

الباب  
الثالث عشر



## الباب الثالث عشر

### الحركية

(Kinetics)

الحركية علم يختص بقياس سرعة التفاعل الكيميائي. تحدث التفاعلات الكيميائية بسرعات متفاوتة فمنها ما يتم في أقل من كسر على المليون من الثانية وتسمى بالتفاعلات السريعة، ومنها ما يتم في مدة أقل من ذلك وتسمى بالتفاعلات معتدلة السرعة، ومنها ما يتم في بضع دقائق وتسمى بطيئة السرعة، ومنها ما يستمر لبضع سين وتسمى بتفاعلات بطيئة السرعة أو غير المنتهية كتفاعلات الانشطار النووي المشعة. والجدير بالذكر هنا أن التفاعلات التلقائية لا تعني بأنها سريعة بل يمكن أن تكون بطيئة جداً، وكذلك فإن ثابت تكوين النواتج ليس له علاقة بسرعة أو بطء التفاعل. إن دراسة حركية التفاعل تفيدنا في كثير من التطبيقات العامة وخاصة في الكيمياء التحليلية، حين يتطلب إجراء تحليل كمي سريع فعند إجراء مثل هذا النوع من التحليل فإن حركية التفاعل تفيدنا في معرفة ما إذا كان التفاعل يحتاج إلى إضافة عامل مساعد، أو تغيير في وسط التفاعل، أو رفع درجة الحرارة بغرض تسريع التفاعل والوصول إلى نتائج مرضية؛ وعليه فإن دراسة تفاصيل وميكانيكية التفاعل تصبح مهمة وحتمية.

#### 1-13 قياس معدل سرعة التفاعل: (Reaction rate measurement)

يُعرف معدل سرعة التفاعل بالتغيير في تركيز إحدى النواتج أو المتفاعلات في فترة زمنية محددة حيث يزداد تركيز النواتج ويتناقص تركيز المتفاعلات وذلك عند درجة حرارة وظروف محددة وثابتة. يقاس التركيز عادة بالمولارية والزمن بالثانية أو

الدقيقة أو الساعة فتصبح الوحدة على سبيل المثال مول / لتر.ث (mol/L.s) فإذا تطرقنا لدراسة تفكك غاز ثاني أكسيد النيتروجين ( $\text{NO}_2$ ) وذلك عند تعرضه لدرجة حرارة عالية تصل إلى  $300^\circ\text{C}$  ينتج عن ذلك تكوين غاز الأوكسجين ( $\text{O}_2$ ) وغاز أكسيد النيتروجين (NO) كما يلي :



فالشكل (13-1) يمثل منحنى سرعة النقصان في تركيز ثاني أكسيد النيتروجين حيث يمكن قياس معدل السرعة بحساب مقدار الانحدار كما في المعادلة أدناه .

$$(13-2) \quad \text{معدل السرعة} = \frac{\Delta [\text{NO}_2]}{\Delta \text{الزمن}} = \frac{0.01 - 0.005 \text{ مول / لتر}}{80 \text{ ث}} = -6.25 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر.ث}$$

لاحظ هنا أن قيمة معدل السرعة بالسالب وهذا يعني النقصان في التركيز مع الزمن .

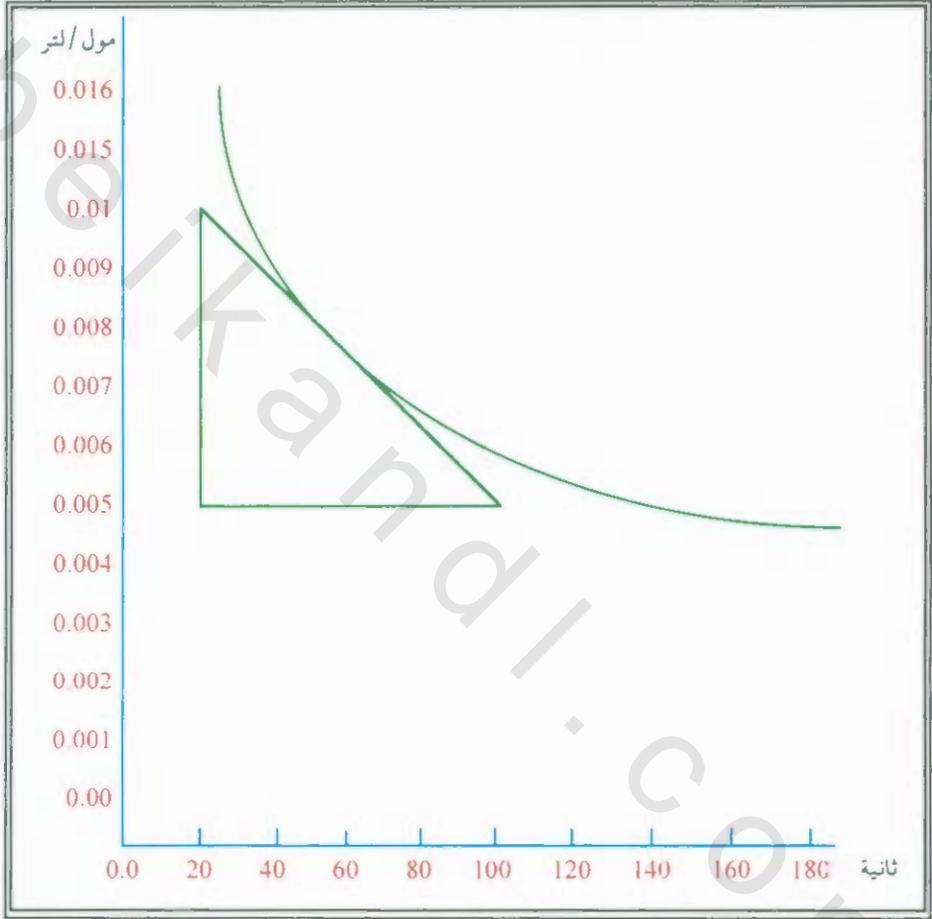
الجدير بالذكر هنا، أن معدل سرعة زيادة تركيز النواتج تحدث بنفس معدل نقصان المتفاعلات، وذلك بنفس العدد النسبي في المعادلة الموزونة وعليه فإن :

