الكيمياء الحركية

حركية التفاعلات الكيميائية

تعرف حركية (كينتيكا) التفاعلات الكيميائية بأنها دراسة سرعة سير التفاعلات الكيميائية و علاقة هذه السرعة بشتى العوامل (كتراكيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة و تأثير المواد الحفازة وغيرها).

ودراسة هذه المسائل هامة جدا من التاحيتين النظرية و العملية.وبشكل عام تجري التفاعلات المختلفة بسرعات متباينة فالبعض منها كتفاعلات تفكك المواد المتفجرة مثلا ينتهي خلال أجزاء من عشرة آلاف من الثانية و البعض الآخر يستمر دقائق أو ساعات أو أيام.وهناك مثلا عمليات تجري في القشرة الأرضية وتستمر عشرات و مئات بل و آلاف السنين. وبالإضافة إلى ذلك فإن هذا الاختلاف الكبير لا يسري على سرعات التفاعلات المختلفة فحسب بل إن سرعة أي تفاعل قد تتغير تغيرا قويا تبعا للظروف التي يحدث فيها هذا التفاعل. الأهمية النظرية لمواضيع الكيمياء الحركية تكمن في أن دراستها تساعد على توضيح العديد من الأمور الهامة في العمليات الكيميائية وعلى فهم أعمق لآلية التأثير المتبادل بين المواد.

لقد تطورت كينتيكا (حركية) التفاعلات الكيميائية في أول الأمر بالاتجاه الشكلي غالبا وكان الهدف الرئيسي من هذا الاتجاه هو إيجاد المعادلات التي تعبر عن سرعة التفاعل في لحظات مختلفة من الزمن (عدد تصادمات الجزيئات وما شابه ذلك) وقد ساعد هذا الاتجاه على إثبات عدد من القوانين الهامة إلا أنه لم يوضح نوعية التأثير الكيميائي المتبادل في التفاعلات المختلفة ولم يكشف عن طبيعة العمليات التي تحدث عندئذ.

وبعد تلك الفترة وفي الوقت الحاضر أيضا تتطور حركية التفاعلات الكيميائية على الأغلب باتجاه تعميق معلوماتنا حول طبيعة التأثير الكيميائي في تفاعلات من هذا النوع أو ذاك.

ويمكن أن تنقسم دراسة حركية أي تفاعل إلى جزأين:

أ) معرفة معدل سير التفاعل وذلك بمعلومية تركيز الأصناف المتفاعلة وثوابت السرعة

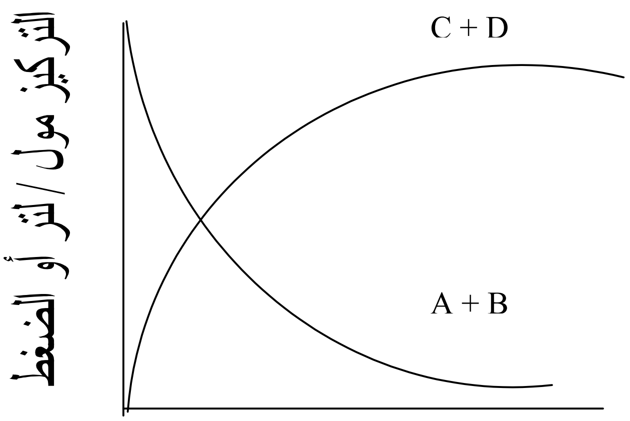
ب) تفسير القيم الناتجة لثوابت السرعة وذلك بمعلومية تراكيب و حركية الأصناف المتفاعلة.

معدل سرعة التفاعل

يقصد بمعدل سرعة التفاعل الكيميائية نسبة التفاعل التي تتم في زمن ما أي أن معدل سرعة التفاعل يوضح لنا كمية المواد الداخلة فيه أو الناتجة منه مع مرور الزمن ويمكن أن نوضح ذلك بالتفاعل الكيميائي العام:

$$aA + bB \Longrightarrow Cc + dD$$

و إذا بدأنا التفاعل بخلط تركيز محدد من المادة A مع تركيز محدد من المادة B فإنه يمكن التعبير عن مدى التغير في تركيز مع تغير الزمن منذ بداية التفاعل عند خلط A ،B ، C ، D مع وذلك برسم علاقة بيانية بين كل من التركيز و الزمن كما هو موضح بالشكل:



