

الباب السابع

الكيمياء الحركية

تعتبر الكيمياء الحركية من أهم فروع الكيمياء الفيزيائية والتي تختص في كيفية سير التفاعل الكيميائي والزمن اللازم للوصول إلى انتهاء التفاعل، كما أن الحالة الابتدائية والحالة النهائية للتفاعل دون الاعتبار للحالة الوسطية وزمن التفاعل تختص به الديناميكا الحرارية. ولدراسة الكيمياء الحركية في الأساس يتطلب ذلك معرفة بعض الأمور للتفاعل الكيميائي وهي:

1- معدل التفاعل.

2- كيفية حدوث التفاعل الكيميائي.

3- ما المقصود بالمواد المتفاعلة والمواد الناتجة والعلاقة بينهما؟

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي:

1- الطبيعة الخاصة للمواد المتفاعلة:

تختلف سرعة التفاعلات الكيميائية بناءً على اختلاف المواد المتفاعلة فمثلاً لو أخذنا مادة بصورة أكبر حجماً لنصف القطر فإننا نلاحظ بطء في معدل سرعة التفاعل عما لو أخذنا نفس المادة مطحونة أو على هيئة بودرة فإننا نلاحظ المواد المتفاعلة وسير تفاعلها أسرع عن ذي قبل. وكذلك الوسط الذي يسير فيه التفاعل.

وكمثال على ذلك عملية اختزال أيونات البرمنجنات بواسطة الحديدوز في الوسط الحامض تتم بسرعة، والعكس لو أخذنا البرمنجنات بواسطة الأكساليك في وسط حامض فإن عملية الاختزال للبرمنجنات تتم ببطء.

2- تركيز المواد المتفاعلة:

من المعلوم في التفاعلات الكيميائية بصفة عامة أن سرعة التفاعل تزداد مع زيادة التركيز لأحد المواد المتفاعلة، وعموماً ليست زيادة التركيز في المواد المتفاعلة ليؤدي إلى زيادة في سرعة التفاعل ولكن إلى مدى معين من التركيز، ولربما الزيادة تحدث تسمم في التفاعل وسوف نتعرض فيما بعد لمثل هذه الظواهر.

3- درجة الحرارة:

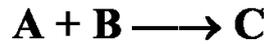
من الظواهر الطبيعية أن معظم التفاعلات تزداد مع زيادة درجة الحرارة ولكن ينقسم التفاعل إلى نوعين أحدهما تفاعل ماص للحرارة والآخر طارد للحرارة. فالأول وهو الماص للحرارة Endothermic يزداد معدل سرعة التفاعل مع زيادة الحرارة، والعكس بالنسبة للتفاعل الطارد للحرارة Exothermic فيلاحظ أن سرعة التفاعل تنخفض مع زيادة الحرارة. وعموماً فإن أغلب التفاعلات المعقدة تتم في وجود حمام ثابت درجة الحرارة (Water bath) عند حرارة ثابتة مزود بواسطة Thermostat.

4- وجود العامل الحفاز:

العامل الحفاز هو مادة كيميائية لها تأثير على سرعة التفاعل أي لها خاصية تنشيط التفاعل الكيميائي دون التغير في خواصها الكيميائية. ومن مميزات العامل الحفاز. 1- يعطل الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان. 2- يقلل من كمية الطاقة اللازمة لاتمام التفاعل وهذا النوع من التأثير من العوامل الحفزية يعتبر باب خاص به لدراسته من ناحية أنواعه وأقسامه . . . الخ.

معدل سرعة التفاعل The rate of reaction

يقاس معدل سرعة التفاعل بعبارة معدل التغير لأحد المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة فيه بالنسبة للزمن كما يلي للتفاعل التالي:



فيكون سرعة التفاعل كما يلي بناءً على التعريف السابق:

$$\frac{-dA}{dT} = -\frac{dB}{dT} = \frac{dC}{dT}$$

والعلاقة بالسالب تشير إلى معدل النقص في تركيز المواد الداخلة.