معدل سرعة نقصان ثاني أكسيد النيتروجين بالسالب يساوي نفس قيمة معدل سرعة الزيادة في تكوين أكسيد النيتروجين بالموجب ويساوي أيضاً ضعف معدل سرعة الزيادة في تكوين غاز الأوكسجين الموجب .

وبما أن معدل سرعة نقصان تركيز ثاني أكسيد النيتروجين يتناسب طردياً مع تركيزه فعليه يمكن كتابة ما يسمى بمعدل (Rate expression) كما يلي :

$$(13-3) \quad \text{معدل التفاعل} = \text{ك} \times (\text{تركيز } \text{NO}_2)$$

حيث إن ك تسمى بثابت معدل سرعة التفاعل وتعتمد قيمتها على طبيعة التفاعل مكلما كانت قيمتها كبيرة دل ذلك على أن التفاعل سريع، وإن كانت قيمتها قليلة دل ذلك على بطء التفاعل. تعتمد قيمة الثابت (ك) أيضاً على درجة الحرارة حيث تزداد كلما زادت درجة الحرارة.



شكل رقم (13-1)

الشكل يمثل منحنى سرعة نقصان تركيز ثاني أكسيد النيتروجين

يمكننا معرفة قيمة الثابت (ك) بقياس معدل السرعة مقسوماً على تركيز  $\text{NO}_2$  :

$$k = \frac{\text{معدل السرعة}}{\text{تركيز } \text{NO}_2} = \frac{\text{مول / لتر} \times \text{الزمن}}{\text{مول / لتر}} \quad (13-4)$$

وتصبح وحدة الثابت مقلوب الزمن.

وبصورة عامة فإن معدل سرعة التفاعل ويرمز له بالحرف (ع) يساوي حاصل ضرب ثابت معدل السرعة (ك) مع تركيز المادة التي يقاس لها معدل زيديتها وهذا تُعد المادة الناتجة وذلك بوحدة مول / لتر ويرمز لها بالحرف (س) مرفوعة لقوى عدد صحيح أو كسر يرمز له بالحرف (ن) ويسمى برتبة التفاعل (Reaction order) كما يلي:

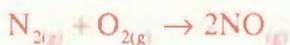
$$\text{(rate)} = \text{ع} \times \text{ك} \times [\text{س}]^n \quad (13-5)$$

هذا فإن كانت قيمة (ن) صفراً تكون رتبة التفاعل هي الرتبة الصقرية أي أن معدل سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز هذه المادة. تصبح رتبة التفاعل الأولى إن كانت قيمة (ن) مساوية للرقم واحد وتعد الرتبة الثانية إن كانت قيمة (ن) اثنين وهكذا...

❖ ❖ ❖

مثال: (13-1)

يتكون أكسيد النيتروجين باحتراق النيتروجين في كمية من الأكسجين حسب المعادلة التالية:



وقد قيس معدل سرعة احتراق النيتروجين عند عدة تراكيز متتالية حسب النتائج

التالية:

| المعدل (مول/لتر.ث) | تركيز النيتروجين (مول/لتر) |
|--------------------|----------------------------|
| 0.17               | 0.20                       |
| 0.68               | 0.40                       |
| 1.52               | 0.60                       |
| 2.80               | 0.80                       |

احسب رتبة التفاعل (ن) في المعادلة:



الحل:

نكتب التعبير الجبري للمعدل عند نقطتين في بداية التفاعل:

$$ع_1 = ك [س_1]^n، ع_2 = ك [س_2]^n$$

$$\frac{ع_2}{ع_1} = \frac{[س_2]^n}{[س_1]^n} \quad \text{ثم نعوض بالأرقام:}$$

$$\left(\frac{0.4}{0.2}\right)^n = \frac{0.68}{0.17}$$

$$\therefore (2)^n = 4$$

$\therefore$  قيمة (ن) هي = 2 ونخلص أن التفاعل من الرتبة الثانية



مثال: (2-13)

من المثال السابق عرفنا أن احتراق النيتروجين من الرتبة الثانية، احسب:

أ - ثابت معدل سرعة التفاعل (ك).

ب - المعدل حينما يكون تركيز النيتروجين 1.2 مول/لتر.

الحل:

نستخدم المعادلة رقم (5-13) ونرتبها:

$$k = \frac{c}{[A]^n} \text{ ونعوض من السؤال عند التفاعل الأولى (initial rate) أي عند}$$

بدايته:

$$k = \frac{0.17 \text{ مول/لتر.ث}}{(0.20) \text{ مول/لتر}}$$

$$= 4.25 \text{ لتر/مول.ث}$$

ب- نعوض للمعدل بقيمة (ك) أعلاه عند تركيز النيتروجين 1.2 مول/لتر:

$$c = 4.25 \text{ لتر/مول.ث} \times (1.2 \text{ مول/لتر})^2$$

$$= 6.12 \text{ مول/لتر.ث}$$

علمنا من المثالين السابقين أن للمعدل علاقة طردية مع تركيز المادة الأولية (initial rate concentration) ويطلق على هذه العلاقة قانون المعدل التفاضلي (Differential rate law).

