مفردات المقرر

أولا- حركية التفاعلات الكيميائية

ثانيا -درجات التفاعل

ثالثا- طرق إيجاد درجة التفاعل

رابعا –التفاعلات المعقدة

خامسا-تأثير درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل

سادسا –نظريات سرعة التفاعل

سابعا –العوامل المؤثرة على معدل سرعة التفاعل

ثامنا التفاعلات السريعة

تاسعا العوامل المساعدة

المصادر

الكيمياء الفيزياوية للدكتور علي عبد الحسين

Dr.Khansa Alasdi

الكيمياء الحركية

هو العلم الذي يهتم بدراسة معدل سرعة التفاعلات الكيميائية بالإضافة إلى إعطائه معلومات حول حدوث التفاعلات الكيميائية (أي تسلط الضوء على ميكانيكية التفاعل). يهتم الموضوع بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية كميا ودراسة العوامل المؤثرة عليها ومن أهمها

1- تركيز المواد المتفاعلة

2-درجة الحرارة

3-الضغط

4- الزمن

5-العوامل المساعدة

تكون التفاعلات الكيميائية على نوعين

تصنيف التفاعلات طبقا لـ (الطور): تقسم التفاعلات حسب حالة المواد المتفاعلة إلى:

1. **التفاعلات المتجانسة (Homogenous Reactions)** : وهي التفاعلات التي تتم وتكون جميع مكوناتها في طور واحد(تحدث في نظام يكون في طور واحد) كما في التفاعلات الغازية والتفاعلات السائلة التي تحدث في وجود مذيب لجميع المواد المتفاعلة.

مثال ذلك تفاعل غاز النيتروجين مع غاز الهيدروجين لتكوين الامونيا:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

ويعتبر تفاعل تحلل خلات الاثيل بوجود الماء لتكوين حامض ألخليك والايثانول مثال لتفاعل متجانس في الطور السائل :

$$CH_3COOC_2H_{5(L)} + H_2O_{(L)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(L)} + C_2H_5OH_{(L)}$$

ويلاحظ أن التفاعل العكسي صحيح أيضا. كما أن تفاعل تكوين بروميد الهيدروجين من تفاعل البروم مع الهيدروجين من التفاعلات المتجانسة:

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$

2. **تفاعلات غير متجانسة (Heterogeneous Reactions) :** هي التفاعلات التي تتم وتكون مكوناتها بطورين أو أكثر(التفاعلات التي تحدث في نظام يتكون من طورين أو أكثر) وفي هذه الحالة يحدث التفاعل عند الحد الفاصل بين الأطوار. مثال ذلك :

Dr.Khansa Alassdi

$$2H_2O_{2(L)} \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O_{(L)} + O_{2(g)}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

$$2HCl_{(L)} + Na_2CO_{3(s)} \longrightarrow 2NaCl_{(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(L)}$$

في الجزء الأول من الموضوع يتم التركيز على التفاعلات المتجانسة وقبل البدء في الموضوع يجب التطرق الى بعض المصطلحات :