وأما الإشارة بالموجب تشير إلى معدل الزيادة في تركيز الخارجة من التفاعل أو الناتجة بالنسبة للزمن أي أن المادة الناتجة تزداد مع الزمن. ويمكن التعبير عن تركيز المواد بالرمز (x) ويكون سياقها كما يلي:

$$dX/dT = \text{rate of reaction}$$

ويعبر عنه بالوزن الجزيئي في اللتر (mole/liter) . وأما الزمن فوحداته ثابتة Second. وعملية الشكل النهائي هو:

$$dX/dT = \text{mole lit}^{-1} \text{ Scc}^{-1}$$

قياس معدل التفاعل:

يمكن قياس معدل التفاعل بناء على: أى من المواد الداخلة أو الناتجة فى التفاعل والتي يمكن قياسها إما بالمعايرة أو بالقياسات الطبقيّة أو بالترسيب ثم نوجد العلاقة التي تربط التغير مع الزمن. كما يوجد عدة عوامل لقياس التغير بناء على نوع التفاعل. وهذه الطرق المستخدمة هي:

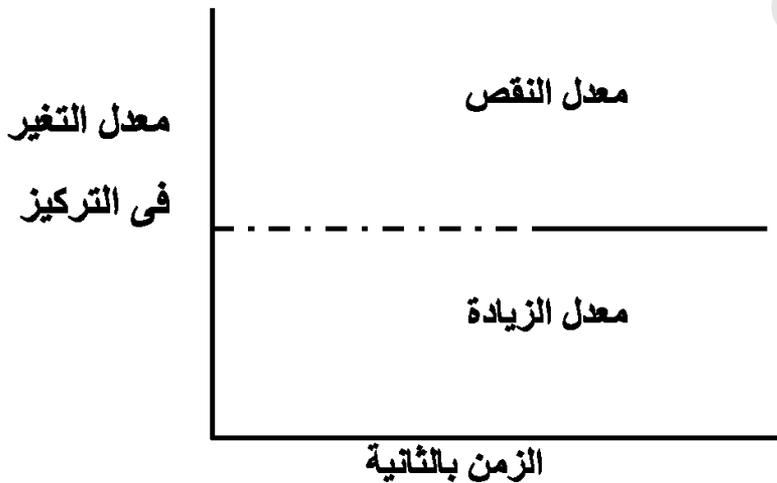
1- التغير فى الضغط (الضغط الجزيئي).

2- المعايرة بواسطة الأحماض القياسية أو القواعد القياسية فى وجود أدلة مناسبة.

3- باستخدام الأجهزة المستخدمة فى تعيين التغير فى الكثافة الضوئية وباستخدام قوانين معينة مثل قانون لامبرت.

4- التوصيل الحرارى. 5- المقاومة الكهربائية. 6- بواسطة معامل الانكسار.

وعموما لقياس سرعة التفاعل فإنه من الأفضل استخدام الأجهزة. وذلك للدقة الشديدة لإيجاد معدل التغير فى المادة. ومعمليا تؤخذ عينة على فترات ثابتة من الزمن باستخدام -- وفى وجود حمام مائى ثابت الحرارة، ثم يعين التركيز عند هذه الفترات ولكن تمثيل التغير فى التركيز بالنسبة للزمن على النحو فى شكل (1).



شكل (1)

رتبة التفاعل الكيميائي:

هي مجموع أسس المكونات المشاركة في التفاعل. وإذا كان التفاعل مثلا يعتمد على أحد المواد الداخلة في التفاعل، وأن التفاعل يعتمد على أس واحد فقط من هذه المادة المتفاعلة يسمى في هذه الحالة بتفاعل من الدرجة الأولى، وإذا كان التفاعل يعتمد على مادتين أو يعتمد على إثنين من أسس لمادة متفاعلة واحدة، ففي هذه الحالة يعرف بتفاعل من الدرجة الثانية... وهكذا.



وإذا كان التفاعل يعتمد على واحد فقط والثاني موجود بوفرة في التفاعل فيكون معدل التفاعل على النحو التالي:

$$R \propto [A]^a$$

$$R = K [A]^a$$

حيث $a = 1$ وإذا كان التفاعل يعتمد على (B, A) فيكون معدل التفاعل هو:

إذا كان $a = 1$ ، $b = 1$ ، وإذا كان كل مرة $a = 2$ ، $b = 2$ موجودة بكثرة فيكون معدل

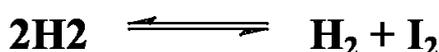
$$R \propto [A]^a [B]^b \quad \text{التفاعل:}$$

$$R = K [A]^a [B]^b$$

وقد يكون أس التفاعل أو رتبة التفاعل أعداد صحيحة 1، 2، 3 أو كسور عشرية كما في تفاعلات السلسلة وكما في تفاعل التكسير الحراري للأسييتالدهيد وهكذا، فمن الممكن أن يكون التفاعل درجة تكون $\frac{3}{2}$ أو $\frac{1}{2}$ للأسييتالدهيد.