وفي حالة التفاعلات الكيميائية البسيطة يعبر عن معدل سرعة التفاعل رياضيا على النحو التالي:

معدل سرعة نقصان المادة A الداخلة في التفاعل $-\frac{d[A]}{dt}$

ومعدل سرعة نقصان المادة B الداخلة في التفاعل $-\frac{d[B]}{dt}$

ومعدل سرعة تكوين المادة C الناتجة من التفاعل $\frac{d[C]}{dt}$

ومعدل سرعة تكوين المادة D الناتجة من التفاعل $\frac{d[D]}{dt}$

حيث يعبر القوس [ ] عن تركيز المادة و t عن الزمن كما توضح الإشارة السالبة عن النقص في تركيز المادة وتعبر الإشارة الموجبة عن الزيادة في تكوين المادة.

ويمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل بصورة مبسطة كما يلي:

$$\text{معدل السرعة} = \pm \frac{d\,C\,i}{dt}$$

حيث $C\,i$ تمثل تركيز أي مادة i من المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه.

وإذا عبرنا عن التركيز بمقدار مول/ لتر وعن الزمن بالثانية فإن وحدات معدل السرعة سوف تصبح: مول/لتر. الثانية أما في حالة الغازت يستخدم الضغط بدلا من التركيز.

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي

هنالك عوامل تؤثر تأثيرا مباشرا على سرعة التفاعلات الكيميائية، أهمها ما يلي:.

- **تركيز المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه.**
- **درجة الحرارة التي يحدث عندها التفاعل.**
- **الضغط الذي يتم عنده التفاعل بالنسبة للتفاعلات الغازية، أو التي يكون مشتركا فيها أو ناتجا منها أحد الغازات.**
- **الوسط الذي يحدث فيه التفاعل في حالة التفاعلات التي تحدث في المحاليل أو في الأوساط السائلة.**
- **وجود عامل حفز أو عامل مثبط للتفاعل.**

ولكي تتم دراسة تأثير أحد هذه العوامل، فإننا نتبع سير التفاعل مع الزمن مع تثبيت بقية العوامل الأخرى بقدر المستطاع. وسوف نستعرض بعضا من هذه العوامل:

العلاقة بين معدل سرعة التفاعل و التركيز

يمكن تتبع التفاعل بقياس تركيز أحد المواد الداخلة في التفاعل، أو بقياس تركيز أحد المواد الناتجة منه، وذلك عن طريق قياس أي وحدة تعبر عن التركيز مباشرة أو بطريقة غير مباشرة، مثل المعايرة في حالة تفاعلات القواعد والأحماض أو تفاعلات الأكسدة والاختزال، أو بقياس معامل الإنكسار، أو الامتصاص الطيفي، أو التوصيل الكهربائي، أو بتعيين الضغط في حالة

التفاعلات الغازية، أو بتعيين أي معامل آخر يدل على تركيز المواد أو المادة المراد تتبعها في التفاعل الكيميائي..

وبما أن لكل تفاعل كيميائي تعبير رياضي خاص هو معادلة سرعة التفاعل أو قانون معدل السرعة فإنه عند أخذ التفاعل الغازي التالي:

$$2N_2O_5(g) \Leftrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

سنجد أن النتائج المعملية وقياساتها تفيد بأن معدل سرعة التفاعل هو:

$$Rate = K[N_2O_5]$$

ويعني هذا أن معدل سرعة تفاعل التحلل لأكسيد النيتروجين يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز الغاز نفسه ويزداد بزيادته حيث K ثابت التناسب ويطلق عليه اسم ثايت معدل سرعة التفاعل. ويتضح من ذلك أن كل من معادلة سرعة التفاعل و ثابت سرعة التفاعل يحددان عن طريق إجراء القياسات المعملية كما أن ثابت سرعة التفاعل يعتمد على كل من درجة الحرارة و أسلوب التعبير عن معدل السرعة.

