الباب الثالث عشر
الحركيــة الكيميائيــة

الباب الثالث عشر
الحركية الكيميائية

الحركية الكيميائية هي دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية ، واعتماد هذه السرعة على العوامل المختلفة والمهمة الأساسية للحركية الكيميائية هو توجيه التفاعلات الكيميائية بحيث تسري بسرعة كبيرة، وينتج عنها أقصى نسبة من المنتج.

ويعتمد تصنيف التفاعلات الكيميائية حركيا على تحديد عدد الجزيئات التي يلزم تفاعلها لكي يسري التفاعل الكيميائي .

ففي التفاعل أحادي الجزيئية تكون المادة الابتدائية مكونة جزيئًا ذراته متشابهة .

$$I_2 = I + I$$

وفي التفاعل ثنائي الجزيئية يشمل جزيئين ذرات كل منهما متشابهة .

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

أو مختلفة :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

والتفاعلات ثلاثية الجزيئية أو أكثر ، فإنها أكثر تعقيدا .

سرعة التفاعل الكيميائي :

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي كميا باستخدام التغير في تركيز المواد المتفاعلة في وحدة الزمن، وعادة يعبر عن التركيز بعدد المولات في وحدة الحجوم " لتر " من النظام مثل : في التفاعل $A + B = AB$.

يعنينا التغير في تركيز المادة **A** ، حيث في بدء التفاعل يكون تركيزها نهاية عظمى ، وعندئذ تكون سرعة التفاعل أكبر ما يمكن ، وبمرور الزمن فإن عدد الجزيئات **A** الموجودة في وحدة الحجوم من النظام يتناقص تدريجيا؛ ونتيجة لذلك

يقل عدد ضربات الجزيئات **A** مع **B** في وحدة الزمن ، وتقل بذلك سرعة التفاعل.

وإذا كان التغير في الزمن $\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2$ تتناقص تركيز إحدى المواد المشتركة في التفاعل بالمقدار $\Delta C = C_1 - C_2$. فإن سرعة التفاعل الكيميائي في هذا الوقت من الزمن تتحدد من المعادلة :

$$V = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

وتعني الإشارة السالبة أن تركيز المادة تحت الدراسة تتناقص أثناء التفاعل .

أما إذا كنا ندرس التغير في تركيز إحدى المواد الناتجة من التفاعل ، فإن هذه القيمة سوف تتزايد مع الزمن ولا توضع حينئذ الإشارة السالبة في المعادلة السابقة . ويعبر الرمز **V** عن متوسط سرعة التفاعل الكيميائي في الجزء المعين من الزمن .

وإذا اعتبرنا التغير في التركيز **dC** قد حدث في زمن **dτ** قليل جدا نحصل على العلاقة التالية عن سرعة التفاعل الكيميائي الحقيقية في هذا الجزء من الزمن :

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

وعند دراسة التغير في تركيز إحدى المواد المتفاعلة، فإن $dC/d\tau < 0$.

وتختلف سرعة التفاعلات الكيميائية في مدى كبير جدا من الزمن، حيث تتراوح بين جزء بسيط جدا من الثانية هي تفاعلات الانفجار إلى مئات الآلاف من السنين مثل العمليات الجيوكيميائية .

مرتبة أو درجة التفاعلات الكيميائية Order of chemical reaction :

يتناسب معدل التغير في التفاعل الكيميائي تناسبا طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة ، ونتيجة للقياسات الكمية على سرعة التفاعل . وجد أن جميع الجزيئات الممثلة في المعادلة الكيميائية والدالة على التفاعل الكيميائي لا تحدد درجة ذلك التفاعل .

ولكن تلك الجزيئات التي تعتبر تركيزها تغير محسوس أثناء التفاعل ، هي فقط التي تحدد نظام التفاعل وتقسم التفاعلات الكيميائية اعتمادا على أساسين :

أولاً : باعتبار عدد الجزيئات أو الذرات التي تشترك في أي تغير يؤدي إلى التفاعل الكيميائي، ويعرف هذا بجزيئة التفاعل الكيميائي **Molecularity of reaction** .

ثانياً : عدد الجزيئات أو الذرات التي يحدد تركيزها سرعة التفاعل الكيميائي ، ويعرف ذلك برتبة التفاعل الكيميائي **Order of chemical reaction** .

1- فمثلاً في تفاعل تميؤ السكر ، نجد أنه بالرغم من أن عدد الجزيئات المشتركة في التفاعل هما اثنتان كما يلي :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

إلا أن جزيئًا واحدا هو $C_{12}H_{22}O_{11}$ يحدد سرعة التفاعل ، أما الماء فهو موجود بكمية كبيرة جدا نسبيا، ويعتبر أنه لا يتغير تقريبا أثناء التفاعل ؛ ولذلك فهو تفاعل ثنائي الجزيئية .

ويتوقف معدل التغير في التفاعل على تركيز السكر فقط ، إلا أنه قد يعتبر أنه ثلاثي الجزيئية **Trimolecular** ؛ لأنه يتوقف على وجود أيون الهيدروجين، وحيث إن تركيز أيون الهيدروجين لا يتغير في النهاية ، فلهذا يعتبر مثل هذا التفاعل من الدرجة الأولى **First order reaction** .

2- وكذلك الحال عند تفاعل أندريد الخليك مع الكحول والإثيلي :

$$(CH_3CO)_2O + 2\,C_2H_3OH \rightleftharpoons 2\,CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

ومن قانون فعل الكتلة تتناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة .

$$\frac{dx}{dt} = KC \times C$$ أندريد الخليك الكحول الأثيلي

وحيث إن الكحول الأثيلي يوجد بكمية كبيرة جدا لدرجة أن الجزء الذي يشترك في التفاعل بسيط للغاية لدرجة يمكن إهماله وتصبح المعادلة :

$$dx / dt = kC_1$$

حيث تتناسب معدل التغير في التفاعل مع تركيز أندريد حمض الخليك فقـ.ـط ، ومثل هذه التفاعلات التي ينطبق عليها قوانين تفاعلات الدرجة الأولى بالرغم مـ.ـن أن التفاعل يشتمل في الحقيقة على أكثر من جزيء واحد تعرف بالتفاعلات أحادية الجزيئية الكاذبة .

3- يتناسـ.ـب معـ.ـدل التفكـ.ـك الحـ.ـراري لخـ.ـامس أكـ.ـسيد النيتـ.ـروجين تناسـ.ـبا طرديا مع تركيزه ؛ ولذلك يسمى هذا التفاعل باسم تفاعل الدرجة الأولى **First order** وهو يعتبر أيضا تفاعل أحادي الجزيئة **Unimolecular**؛ لأن عمليـ.ـة التفكك تعتمد على الجزيء الواحد فقط .

4- والتفاعـ.ـل بـ.ـين غـ.ـازي الهيـ.ـدروجين واليـ.ـود ، ويعتبـ.ـر كـ.ـذلك تفـ.ـاعلاً ثنـ.ـائي الجزيئيـ.ـة ؛ لأن كـ.ـل عمليـ.ـة تغيـ.ـر كيميـ.ـائي لابـ.ـد وأن تـ.ـشتمل على جزيئتين .

وعلى وجه العموم يعبر عدد جزيئات المادة المتفاعلة ، والتي يتغير تركيزهـ.ـا نتيجة التفاعل الكيميائي ، عن نظام التفاعل :

الرتبة الأولى $= k [A]$ ..... السرعة

الرتبة الثانية $= k [A]^2$ or $k [A] [B]$,,

الرتبة الثالثة $= k [A]^3$ or $k [A]^2 [B]$ or $k [A] [B] [C]$,,

وتعرف التفاعلات التي تنطبق عليها مثل هذه المعادلات البسيطة ، التي تـ.ـدل على معدل التغير في التفاعل بتفاعلات المرتبة الأولى والثانية والثالثة على الترتيب . وفي التفاعل التالي ... $nA + mB \longrightarrow pC +$

حيث يتغير تركيز من **A**، **B** أثناء التفاعل ، فإنه عند أي لحظة يعبـ.ـر عـ.ـن سرعة التفاعل $\frac{dx}{dt}$ باستخدام قانون فعل الكتلة .

$$\frac{dx}{dt} = k [A]^n [B]^m = K. [AB]^{m+n}$$

حيث تمثل **(n+m)** درجة أو مرتبة التفاعل .