الجزئية ودرجة التفاعل (رتبة التفاعل): Molecularity and the order of reaction:

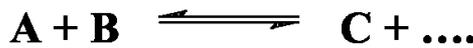
الجزئية هي عدد الجزيئات التي تشترك في التفاعل وهي دائما عدد صحيح وهذا العدد من الجزيئات هو العدد الموجود في خطوة التحديد للتفاعل. ولكن كما ذكر سابقا في أن رتبة التفاعل ليست بالضرورة عدد صحيح ويمكن أن تكون كسر. وكذلك من الممكن أن الجزئية تساوى الرتبة من التفاعل كما هي في تحلل يوديد الأيدروجين:



حيث إن هذا التفاعل يعتمد على عدد اثنين ليوديد الأيدروجين وفي نفس الوقت أن هذا التفاعل ثنائي الجزيئية حيث اثنين من الجزيئات ليوديد الأيدروجين هما المسئولان عن سير التفاعل في عملية الإصطدام.

معدل ثابت السرعة: Specific rate constant

ثابت السرعة (K) - هذا الرمز هو قيمة ثابت التناسب المشتق من معدل التفاعل وتناسبه مع تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة. عندما تكون المواد الكلية مساوية للوحدة. المعنى من هذا التفاعل:



$$R \propto C_A \times C_B$$

$$R = K [A] [B]$$

و (K) وحداتها تعتمد على نوع رتبة التفاعل إذا كان من الدرجة الصفرية أو الأحادية أو الثانية وهكذا ..

فإذا كان رتبة التفاعل صفر فتكون الوحدات $m/lit \text{ sec}^{-1}$

وإذا كان رتبة التفاعل أحادي فتكون الوحدات sec^{-1} --

وإذا كان رتبة التفاعل ثنائي فتكون الوحدات $1/m^{-1} \text{ sec}^{-1}$

وإذا كان رتبة التفاعل ثلاثي فتكون الوحدات $2/m^{-1} \text{ sec}^{-1}$

تفاعل الدرجة (الرتبة) الأولى First order reaction

يعرف تفاعل الرتبة الأولى بأنه التفاعل الذي يعتمد على أحد التركيزات الداخلة في التفاعل. وإذا كان يعتمد على أحد التركيزات الداخلة في التفاعل. وإذا كانت إحدى الطرق المستخدمة لتعيين التركيز الذي يعتمد عليه التفاعل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة، وعموما فإن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة وعليه فإن معدل التفاعل يساوى معدل النقص في التركيز بالنسبة للزمن كما يلي:

$$\text{Rate C} \quad \text{or} \quad R \frac{dc}{dt} = KC$$

وبالنسبة للمواد الناتجة فإن المعدل يتناسب مع الزيادة في تركيز النواتج:

$$R = \frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

حيث (a) تمثل التركيز الابتدائي ولاشتقاق المعادلة كما يلي:

نفترض أن مادة . وأن (a) تمثل المول باللتر:



حيث (A) تمثل التركيز الابتدائي عند الزمن (t = 0). ثم تبقى كمية مقدارها (a-x) بعد زمن قدره (t). وعند هذه الفترة الزمنية فإن معدل التفاعل سوف يتعين بهذه العلاقة:

$$\frac{dx}{dt} \propto (a-x) \quad \text{or} \quad \frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

حيث (K) - ثابت معدل التفاعل النوعي، وبتعديل المعادلة:

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

وبتكامل هذه المعادلة:

$$\left(\frac{dx}{a-x} = K \right) dt$$

$$-m(a-x) = Kt + C$$

حيث (C) ثابت التفاعل. فعند زمن قدره (t = 0). يمكن إيجاد الثابت (C) كما

$$-ma = C$$

يلي:

$$-m(a-x) = Kt - ma$$

وبالتعويض:

وأخيرا نحصل على:

$$m \frac{a}{a-x} = Kt$$

or:

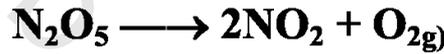
$$K = \frac{2-303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

وحدات:

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

أمثلة على معادلة الرتبة الأولى:

1- التكسير الحرارى خامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5). حيث يتكسر خامس أكسيد النيتروجين فى محلول رابع كلوريد الكربون (رابع كلوريد الميثان) عند درجة حرارة 230°C كما يلى:



2- تحويل سكر القصب إلى جلوكوز على النحو التالى:



حيث إن الماء فى هذه الحالة يوجد بكمية كبيرة ولكن التفاعل يعتمد فقط على تركيز سكر القصب ولذلك التفاعل من الدرجة الأولى.