رتبة التفاعل

يسمىعدد المولات الداخلة في التفاعل الكيميائي باسم جزيئية التفاعل وهي قيمة نظرية تعبر عن عدد المولات المشتركة في التفاعل كما تحددها المعادلة المتزنة لهذا التفاعل على حين تكون رتبة التفاعل هي حاصل جمع الأسس للتركيزات الموجودة في معادلة معدل سرعة التفاعل وهي التي يتم قياسها في التجارب العملية ويتضح من ذلك أنه ليس من الضروري أن تكون القيمة العددية للرتبة هي نفسها القيمة العددية للجزيئية. وغالبا ما يتم تسمية التفاعلات في الكيمياء الحركية إما نسبة إلى رتبة التفاعل وإما نسبة إلى جزيئيته فتسمى التفاعلات حسب رتبها كما يلي:

تفاعلات ذات رتبة أولى FIRST ORDER REACTION

تفاعلات ذات رتبة ثانية SECOND ORDER REACTION

تفاعلات ذات رتبة ثالثة THIRD ORDER REACTION

وقد تسمى التفاعلات أيضا تبعا لقيمة الجزيئية على النحو التالي:

تفاعلات أحادية الجزيئية UNIMOLECULAR REACTION

تفاعلات ثنائية الجزيئية BIMOLECULAR REACTION

تفاعلات ثلاثية الجزيئية TERMOLECULAR REACTION

ويجوز أن تكون رتبة التفاعل عددا صحيحا أو كسرا ومثال ذلك تكسير جزئ الأسيتالدهيد إلى الميثان و أول أكسيد الكربون طبقا للمعادلة التالية:

$$CH_3CHO \Longrightarrow CH_4 + CO$$

وقد وجد بالتجربة أن معدل سرعة هذا التفاعل هو:

$$CHO]^{3/2}.RATE = K[CH_3$$

أما جزيئية التفاعل فهي أحادية الجزيئية أي أن رتبة هذا التفاعل هي 2 / 3

وقد وجد أن رتبة التفاعل لها علاقة بميكانيكية التفاعل أي لها علاقة بالخطوات التي تسلكها المواد الداخلة في التفاعل حتى يتم تكوين المواد الناتجة منه. ولا يتم التفاعل في أغلب الحالات كما هو مبين في المعادلات الكيميائية المتزنة وإنما قد يحدث في عدة خطوات بعضها سريع وبعضها الآخر بطئ ويلاحظ أن أبطأ خطوة هي التي تحدد سرعة التفاعل وبالتالي هي التي تحدد رتبته.

الطرق المتبعة في تعيين معدل سرعة التفاعل

الطريقة التفاضلية:

هناك طرق مختلفة لتعيين معادلة معدل سرعة التفاعل منها طرق مباشرة وأهمها حساب المماسات لمنحنيات العلاقة بين تركيز المادة الداخلة في التفاعل وبين الزمن ثم يؤخذ بعد ذلك متوسط معدل سرعة التفاعل عند مماسات مختلفة ويحسب منها رتبة التفاعل.وتسمى هذه الطريقة في بعض الأحيان باسم" الطريقة التفاضلية ".

الطريقة التكاملية:

وهناك طرق أخرى غير مباشرة يتم فيها تصور رتبة التفاعل أي تعطى قيمة تقديرية ثم يتم على ضوئها وضع معادلة توضح العلاقة بين المعدل و بين التركيزات وتكامل هذه المعادلة لحلها وبعد الحصول على المعادلة يتم تطبيقها على النتائج المقاسة معمليا فإذا تطابقت هذه النتائج مع ما جاء في المعادلة كان ذلك دليلا على صحة رتبة التفاعل التي سبق افتراضها مقدما وتعرف هذه الطريقة باسم طريقة الصواب و الخطأ ولكنها في الغالب تعرف باسم "الطريقة التكاملية".

مثال: في تفاعل أكسدة أكسيد النتريك إلى ثاني أكسيد النتروجين طبقا للمعادلة التالية:

$$2NO\ (g) + O_2\ (g) \Longrightarrow NO_2$$

معدل سرعة التفاعل	تركيز أول أكسيد النيتروجين	تركيز الأوكسجين	رقم التجربة
$7x10^{-6}$	$1x10^{-3}$	$1x10^{-3}$	1
$14x10^{-6}$	$2x10^{-3}$	$1x10^{-3}$	2
$27x10^{-6}$	$3x10^{-3}$	$1x10^{-3}$	3
$84x10^{-6}$	$3x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	4
$189x10^{-6}$	$3x10^{-3}$	$3x10^{-3}$	5

كانت نتائج قياسات التجربة كما هي مبينة بالجدول السابق:

احسب كلا من:

أ- معادلة معدل سرعة التفاعل

ب- رتبة التفاعل

ج- ثابت معدل سرعة التفاعل

الحل:

لنفرض أن معادلة معدل سرعة التفاعل هي:

$$Rate = K[NO]^{2} [O_2]^{1}$$

وهي تدل على سرعة ظهور ثاني أكسيد النتروجين وهو دالة لتركيز كل من المواد الداخلة في التفاعل وكل منها مرفوع إلى الأس الذي يمثل رتبة هذه المادة. وقد أخذت Y على أنها رتبة المادة NO وأخذت X على أنها رتبة المادة O_2 بحيث تكون رتبة هذا التفاعل الإجمالية هي حاصل جمع رتب المواد الداخلة في التفاعل.