وفي دراسة الحركية الكيميائية ، تقسم التفاعلات الكيميائية إلى المرتبة الأولى ، المرتبة الثانية ، المرتبة الثالثة طبقًا لما إذا كان $(n+m)$ يساوي واحدا أو اثنين أو ثلاثة على الترتيب ، ويعطي هذا التقسيم معلومات مهمة جدا عن ميكانيكية التفاعل الكيميائي .

تفاعلات المرتبة الأولى First Order Reactions :

في مثل هذا النوع من التفاعلات يلزم جزيء واحد لسريان التفاعل ، ويمكن التعبير عن التغير الذي يحدث أثناء التفاعل بالمعادلة ناتج $\longrightarrow A$ ، فإذا كانت (a) تعبر عن التركيز الابتدائي للمادة A بالجرام جزيء / لتر .

وإذا افترضنا أنه بعد فترة من الزمن (t) أصبح التركيز $(a - x)$ جرام جزيء في اللتر ، فإنه طبقًا لقانون فعل الكتلة تكون سرعة التفاعل عند أي زمن .

يمكن التعبير بالعلاقة : $\frac{dx}{dt} \alpha (a - x); \frac{dx}{dt} k (a - x)$ =

$$\frac{dx}{a - x} = kdt \; ; \; dt = \frac{dx}{(a - x)}$$

وعند تكامل قيمة معينة يتحول التكامل إلى لوغاريتم للأساس (أي 2.303) مضروبا في اللوغاريتم للأساس عشرة .

$$\int \frac{dx}{a - x} = k \int dt$$

$$\therefore kt = \int \frac{dx}{(a - x)} = - \log_e (a - x) + \text{ثابت «C»}$$

$$\therefore \log_e (a - x) = kt - C$$

وعند بدء التفاعل يكون $t =$ صفر ، $x =$ صفر

$$\ldots 0 - \frac{1}{k} \log_e a = C \; \therefore C = \frac{1}{k} \log_e a$$

وبعد فترة من الزمن قدرها t (أكثر من الصفر)، فإن x (مقدار التغير في تركيز المادة بصيغ أكثر من الصفر أيضا) .

$$t = -\frac{1}{k}\log_e (a-x) + \frac{1}{k}\log_e a \qquad = \frac{1}{k}\log_e \frac{a}{a-x}$$

$$\text{OR} \qquad k = \frac{1}{t}\log_e \frac{a}{a-x} \qquad ; \qquad kt = \log_e \frac{a}{a-x}$$

$$k = \frac{1}{t}\log_{10} \frac{a}{a-x} + \log_{10} e = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

ومن هذه المعادلة الأخيرة يمكن قياس معدل سريان التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة معينة وهي تعرف بالمعادلة الحركية لتفاعل المرحلة الأولى ، أو معادلة التفاعل أحادي الجزيئية **Unimolecular Reaction** .

ومن دراسة معادلة المرتبة أو الدرجة الأولى يمكن الحصول على نتيجتين مهمتين :

أولاً : الزمن اللازم لإكمال جزء من التغير لا يعتمد على التركيز الابتدائي، فمثلاً عند نصف التغير $x = 0.5\ a$

$$k = \frac{1}{t}\log \frac{a}{0.5a} = \frac{1}{t}\log 2 \qquad \text{أو} \qquad t = \frac{1}{k}\log 2$$

∴ (t) لا تتوقف على (a) .

ثانيا : لا يؤثر التغير في وحدات التركيز على معامل السرعة .

فإذا فرض أن وحدات التفاعل لمثل الوحدات الأولى m مرة .

$$t = \frac{1}{k}\log \frac{a}{a-x} \qquad \therefore \quad k = \frac{1}{t}\log \frac{ma}{m(a-x)}$$

فإنه يتجنس المعادلة الدالة على التفاعل أحادي الجزيئية .

تفاعلات المرتبة الثانية Reaction of the Second Order :

في مثل هذا النوع من التفاعلات ، يكون أقل عدد من الجزيئات الذي يلزم التفاعل ممثلاً بإحدى المعادلتين الآتيتين :

$$A + A \longrightarrow C + D + E + ...$$

$$A + B \longrightarrow C + D + E + ...$$

فإذا كانت (a) تعبر عن تركيز كل من المواد المتفاعلة ، وأن $(a - x)$ تركيز كل منهما بعد زمن من التفاعل قدره (t) :

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(a - x) = k\,(a - x)^2$$

$$\therefore \frac{dx}{(a-x)2} = k\,dt$$

ولإيجاد قيمة k ، تكامل هذه المعادلة :

$$\frac{dx}{(a-x)2} = \int dt$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + C \quad \text{ثابت التكامل}$$

وإذا كانت $x = 0\ ;\ t = 0$ ، فإنه يمكن إثبات أن: $C = \frac{1}{a}$

$$\therefore \frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \qquad \text{or} \qquad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\therefore \frac{a - a + x}{a(a-x)} = kt \qquad \text{or} \qquad \frac{x}{a(a-x)} = kt$$

$$\text{or} \quad \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)} = k$$

وتعرف المعادلة $k = \frac{1}{t}\ \frac{x}{a(a-x)}$ بمعادلة التفاعل من النظام الثاني:

وإذا عرفت القيمة العملية للمقادير t، a، x وبالتعويض عما في المعادلة السابقة نجد أن قيمة K دائما ثابتة إذا كان التفاعل ثنائي الجزيئية :

أما إذا بدأنا بكميات غير متكافئة من a، b فإنه طبقًا لقانون فعل الكتلة يكون :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x)$$

وبالتكامل نحصل على المعادلة التالية :

$$k = \frac{1}{t(a-x)}\ \log_e \frac{b(a-x)}{a(a-x)}$$

ومن هذه المعادلات نحصل على النتائج التالية :

يتناسب الزمن اللازم لإنهاء أي جزء من التغير تناسبا عكسيا مع التركيز فعند منتصف التغيير مثلاً ، حيث $x = 0.5a$.

وبالتعويض في المعادلة : $k = \frac{1}{t}\ \frac{x}{a(a-x)}$

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{0.5a}{a \times 0.5a} = \frac{1}{at}$$

$$t = \frac{1}{ka} \qquad \text{أو} \qquad t = \frac{1}{a}$$

تفاعلات المرتبة الثالثة Third Order Reactions :

في مثل هذا النوع من التفاعلات ، يكون أقل عدد من الجزيئات اللازمة لسريان التفاعل هو ثلاثة ويمكن التعبير عن التغير الحادث بإحدى المعادلات الثلاث الآتية :

$$3A = D + E + F$$

$$2A + B = D + E + F$$

$$A + B + C = D + E + F$$

وسننظر هنا أبسط الحالات التي يحدث فيها تغيير تركيزات جزئية للمواد

الثلاث بنفس النسبة .

فإذا كان التركيز الابتدائي لكل مادة هو (a)، وبعد زمن قدره (t)، أصبح التركيز هو $(a - x)$.

ومن قانون فعل الكتلة يكون: $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^3$

وبالتكامل يمكن إيجاد قيمة k $\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int kdt$

(ثابت التكامل) أو $\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + C$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن القيمة $t = 0$ ، $x = 0$ نجد أن :

$$C = \frac{1}{2a^2} \qquad \therefore \quad \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}$$

أو $kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$

أو $k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) = \frac{1}{t} \times \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$

ملاحظات على تفاعلات المرتبة الثالثة :

أولاً : يتناسب الزمن اللازم لإتمام أي جزء من التغيير تناسبا عكسيا مع مربع التركيز الابتدائي ، فمثلاً عند نصف التغير، أي $x = 0.5a$ في المعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

$$\therefore kt = \frac{0.5a.1.5a}{2a^2.0.5a.0.5a} \quad \text{or} \quad t = \frac{1}{k}\,\frac{0.5}{a^2} = \frac{1.5}{k}\,\frac{1}{a^2} \qquad \therefore t = \frac{1}{ka^2}$$

ثانياً : يتوقف ثبات سرعة على الوحدات المستخدمة للتعبير عن التركيز .

