

حركة التفاعلات الكيميائية

(المحاضرة الخامسة)



مقدمة:


إن المعادلة الكيميائية تعبير مختصر يصف المواد المتفاعلة سائلة أم صلبة أم غازية وتنمية المواد الناتجة التي تحول إليها، وهي بالإضافة إلى ذلك تبين النسب المولية لهذا التحول وهي على الرغم من أهميتها فهي:

1. لا تشير إلى سرعة هذا التحول.

2. لا تبين أي شيء عن ميكانيكية هذا التحول فيما عدا التفاعلات البسيطة التي تحصل بخطوة واحدة.

أما معرفتنا عن سرعة التفاعل فتأتي من خلال معرفة معدلة. ومعدل التفاعل ذو أهمية كبيرة جدا إذا ما أردنا مثلا استخدام التفاعل كطريقة تحضيرية لمركب أو أكثر، أو إذا ما أردنا استعمال التفاعل للحصول على معلومات تتعلق في معرفة ميكانيكيته. يقاس معدل التفاعل الكيميائي، بصورة عامة:

1. بدلالة كمية المادة المتفاعلة التي تستهلك في وحدة الزمن أو بدلالة كمية المادة التي تنتج من التفاعل في وحدة الزمن.

2. متابعة تغير إحدى الصفات الفيزيائية للمادة المتفاعلة الذي يحصل أثناء سير التفاعل مع الزمن، أو قياس حجم مادة غازية ناتجة عند حجم ثابت وفي فترات زمنية معينة. 

لا شك أن معدل التفاعل يتأثر بالعوامل المحيطة به وبالظروف التي يخضع إليها. واغلب التفاعلات الكيميائية لا يكون معدلها ثابتاً بمرور الزمن، فهو سريع في بدايته ويتناقص تدريجياً مع الزمن. ولهذا السبب يعتبر معدل التفاعل مقياس السرعة تحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة من التفاعل في لحظة معينة وعند مجموعة معينة من الظروف. وتسمى دراسة معدلات التفاعلات والعوامل المؤثرة بها بالحركية الكيميائية (Chemical Kinetics).



لا شك أن معدل التفاعل يتأثر بالعوامل المحيطة به وبالظروف التي يخضع إليها. واغلب التفاعلات الكيميائية لا يكون معدلها ثابتاً بمرور الزمن، فهو سريع في بدايته ويتناقص تدريجياً مع الزمن. ولهذا السبب يعتبر معدل التفاعل مقياس السرعة تحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة من التفاعل في لحظة معينة وعند مجموعة معينة من الظروف. وتسمى دراسة معدلات التفاعلات والعوامل المؤثرة بها بالحركية الكيميائية (Chemical Kinetics).



أنواع التفاعلات الكيميائية بالنسبة لأطوار حصولها:

تقدم التفاعلات الكيميائية بالنسبة للأطوار حصولها الى تفاعلات متجانسة واخرى غير متجانسة التفاعلات المتجانسة هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والنتيجة من التفاعل بطور واحد فقط. ومن أمثلتها تفاعل الهيدروجين مع أوكسيد النترريك في درجة حرارة 800مئوية تكوين بخار الماء والنيتروجين وهذا هو مثال لتفاعل يحصل في الطور الغازي .



كما يتفاعل محلول هيدروكسيد الصوديوم وحامض الهيدروكلريك لتكوين محلول مائي من كلوريد الصوديوم، وهذا مثال لتفاعل يحصل في الطور السائل



اما التفاعلات غير المتجانسة فتحصل بأكثر من طور واحد كالتفاعل الذي يحصل بين الزنك وحامض الهيدروكلوريك المخفف والذي يؤدي الى تحرر الهيدروجين وتكوين كلوريد الزنك.



ومن الأمثلة الأخرى لهذه التفاعلات تكون صدأ الحديد من تأثير أوكسجين الهواء الرطب على الحديد، وتأكسد الخشب الذي يؤدي إلى تكون الفحم، وتكون حامض النتريك من تفاعل الماء مع أوكسجين ونتروجين الهواء. 🌟

العوامل المؤثرة في سرعة التفاعلات الكيميائية تؤثر في سرعة ومعدل التفاعلات الكيميائية مجموعة من العوامل، وأهمها:

1. طبيعة المواد المتفاعلة.

2. تركيز المواد المتفاعلة.