ونستخلص أيضاً أنه لا توجد علاقة بين رتبة التفاعل والجزئية للتفاعل والدليل على ذلك أنه في كثير من الأحيان يكون التفاعل من الرتبة الثانية في حين أن جزئية (molecularity) التفاعل عدداً صحيحاً واحداً وذلك بالنظر إلى المعامل في المعادلة الموزونة.

إن معادلة احتراق النيتروجين أعطتنا فكرة عن طريقة واحدة لمعرفة رتبة احتراق النيتروجين فكيف نعرف رتبة التفاعل الكلية حينما يكون لدينا أكثر من عنصر واحد يدخل في التفاعل؟

ولمعرفة الرتبة الكلية لنفس التفاعل لابد من معرفة رتبة التفاعل لكل العناصر  
لداخلة في الاحتراق وبالنظر للمعادلة مرة أخرى



نجد ن الاكسجين عنصر آخر ومهم في التفاعل فلا بد لنا من معرفة رتبة التفاعل  
بالنسبة للاكسجين أيضاً:

$$ع = ك [\text{O}_2]^1$$

حيث (م) هي رتبة التفاعل للمادة الأخرى وهي الأكسجين وعندئذ يصبح  
تعبير الجبري للمعدل الكلي كما يلي:

$$(13-6) \quad ع = ك [\text{N}_2]^n [\text{O}_2]^1$$

وبذلك تصبح رتبة التفاعل الكلية مجموع رتبة التفاعل الجزئي للنتروجين (ن)  
مع رتبة التفاعل الجزئي للاكسجين (م) أي (ن + م).

وفيما يلي نفصل العلاقة بين تركيز المادة وزمن التفاعل وذلك بقانون المعدل  
تكاملي (Integrated rate law) وكيفية استخدام هذا القانون لمعرفة رتبة التفاعل.

فإذا كان التفاعل من المرتبة الأولى (first order reaction) كما هو معروف في  
حال تفكك ثنائي النيتروجين خماسي الأكسجين ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) الموضح بالمعادلة التالية:



فيمكن كتابة معدل السرعة كما يلي:

$$(13-8) \quad \frac{-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{\Delta t} = K([\text{N}_2\text{O}_5]_0 - [\text{N}_2\text{O}_5]_t)$$

ويمكن ترتيبها لتصبح:

$$(13-9) \quad \frac{-\Delta[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_t - [N_2O_5]_0} = k\Delta t$$

وبالتكامل تصبح:

$$(13-10) \quad \int \frac{-\Delta[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_t - [N_2O_5]_0} = \int k\Delta t$$

$$(13-11) \quad -\ln([N_2O_5]_t - [N_2O_5]_0) = kt + k''$$

وبتحويل اللوغاريثم الطبيعي إلى عشري تصبح:

$$(13-12) \quad -2.303 \log([N_2O_5]_t - [N_2O_5]_0) = kt + k''$$

حيث إن  $R'$  هي ثابت التكامل

ومن المعادلة رقم (13-12) يتضح أن للتفاعل من المرتبة الأولى علاقة خطية بين لوغاريثم التركيز مع الزمن بزاوية انحدار مقدارها  $\frac{-k}{2.303}$  وقاطع بمقدار ثابت التكامل ( $k''$ ) بوحدة تساوي مقلوب الزمن.

فعند بداية التفاعل أي أن  $t = 0$  فإن تركيز  $[N_2O_5]_0 =$  صفراً وبالتعويض فإن

$$(13-13) \quad -2.303 \log [N_2O_5]_0 = k''$$

وبتعويض قيمة  $k'$  في معادلة (14-12) فإن

$$(13-14) \quad 2.303 \log [N_2O_5]_t - \log [N_2O_5]_0 = -\frac{kt}{2.303}$$

وبصورة عامة تكتب هذه المعادلة كما يلي:

$$(13-15) \quad \log[X]_0 - \log[X]_t = -\frac{kt}{2.303}$$

إن الصفة المميزة للتفاعل من المرتبة الأولى هي نصف العمر (half life) وهي عبارة عن الزمن الذي يتناقص فيه تركيز المادة المتفاعلة ليصبح نصف قيمته قبل بدء تفاعل  $[N_2O_5]_0$  تماماً

$$(13-16) \quad [N_2O_5] = \frac{1}{2}[N_2O_5]_0$$

وبتعيين هذه القيمة في معادلة رقم (13-12) نحصل على :

$$(13-17) \quad t_{1/2} = \tau = \frac{0.692}{R}$$

ومن المعادلة أعلاه نخلص أن نصف العمر للمادة وفي التفاعل من المرتبة الأولى لا تعتمد على تركيزها الأول.

أما بالنسبة للتفاعل من المرتبة الثانية (Second order reaction) وعلى سبيل احتراق النيتروجين كما في المعادلة التالية :