تفاعلات المرتبة صفر Zero order reactions :

دلت التجارب العملية على أنه بالنسبة لبعض التفاعلات لا تكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز المواد المتفاعلة ، وفي هذه الحالة تحدد الـ.سرعة عـ.ن طريـ.ق عامل آخر غير التركيز ، وفي كثير من التفاعلات يكون هذا المتغير هـ.و معـ.دل الإضاءة بواسطة طول موجي معين من الضوء .

ونحدد المعدل بعدد وحدات الكم من الضوء التي يستقبلها محلول التفاعل فـ.ي وحدة الزمن . والخطوة الأولى في التفاعل هي امتصاص كم من الضوء بواسـ.طة الجسيمات المتفاعلة، وإذا كان تركيز المادة المتفاعلة كبيرا فإن معدل التفاعل يعتمد فقط على معدل الإضاءة.

وفي بعض التفاعلات التي تسري في وجود عامل حفز ، فإن معـ.دل التفاعـ.ل يتحدد بكمية العامل المساعد المعرض لوسط التفاعل وفي هذه التفـ.اعلات تكـ.ون معادلة سرعة التفاعل هي : $dx/dt = k$ ، $x = kt + I$.

حيث x هـ.ي كميـ.ة المنـ.تج فـ.ي وحـ.دة الـ.زمن لكـ.ل وحـ.دة حجـ.وم ، ويحتوي ثابت السرعة k علـ.ى ثوابـ.ت تنتمـ.ي إلـ.ى شـ.دة الإضـ.اءة وكميـ.ة عامل الحفز الموجود .

تحديد رتبة التفاعل Detemination of the order of Reactions :

لا تعطي معادلة التفاعل صورة دقيقة عن مرتبة التفاعل في جميع الأحـ.وال، وحتى يمكن تفهم ميكانيكية التفاعل يلزم تحديد مرتبة التفاعل . ويوجد على الأقـ.ل خمس طرق مختلفة لتحديد مرتبة التفاعل .

(1) طريقة التكامل (التعويض في المعادلات) Integration Method :

تتلخص هذه الطريقة في إجراء التفاعل الكيميائي باستخدام كميات معلومة من المواد المتفاعلة ، ثم ملاحظة التغير في التفاعل عن طريق تحليل مخلوط التفاعـ.ل من وقت لآخر ، وبالتعويض بالقيم الناتجة فـ.ي معـ.ادلات معامـ.ل الـ.سرعة ذات المرتبة الأولى ، والثانية ، والثالثة :

وتتحدد مرتبة التفاعل من المعادلة التي تعطي قيما ثابتة للمقدار **K** ، وتعـرف هذه الطريقة بالتجربة والخطأ ، ولكنها كانت أول طريقة اسـتخدمت ، ومازالـت تستخدم حتى الآن في التفاعلات البسيطة .

مثـــال :

عند تحويل سيانات الأمونيوم إلى يوريا أمكن الحصول على النتـائج التاليـة. أوجد رتبة التفاعل .

الزمن (دقيقة)	**3**	**72**	**157**	**312**	**600**
(a – x) بالجرام جزيء	**0.0916**	**0.0656**	**0.0512**	**0.0348**	**0.0228**

الحـــل :

ولإيجـاد مرتبـة التفاعـل ، يعـوض بهـذه القـيم فـي معادلـة المرتبـة الأولى فإذا لم تعطي قيمة ثابتة المقدار **k** ، يمكن التعويض فـي معادلـة المرتبـة الثانية . وهكذا ، وفي هذه الحالة يكون :

$k = \frac{1}{t}\frac{a}{a(a-x)}$	$a = 0.0916$ $k = \frac{2.303}{t}\log_{10}\frac{a}{a-x}$	**x**	**a – x**	**الزمن**
0.0601	**0.00462**	**0.036**	**0.0656**	**72**
0.0558	**0.00370**	**0.0404**	**0.0512**	**157**
0.0551	**0.00308**	**0.0568**	**0.0348**	**312**
0.0549	**0.00231**	**0.0688**	**0.0228**	**500**

وحيث إن معادلة المرتبـة الأولـى لـم تـؤد إلـى الحـصول علـى قيمـة ثابتة للمقدار **k** ، بينما أمكـن الحـصول علـى قيمـة ثابتـة لـه مـن معادلـة المرتبة الثانية، فإن تفاعل تحويل سـيانات الأمونيـوم إلـى يوريـا هـو تفاعـل من المرتبة الثانية .

(2) الزمن اللازم لإتمام كسر معين من التفاعل :

رأينا من الزمن اللازم لإتمام كسر معين من التفاعل، وليكن نـصف التفاعـل

مثلاً لا يتوقف على التركيز المبدئي **initial concentration** وفي حالة التفاعلات من المرتبة الأولى، بينما يتناسب تناسبا عكسيا مع التركيز المبدئي في حالة التفاعلات من المرتبة الثانية، بينما يتناسب تناسبا عكسيا مع التركيز المبدئي في حالات التفاعلات من المرتبة الثالثة .

وعلى وجه العموم فإن الزمن اللازم لإتمام كسر معين من التفاعل يتناسب عكسيا مع التركيز المبدئي مرفوعا لأس أقل بمقدار الوحدة عن مرتبة التفاعل أي **(n – 1)** .

فإن كانت t_1، t_2 هي الأزمنة اللازمة لإنهاء كسر معين من التفاعل عند تركيزين ابتدائيين مختلفين هما: a_1، a_2 ، وكانت **n** هي مرتبة التفاعل .

$$\therefore t_1 \propto \frac{1}{a_1^{a-1}} \quad , \quad t_2 \propto \frac{1}{a_2^{a-1}} \qquad , \qquad \therefore t_2/t_1 = \frac{a_1^{a-1}}{a_2^{a-1}} \quad \text{أو} \quad t_2/t_1 = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{n-1}$$

ولتحديد مرتبة التفاعل بهذه الطريقة ، نبدأ بتركيزين مختلفين للمواد المتفاعلة . ويلاحظ الزمن اللازم لإتمام كسر معين من التفاعل ولكن نصف التفاعل مثلاً في كل حالة . وبالتعويض بالقيم الناتجة في المعادلة السابقة ، يمكن إيجاد قيم **n** في كل حالة :

مثال :

عند اختزال أكسيد النيتريك بواسطة الأيدروجين ، وجد أن مخلوطاً من الغازات المتفاعلة ، عند ضغط ابتدائي قدره **340.5** مم ، وتم إتمام نصف التغير في زمن قدره **102** ثانية، بينما في تجربة أخرى كان فيها الضغط الابتدائي **288**مم ، حدث إتمام نصف التغير في زمن قدره **140** ثانية ، أوجد مرتبة التفاعل .

الحل :

لما كان ضغط الغاز يتحدد عن طريق التركيز ، فيمكن اعتبار أن :

$$a_1 = 340.5 \text{ ، } a_2 = 288$$

وعلى هذا فإن : $t_1 = 102$ ، $t_2 = 240$.

وبالتعويض في المعادلة : $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{n-1} = t_2/t_1$ ؛ $\left(\frac{340.5}{288}\right)^{n-1} = \frac{140}{102}$

أو $(n-1) \times \log \frac{340.5}{288} = \log \frac{140}{102}$

أو $(n-1) \times 0.0727 = 0.1375$ $\therefore n = 2.89$

وبالتالي فإن التفاعل من المرتبة الثالثة .

مثـ . ـال :

إذا كان الزمن (t) اللازم لإنهاء نصف تفاعل تفكك حراري لمادة غازية عند ضغوط مختلفة (p) مصحوبا بالنتائج التالية :

250	**500**	**750**	**p-mm.**
950	**235**	**105**	**t-(min)**

أوجد رتبة التفاعل .

الحـ . ـل :

حيث إن ضغط الغاز يتحدد بالتركيز، فإن $a_1 = 750$: $a_2 = 500$ عندما تكون:
$t_1 = 105$ $t_2 = 235$

$\left(a_1/a_2\right)^{n-1} = t_2/t_1$ or $\left(\frac{750}{500}\right)^{n-1} = 235/105$

أو $(n-1) \log 1.5 = \log 235/105$

أو $0.1741\ (n-1) = 0.3499\ n = 2.9$

وبالمثل $a_2 = 250$ ، $a_1 = 500$ عندما تكون $t_1 = 235$ ، $t_2 = 950$

$\therefore \left(500/250\right)^{n-1} = 950/253$

أو $(n-1) \log 2 = \log 950 - \log 235$

أو $0.3010\ (n-1) = 0.9099$

ومن هاتين القيمتين للمقدار **n** ينتج أن التفاعل من المرتبة الثالثة .