3- التكسير الحرارى ديازنيوم كلوريد البنزين: ويمثل هذا التكسير الحرارى عند درجة حرارة 50°C فى الوسط المائى كما يلى:



تفاعل الرتبة الأولى الكاذب:

عديد من التفاعلات الكيميائية تأخذ ظاهرة التفاعل الكاذب للرتبة الأولى ومن أمثلته تحويل قصب السكر إلى جلوكوز والتحلل المائى للإستر. ومع ذلك فإن وجود الماء بكمية كبيرة ومع العلم إشتراكه فى التفاعل وعملية التحلل. ولكن عند تطبيق المعادلة يلاحظ مواكبتها لمعادلة الرتبة الأولى وهى:

$$\frac{dx}{dt} = K' [\text{A}] \text{ ester}$$

حيث ميكانيكية التفاعل:



تفاعل الرتبة الثانية The Second order reaction

تفاعل الرتبة الثانية هو التفاعل الذي يعتمد على تركيز لكل المواد الداخلة في التفاعل (A, B). وإما أن يعتمد التفاعل على تركيزين لأحد من هذه المواد الداخلة في التفاعل (2A) أو (2B) أو أن تكون المادة (A=B). وإذا كانت المواد الداخلة في

التفاعل متساوية كما يلي: $2A \longrightarrow \text{Product}$

فإن معادلة سرعة التفاعل كما يلي: كما ورد سابقا في الشرح:

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

وبإعادة ترتيب المعادلة:

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

وبالتكامل:

$$\left(\frac{dx}{(a - x)^2} = K \right) dt$$

$$\frac{1}{(a - x)} = Kt + C$$

حيث ثابت التكامل والإيجاد سوف نتبع الآتى:

$$\frac{1}{(a - x)} = Kt + C$$

عند زمن قدره صفر فإن المعادلة: $\frac{1}{a} = C$

وبالتعويض فى المعادلة السابقة:

$$\frac{1}{(a-x)} = Kt + \frac{1}{a}$$

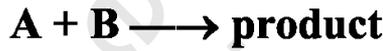
أو:

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = Kt$$

وبتعديل المعادلة نحصل على:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

وإما أن يكون تركيز المادة $A \neq B$. ففي هذه الحالة نتبع الآتى لإيجاد المعادلة:



أى أن:

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

أو:

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

وبإدخال بعض الأمور المتطلبية لإجراء اشتقاق المعادلة وقبل عملية التكامل

فإننا سوف نجرى التكامل بواسطة الكسر الجزئى كما يلى:

$$\left(\frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)} \right) dx = Kt$$

$$A(b-x) + B(a-x) = 1$$

أو:

$$x = a ; A = - \frac{1}{(a-b)} \quad \text{وبوضع:}$$

$$x = b ; B = - \frac{1}{(a-b)}$$

وبالتعويض لكل من القيم (A, B):

$$\left(\frac{1}{(a-b)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)} \right) dx = Kt$$

وبالتكامل:

$$\frac{1}{(a-b)} \left(- \left\{ \frac{dx}{(a-x)} + \frac{dx}{(b-x)} \right\} \right) = Kdt$$

$$\frac{1}{(a-b)} \{ [-\ln(a-x)] \} + \{ [-\ln(b-x)] \} = Kt + C$$

عند $t = 0$ فإن ثابت التكامل (C) هو:

$$C = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة فإننا نحصل على والتعديل:

$$K = \frac{2303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad K = \frac{1}{\text{Timeconc}}$$

ومن أمثلة التفاعلات على الرتبة الثانية:

1- عملية تحلل خلايا الإيثيل في وسط قاعدي:

تتم عملية التصبن لخلايا الإيثيل في وجود تركيز مساويا للإستر من هيدروكسيد الصوديوم. ففي هذه الحالة سوف تتأثر كمية هيدروكسيد الصوديوم

المستخدم. ثم نعاير الهيدروكسيد بواسطة حمض عيارى وهذه العملية كثيرا ما تحدث في المعامل.