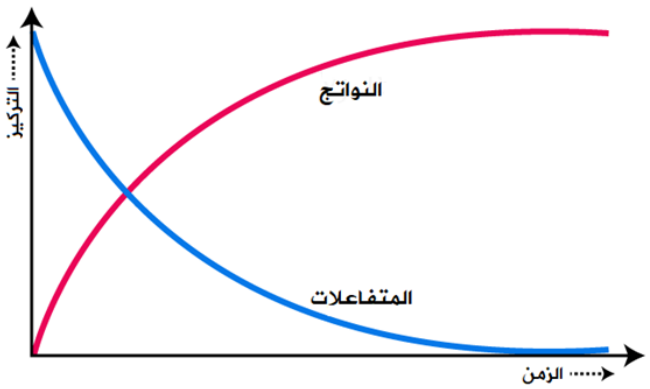
1- معدل سرعة التفاعل Rate Of Reaction

يعرف معدل سرعة التفاعل بأنه سرعة تفاعل ما لمواد تتفاعل ليعطي ناتجا عند أي لحظة. ومعرفة معدل سرعة التفاعل يتم من خلال متابعة النقص الحاصل في تراكيز المواد المتفاعلة أو الزيادة في تراكيز المواد الناتجة مقسوما على وحدة الزمن وعادة يعبر عن الزمن بالثانية والتركيز بوحدة $mol.L^{-1}$ وعليه فان وحدات معدل سرعة التفاعل تكون $mol.L^{-1}.s^{-1}$ أما بالنسبة للتفاعلات الغازية فيستبدل التركيز بالضغط أي تكون وحدة معدل سرعة التفاعل $atm.s^{-1}$.

$$A \rightarrow P$$

$$Rate = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل إما بدلالة اختفاء المواد المتفاعلة(تركيزها يقل بمرور الزمن) او ظهور المواد الناتجة (تركيزها يزداد بمرور الزمن)يتبين من الشكل رقم 1 أن ميل المنحني عند أي زمن يكون مساويا الى سرعة التفاعل عند ذلك الزمن يلاحظ ان ميل المنحني يكون في البداية كبيرا ويتناقص بالتدريج مع الزمن ويدعى الميل عند زمن الصفر بالسرعة الابتدائية للتفاعل



شكل رقم 1

$$A + B \rightarrow P$$

$$R \propto [A][B] \leftrightarrows R = K[A][B]$$

فاذا كان :

a تمثل التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة

x تمثل كمية المواد الناتجة من التفاعل بعد مرور زمن مقداره t

a-x يمثل الكمية المتبقية من المواد المتفاعلة بعد مرور نفس الزمن فان قانون معدل سرعة التفاعل يصبح:

$$Rate = \frac{dx}{dt} \propto (a - x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

وحدات معدل السرعة =(وحدة التركيز)(وحدة الزمن)=$mol.l^{-1}.sec^{-1}$

2-معدل السرعة الابتدائية Initial rate of reaction r

هو معدل السرعة للتفاعل من بداية التفاعل أي عند زمن يقترب من الصفر حيث ان كمية المواد الناتجة تكون قليلة جدا نسبة الى التركيز الابتدائي من المواد المتفاعلة أي

$x \ll a$ حيث يمكن اهمالها

وبذلك يكون معدل سرعة التفاعل يعتمد على التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة أي ان :

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

اما اذا كان التفاعل يتم باشتراك اكثر من مادة في التفاعل مثل

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$r = \frac{-1}{a}\frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

يتناسب معدل سرعة التفاعل مع عدد مولات المواد المتفاعلة المعبر عنها بالمعادلة الكيميائية الموزونة

Dr.Khansa Alassdi

3-ثابت معدل سرعة التفاعل Rate Constant Of Reaction(k):

وهو كمية ثابتة لتفاعل معين عند درجة حرارة معينة. وعلى الرغم من أن ثابت معدل الســـرعة لا يتأثر بتغير التركيز في أثناء التفاعل أو تغير الزمن إلا انه يتأثر كثيرا عند تغير درجة الحرارة . ويعد ثابت معدل السرعة مقياسا جيدا لمعدل سرعة التفاعل الكيمياوي, فثابت معدل السرعة بعكس معدل السرعة لا يتغير في إثناء سير التفاعل عند ثبوت درجة الحرارة وعليه فانه يمكن الاعتماد على قيمته لمقارنة سرعة تفاعل ما مع تفاعل آخر, ويعد التفاعل ســـريعا إذا كانت قيمة k عالية مقارنة بتفاعل آخر وتعتمد وحدات ثابت السرعة على رتبة التفاعل .