فيمكننا كتابة معدل سرعة التفاعل كما يلي :

$$(13-19) \quad -\frac{\Delta[N_2]_g}{\Delta t} = k([N_2]_0 - [N_2]_t)^2$$

حيث إن  $[N_2]_t$  أي تركيزها بعد مضي زمن معين وأن  $[N_2]_0$  تركيزها الأولى

$$(13-20) \quad -\frac{\Delta[N_2]_t}{([N_2]_0 - [N_2]_t)^2} = k\Delta t$$

وبتكامل معادلة (13-17)

$$(13-21) \quad \int \frac{-\Delta[N_2]_t}{([N_2]_0 - [N_2]_t)^2} = \int k\Delta t$$

$$(13-22) \quad -\frac{1}{([N_2]_0 - [N_2]_t)} = kt + k''$$

حيث إن  $k'$  هي ثابت التكامل . هذا وقبل بداية التفاعل أي أن الزمن يساوي صفرًا فإن :

$$(13-23) \quad -\frac{1}{[N_2]_0} = k'$$

وبتعويض معادلة (13-23) في معادلة (13-19) فإن :

$$(13-24) \quad -\frac{1}{[N_2]_0 - [N_2]_t} = kt + \frac{1}{[N_2]_0}$$

$$(13-25) \quad -\frac{1}{[N_2]_t} - \frac{1}{[N_2]_0} = kt \quad \text{وأن}$$

ومن ثم فإن العلاقة بين مقلوب تركيز المادة الأولية والزمن علاقة خطية بزاوية تساوي ثابت معدل التفاعل ( $k$ ) وبوحدة (ليتر/مول × ث) .

وعليه فإن نصف العمر للتفاعل من المرتبة الثانية يساوي :

$$(13-26) \quad t_{1/2} = \tau = \frac{1}{[N_2]_0 K}$$

وهذا يعني أن نصف العمر للتفاعل من المرتبة الثانية يتناسب عكسياً مع تركيز المادة .

أما التفاعل من المرتبة الصفرية (Zero order reaction) فإن تركيز الماندة يتناسب طردياً مع الزمن :

$$(13-27) \quad [X]_0 = kt$$

وهذا يعني أن سرعة التفاعل ثابتة ولا تتأثر بالتركيز الأولي للمادة . وفي هذه الحالة فإن نصف العمر للتفاعل من المرتبة الصفرية يساوي :

$$(13-28) \quad t_{1/2} = \tau = \frac{[X]_0}{2K}$$

وما سبق ذكره نجدّه موجزاً في جدول رقم (13-1) أدناه:

| مرتبة التفاعل | معدل التفاعل (ع) | العلاقة                                 | نصف العمر         | العلاقة الخطية         |
|---------------|------------------|---|-------------------|------------------------|
| الصفريّة      | $= k$            | $X_0 - X = kt$                          | $X_2/2k$          | الزمن مع تركيز         |
| الأولى        | $= k X$          | $\log \frac{X_0}{X} = \frac{kt}{2.303}$ | $0.693/k$         | الزمن مع $\log X_0$    |
| الثانية       | $= k X^2$        | $\frac{1}{X} - \frac{1}{X_0} = kt$      | $\frac{1}{4} X_0$ | الزمن مع $\frac{1}{X}$ |

جدول رقم (13-1)

الجدول يلخص العلاقات المهمة في التفاعلات من الرتبة الصفريّة والأولى والثانية بطريقة التكامل

مثال: (13-3)

\*\*\*

وضع 1.2 مول / لتر من ثنائي النيتروجين رباعي الأكسجين ( $N_2O_4$ ) في إناء به ثقب صغير ورفعت درجة الحرارة تدريجياً فبعد كم من الزمن يتفكك 20% من هذا المركب ويتحول إلى ثاني أكسيد النيتروجين حسب المعادلة أدناه علماً بأن معدل التفكك هو  $5.5 \times 10^{-4}$  مول / لتر.ث .



الحل

نحسب قيمة ثابت التفكك أولاً باستخدام معادلة رقم (13-8):

$$k = \frac{\text{المعدل}}{1.2 \text{ مول / لتر}} = \frac{5.5 \times 10^{-4}}{1.2 \text{ مول / لتر}}$$

$$4.58 \times 10^{-4} \text{S}^{-1} =$$

ثم نحسب ما تبقى من التركيز بعد تفكك 20% منه :

$$0.96 = \frac{80}{100} \times 1.2 \text{ مول / لتر}$$

ثم نعوض في معادلة رقم (13-15) لمعرفة الزمن المطلوب ليبقى منه 30%

$$\log[1.2] - \log[0.96] = \frac{4.58 \times 10^{-4} \text{S}^{-1}}{2.303} \times t$$

$$\therefore t = 2.303 \left( \frac{0.079 - 0.0177}{4.58 \times 10^{-4} \text{S}^{-1}} \right)$$

$$= \frac{2.303 \times 0.0613}{4.58 \times 10^{-4}} = 308 \text{ ثانية}$$

مثال: (13-4) ❖ ❖ ❖

يستغرق تفكك 50% من حمض البيروفيك (Pyrovic acid) وبالترتبة الأولى في

مدة 215 دقيقة. احسب الزمن اللازم لتفكك 75% من هذا الحمض؟

الحل:

50% يعني نصف العمر فنعوض في معادلة رقم (13-17) لنحسب قيمة ثابت

التفكك

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.692}{k}$$

$$k = \frac{0.692}{215} = 3.22 \times 10^{-3}$$

ثم نعوض في معادلة (13-15) لنعرف الزمن اللازم لتفكك 75% منه ، أي لكي

يبقى منه 25% . هذا يعني أن قيمة  $0.25 [X]_t = [X]_0$

$$\begin{aligned} \therefore \log [X]_0 - \log 0.25 [X]_0 &= \frac{3.22 \times 10^{-3}}{2.303} = \\ \therefore \log [X]_0 - \log 0.25 - \log [X]_0 &= \frac{3.22 \times 10^{-3}}{2.303} = \\ 0.602 &= \frac{3.22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.303} \times t \\ t &= \frac{0.602 \times 2.303}{3.22 \times 10^{-3}} = 431 \text{ دقيقة} \end{aligned}$$

### 13- الطاقة التنشيطية للتفاعل (Activation Energy)

في أغلب الأحيان تزداد وتتسارع التفاعلات بارتفاع درجات الحرارة. فقد قام سانت هوف (Van't Hoff) بدراسة هذه الظاهرة وقام بتطويرها العالم أرهينيوس (Arrhenius) من بعده.

