرعة نقصان المادة "A" الداخلة في التفاعل:

$\frac{d[B]}{dt}$ معدل سرعة نقصان المادة "B" الداخلة في التفاعل:

$\frac{d[C]}{dt}$ معدل سرعة تكوين المادة "C" الناتجة في التفاعل:

$\frac{d[D]}{dt}$ معدل سرعة تكوين المادة "D" الناتجة في التفاعل:

الطرق العملية المستخدمة في دراسة حركية التفاعلات:

التجارب العملية المستخدمة لتعيين سرعة التفاعل تتطلب وجود ثرموستات لحفظ درجة الحرارة ثابتة، وكذلك ساعة إيقاف دقيقة لقياس زمن التفاعل. ومن الصعوبة بمكان تعيين تركيز المتفاعل أو الناتج عند زمن قدره " t " بطريقة أخذ عينات من وسط التفاعل. ولكن الطريقة المثلى للقياس هي الطريقة المستمرة، وهي طريقة لا تعتمد على أخذ عينات من وسط التفاعل، ولكن يتم القياس عن طريق خاصية فيزيائية، أى أن القياس يتم في ذات الوسط الذى يتم فيه التفاعل. وتوجد طرق فيزيائية (طبيعية) متعددة تستخدم في القياس، نذكر منها:

- 1- طيف الامتصاص والتحليل اللوني.
- 2- قياس ثابت العزل.
- 3- قياس معامل الانكسار.
- 4- التغير في الضغط المصاحب لبعض التفاعلات الغازية.
- 5- الطرق الديلاتومترية التى تعتمد على التغير في الحجم فى أثناء التفاعل.

رتبة التفاعل:

تعرف رتبة التفاعل بأنها المجموع الجبرى لأسس تركيزات المواد المتفاعلة - المبين فى معادلة أو قانون السرعة - والتي تؤثر على معدل التفاعل الكيمياءى. وتتضمن النتائج العملية للقياسات الكيناتيكية كلا من تركيزات المتفاعلات والنواتج عند الأزمنة المختلفة، مع مراعاة ثبوت درجة الحرارة فى أثناء التفاعل. والتعبيرات النظرية لسرعة التفاعلات هى دوال لتركيزات المتفاعلات وأحياناً تركيزات النواتج. وهى معادلات تفاضلية من النوع:

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (28)$$

وفى معظم الأحيان تكون السرعة متناسبة مع النقص فى تركيز المتفاعلات:

$$-\frac{dc_A}{dt} = K \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_N^n \quad (29)$$

وبدراسة تفاعل تكسير خامس أكسيد النيتروجين الممثل بالمعادلة التالية:



فإنه يتبع القانون التالى:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] \quad (31)$$

وهو تفاعل أحادى الرتبة.

أما إنحلال ثانى أكسيد النيتروجين، والذي يتبع التفاعل التالى:



فقانون السرعة له يكون:

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO_2]^2 \quad (33)$$

وهو تفاعل ثنائى الرتبة.

أما تفاعل ثلاثى إيثيل الأمين مع بروميد الإيثيل فى البنزين، والذي تمثله

المعادلة التالية:



ويكون قانون السرعة الذي يمثله هو

$$-\frac{d[C_2H_5Br]}{dt} = K_2[C_2H_5Br] [(C_2H_5)_3N] \quad (35)$$

وطبقا للمعادلة السابقة، فإنه تفاعل ثنائي الرتبة.

أما تفاعل تكسير الإسييتالدهيد في وسط غازي عند (720) كلفن، فتمثله المعادلة

التالية:



ويكون قانون السرعة لذلك التفاعل هو:

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = K[CH_3CHO]^{3/2} \quad (37)$$

وكما هو واضح من المعادلة، فإن رتبة التفاعل السابق هي (3/2).

ولا يشترط أن تكون رتبة التفاعل أعدادا صحيحة، فمن الممكن أن تكون رتبة

التفاعل كسر عددي أو صفرا.

ولاتوجد علاقة بين رتبة التفاعل ومعادلة التفاعل، فعلى الرغم من أن

تفاعلات تكسير كل من خامس أكسيد النيتروجين وثاني أكسيد النيتروجين متشابهة، إلا

أن رتبة هذه التفاعلات مختلفة.