وعملية التفاعل يكون على النحو التالي:



رسم النتائج العملية بيانيا: التفاعلات من الدرجة الأولى والتي فيها التفاعل يعتمد على أس لتركيز واحد فقط. من العلاقة:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

ويرسم العلاقة $(a - x)$ مقابل الزمن وكذلك يرسم العلاقة $\log \frac{a}{a-x}$

مقابل الزمن فإننا نحصل على هذه الأشكال a, b :

وبالنسبة للتفاعل الرتبة الثانية:

ومن أمثلة تفاعل الرتبة الثانية:

التكسير الحرارى للأستيلدهيد عند 520°C طبقا لهذه المعادلة:



$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= P_{\text{CH}_3\text{CHO}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} \\ &= p_{(i-x)} + x + x \end{aligned}$$

$$P_i + x$$

$$x = P - P_i = (a-x), P_i = a$$

وبالتعويض فى المعادلة:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{a^2} x \frac{x}{(a-x)} \\ &= \frac{1}{P_i^2} x \frac{x}{p_i - x} \end{aligned}$$

تفاعل الرتبة الثالثة:

وهو أن التفاعل يعتمد على الأس التكعيبي لمجموع تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل، وهذا النوع من التفاعلات وإن كان نادر الحدوث إلا أنها مهمة وتسير فى عدة حالات:

1- المواد المتفاعلة الثلاثة متساوية $A = B = C$

2- المواد المتفاعلة الثلاثة غير متساوية $B = C \neq A$

3- التفاعلات الثلاثة الثالث لايساوى B و B يساوى A $A = B \neq C$

وللبساطة تستخدم المعادلة الأولى وتكون الحالة الثانية والثالثة معقدة



الاشتقاق:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^3$$

وبتكامل المعادلة:

$$\left(\frac{dx}{(a-x)^3} = K \right) dt$$

or $\frac{1}{2(a-x)^2} = Kt + C$

حيث (C) ثابت التكامل ولإيجاده كما ورد سابقا عند $t \rightarrow 0$:

$$C = \frac{1}{2a^2}$$

وبالتعويض في المعادلة:

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = Kt + \frac{1}{2a^2}$$

وبالتعديل في المعادلة نحصل على:

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

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعل:



إيجاد فترة عمر النصف:

1- بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى:

$$t_{1/2} = \frac{2303}{K} \log \frac{a}{a-0.5a} \quad t_{1/2} = \frac{2303}{K} \log 2$$

2- بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \frac{0.5a}{a(a-0.5a)} = \frac{1}{aK}$$

3- وأخيرا لتفاعل الرتبة الثالثة:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \times \frac{0.5a(2a-0.5a)}{2a^2(a-0.5a)^2} = \frac{1}{K} \times \frac{1.5}{a^2} = \frac{1}{2a} \times \frac{\text{constant}}{\text{conston}}$$

أسئلة ومسائل عامة

1- عرف ما هو ثابت السرعة للتفاعل. ثم اشتق المعادلة الحركية لتفاعل الرتبة الأولى؟

2- ميز بين كل الجزيئية ورتبة التفاعل، استعرض إجابتك بأمثلة محددة. ثم اشتق فترة عمر النصف لتفاعل من الرتبة الأولى؟

3- ما هو المقصود برتبة التفاعل. أوصف طريقة مهمة لإيجاد رتبة التفاعل من المعطيات الآتية. بين أن عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين يتبع الرتبة الأولى؟

Time	0	1.5	30
x	25.4	9.83	3.81

حيث إن (x) هي عدد الملى المتطلبية من برمنجنات البوتاسيوم لتكسير الحجم المحدد من محلول فوق اكسيد الأيدروجين؟

4- عرف ما هو ثابت السرعة لتفاعل الرتبة الثانية ثم اشتق المعادلة الحركية له إذا كان $A = B$ أو $A \neq B$ ثم أوجد فترة عمر النصف؟

5- اشتق معادلة الرتبة الثالثة. ثم أوجد فترة عمر النصف؟