4- (التعدد الجزيئي)The Molecularity of Reaction

تعرف جزيئية التفاعل بصورة أدق بعدد الجزيئات (أو الايونات أو الجذور الحرة) التي تساهم في تكوين الحالة الانتقالية, حيث من الممكن أن يعبر عن جزيئية التفاعل بوحدات أحادية التفاعلات Unimolecular, ثنائية التفاعلات Bimolecular ولابد الاهتمام إلى نقطتين رئيسيتين:

1. إن جزيئية التفاعل تأخذ جميع الأعداد الصحيحة عدا الصفر.
2. يجب أن لا نتطرق إلى جزيئية التفاعل للتفاعل الذي يتم بعدة خطوات لان الجزيئية تعرف لكل خطوة وليس لمجموع الخطوات لذلك فان جزيئية التفاعل تطبق على التفاعلات الأولية أو الأساسية المنفردة.

يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية الى نوعين

1- تفاعل بسيط وهو التفاعل الذي يعطي ناتج بخطوة واحدة

$$A \rightarrow P$$

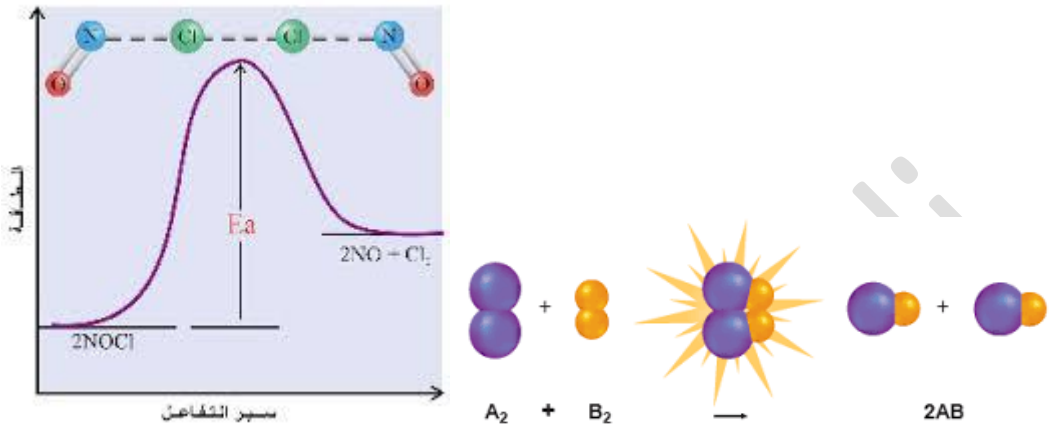
2- تفاعل معقد وهوالتفاعل الذي يحدث بعدد من الخطوات قبل ان يعطي ناتج التفاعل

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow P$$

فكل خطوة من خطوات التفاعل يسمى التفاعل الاولي او الأساسي وهو مجموع خطوات التفاعل والتي تدعى ميكانيكية التفاعل او مسلكية التفاعل

Dr.Khansa Alassdi

وكل خطوة من خطوات التفاعل تدعى التفاعل الأساسي أو الأولي (Elementary Reaction) . أما إذا اشتمل التفاعل الأساسي جزيئتين أو جذرين أو ايونين فيدعى التفاعل بثنائي الجزيئة (Bimolecular).



لإعطاء تعريف دقيق للتعدد الجزيئي نتصور التفاعل أعلاه فان الجزيئات المتفاعله يحصل بينها تصادم بعده تكون الجزيئات بطاقة عالية وتسمى هذه المرحلة بمرحلة المعقد الفعال او الحالة الانتقالية اذن التعدد الجزيئي هو عدد الجزيئات المشتركة لتكوين المعقد الفعال وتعطي ناتج التفاعل وعبر التعدد الجزيئي عن كل خطوة من خطوات التفاعلات المعقدة

والتعدد الجزيئي يعطي جميع الاعداد الصحيحة عد قيمة الصفر ويمكن الاستدلال عليه من المعادلة الكيميائية الموزونة المعبرة عن التفاعل الكيميائي