وحدات ثابت السرعة تختلف باختلاف رتبة التفاعل. فعلى سبيل المثال، تكون

معادلة السرعة للتفاعلات أحادية الرتبة، هي:

$$-dC/dt = K_1C \text{ ----- } S^{-1} \quad (38)$$

وتكون وحدات K_1 هي

$$S^{-1} = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}}$$

وتكون وحدات "K" لتفاعل رتبته "n"، هي:

$$(time)^{-1} \cdot (concentration)^{1-n}$$

جزئية التفاعل:

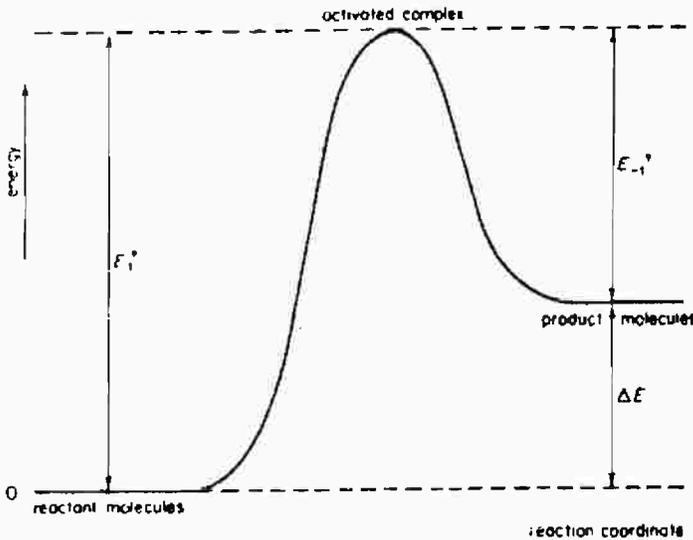
تعرف جزئية التفاعل بأنها: "عدد جزيئات المتفاعلات المستخدمة لتكوين المترابك النشط". أى أنها مجموع أعداد الجزيئات الداخلة فى التفاعل. وهناك تفاعلات كيميائية تتم فى خطوات، وكل خطوة تعتبر تفاعلا. وكان سائدا - فيما سبق - أن هناك توافقا تاما ما بين الجزئية ورتبة التفاعل، بمعنى أن التفاعل أحادى الجزئية يكون أحادى الرتبة. ولكن هذا الافتراض ثبت عدم صحته فليس هناك علاقة بين رتبة التفاعل وجزئية التفاعل.

وسوف ندرس تفاعل أكسيد النيتريك مع الأوزون (O_3):



فعندما يصطدم جزيء "NO" مع جزيء " O_3 " بطاقة عالية، فإنه يمكن لجزيء (NO) أن يستحوذ على ذرة (O)، حيث يستكمل التفاعل. وكما هو واضح، فإن هذا التفاعل يشتمل على جزئين، وبالتالي فهو ثنائى الجزئية.

ولكى يحدث تفاعل ما، فإن الجزيئات المتفاعلة لابد لها أن تصل إلى مستوى طاقة معين (عالى)، ويقال حينئذ أن الجزيء تنشط وكون مترابكا معقدا. وكما هو واضح فى الشكل (2)، فإن كلا من المتفاعلات والنواتج تمتلك طاقة وضع منخفضة، فى حين يكون المترابك المعقد له طاقة وضع عالية.



شكل (2): العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل.

وقد أثبتت التجارب أن سرعة اتحاد جزئ (NO) مع (O₃) تسير وفقا لقانون السرعة التالي:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}] [\text{O}_3] \quad (40)$$

وهذا التفاعل - كما هو واضح - تفاعل ثنائي الرتبة.

وتتقسم التفاعلات من حيث الجزيئية - حسب أعداد الجزيئات الداخلة في

التفاعل - إلى:

1- تفاعلات أحادية الجزيئية: Unimolecular reactions

2- تفاعلات ثنائية الجزيئية: bimolecular reactions

3- تفاعلات ثلاثية الجزيئية: trimolecular reactions

وهكذا

وتعتبر تفاعلات التحلل الإشعاعي هي أمثلة للتفاعلات أحادية الجزيئية. فالتحلل

الإشعاعي لعنصر الراديوم يتم طبقا للمعادلة:



حيث يتفكك عنصر الراديوم (R_a) معطيا عنصر الرادون (R_n)، وتتطلق

إشعاعات ألفا.