ويلاحظ في الجدول السابق أنه قد أجريت خمس تجارب معملية لهذا التفاعل ثبت في ثلاث منها التركيز الابتدائي لمادة أكسيد النتريك مع تغيير تركيز المادة الأخرى وهي الأوكسجين واحتفظ بتركيز الأوكسجين ثابتا في ثلاث تجارب أخرى مع تغيير تركيز أكسيد النتريك.

وبتطبيق هذه النتائج على المعادلة المقترحة بأخذ القيم المذكورة في التجربة 1 والتجربة 2 فإننا نحصل على:

$$7x10^{-6} = K[1x10^{-3}]^{x}[1x10^{-3}]^{y}$$

$$14x10^{-6} = K[1x10^{-3}]^{x}[2x10^{-3}]^{y}$$

وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى نحصل على:

$$2^1 = 2^y$$

و منها يتضح أن:

$$y = 1$$

و هذا يعني أن رتبة التفاعل للأوكسجين هي الأولى

وبتطبيق نفس المعادلة الخاصة بمعدل التفاعل على نتائج التجربتين 3و5 نجد أن:

$$27\ x10^{-6} = k[1x10^{-3}]^x[1x10^{-3}]^y$$

$$189x10^{-6} = k[3x10^{-3}]x[3x10^{-3}]^y$$

وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى نحصل على:

$$3^2 = 3^x$$

وبالتالي:

$$x = 2$$

وهذا يعني أن رتبة التفاعل لأكسيد النيتريك هي الثانية

ويتضح من ذلك أن رتبة التفاعل الكلية (n) وهي حاصل جمع كل من (x)، (y) هي $n = 2 + 1 = 3$.

وبذلك تصبح معادلة معدل سرعة التفاعل كما يلي:

$$Rate = k\ [NO]^2\ [O_2]^1$$

وبتطبيق نتائج أية تجربة من التجارب السابقة على هذه المعادلة يمكن الحصول على قيمة الثابت (K) فإذا أخذنا نتائج التجربة 1 على سبيل المثال:

$$7x10^{-6} = k\ [1x10^{-3}]^2[3x10^{-3}]$$

$$k = 7x10^{-6}/1x10^{-9}$$

$$k = 7x103\ L^2/MOL^2.S$$

وهي قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل.

العلاقة بين معدل سرعة التفاعل والحفز

الحفز مصطلح يطلق على كل العمليات التي تؤدى فيها إضافة مادة إلى زيادة معدل التفاعل الكيميائي. ويعرف عامل الحفز أو الحافز بأنه المادة التي تساعد على زيادة سرعة التفاعل دون أن يحدث لها تغير كيميائي ومثال ذلك تفكك كلورات البوتاسيوم بالحرارة فسرعة هذا التفاعل تزيد

كثيرا عند إضافة ثاني أكسيد المنجنيز إلى الكلورات ويتبقى ثاني أكسيد المنجنيز كما هو في نهاية التفاعل.

وعندما يؤدي عامل الحفز إلى إعاقة التفاعل الكيميائي يطلق عليه اسم "حافز سلبي" أما الحافز الإيجابي فهو يتصف بعدة صفات أهمها:

1- كمية صغيرة منه تحدث تغيرا كبيرا في معدل التفاعل الكيميائي.

2- لا يحدث الحافز أي تغير في حالة الإتزان للتفاعل الكيميائي لكنه يزيد من سرعة الوصول إلى حالة الإتزان.

3- تتناسب سرعة التفاعل إلى حد ما مع كمية الحافز المستخدم في بعض الحالات.

4- كل حافز له فعل نوعي و يعني هذا أن الحافز الذي يؤدي إلى حفز تفاعل ما قد لا يكون له تأثير على تفاعل آخر.