(3) الطريقة التبادلية Alternative method :

وهي تستخدم خاصة في التركيزات البسيطة .

في تفاعل المرتبة الأولى لا تعتمد (**t**) على قيمة (**a**) ، أي ثابتة .

وفي تفاعل المرتبة الثانية يكون $t \alpha \frac{1}{a}$ ، أي أن ثابت $= t.a$.

وفي تفاعل المرتبة الثالثة يكون $t \alpha \frac{1}{a^2}$ ، أي أن ثابت $= t.a^2$.

مثال :

عند دراسة تفاعل تحلل الفسفين أمكن الحصول على النتائج التالية. فأوجد رتبة التفاعل .

الضغط الابتدائي (مم)	**707**	**79**	**37.5**
زمن نصف التغير (ثانية)	**84**	**84**	**83**

الحل :

حيث إن الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل ثابت مهما كانت التركيزات الابتدائية، فإن التفاعل من المرتبة الأولى .

مثال :

الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل (**t**) لمادة غازية يعبر بها تحلل حراري ، عند ضغوط ابتدائية مختلفة يتضح من الجدول التالي ، فأوجد رتبة التفاعل .

p (mm)	**450**	**400**	**350**	**300**	**250**
t (second)	**75.5**	**85**	**97**	**112.5**	**136**

الحل :

حيث إن ضغط الغاز يتناسب مع تركيزه، فيمكن استعمال (**p**) بدلاً من (**a**) (التركيز الابتدائي)، وحيث إن (**t**) ليست ثابتة في النتائج السابقة، فإنه من الواضح أن التفاعل ليس من المرتبة الأولى. ولننظر مثلاً ما إذا كانت ثابت $= p \times t$

p	**450**	**400**	**350**	**300**	**250**
t	**75.5**	**85**	**97**	**112.5**	**136**
$= p \times t$	**33975**	**34000**	**34950**	**33750**	**34000**

حيث إن حاصل ضرب $p \times t$ ثابت تقريبا، فإن التفاعل من المرتبة الثانية .

(4) طريقة الرسم البياني Graphical Method :

في هذه الحالة يعمل رسم بياني لقيم (x) (الجزء المتحلل) مقابل قيمة (t) (الزمن) ، ويمكن تحديد قيم $\frac{dx}{dt}$ عند أي زمن من الرسم البياني، وذلك بقياس الزاوية θ حيث $dx/dt = \tan \theta$.

ثم يعمل رسم بياني للقيم المختلفة للمقدار dx/dt مقابل التركيزات المرادفة $(a - x)$. وإذا حصلنا على خط مستقيم، فإن التفاعل أحادي الجزيئية **unimolecular** ، أما إذا استعمل $(a - x)^2$ بدلاً من $(a - x)$، أو $(a - x)^3$ في الرسم البياني فيكون التفاعل ثنائيا ، وثلاثي الجزيئية على الترتيب .

(5) طريقة فانت هوف التفاضلية :

كما في الطريقة السابقة ، يعمل رسم بياني التغير في التركيز مقابل الزمن، ومن الممكن قياس dc/dt لأي تركيز .

فبالنسبة للتركيز $dc_1/dt = kC_1^n$ ، فبالنسبة للتركيز $dc_2/dt = kC_2^n$

حيث **n** تعبر عن مرتبة التفاعل $\frac{dc_1}{dt} \quad \frac{dc_2}{dt} = \left[\frac{C_1}{C_2}\right]^n$

وبأخذ اللوغاريتمات نجد أن :

$$\log \frac{dc_1}{dt} - \log \frac{dc_2}{dt} = n (\log C_1 - \log C_2)$$

$$\text{or } n = \frac{\log(dc_1/dt) - \log(dc_2/dt)}{\log C_1 - \log C_2}$$

(6) طريقة العزل لأوستفالد : Ostwald's Isolation Method

إضافة زيادة من إحدى المواد المتفاعلة؛ وتستخدم هذه الطريقة في تحديد مرتبة

التفاعلات المعقدة ، بفضل إحدى المواد المتفاعلة التي لها تأثير على معدل التفاعل.

ويتحقق ذلك بتبادل أخذ زيادة كبيرة من إحدى المواد المتفاعلة ، بحيث إن كتلتها الفعالة **active mass** تبقى ثابتة على طول التغير ، والذي يتغير حينئذ هو تركيز المادة المتفاعلة المعزولة فقط .

ويؤدي تغير مثل هذه المادة المتفاعلة مباشرة إلى تحديد مرتبة التفاعل بالنسبة لها . وتصبح المرتبة الكلية للتفاعل هي مجموع الدرجات المحسوبة لكل من المواد المتفاعلة . فإذا درسنا مثلاً التفاعل الآتي :

$$mA + nB = pC + qD + ...$$

وبأخذ زيادة كبيرة من المادة **A** ، فإنه عند تحديد مرتبة التفاعل من تغير تركيزات المادة **B** سوف يعطي القيمة **n** .

وبالمثل يمكن عزل **A** بأخذ زيادة كبيرة من المادة **B** ، ونحصل على مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة **A** (**m** مثلاً) .

وتصبح الدرجة الكلية للتفاعل حينئذ هي : (**n + m**) .

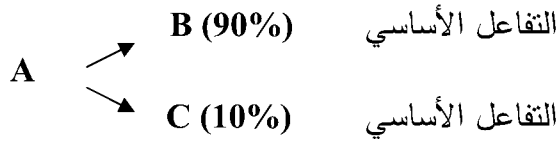
التفاعلات العكسية : Reversible Reactions :

في هذه الحالة تتفاعل نواتج التغير الكيميائي مع بعضها لاستعادة المواد المتفاعلة الأصلية ، ويحدث التفاعل العكسي عند نفس ظروف التفاعل الطردي مما يؤدي إلى خطأ في تقدير سرعة التفاعل .

فمثلاً عند تكوين خلات الأيثيل من الكحول وحمض الخليك :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

والتفاعل الذي ينتج عنه أكبر نسبة من النواتج يسمى التفاعل الأساسي ، وتسمى الأخرى بالتفاعلات الجانبية :



وبضبط ظروف التفاعل يمكن تقليل سرعة التفاعل الجانبي بدرجة كبيرة بحيث تصبح مهملة ، وبالعكس يمكن تحت ظروف أخرى أن يصبح التفاعل الجانبي هـ.و التفاعل الأساسي .

فمثلاً عند تفاعل أيدروكسيد البوتاسيوم مع كلوريد الأيثيل ، يتكون الإيثيلـ.ين ، والكحول الإيثيلي :

$$CH_3\,CH_2\,Cl \xrightarrow[\text{كحولي}]{KOH} CH_2 : CH_2$$
$$CH_3\,CH_2\,Cl \xrightarrow[\text{مائي}]{KOH} CH_3\,.\,CH_2\,OH$$

ويؤدي محلول لأيدروكسيد البوتاسيوم إلى تكوين الإيثيلين أساسا ، بينما محلول مائي إلى تكوين الكحول الإيثيلي .

التفاعـلات المتتاليـة Successive reactions :

من المعلوم أن التفاعلات ذات المراتب العليا نادرة جـ.دا ، وأن كثيـ.را مـ.ن التفاعلات المعقدة تحدث على خطوات ، ويتحدد معامل السرعة عن طريـ.ق أبطـ.أ هـ..ذه التفـ..اعلات، وتـ..سمى مثـ..ل هـ..ذه التفـ..اعلات المتتاليـ..ة . فـ..إذا تحولت مادة **A** إلى **C** عن طريق تكـ.وين مركـ.ب متوسـ.ط **B** ، فإنـ.ه يـ.صبح هناك تفاعلان : $A \rightarrow B \rightarrow C$

$$\text{(a) } A \rightarrow B \qquad \text{(b) } B \rightarrow C$$

فإذا كانت سرعة التفاعل **(a)** أكبر كثيرا من التفاعل **(b)** ، فإن سرعة التغيـ.ر الكلي من **A** إلى **C** تصبح عمليا هي نفسها إذا ما بدأنا من أبطأ التفاعلات **(b)** .