إن ظاهرة التسارع في التفاعل نتيجة الزيادة في تركيز المواد المتفاعلة تدل على أن نظام الجزيئات ببعضها له أثر واضح وإيجابي في إتمام ذلك التفاعل وهذا ضروري كسر الروابط بين الجزيئات، وتداخلها في بعضها البعض لينتج عن ذلك تكوين جزيئات جديدة نتيجة لتبادل الذرات ببعضها، وهذا لا يتم حدوثه إلا بقوة ارتطامية معينة تسمى بالطاقة الحركية (Kinetic energy). ولكل تفاعل طاقة حركية تختلف من أي تفاعل آخر وتسمى هذه الطاقة بالتنشيطية (Activation Energy) يرمز لها بالحرف (E<sub>a</sub>) ويعبر عنها بوحدة الكيلو جول (Kilo joules).

تعد الطاقة التنشيطية دلالة على سرعة التفاعل حيث إن التفاعلات السريعة تحدث بطاقات تنشيطية صغيرة مقارنة بالتفاعلات البطيئة. والطاقة التنشيطية لها قيمة موجبة ولا تعتمد على درجة الحرارة أو تركيز المواد المتفاعلة.

والشكل رقم (13-2) يبين لنا منحنى الطاقة للتفاعل بين مادتين A و E لتكوين

النواتج C و D



يبدأ المنحنى من الجهة اليسرى بطاقة المتفاعلات وتبدأ الطاقة في الارتفاع التدريجي فتصل القمة القصوى والتي تمثل المتراكب النشط (activated complex) حيث ترتطم المتفاعلات ببعضها ويحدث ربط بينها في حالة غير مستقرة وتسمى بالحالة الانتقالية (transition State) ولذا تبدأ الطاقة في النقصان حتى تصل إلى أدنى نقطة ممثلة الحالة المستقرة للنواتج النهائية.

هنا نحسب طاقة المتفاعلات في الاتجاه الأمامي، وهي الفرق بين طاقة المتراكب النشط والطاقة عند بداية التفاعل ونرمز لها بالحرف  $(E_1)$ . بالمثل نحسب طاقة النواتج وهي الفرق بين طاقة المتراكب النشط والطاقة عند تكوين النواتج ونرمز لها بالحرف  $(E_{-1})$  وتمثل التفاعل الانعكاسي. ومن هاتين القيمتين يمكننا حساب الفرق بينهما  $(\Delta E)$  أي أن

$$(13-30) \quad \Delta E = E_1 - E_{-1}$$

إن هذا الفرق بين الطاقتين  $(\Delta E)$  يعرف بالمحتوى الحراري للتفاعل الأمامي (Enthalpy Change) ويرمز له بالحرف  $(\Delta H)$  وهكذا ولاي تفاعل فإن:

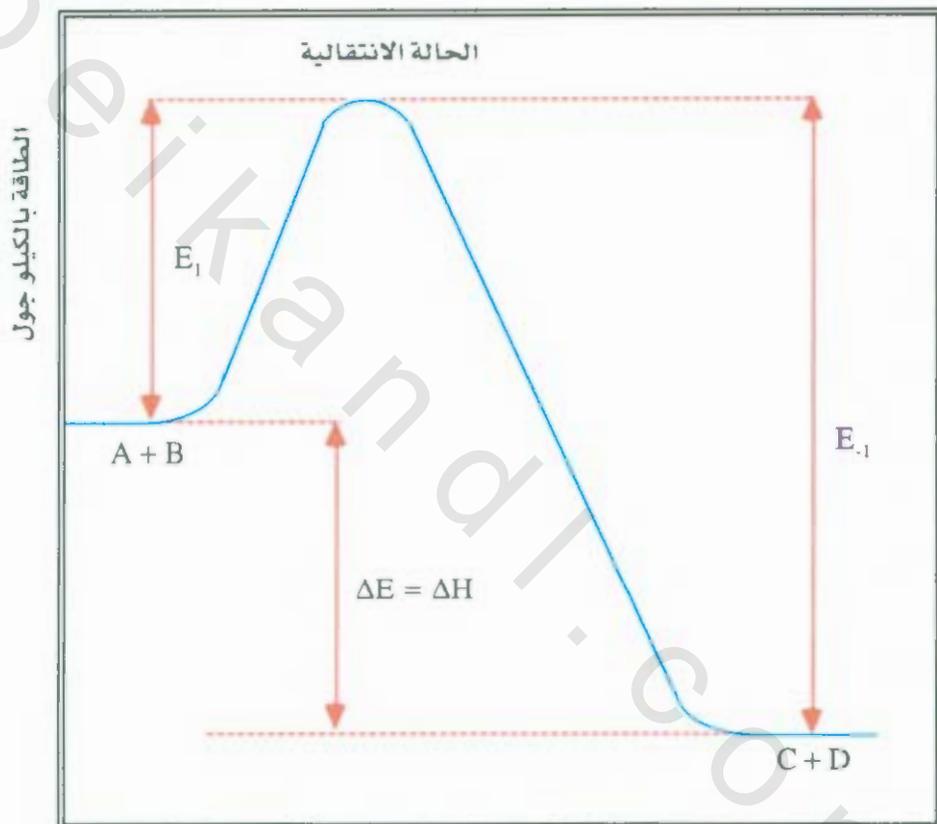
$$(13-31) \quad \Delta H = E_1 - E_{-1}$$

ويمكن ترتيبها بوضعها مع كفة طاقة المنتجات لتعطينا فكرة عن نوعية التفاعل بالنحو التالي:

(13-32)

$$E_1 = E_{-1} + \Delta H$$

فإن كانت قيمة المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) سالبة كما هو الحال في الشكل (13-2) يعني ذلك أن التفاعل الأمامي في المعادلة رقم (13-29) تفاعل طارد للحرارة (exothermic) وإن كانت القيمة موجبة فيعني ذلك أن التفاعل الأمامي ممتص للحرارة (endothermic).