وتنقسم تفاعلات الحفز إلى نوعين:

- الحفز المتجانس
- الحفز غير المتجانس

المواد التي تساعد على تنشيط الحافز

وجد أن كفاءة بعض عوامل الحفز تزيد كثيرا عند وجود كميات صغيرة من بعض المواد الأخرى التي لا يعرف لها نشاط خاص بها عند وجودها في وسط التفاعل وحدها. ويطلق على هذه المواد اسم المواد المنشطة ومثال ذلك أنه عند تكوين النشادر بطريقة " هابر" باتحاد غاز الهيدروجين بغاز النيتروجين وجد أنه عند إضافة مسحوق الحديد بكميات صغيرة إلى خليط التفاعل يعمل كعامل حفز ويزيد من معدل هذا التفاعل وقد تبين أن إضافة قدر صغير من فلز المولبدنيوم أو التنجستن يتسبب في زيادة كبيرة جدا في حصيلة النشادر الناتجة. كما وجد أن لإضافة كمية صغيرة من السيلكا أو الألومينا يساعد على زيادة معدل التفاعل ويلاحظ أن مثل هذه المواد ليس لها قدرة على حفز التفاعل عند وجودها وحدها ولكنها تؤدي فقط إلى تنشيط عامل الحفز وزيادة قدرته.

المواد التي تثبط عمل الحافز

لوحظ أن هناك بعض المواد التي لها القدرة على تثبيط نشاط الحافز وقد تؤدي إلى وقف نشاطه تماما ويطلق على هذه المواد اسم " مسممات الحافز" أو " سموم الحافز" ومثال ذلك ما يحدث عند تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التماس والتي يستعمل فيها فلز البلاتين أو التنجستن

كعامل حفز فقد وجد أن وجود بعض مركبات الزرنيخ في أحد الغازات الداخلة في التفاعل يؤدي إلى إفساد عمل الحافز ووقف نشاطه تماما.

الحفز الذاتي

يمكن تمثيل عملية الحفز الذاتي بتفاعل التحلل المائي للأسترات العضوية مثل أستات الإثيل:

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

و قد لوحظ أن التحلل المائي للأستر يزداد معدله بزيادة تركيز أيون الهيدروجين ونظرا لأن أحد نواتج عملية التحلل المائي هو أحد الأحماض وهو حمض الأستيك في هذه الحالة فإن تركيز أيون الهيدروجين يزداد كلما تقدم التفاعل ويتضح من ذلك أن مثل هذا التفاعل ينتج العامل الذي يساعد على زيادة معدل التفاعل أي يكون عامل الحفز الخاص به ولهذا توصف العملية بالحفز الذاتي.

علاقة معدل التفاعل بطاقة التنشيط

إن حدوث التفاعل الكيميائي مرتبط بحدوث التصادمات بين الجزيئات وهذه التصادمات قد تكون فعالة (تؤدي لحدوث تفاعل) وقد تكون غير فعالة (لا تؤدي لحدوث تفاعل) وقد وجد بأن التصادمات الفعالة في أغلب الأحوال لا تشكل سوى جزء بسيط من التصادمات الكلية. وهذا النوع من التصادمات يحدث بين الجزيئات التي تتمتع بفائض ما من الطاقة الداخلية بالمقارنة مع القيمة المتوسطة لهذه الطاقة وذلك عند درجة حرارة معينة. ولا يوجد أساسا شكل خاص للطاقة يوافق طاقة التنشيط فهذه الطاقة ما هي إلا تلك الكمية الفائضة من الطاقة التي ينبغي أن يملكها الجزئ في لحظة التصادم كي يستطيع أن يدخل في التفاعل الكيميائي المعني.

و يمكن أن توجد هذه الطاقة الفائضة في أشكال مختلفة فهي إما أن تكون:

- **طاقة حركية زائدة عند الحركة الإنتقالية أو الدورانية**
- **طافة زائدة للإهتزاز المتبادل بين الذرات أو المجموعات الذرية التي يتكون منها الجزئ.**
- **طاقة زائدة عن حركة هذه الإلكترونات أو تلك.**

وبشكل عام فإن هذه الطاقات ليست متساوية في مختلف التفاعلات.

و يرمز لطاقة التنشيط بالرمز E_a وهي تتناسب تناسبا عكسيا مع معدل سرعة التفاعل.