1- عملية اختزال النيتريك بالأيدروجين طبقًا للمعادلة :

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

يجب أن تكون من المرتبة الرابعة ، ولكن وجد عمليا أنها من المرتبة الثالثـ.ة، وينتج عن ذلك أنه لابد أن يسري التفاعل على مراحل ، وتشمل ميكانيكية التفاعـ.ل تفاعلين هما :

$$\text{(a) } 2NO + H_2 = N_2 + H_2O_2 \qquad \text{(b) } H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$$

والتفاعل الأول بطيء يحدد مرتبة التفاعل ، أما الثاني فهو لحظي .

2- عملية أكسدة حمض الأيدرويوديك :

بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين من المرتبة الثانية بالرغم من أن المعادلة تدل على أنها من المرتبة الثالثة .

$$H_2O_2 + 2\ HI = 2H_2O + I_2$$

وتحدث على الخطوتين التاليتين :

$$\text{(a) } H_2O + I = H_2O + IO^- \qquad \text{(b) } IO^- + 2\ H^+ + I = H_2O + I_2$$

والتفاعل الأول يسري بسرعة بطيئة جدا ، ويحدد مرتبة التفاعل الكلي ؛ أما التفاعل الثاني فهو لحظي .

ويوجد عدد كبير من التفاعلات المهمة التي تسري عن طريق سلسلة كبيرة من الخطوات ، منها تفاعلات الاحتراق ، والبلمرة وتسمى تفاعلات الشق الحر .

تحديد سرعة التفاعل عمليًّا :

يمكن الاستفادة من تفاعل حمض الأيدروكلوريك مع ثيوكبريتات الصوديوم كمثال لدراسة تأثير التركيز على سرعة التفاعل :

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

حيث توضع على الترتيب أوزان قدرها **0.1** جم ، **0.2** جم ، **0.3** جم ، **0.5** جم ، **1** جم من بللورات ملح الهيبو وفي خمسة كئوس صغيرة ، وتذاب كل وزنة في **100** مل من الماء ، ثم توضع على شريط من الورق المعتم .

تعلق بعد ذلك أنابيب الاختبار ، بكل منها محلول مخفف لحمض الأيدروكلوريك (**1** مل حمض مركز : **3** مل من الماء) ، بنظام خاص بحيث تنسكب محتوياتها فورا عند رجها فوق الكؤوس الخمسة .

يحسب عندئذ الزمن بواسطة ساعة إيقاف ، فعند سريان التفاعل يتكون كبريت

غروي ، وتحسب الأوقات التي تصل عندها محتويات الكؤوس إلى الحالة اللبنية .

تحديد قانون فعل الكتلة عمليًّا :

1- تحلل خلات الميثيل : Hydrolysis of Methyl Acetate

كما ذكر من قبل، فإن هذا التحليل يحدث في وجود زيادة من الماء ، وفي وجود حمض مخفف كعامل مساعد ، وهو تفاعل أحادي الجزيئية .

$$CH_3 . COO\ CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3 . COOH + H_3COH$$

ويمكن تحديد سرعة التفاعل بمعايرة حمض الخليك الناتج .

ويجرى التفاعل بإضافة **20** مل من محلول **N/2** لحمض الأيدروكلوريك في ترموستات عند **20** م أو **25** م ، ثم بعد ذلك يضاف **1** مل من خلات الميثيل النقية ويرج المحلول جيدا .

ثم يسحب **2** مل من المخلوط، وتنقل إلى كأس يحتوي على **20 – 30** مل من الماء (الخالي من CO_2) لإيقاف التفاعل ، ثم يعاير المحلول الناتج بسرعة وفورا باستخدام محلول **N/2** من أيدروكسيد الصوديوم .

ويبدأ تسجيل زمن كل معايرة عند إضافة **2** مل من مخلوط التفاعل إلى الماء ، وبذلك تؤخذ عدة قراءات على فترات متساوية من الزمن قدرها **10** ، **20** ، **30** ... دقيقة ، وكذلك قراءة نهائية عند إتمام التفاعل .

فإذا كانت T_1، T_2، $T\infty$ هي قراءات المعايرة عند أزمنة t_1، t_2، $t\infty$ على الترتيب ، فإن :

$$k = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \log_{10} \frac{T\infty - T_1}{T\infty - T_2}$$

فإذا كانت قيم **k** الناتجة ثابتة ، دل ذلك على أن مثل هذا التفاعل يتبع قانون فعل الكتلة ، وحيث إن كمية الماء كبيرة بحيث إن تركيزها ثابت عمليا، وأن حمض

الأيدروكلوريك عامل مساعد ، فإن مثل هذا التفاعل يعتبر أحادي الجزيئية .

ومن الجدير بالذكر أن كمية من هيدروكسيد الصوديوم تستغل في التعادل مع **HCl** ، ولكن هذه الكمية ثابتة في جميع القراءات ، ولا تؤثر على الفروق $T\infty - T_2$ ، $T\infty - T_1$.

وفي مثل هذه التفاعلات فإن عملية إسراع سرعة التفاعل نتيجة لوجود العامل المساعد تعتبر مناسبة مع تركيز أيون الأيدروجين الذي ينتج من الحمض .

وإذا أعيدت التجربة باستخدام حمض الكبريتيك **N/2** بدلاً من حمض الأيدروكلوريك **N/2** فإن نسب المقدار الثابت تعبر عن القوة النسبية للحمض .

2- تصين الأستر مثل خلات الأيثيل :

تؤخذ مقادير متكافئة جزيئيا من محاليل **N/20** لخلال الأيثيل وأيدروكسيد الصوديوم (حجم كل محلول حوالي **60** مل) وتوضع في ترموستات . بعد ذلك تترك المحاليل مدة من الزمن تصبح بعدها درجة حرارتها ثابتة ، ثم تؤخذ **50** مل من كل محلول وتخلط في إناء آخر وتترك في الترموستات .

وتحسب بداية زمن التفاعل عندما يكون نصف أحد المحلولين قد أضيف للآخر. وبعد فترات من الزمن قدرها **3** دقائق يسحب **1** مل من مخلوط التفاعل وتنقل بسرعة إلى كأس مخروطي يحتوي على **10** مل من محلول **N/20** لحمض النتريك، وهذا يؤدي إلى معادلة أي هيدروكسيد صوديوم غير متفاعل ويوقف التفاعل .

ويمكن تحديد الزيادة من حمض النتريك في كل كأس مخروطي بمعايرته بواسطة محلول **N/20** هيدروكسيد صوديوم .

وكمية أيدروكسيد الصوديوم (**x**) التي استخدمت في تميؤ الأستر بعد زمن قدره **t** يمثل كمية متكافئة جزيئيا من خلات الأيثيل .

والكمية المتبقية هي $(a - x)$ ، حيث **a** الكمية الابتدائية من هيدروكسيد الصوديوم .

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

وهذا التفاعل ثنائي الجزيئية . وتتفق قراءات المعايرة مع العلاقة :

$$K = 2.303/t \log_{10} x/a\,(a - x)$$

وتتوقف القيم الفعلية للمقدار **k** على وحدات كل من **a** ، **x** ، **t** .

الحفـز Catalysis :

الحفز هو : ظاهرة تغير سرعة التفاعل، أو إثارته بتأثير بعض المـواد التـي تسمى عوامل الحفز ، والتي بالرغم من اشتراكها في عملية التفاعل ، فإنها تبقى في النهاية دون أن يعتريها تغير كيميائي .

وقـد تـصل سـرعة التفاعـل فـي وجـود عامـل الحفـز إلـى حـوالي مليون مرة أو أكثر، مثل سرعته فـي عـدم وجـود عامـل الحفـز؛ إمـا فـي نفس الاتجاه الأول، أو فـي الاتجـاه المـضاد ، وعامـل الحفـز الـذي يزيـد من سرعة التفاعل يكون تأثيره موجبا ، أما الـذي يقلـل مـن سـرعة التفاعـل فإن تأثيره سالب .

وتقسم التفاعلات التي تسري في وجود عامل الحفز إلى تفـاعلات متجانـسة الحفز ، وتفاعلات غير متجانسة الحفز .

(أ) التفاعلات التي تسري في وجود عامل حفز متجانس :

يوجـد فيهـا عامـل الحفـز فـي وسـط متجـانس فيـه مـع وسـط التفاعل سواء غازي أو سائل ، كما هو الحال في تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت باستخدام أكاسيد النيتروجين كعامل حفز عند تحضير حمض الكبريتيك ، والمعلـوم أن عامل الحفز يكون مركبا وسطًا مع المواد المتفاعلة ويسترجع منها ثانيـة بعـد إتمام التفاعل .