الشكل (13-2)

الشكل يبين منحنى الطاقة التي يمر بها أي تفاعل

## Effect of temperature on reaction rate)

إن الارتفاع في درجة الحرارة له أثر واضح في ازدياد السرعة لمعظم لتفاعلات فقد لوحظ أن الارتفاع بمقدار  $10^{\circ}C$  قد تزيد سرعة التفاعل لتصل الضعف. وتفسير هذه الظاهرة بالنظرية الحركية للغازات، حيث لوحظ أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من الحركة وارتطام الجزيئات ببعضها البعض، فيزيد ذلك من الحركة لتنشيط اللازمة للتفاعل. وعلى ضوء هذا فإن التفاعلات السريعة تتميز بقيمة عالية لثابت معدل التفاعل ( $k$ ). والعلاقة بين ثابت معدل التفاعل ودرجة الحرارة كما أثبتها أرهنيوس (Arrhenius) يمكن كتابتها كما يلي:

13-33)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

حيث إن  $A$  هي معامل التردد أو بثابت أرهنيوس

$E_a$  هي طاقة التنشيط.

$R$  هي ثابت الغاز وتساوي  $8.3145$  جول/ك.مول.

$T$  هي درجة الحرارة بالكلفن.

وبترتيب المعادلة أدناه واستخدام اللوغاريتم العشري نحصل على:

13-34)

$$\log k = A - \frac{E_a}{2.303 \times 8.3145 \times T}$$

وحسب المعادلة أعلاه فإن لوغاريتم ثابت معدل التفاعل له علاقة خطية مع

مقلوب درجة الحرارة بانحدار قيمته  $\frac{-E_a}{2.303R}$  وقاطع يساوي ثابت أرهنيوس.

## 13-4 التحفيز، (Catalysis)

هنالك الكثير من التفاعلات الكيميائية التي لا تتم تلقائياً إلا بإضافة مادة أخرى

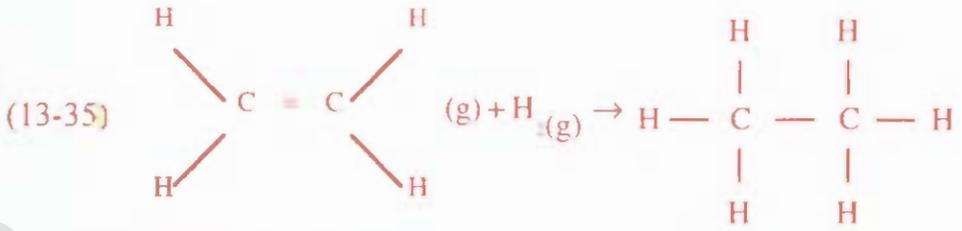
تسمى بالعامل المحفز (Catalyst). فالعامل المحفز هو المادة التي قد تؤثر على سرعة التفاعل دون أن يطرأ عليها أى تغيير في صفاتها أو كميتها عند نهاية التفاعل.

يعمل العامل المحفز على تخفيض الطاقة التنشيطية المطلوبة للتفاعل حتى يصبح الفرق بين طاقة المتفاعلات وطاقة النواتج أقل مما كان عليه، فيتسارع التفاعل دون تغيير يذكر في الطاقة النسبية للمتفاعلات والنواتج ودون تغيير يذكر في ثابت الاتزان أو جهة الاتزان. لا يؤثر العامل المحفز على زيادة أو نقصان كمية المواد المنتجة.

هنالك بعض أنواع المحفزات تعمل عكسياً فتبطئ من سرعة التفاعل وتسمى بالمادة المحفزة السالبة أو المثبطة (inhibitor).

تعمل الإنزيمات (enzymes) في أجسامنا كعامل محفز وعلى سبيل المثال فإن حرق السكر في الجسم بواسطة الأكسجين لا يتم إلا بوجود الإنزيم. والإنزيمات عبارة عن بروتينات لها وزن جزيئي عال، تعمل بتكوين مترابكات وسطية تسهل بتكوينها تكسير روابط المتفاعلات، وتنطلق دون تغيير بعد تكوين النواتج. إن هذا النوع من العوامل المحفزة تسمى بالعوامل المحفزة المتجانسة (homogeneous) وهي التي تكون على نفس الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة.

أما أنواع الآخر من العوامل المحفزة هي ما يسمى بالعوامل المحفزة غير المتجانسة (heterogeneous) وغالباً ما تكون في حالة فيزيائية غير التي تكون عليها المواد المتفاعلة وعلى سبيل المثال عملية هدرجة (hydrogenation) الإيثيلين حيث يدخل الهيدروجين لكسر الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون وذلك لتكوين رابطة أحادية



يُعد التفاعل أعلاه بطيئاً جداً فيتسارع بإضافة البلاتين (Platinum) و النيكل (nickel) أو البلاديوم (Palladium) الصلب كعامل محفز. وهنا يحدث إيمصاص (adsorption) للكربون على سطح الفلز مكوناً بذلك متراكباً وسطياً يساعد ذلك على كسر الرابطة بين ذرتي الكربون ودخول الهيدروجين ثم يخرج الفلز ويبقى كما هو مع النواتج دون تغيير يذكر.