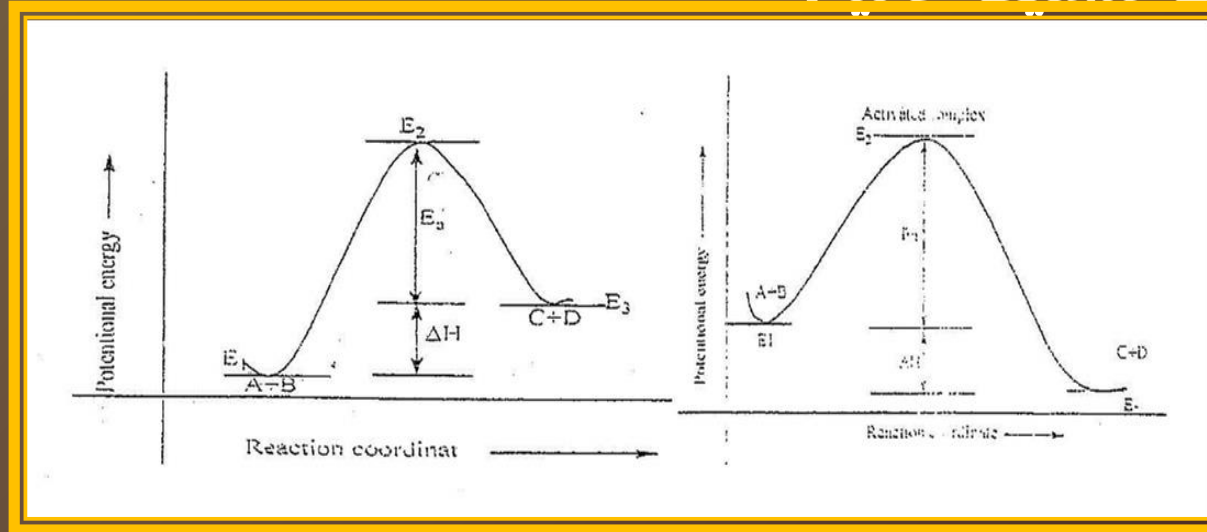
3. درجة الحرارة.

4. العوامل المساعدة.



1. طبيعة المواد المتفاعلة.

تحصل التفاعلات المختلفة بمعدلات مختلفة حتى عند الاحتفاظ بنفس الظروف .
وتلك حقيقة تفسر على أساس اختلاف طاقة التنشيط . فطبيعة المواد المتفاعلة تحدد بالطبع طبيعة المعقد المنشط الناتج وبالتالي تحدد كمية طاقة التنشيط . وعلى وجه العموم، تحصل التفاعلات بسرعة إن كانت طاقة التنشيط واطئة . أما التفاعلات البطيئة فهي التي تتضمن طاقات تنشيط عالية .



2. تركيز المواد المتفاعلة.

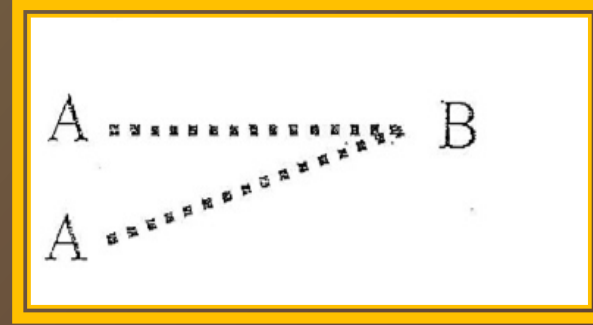
فسر تأثير تركيز المواد المتفاعلة على أساس تردد Frequency الاصطدامات التي تحصل بين جزيئات المواد المتفاعلة. وكلما يزداد عدد جزيئات المواد المتفاعلة الموجودة في حجم معين يزداد أيضا عدد الاصطدامات فيما بينها في وحدة الزمن، أي يزداد تردد اصطدامها ويزداد معدل التفاعل تبعاً لذلك. ففي التفاعل الرمزي.



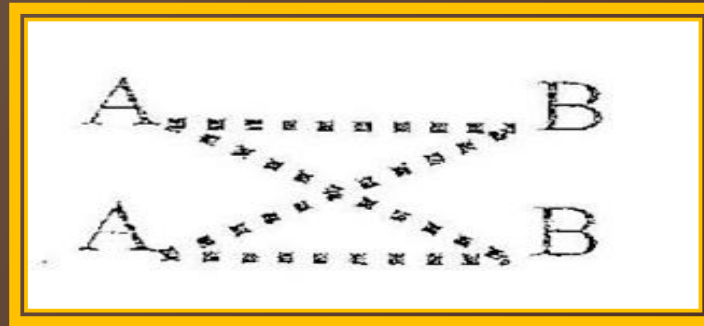
والذي يعبر عن قانون معدله بالمعادلة
نفترض ان حجماً معيناً يحتوي على جزيئة واحدة من كل من المادتين A, B وفي هذه الحالة يوجد اصطدام واحد محتمل بينهما يمثل كالآتي:



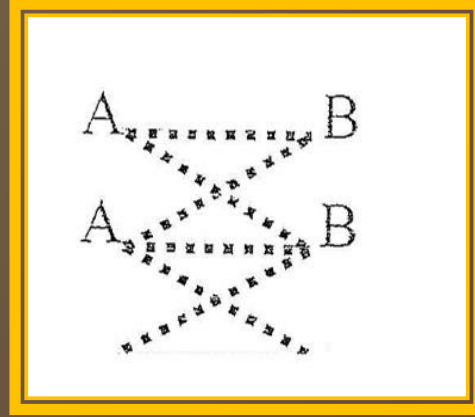
اما اذا احتوى هذا الحجم جزئين من المادة A وجزئية واحدة من المادة B وهذا يكافئ قولنا ان تركيز المادة A يساوي ضعف تركيز المادة B في هذه الحالة يحتمل وجود تصادمين بين الجزيئات.



واذا احتوى هذا الحجم على جزيئتين من كل منهما فإن الاصطدامات المحتملة يساوي (4).



وعلى هذا الأساس يكون عدد الاصطدامات المحتملة (9) عندما يحتوي هذا الحجم على ثلاث جزيئات من كل منهما.



ونقول باختصار ان عدد الاصطدامات في وحدة الزمن يتناسب طردياً مع تركيز المادتين A, B وهذا يتفق تماماً مع قانون معدل التفاعل.

A.....B



إن نسبة عدد الاصطدامات الفعالة إلى العدد الكلي للاصطدامات في التفاعل الكيميائي تكون ثابتة إذا ما كانت ظروف درجة الحرارة والعوامل المساعدة ثابتة أيضا. وأن زيادة تركيز المواد المتفاعلة يزيد من العدد الكلي للاصطدامات كما يزيد من عدد الاصطدامات الفعالة في وحدة الزمن لكنه يبقى على النسبة الثابتة بينهما. فلو كانت الاصطدامات الفعالة تمثل ربع عدد الاصطدامات الكلية في تفاعل ما، ولو فرضنا أن 1000 اصطدام يحصل بين الجزيئات في وحدة الزمن، فإن هذا العدد أي 250 اصطداما منها هي اصطدامات فعالة. ولو زيد التركيز بحيث يصبح عدد الاصطدامات الكلية 2000 اصطدام فان 500 اصطدام منها ستكون اصطدامات فعالة.



3. درجة الحرارة.

تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات تناسباً طردياً مع درجة الحرارة. أي إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل سرعة الجزيئات وزيادة العدد الكلي للاصطدامات في وحدة الزمن، وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة تردد هذه الاصطدامات وزيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

وبالرغم من هذا الاستنتاج فقد وجد من حسابات نظرية الحركة الجزيئية للغازات إن وارتفاع درجة الحرارة إلى 10 درجات مئوية يؤدي إلى ازدياد تردد اصطدام جزيئات الغاز بمقدار 2% أو 3% فقط تقريباً. والمعروف أيضاً إن ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 10 درجات مئوية يؤدي إلى مضاعفة معدل التفاعل الكيميائي تقريباً، أي يؤدي إلى زيادة المعدل بمقدار 100% تقريباً. ويتضح من هذين الاستنتاجين إن تأثير درجة الحرارة على معدل التفاعل الكيميائي لا يمكن أن يفسر بصورة مرضية على أساس ازدياد تردد الاصطدام بمفرده.

والأفضل أن يعزى تأثير ارتفاع درجة الحرارة على المعدل أيضاً إلى ازدياد عدد الجزيئات التي تمتلك كمية من الطاقة التي تكفيها للتفاعل، أي إلى ازدياد نسبة الاصطدامات الفعالة إلى العدد الكلي من الاصطدامات

4. تأثير العوامل المساعدة.

دور العوامل المساعدة يفسر على أساس خفض طاقة التنشيط بين المواد المتفاعلة والمعقد المنشط أي إن طاقة التنشيط للمعقد المنشط الناتج عن استعمال العامل المساعد تكون أوطأ من طاقة التنشيط للمعقد المنشط الناتج بدون استعمال العامل المساعد. وهذا يؤدي بالطبع إلى زيادة معدل التفاعل الكيميائي.



معادلات معدل التفاعلات الكيميائية.

يعبر عن معدل تفاعل كيميائي ما عادة بدلالة التناقص في كمية واحدة من المواد المتفاعلة كدالة للزمن، كما يمكن ايضاً استعمال التزايد في كمية واحدة من المواد الناتجة من التفاعل كدالة للزمن، وان التبدل في كمية احدى المواد المتفاعلة سوف يتفق مع تبدل في تركيزها وبالنسبة للتفاعلات التي تحصل في المحاليل نشير عادة الى معدل التفاعل بدلالة معدل تبدل التركيز المولاري لمادة ما او بدلالة معدل تبدل عدد مولاتها، اما وحدات الزمن التي تدخل في صيغة معدل التفاعل قد تمثل بالثواني او الدقائق او الساعات، وهلم جرا.