وفي المحاليل المائية يقوم أيون الأيدروجين أو الأيدروكسيل بدرو عامل الحفز، كما في تفاعل تحلل سكر القصب ، والأسترات ، وتزداد فيها سرعة التفاعل بزيادة تركيز أيونات الأيدروجين .

(ب) التفاعلات التي تسري في وجود عامل حفز غير متجانس :

وفي هذه الحالة يكون عامل الحفز وسطًا يختلف عن وسط المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل .

أمثلـ . . ـة :

1- اتحاد ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين في وجود البلاتين المجزأ تجزيئًا دقيقًا تسمى طريقة التلامس .

$$2SO_2 + O_2 + (pt) \longrightarrow 2SO_3 + [pt]$$

2- اتحاد النيتروجين مع الأيدروجين في وجود أكسيد الحديديك، وتسمى طريقة هابر لإنتاج النشادر .

$$N_2 + 3H_2 + [F_{2e}O_3] \longrightarrow 2NH_3 + [F_{2e}O_3]$$

3- هدرجة الزيوت النباتية في وجود النيكل المجزأ تجزيئًا دقيقًا كعامل حـافز وتحتوي هذه الزيوت على نسبة عالية من الأسترات للأحماض العـضوية مرتفعة درجة الغليان والجلسرين والتي عنـد هـدرجتها تعطـي الـسمن الصناعي الصلب .

وعلـى وجـه العمـوم، فـإن مثـل هـذه التفـاعلات يكـون فيهـا دور سطح التلامس بين مخلوط التفاعل والعامل الحافز له أهمية كبيرة جـدا ، فـسرعة التفاعل تكون أعلى بمئات المرات إذا استخدم البلاتين كعامل حـافز علـى هيئـة صفائح منها، أو استخدام نفس الوزن من البلاتين على هيئة مسحوق ناعم جدا .

وتؤثر كذلك درجة حرارة التفاعل تأثيرا كبيرا على سرعة التفاعل في وجـود عامل حافز غير متجانس ؛ فلكل عامل حافز توجد درجة حرارة مناسبة تقل عندها سرعة التفاعل إذا تغيرت درجة الحرارة . ومن العوامل المهمـة كـذلك : تـأثير الضغط ، ونسبة العامل الحافز ، وصفات السطح الخارجي للعامل الحافز .

المميزات العامة للتفاعلات التي تسري في وجود عامل حافز :

1- عدم تغير العامل :

الحافز سواء من حيث كميته أو تركيبه الكيميائي ، وقد لا تبقى بنفس حالتهـا الطبيعية ؛ فقد وجد أن بللورات ثاني أكسيد المنجنيـز المـضافة إلـى كلـورات

البوتاسيوم المسخنة لإسراع عملية تصاعد الأكسجين، قد تحولت إلى مسحوق ناعم في نهاية التفاعل .

2- صغر الكمية اللازمة من العامل الحافز :

والتي تستخدم لإسراع تفاعل كميات كبيرة جدا من المواد المتفاعلة ؛ وذلك لأنه لا يستهلك في التفاعل – فيكفي ملليجرام واحد من البلاتين المجزأ تجزيئًا دقيقًا ليحفز اتحاد بين **2.5** لتر من خليط يتكون من الأيدروجين والأكسجين عند تكوين الماء .

ولا تسري هذه القاعدة بالنسبة لعوامل الحفز المتجانسة ، حيث يكون عامل الحفز حينئذ مركبا وسطًا مع المواد المتفاعلة ، وبالتالي يلزم كميات كبيرة من العامل الحافز ، فمثلاً في تفاعل فريدل كرافت يلزم وجود المادة المتفاعلة، وعامل الحفز بنسب أوزانها الجزيئية :

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 = C_6H_5COCl.AlCl_3$$

وإذا ما فقد العامل الحافز نشاطه ، أثناء التفاعل فإنه يلزم طرده من وسط التفاعل المتجانس بعد أن يكون قد حفز المواد المتفاعلة .

3- لا يؤثر العامل الحافز على حالة الاتزان :

بل يعمل على الوصول إليها بسرعة ، وفي التفاعل المتعاكس ، يعمل عامل الحافز على إسراع كل من التفاعل الطردي والعكسي بنفس النسبة ، أي تبقى النسبة بين السرعتين ثابتة ، وهذا صحيح مادامت نقطة الاتزان لا تزاح دون إمداد النظام بطاقة زائدة ، ولكنه يبقى دون تغير في نهاية التفاعل .

4- العامل الحافز قد يبدأ التفاعل :

بالرغم من أن أوستفالد كان يعتقد أن العامل الحافز لا يمكنه أن يبدأ تفاعل ،

بل يزيد من سرعته فقط . إلا أنه يعتقد أنه يمكنه عمليا بدء التفاعل ، وبأي طريقة فإن العامل الحافز يؤدي إلى الوصول بالجزيئات إلى حالة عالية من الطاقة يمكنها عندها من التفاعل .

فمثلاً بين " باكر " أن عددا كبيرا من التفاعلات الغازية لا يمكنها أن تسري إذا كانت المواد المتفاعلة جافة تماما، وعند إضافة آثار من الرطوبة ، فإن التفاعل يسري بسهولة . ومثال ذلك اتحاد الأيدروجين والكلور لتكوين كلوريد الأيدروجين واتحاد أكسيد النيتريك مع الأكسجين لتكوين فوق أكسيد النيتروجين .

5- تخصص العامل الحافز :

أصبحت ظاهرة عامة ، بحيث إنه لا يوجد تفاعل كيميائي لا يمكن حفزه ، ولا توجد أي مادة لا يمكن أن تصلح كعامل حافز، ولكل عامل حفز تأثيره الخاص به ، فالمادة التي تصلح كعامل حافز لتفاعل معين قد لا تصلح كعامل حافز لتفاعل آخر. ولننظر مثلاً تحلل حمض الفورميك ، والذي قد يحدث عند درجة الحرارة العادية ، ولو بطيئًا جدا طبقًا لإحدى الطريقتين :

وقد وجد أن معدن النحاس يحفز التفاعل **(ii)** فقط بينما الألومنيا تحفز التفاعل **(i)** فقط ؛ ولذلك فإنه بالاختيار المناسب للعامل الحافز يمكن الحصول على مجموعة من النواتج :

$$HCOOH \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O + CO \qquad \ldots\ldots (i)$$

$$HCOOH \xrightarrow{Cu} H_2 + CO_2 \qquad \ldots\ldots (ii)$$

6- تأثير درجة الحرارة على التفاعلات التي تسري في وجود عامل حافز:

بعض العوامل الحافزة تتغير خواصها الطبيعية عند درجة الحرارة، وبذلك قد يقل تأثيرها على الحفز ؛ فبالنسبة لحصول جزيئات البلاتين قد تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تجمعها مما ينشأ عنه تأثيرات مضادة وهي :

أ – قد تزداد سرعة التفاعل نفسه برفع درجة الحرارة .

ب– قد تنقص سرعة التفاعل نتيجة للتحلل الجزئي للعامل الحافز عند درجات حرارة مرتفعة .

وبذلك فإنه لابد من تحديد درجة الحرارة التي عندها تكون قدرة الحافز أقصى ما يمكن .

7- تسمم العامل الحافز Catalytic poisoning :

إن عوامل الحفز غير المتجانسة تكون حساسة جدا لآثار المواد الغريبة، والتي تجعلها غير صالحة وتعرف بالمادة السامة ، وهذا التسمم قد يكون تأثيره وقتيا أو دائما ؛ وفي حالة التسمم الوقتي فإن العامل الحافز يكون قد فضل امتصاص المادة السامة على المواد المتفاعلة ، ويزول تسمم الجزيئات بمجرد فصل هذه المادة السامة عن العامل الحافز .

أما في حالة التسمم الدائم فإن المادة السامة تكون قد تفاعلت مع العامل الحافز مكونة سطحا جديدا خاملاً ، وفي هذه الحالة يمكن للعامل الحافز أن يستعيد نشاطه بعد المعاملة الكيميائية وإرجاع العامل الحافز إلى حالته الأولى ، وتتسمم عوامل الحفز الغازية غالبا عندما تكون مركبات مع الكبريت أو الزرنيخ .