5-مرتبة اودرجة التفاعل n :The Order of Reaction

تعرف مرتبة التفاعل بأنها مجموع الأسس لتعابير تراكيز المواد المتفاعلة في معادلة سرعة التفاعل أو مجموع الأسس لتعابير الضغوط في حالة الغازات وهي كمية تجريبية بصورة مطلقة وتحسب بطريقة التجربة المختبرية ففي التفاعل التالي:

$$aA + bB + cC + dD \rightarrow P$$

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d$$

إن معدل سرعة التفاعل يتناسب مع الأس (a) نسبة إلى تركيز المادة (A) و مع الأس (b) نسبة إلى تركيز المادة (B) وهكذا للبقية, حيث إن الدرجة الكلية للتفاعل هي المجموع الكلي لهذه الأسس :

$$n = a + b + c + d$$

يقال عن هذا التفاعل انه من الدرجة (a) نسبة إلى المادة المتفاعلة (A) و من الدرجة (b) نسبة إلى المادة المتفاعلة (B) وهكذا للبقية , ومن الدرجة (n) بالنسبة للتفاعل الكلي , علما إن الأسس (a), (b) , (c), (d) ليس لها علاقة بأرقام توازن المعادلات الكيمياوية (Stoichiometric Coefficient) . بالمقارنة مع التعدد الجزيئي تصف درجة التفاعل مجموع خطوات التفاعل الكلية في الميكانيكية وليس لتفاعل أساسي واحد وتأخذ جميع القيم الصحيحة والكسرية الموجبة والصفر.وان جميع التفاعلات ثنائية الجزيئة وأحادية الجزيئة هي تفاعلات من الدرجة الثانية والأولى على التوالي ولكن ليست جميع تفاعلات الدرجة الثانية هي تفاعلات ثنائية الجزيئة أو تفاعلات الدرجة الأولى هي تفاعلات أحادية الجزيئة.

ولأجل معرفة ميكانيكية التفاعل لابد من معرفة كيفية اقتراب الجزيئات بعضها ببعض إثناء التصادم , والأواصر المتكسرة والمتكونة , والشحنات المنتقلة التي تحدث تباعا. أما الميكانيكية المقترحة لتفاعل معين فيجب أن تحوي على عدد جزيئات المواد المتفاعلة من معادلة التفاعل كما في المثال التالي : يتفكك بيروكسيد الهيدروجين طبقا للمعادلة التالية:

$$2H_2O_{2(L)} + I^- \rightarrow 2H_2O_{(L)} + O_{2(g)}$$

يحفز التفاعل بإضافة ايونات اليوديد I^- في الوسط القاعدي. أما معادلة السرعة فهي:

$$R = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I^-]$$

أي أن التفاعل بدرجة أحادية بالنسبة إلى كل مادة متفاعلة من معادلة السرعة . لقد اقترح أن تفكك بيروكسيد الهيدروجين يحدث بخطوتين كما يلي:

$$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^- \quad .1$$

$$H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad .2$$

حيث يتبين من هذه الخطوات أن التفاعل يحدث على شكل تفاعل ثنائي الجزيئات.

6-عمر النصف (Half Time):

ويعرف عمر النصف للتفاعل ($t_{1/2}$) على انه الزمن اللازم لخفض التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأصلية , يستخدم زمن عمر نصف التفاعل عادة في وصف معدلات انحلال العناصر المشعة والمقارنة بين فعاليتها وخطورتها. ويعد عمر النصف مفيدا في تفاعل الرتبة الأولى حيث أن قيمته لاتعتمد على التركيز البدائي للمواد المتفاعلة.

Dr.Khansa Alassdi

7- المعادلات التفاضلية والتكاملية -

المعادلة التفاضلية Differential Equation :

المعادلة التفاضلية تعبر عن معدل السرعة كدالة للتركيز نسبة للزمن وهي تمثل التغير في السرعة عند أي مرحلة من مراحل التفاعل وتمثل قانون سرعة التفاعل

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$$

$$Rate = \frac{-d[H_2]}{dt} = k[H_2]^{\propto}$$

المعادلة التكاملية Integral Equation :

وهي معادلة ناتجة عن حل المعادلة التفاضلية وتعبر عن التركيز الفعلي لفترة زمنية محددة .وتعتمد على رتبة التفاعل وتتغير بتغير درجة الحرارة (لان قيمة ثابت السرعة تتغير مع درجة الحرارة).

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

Dr.Khansa Alasdi