وفي التفاعل السابق، تتفكك ذرة واحدة ويسمى التفاعل - مجازا - أحادي

الجزيئية. وتكون رتبة التفاعل - أيضا - أحادية، كما يتضح ذلك من قانون السرعة

لذلك التفاعل، والذي تمثله المعادلة:

$$-dC_{\text{Ra}}/dt = k_1 C_{\text{Ra}} \quad (42)$$

وكذلك، تعتبر تفاعلات الأزمنة وتفاعلات التحلل الكيميائي أمثلة للتفاعلات

أحادية الجزيئية.

ف نجد أن أزمنة البروبان الحلقي إلى برويين [تحول مركب حلقي إلى مركب

خطي يحتوي على رابطة ثنائية]، تتم كما يلي:



آلية (ميكانيكية) التفاعل الكيميائي:

آلية التفاعل (ميكانيكية التفاعل) مصطلح يعنى الخطوات التي يشتمل عليها التفاعل والتي تؤدي في النهاية إلى إجمالي التغير الكيميائي، والذي يكون محل دراسة كيناتيكية أي حركيا.

فعدند دراسة التفاعل الغازي المتجانس التالي:



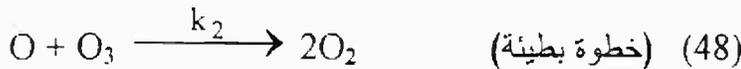
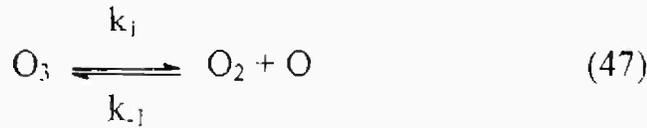
فإنه لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة لهذا التفاعل بمجرد النظر إلى المعادلة الكيميائية التي تمثله. فالتفاعل السابق هو تفاعل ثنائي الجزيئية، ويتوقع البعض أن يكون ثنائي الرتبة، ويتبع قانون السرعة التالي:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_3]^2 \quad (45)$$

ولكن التجربة العملية أثبتت أن قانون السرعة لذلك التفاعل هو:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{K_a[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad (46)$$

وبناء على ذلك، تم اقتراح ميكانيكية التفاعل لتكون على النحو التالي:



ويكون التحلل العكسي للأوزون والممثل بالمعادلة (48) سريعا ويؤدي إلى التركيز المتزن لذرات الأكسجين:

$$[O] = \frac{K[O_3]}{[O_2]} \quad (49)$$

حيث K هو ثابت الاتزان للتفاعل، وهو عبارة عن k_1/k_{-1} . وبذلك تكون الخطوة والممثلة بالمعادلة (48)، هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، وهي أبطأ خطوة في التفاعل.

وتعطي السرعة الكاملة لتحلل "O₃" بالعلاقة التالية:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = K_2[O][O_3] = \frac{k_2K[O_3]^2}{[O_2]} \quad (50)$$

حيث أن:

$$K_a = k_2K \quad (51)$$

وعلى ذلك، فإن الميكانيكية المقترحة للتفاعل توصل إلى نفس قانون السرعة

الذي حصلنا عليه من التجربة. وهذا التوافق يدل على صحة الميكانيكية المقترحة.

أسئلة ومساائل على الباب الثانى

- (1) أكتب نبذة مختصرة عن: التفاعلات العكسية - التفاعلات غير العكسية.
- (2) أذكر العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائى، ثم أشرح ثلاثة منها.
- (3) عرف العامل الحفاز، ثم أذكر ما تعرفه عن الحفز الايجابى والحفز السلبى.
- (4) أذكر نص قانون فعل الكتلة.
- (5) ما هى حالة الاتزان.
- (6) عرف ثابت الاتزان لفظيا.
- (7) وضح ما المقصود بكل من: سرعة التفاعل أو معدل التفاعل الكيميائى. ثم أذكر التعبير الرمزى لكل منهما.
- (8) أذكر بعض الطرق المستخدمة فى دراسة حركية التفاعلات.
- (9) ما المقصود برتبة التفاعل وجزئية التفاعل.
- (10) تكلم - بإيجاز - عن ميكانيكية (آلية) التفاعل الكيميائى.