### 13-5 ميكانيكية التفاعل، (Reaction mechanisms)

إن كل المعلومات التي وردت عن الحركية في هذا الباب تصب في اتجاه واحد هو إيجاد ترتيب متوالٍ لخطوات سير تفاعل ما وذلك من بداية ارتظام التفاعلات وحتى الوصول إلى النواتج وهذا ما يسمى بميكانيكية التفاعل (reactor mechanism)

يظراً في بعض الحالات تغيير كيميائي لمادة ما بتغيير بسيط في الظروف حولها كتغيير في درجة الحرارة أو تعرضها لضوء فتتفكك في عملية كيميائية أوية دون أن يدخل عليها جزيء آخر فيحدث لها تغيير في خطوة واحدة كما يلي:



أما في حالة التفاعلات الكيميائية التي يدخل فيها أكثر من جزيء واحد فمنها ما يتم في خطوة واحدة ومنها ما يتم في عدة خطوات، وكل خطوة لها مميزاتها المختلفة عن الخطوة التي تليها. بعض الخطوات تكون انعكاسية وأخرى يتغلب عليها

الاتجاه الأممي ولكل خطوة لها ثابت معدل سرعة يعطينا فكرة عن أي الخطوات أكثر سرعة أو أقل.

وهكذا فإن خطوة التفاعل الأقل سرعة (أي الخطوة البطيئة) تُعد هي الخطوة المحددة لتفاعل (rate determining)، وهذه الخطوة لها أهمية كبيرة لمعرفة ميكانيكية التفاعل كما سيلي تفصيله.

وللتكهن بميكانيكية التفاعل في خطواته الصحيحة لابد من معرفة الجزئية الكلية لتفاعل في صيغته النهائية ممثلاً بمعادلة موزونة. وأيضاً لابد من معرفة الرتبة الكلية لتفاعل وذلك بمعرفة الرتبة الجزئية لكل خطوة على حدة حيث يمكن أن تكون الجزئية مختلفة عن رتبة التفاعل كما مر سابقاً. إن معرفة الطاقة التنشيطية تعطينا فكرة عن نوعية التفاعل، وكيفية حدوثه، إما باصطدام الجزيئات أو بتفكك الروابط الكيميائية، وكذلك احتمال تكوين متراكب نشط أو انتقال الإلكترونات خلال المجال الخارجي.

وها تظهر أهمية إجراء الاختبارات اللازمة للكشف عن النواتج والمتراكبات الوسيطة إن وجدت أثناء التفاعل، وذلك للتأكد من صحة التكهن بالميكانيكية المقترحة

وللتكهن بميكانيكية تفاعل ما يجب اتباع الخطوات التالية:

١ - تجرّي الاختبارات الكيميائية اللازمة لمعرفة الجزئية (molecularity) للتفاعل وفي أغلب الأحيان تُجرى بعض تجارب التحليل الكمي كالمعايير الحجمية مثلاً وذلك في ظروف التفاعل الحقيقية.

٢ - تجرّى بعض الاختبارات النوعية لمعرفة نوعية النواتج أو المتراكبات الوسيطة إن وجدت.

٣ - نجري دراسة حركية التفاعل ومعرفة رتبة التفاعل لكل مادة داخلية أو ناتجة عن التفاعل، وهنا لابد من معرفة رتب التفاعل الأولية الجزئية (partial reaction orders) ومن ثم معرفة الرتبة الكلية للتفاعل.

٤ - على ضوء ما سبق نتكهن بميكانيكية التفاعل وذلك بكتابة خطوات التفاعل المقترحة على أن نتحقق من جزئية التفاعل الكلية حتى تصبح مناسبة للخطوات المقترحة، وحتى تصبح الجزئية الكلية عبارة عن حاصل جمع لتلك الخطوات مع تحديد الخطوة المحددة للتفاعل.

٥ - نكتب المعادلة النهائية التي تعبر عن قانون المعدل الكلي للتفاعل (overall rate law).

٦ - نتحقق من صحة الميكانيكية المقترحة وذلك بإجراء الخطوات التالية:

أ - كتابة معادلة تعبر عن قانون معدل التفاعل في الخطوة المحددة للتفاعل. والجدير بالذكر هنا أن قانون معدل التفاعل للخطوات الأولية عبارة عن ثابت معدل ذلك التفاعل مضروباً في تراكيز العناصر المتفاعلة وكل من هذه التراكيز مرفوعاً بقوى الجزئية أي المعامل الظاهر قبل ذلك العنصر في المعادلة الموزونة.

ب - التخلص من المتراكب الوسطى وهو غالباً ما يتواجد كأحد المتفاعلات في الخطوة المحددة للتفاعل. يتم التخلص من هذه العناصر باستخدام معادلة ثابت الاتزان للتفاعل السريع ثم التعويض عنه حتى نصل إلى قانون معدل التفاعل الكلي.

ج - نتحقق من أن قانون معدل التفاعل الذي توصلنا إليه بهذه الطريقة يطابق

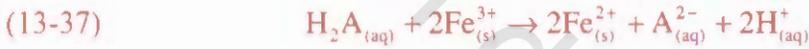
ما توصلنا إليه عملياً وبذلك نخلص إلى صحة الميكانيكية المقترحة .

المثال التالي يعطينا فكرة لتطبيق ما دوناه سابقاً ولمعرفة كيفية التكهن

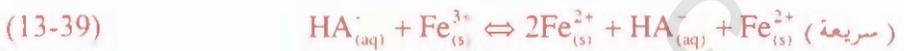
بميكانيكية التفاعلات .