ونجد في طريقة التلامس لتحضير حمض الكبريتيك يتسمم البلاتين بتأثير آثار من الزرنيخ الموجود في الغازات المتفاعلة . وفي طريقة هابر لتحضير النشادر ، يتسمم العامل الحافز بتأثير أول أكسيد الكربون الموجود كشوائب في غاز الهيدروجين إذا لم يزل من وسط التفاعل ، والبلاتين الغروي الذي يحفز عملية تفكك فوق أكسيد الهيدروجين يتسمم بتأثير آثار من سيانيد الأيدروجين .

ويمكننا الإشارة إلى أن جزيئات المواد السامية تتمتع بتكافؤات حرة إضافية ، والتي تلعب دورا مهما في الادمصاص المفضل لهذه الجزيئات على سطح العامل الحافز ، وينشأ عن هذه التكافؤات الحرة لجزيئات المادة السامة .

والتكافؤات غير المشبعة على سطح العامل الحافز نوع من الاتحاد الذي ينتج

عنه تشبع كل منها ، وبالتالي تفقد قابليتها على استمرار الحفز . وتكفي كميات بسيطة جدا من المادة السامة ، لتكوين طبقة أحادية الجزيئات على سطح العامل الحافز ، وتحليله إلى طبقة غير فعالة .

8- تنشيط العامل الحافز Activation of Catalyat :

وجد أن بعض المواد الغريبة لا تصلح في ذاتها كعوامل حافزة، ولكنها تزيد من نشاط العامل الحافز عند إضافتها إليه بكميات بسيطة جدا. تسمى بالمواد المنشطة **Promotor or Activator** ، وتعرف الظاهرة نفسها بالتنشيط **Activation** ، أي حافز للعامل الحافز، وتستعمل هذه الحالة غالبا في حالة المواد الحافزة الصلبة .

ونجد عند صناعة غاز النوشادر تؤدي إضافة كميات بسيطة من بعض المواد ذات درجة الانصهار العالية – مثل: أكسيد الألومنيوم ، أكسيد الكروم ، والعناصر الأرضية النادرة – إلى الحديد – وهو عامل حافز – إلى زيادة نشاط هذا الحديد كعامل حافز .

وبذلك فإن العامل الحافز المستخدم على نطاق واسع ليس في الحقيقة الحديد، ولكن خليط من الحديد وأكسيد الألومنيوم وأكسيد البوتاسيوم المضاف إلى النيكل تزيد من قدرته على حفز عملية هدرجة الزيوت .

ويمكننا أن نوضح ميكانيكية العامل المنشط على أنها تؤدي إلى زيادة إدمصاص المواد المتفاعلة عند سطح التلامس بين المادة المنشطة والمادة الحافزة . وقد تزيد من نشاط جزيئات المواد المتفاعلة عند جذبها بواسطة قوى غير متساوية على جانبي سطح التلامس .

الحفز الذاتي Autocatalysis :

وفيه تقوم إحدى المواد المتكونة أثناء التفاعل بعملية الحفز ؛ فمثلاً يؤدي تكوين أكسيد النيتروز الناتج من تفاعل التماس مع حمض النيتريك المخفف إلى أن يصبح التفاعل عنيفاً جدا .

وكذلك يسرع تفاعل تحلل خلات الأيثيل بالماء عند تكوين حمض الخليك كناتج من نواتج التفاعل ، كما تعمل أيونات المنجنيز Mn^{++} المتكونة أثناء التفاعل بين برمنجنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك في وجود حمض الكبريتيك المخفف على إسراع التفاعل .

عامل الحفز السالب :

هناك بعض الحالات التي تؤدي فيها وجود مواد غريبة إلى إبطاء سرعة التفاعل ، وتعرف هذه المواد بعوامل الحفز السالبة أو المبطئات ، ويكون عمل الحوافز السالبة في اتجاهين .

وفي أغلب الحالات يعمل الحفز السالب على تسمم، أو تحطيم بعض العوامل الحافزة الأخرى التي قد تكون موجودة في وسط التفاعل . فآثار القلوي الذائب من زجاج الإناء الحاوي ، قد تحفز تحلل فوق أكسيد الهيدروجين ، ولكن عند إضافة الحمض فإنه يحطم عملية الحفز الناشئة عن القلوي، وبذلك يمنع تحلل فوق أكسيد الهيدروجين .

وتبين أن عامل الحفز قد يغير من ميكانيكية التفاعل التي يلزم أن تحدث عاديا ، فمثلاً يمنع رباعي أيثيل الرصاص البترول من الاتحاد مع الأكسجين عند الضغط، بذلك لا يمكنه من الاشتعال المبكر في موتور السيارة .

النظريات التي تفسر ميكانيكية الحفز :

1- نظرية تكوين مركب متوسط :

قد يكون عامل الحفز مركبا متوسطاً مع بعض المواد المتفاعلة ، ويمكن عن طريقه الحصول على منتجات التفاعل النهائية بسهولة وبأقل طاقة تنشيط . وللتغلب على الطاقة العالية اللازمة لإحداث التفاعل $A + B = AB$ يتكون مركب متوسط غير ثابت يتطلب طاقة قليلة نسبيا .

وباتحاد العامل الحافز مع إحدى المواد المتفاعلة $A + K = AK$ ، ثم يتحلل ذلك المركب لاستعادة عامل الحفز مع تكوين ناتج التفاعل المطلوب تلقائيا ، وبذلك

يكون تأثير العامل الحافز مستمرا : ($AK + B = AB + K$).

فنجد عند تفاعل الكحول مع حمض الكبريتيك لتكوين الأثير تتكـ.ون كبريتـ.ات الإيثيل الهيدروجينية كمركب متوسط .

$$i - C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

$$ii - C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)O_2 + H_2SO_4$$

وعند الحصول على البنزوفينون ($C_6H_5COC_6H_5$) من تفاعل البنـ.زين مـ.ع كلوريد البنزويل يضاف كلوريد ألومنيوم اللامائي كعامل حفز ويسري التفاعل .

$$i)\ C_6H_5COCl + AlCl_3 \rightarrow C_6H_5COCl.AlCl_3$$ مركب وسط

$$ii)\ C_6H_5COCl.AlCl_3 + C_6H_6 \rightarrow (C_2H_5)CO + HCl + AlCl_3$$

ولقد تأيد ذلك عندما أمكن فصل $C_6H_5COCl.AlCl_3$ ووجد أنه يتفاعل مع البنزين ليكون البنزوفينون .

إلا أن هذه النظرية عن تكوين المركب المتوسط فشلت في شرح تأثير المـ.واد السامة والمنشطة ، كما أن عملية تكون المركب المتوسط تبدو ممكنة فقط في حالة التفاعلات غير المتجانسة عندما يكون العامل الحافز صلبا والمواد المتفاعلة غازية.

2- نظرية الإدمصاص : The adsorption theory :

يقال: إن المواد المتفاعلة تتركز على سطح العامـ.ل الحـ.افز نتيجـ.ة لعمليـ.ة إدمصاص بسيطة ، وبذلك تسرع عملية التفاعل طبقًا لقانون فعل الكتلة .

3- النظرية الحديثة عن تلامس عامل الحفز :

وطبقًا لهذه النظرية فإن فعل عامل الحفز ينقسم إلى قسمين :

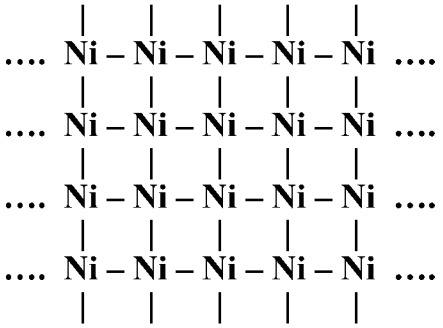
1- يؤدي إدمصاص المواد المتفاعلة على سطح عامل الحفز . إلى تركيزهـ.ا تركيزا عاليا مصحوبا بزيادة في سرعة التفاعل ، طبقًا لقانون فعل الكتلة .