يعتبر معدل تفاعل ما على الدوام كمية موجبة، وهكذا فمعدل التفاعل $A + B \rightarrow C + D$

الذي عموماً هو دالة لتراكيز ودرجة حرارة، يمكن ان يعطي بدلالة تناقص المادة A كما يأتي:

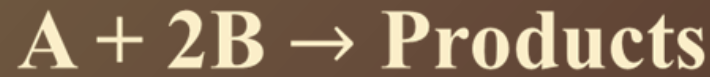
$$\text{Rate} = - \frac{d[A]}{dt}$$



حيث [A] تمثل التركيز المولاري للمادة A واذا امكن قياس تزايد تركيز المادة فيمكن ان يكتب معدل التفاعل كما يأتي:

$$\text{Rate} = + \frac{d[c]}{dt}$$

ويجب ان نكون حذرين عند كتابة معادلات تفاعلات أخرى مثل:



وهنا يمكن كتابة المعدل بالصيغتين:

$$-\frac{d[A]}{dt} \text{ او } -\frac{d[B]^2}{dt}$$

وبما ان هذا التفاعل يمثل استعمال جزيئين من المادة B لكل جزيئة من المادة A فإن المشتقة الثانية تساوي ضعف المشتقة الأولى او ان المشتقة الأولى تساوي نصف المشتقة الثانية.



العديد من التفاعلات عند درجة حرارة معينة، معدلات تتناسب مع تركيز واحدة أو اثنتان من المواد المتفاعلة، وكل مادة متفاعلة مرفوعة إلى قوة تمثل عدداً صحيحاً صغيراً أحياناً. فإن تصورنا تفاعلات تشترك فيها المادتان A و B فإن معدلات المعدل الممكنة ستكون بالصيغة الآتية:

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

$$\text{Rate} = k [B]$$

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

$$\text{Rate} = k [A] [B]$$

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

أما الصيغة التي ستعتمد في تمثيل المعدل فهي تلك التي يستدل عليها تجريباً.



Reaction order

هو عبارة عن مجموع الأسس التي تظهر في معادلة قانون التفاعل الكيميائي. وهو كمية تقدر بالتجربة ولا يمكن تحميله من مجرد النظر إلى المعاملات الموجودة في معادلة التفاعل المتوازنة إلا في التفاعلات البسيطة التي تحصل بخطوة منفردة كما سيأتي ذكره. وجد عملية في دراسة التفاعل.



$$\text{Rate} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

ان قانون معدله هو

أما نظام هذا التفاعل فهو من الدرجة الأولى، وذلك لأن التركيز $[\text{N}_2\text{O}_5]$ في قانون المعدل مرفوع إلى القوة أو الأس واحد. وهذه الملاحظة تنفي إمكانية تخمين قانون معدل التفاعل وكذلك نظامه من مجرد النظر إلى المعاملات التي تظهر في معادلة التفاعل المتوازنة. إذ لو صح ذلك على الدوام لكان التفاعل المذكور أعلاه من الدرجة الثانية على اعتبار تفاعل جزئيتين من $[\text{N}_2\text{O}_5]$ على عكس ما تبينه التجربة من انه من الدرجة الأولى.



يصح تخمين قانون المعدل وكذلك نظام التفاعل من المعاملات التي تظهر في معادلة التفاعل المتوازنة في حالة واحدة فقط وهي عندما يحصل ذلك التفاعل بصورة تلقائية بخطوة واحدة فقط، ومن ذلك نستنتج ان التفاعل المذكور أعلاه لا يحصل بخطوة واحدة كما سنبين ذلك عند شرح ميكانيكية التفاعلات الكيميائية.

مثال:

افترض ان التفاعلات الآتية تحصل مباشرة وبخطوة واحدة، ما هو قانون معدل التفاعل ونظام التفاعل لكل منها؟



الفرع	قانون المعدل	نظام التفاعل
أ)	$\text{Rate} = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$	التفاعل من الدرجة الأولى
ب)	$\text{Rate} = k[\text{H I}]^2$	التفاعل من الدرجة الثانية
ج)	$\text{Rate} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	التفاعل من الدرجة الثالثة
د)	$\text{Rate} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	التفاعل من الدرجة الثانية
هـ)	$\text{Rate} = k[\text{N}_2]^2[\text{O}_2]$	التفاعل من الدرجة الثالثة