يُعرف فيتامين ج (Vitamin C) كيميائياً بحمض الأسكوربيك (ascorbic acid)

وهو حمض ضعيف ثنائي البروتون (diprotic) وله بنية معقدة (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) حيث يمكن أن نرمر له باختصار بـ (H<sub>2</sub>A) . فقد دُرِسَتْ حركية تفاعل هذا الحمض مع الحديد لثلاثي Fe<sup>3+</sup> في وسط حمض الكبريتيك، فوجد أن التفاعل ذو رتبة أولى بالنسبة إلى الحديد الثلاثي وذو رتبة أولى بالنسبة لحمض الأسكوربيك وذو رتبة سالبة أولى بالنسبة إلى الوسط الحمضي . هذا وقد وجد أن جزيئاً واحداً من حمض الأسكوربيك يتفاعل مع جزيئين اثنين من الحديد الثلاثي كما في المعادلة الموزونة التالية :



تمعن في الخطوات المقترحة التالية :



المعادلة رقم (13-41) تثبت أنها تحقق ما جاء عملياً وهي عبارة عن مجموع

خطوات التفاعل الثلاث .

نستخدم المعادلة رقم (13-40) وهي الخطوة المحدودة للتفاعل لكتابة قانون معدل التفاعل كما يلي:

$$(13-42) \quad \text{rate} (\text{ع}) = k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\text{HA}^-]$$

وللتخلص من المتراكب الوسيط غير المستقر ( $\text{HA}^-$ ) نستخدم معادلة ثابت الاتزان للتفاعلين السريعين

$$(13-43) \quad K_{c2} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{HA}^-]}$$

$$(13-44) \quad [\text{HA}^-] = k_{c2} [\text{HA}^-]$$

وللتخلص من المتراكب الوسيط ( $\text{HA}^-$ ) نستخدم ثابت الاتزان للتفاعل الأول:

$$(13-45) \quad K_{c1} = \frac{[\text{HA}^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$(13-46) \quad [\text{HA}^-] = K_{c1} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]}$$

وبالتعويض في معادلة (13-46) و(13-44) نحصل على:

$$(13-47) \quad [\text{HA}^-] = K_{c1} K_{c2} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]}$$

وبتعويض معادلة (13-47) في معادلة قانون معدل التفاعل رقم (13-42) نحصل على:

$$(13-48) \quad \text{Rate} = k' [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{A}] [\text{H}^+]^{-1}$$

حيث إن  $k'$  تساوي مضروب  $K_3 K_{c1} K_{c2}$

إن المعادلة رقم (13-48) عبارة عن تعبير قانون معدل التفاعل الممثلة للخطوة

المحددة للتفاعل وجاءت محققة لنتائج الحركة حيث رتبة التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة لكل من الحديد الثلاثي وحمض الأسكوربيك مما يدل على أن الهيدروجين هو إحدى المواد المنتجة وبذلك نخلص أن ميكانيكية التفاعل المقترحة صحيحة.

## أسئلة وتمارين

١- تتفكك المادة (A) بالرتبة الأولى كما يلي:

$$\text{rate} = k[A]$$

فإذ كانت قيمة نصف العمر للتفاعل 3.25 ساعة، احسب تركيز المادة بعد مضي 13 ساعة علماً بأن تركيز الأولى هو 1.00 مول/ليتر.

(الإجابة = 0.0625)

٢- ما هي الرتبة الكلية للتفاعل:

$$\text{rate} = k[A][B]^2$$

(الإجابة = 3)

٣- مادة تتفكك بالرتبة الأولى احسب النسبة المئوية المتبقية من هذه المادة بعد مضي 10 دقائق علماً بأن ثابت معدل التفكك يساوي  $3.465 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$ .

(الإجابة = 12.5%)

٤- احسب قيمة نصف العمر للتفاعل إذا كانت قيمة ثابت معدل التفاعل له  $2.05 \times 10^{-2} \text{S}^{-1}$ .

(الإجابة = 33.85)

٥- إذا كانت قيمة ثابت معدل التفاعل أدناه عند درجة حرارة  $30 \text{C}^\circ$  هي  $1.38 \times 10^{-4} \text{L/mol.S}$  وعند درجة الحرارة  $49 \text{C}^\circ$  هي  $1.21 \times 10^{-3} \text{L/mol.S}$



احسب قيمة الطاقة التنشيطية للتفاعل

(الإجابة = 92.7 كيلو جول/مول)

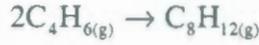
٦- التفاعل :



إذا كان التفاعل الكلي أعلاه من الرتبة الثانية، وإذا كان التفاعل من الرتبة الثانية أيضاً بالنسبة للمادة (B)، وإذا كان ثابت معدل التفاعل عند درجة حرارة  $30\text{ C}^\circ$  هي  $0.622\text{ L/mol}^{-1}\text{min}^{-1}$  احسب نصف العمر للمادة (B) إذا تفاعلت منها  $0.0410$  مول / ليتر في وفرة من (A).

(الإجابة =  $39.2\text{ min}$ )

٧- التفاعل :



فإن معدل التفاعل

$$\text{rate} = k(C_4H_6)^2$$

فإذا كان المعدل هو  $0.106\text{ mol.L}^{-1}\text{sec}^{-1}$  عند تركيز  $(C_4H_6)$  بمقدار  $(2.0\text{ مول / ليتر})$  فما هو المعدل إذا كان تركيز  $(C_4H_6)$  بمقدار  $4.0\text{ مول / ليتر}$ .

(الإجابة =  $0.424\text{ mol L}^{-1}\text{Sec}^{-1}$ )