2- قد يحدث نوع من أنواع التفاعل الكيميائي عن طريق التكـ.افؤات الحـ.رة الموجودة على سطح عامل الحفز وجزيئات المواد المتفاعلـ.ة التـ.ي عنـ.د

إدمصاصها تأخذ شكلاً يختلف عن شكلها الأصلي بحيث تكون في حالة من حالات التوتر . المصحوب بوجود كمية كبيرة من الطاقة ، وتصبح بـ ذلك أكثر قابلية للتفاعل .

ويمكـ ـن حينئـ ـذ أن تتحلـ ـل إلـ ـى ذ ـ ـواتج التفاعـ ـل تاركـ ـة الـ ـسطح لجزيئـ ـات أخـ ـرى مـ ـن المـ ـادة المتفاعلـ ـة حيـ ـث تعيـ ـد العمليـ ـة . وكـ ـل ذرة داخـ ـل كتلـ ـة المعـ ـدن تكـ ـون مرتبطـ ـة بالـ ـذرات التـ ـي حولهـ ـا ، وجميـ ـع تكافؤاتها مشبعة .

أما الذرات الموجودة على سطح العامل الحافز فيكون لها تكـ ـافؤ حـ ـر متجـ ـه للخارج . كأنها مراكز لقوى تجاذب كيميائية . والتي عند ملامسة الغاز لها، فـ ـإن جزيئاته تصبح مرتبطة نتيجة للتفاعل الكيميائي الضعيف بحيث يضعف الرباط بين ذرات المادة التي حدث لها الادمصاص .



ونتيجة لذلك فتنقل منها بعض الـ ـذرات أو تتحـ ـد ذرات منهـ ـا مـ ـع ذرات جزيئات أخرى مخالفة ومجاورة ، فتتفاعل لتكون جزيئات جديدة ، وتتبخر تاركـ ـة مكاناً لجزيئات جديدة من المادة المتفاعلة ليحدث لها إدمصاص من جديد . وتـ ـؤدي الزيادة في هذه التكافؤات الحرة على سطح العامل الحافز إلـ ـى زيـ ـادة فاعليتـ ـه . ويمكن زيادة هذه التكافؤات الحرة بإحدى طريقتين :

1- تجزؤ عامل الحفز :

إن عامل الحفز المجزأ تجزيئًا دقيقًا ، أو جسيماته الغروية تكون غنيـ ـة جـ ـدا بالتكافؤات الحرة ، وبذلك تصبح أكثر فاعلية عن عامل الحفز .

وقد وجد عمليا أن النيكل المجزأ تجزيئًا دقيقًا ، وكذلك البلاتين الغروي عوامل حافزة عالية القدرة . وهذا يؤيد هذه النظرية .

2- السطح الخشن كعامل حفز – (المراكز النشطة) :

يجب أن يكون معلوما أن السطح الخشن للعامل المساعد يحتوي على تكافؤات حرة مزدحمة في كل مكان ، وبالتالي توجد مراكز نشطة أكثر من تلك الموجودة على السطح الناعم على هيئة حروف وزوايا وشروخ ومنحنيات وغيرها .

الظواهر التي فسرتها النظرية الحديثة عن الحفز :

إن قدرة العامل الحافز المجزأ تجزيئًا دقيقًا أو الغروي قد تم تفسيره .

(أ) تأثير المواد السامة :

يفضل العامل الحافز إدمصاص المادة السامة نتيجة للتكافؤات الزائدة الموجودة عليه، وتكفي كمية بسيطة جدا من المادة السامة على المراكز النشطة في عامل الحفز لتقلل نشاطه إلى الصفر .

(ب) فعل العوامل المنشطة :

إذ إنها قد تعمل على زيادة إدمصاص المواد المتفاعلة عند سطح التلامس بين المادة المنشطة وعوامل الحفز .

(ج) التأثير التخصصي لعامل الحفز :

يمكن فهم هذا التأثير إذا علمنا أن القابلية الكيميائية لعامل الحفز والتي تختلف من مادة لأخرى بالنسبة للمواد المتفاعلة هي المسئولة عن إدمصاص المادة المتفاعلة وتنشيطها ، وما يتبعه من تفاعل .

4- نظرية لوري – برونستد عن الحفز الحمضي – القلوي :

تشرح هذه النظرية جميع التفاعلات التي يعمل فيها الحمض

أو القاعدة كعامل حفز لتفاعل في محلول مائي ، وطبقاً لهذه النظرية ، ينتقل بروتون من عامل الحفز إلى المادة المتفاعلة **X** ، ليكون مركبا متوسطاً **XH** والذي بدوره يتفاعل معطيا بروتوناً إلى مادة أخرى لها قدرة على استقباله ؛ فالماء يمكنه أن يأخذ أو يعطي بروتوناً كما يتضح من المعادلات التالية :

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad ; \quad H_2O + H^+ = H_3O^+$$

فعند إضافة حمض قوي أو قاعدة قوية إلى المحلول المائي ، تزداد قدرة الماء على إعطاء أو اكتساب البروتون :

فعند تكوين الأستر من الكحول وحمض الخليك في وجود حمض الكبريتيك .

$$C_2H_5\,OH + H^+ = C_2H_5\,OH_2^+$$

$$C_2H_5OH_2^+ + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H + H_2O$$

(taken by water)

الإنزيمات كعوامل حافزة :

الإنزيمات هي مركبات عضوية متراكبة تتكون من النبات أو الحيوانات الحية وهي تكون محاليل غروية في الماء ونشطة كعوامل حافزة ، بالنسبة لكثير من التفاعلات الكيميائية التي تحدث في النباتات والحيوانات . فقبل أن نبدأ عملية هضم النشا ، فإنه يتحول جزئيا إلى سكر في الفم ، ويسرع هذا التحول بواسطة إنزيم يسمى بتيالين موجود في اللعاب . ويحدث تخمر السكر وحمض الخليك أيضا نتيجة للتأثير الحافز للإنزيمات .

مميزات الإنزيمات كعوامل حافزة :

في كثير من الحالات تشبه الإنزيمات عوامل الحفز غير العضوية وغير المتجانسة ؛ إلا إنها تختلف اختلافاً كبيرا عنها في أنها متخصصة لدرجة كبيرة جدا وتتأثر كثيرا بالحرارة، وعلى وجه العموم يمكن أن نشير إلى النقاط التالية عن الإنزيمات كعوامل حافزة :

1- الإنزيمات مثل عوامل الحفز غير العضوية ، لا تؤدي إلى الإخلال بحالة الاتزان في التفاعل العكسي .

2- غالبا يتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الإنزيم .

3- الأنزيمات متخصصة جدا في حفزها ، فلكل تفاعل الإنزيم الخاص به .

4- تتجمع وتفقد فاعليتها عند درجات حرارة عالية (أعلى من **30 – 40°**).

5- يمكنها أن تتسمم وتسترجع نشاطها مثل العوامل الحافزة العادية .

6- تتجمع عند إضافة كميات قليلة من الإلكتروليتات وتفقد نشاطها .

7- الأشعة فوق البنفسجية تحطمها .

* * *

"الأسئلـة"

1- ماذا تعني بمرتبة التفاعل ، فرق بين تفاعلات ذات مرتبة الصفر ، ومن المرتبة الأولى ، والثانية ، والثالثة مع التوضيح بأمثلة .

2- أوجد المعادلة التي توضح سرعة التفاعل من المرتبة الأولى ، واشرح خصائص تفاعلات تلك المرتبة .

3- استنبط معادلة تفاعل المرتبة الثانية ، واشرح خصائصها .

4- اشرح الطرق العملية المختلفة لتحديد مرتبة التفاعل .

5- اشرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي .

6- اكتب نبذة مختصرة عن :

(أ) التفاعلات المتعاكسة . (ب) التفاعلات المتتابعة .

(جـ) طرق إثبات قانون فعل الكتلة .

7- ما هو عامل الحفز ، وماذا يعني بعامل الحفز المتجانس ، وغير المتجانس مبطئ التفاعل ؟

8- اشرح خصائص التفاعلات التي تسري في وجود عامل حفز . وما هي ميكانيكية الحفز في وجود حمض وقاعدة ؟

9- اشرح النظريات المختلفة المقترحة للتفاعلات في وجود عامل حفز .

10- ما هي خصائص الأنزيمات ومميزاتها ؟

11- ماذا تعني بسرعة التفاعل ؟ أوجد المعادلة التي تحددها .

* * *