الحركية الكيميائية

المراجع :

الحركية الكيميائية وميكانيكية التفاعلات

- د / سليمان حماد الخويطر

مقدمة

- انواع التفاعلات الكيميائية عديدة منها :
- 1- الحذف والاضافة
- 2- الاكسدة والاختزال
- 3- الاستبدال
- 4- التبادل
- بعضها سريع والبعض بطئ

- اسئلة تتبادر في ذهن الطالب:
- 1- ماسبب وجود الفرق في السرعة .
- 2- مالذي يحدد سرعة التفاعل.
- 3- كيف يمكن التنبؤ بحدوث التفاعل او عدمه

من علم الثيرموديناميكا نستطيع الاجابة على السؤال الثالث من معرفة الطاقة الحرة ΔG والتي تدل القيمة السالبة ان التفاعل يتم تلقائياً – ولكن السؤال هنا هل في علاقة بين القيمة العددية للطاقة الحرة وسرعة التفاعل
للاجابة على ذلك نذكر الامثلة الاتية:

- **1- مايحدث في الجهاز الهضمي للانسان عندما يتناول حبة من مضاد الحموضة**

$$2HCl + Mg(OH)_2 \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O \qquad \Delta G = -97 kJmol^{-1}$$

- **تدل الاشارة السالبة تلقائية التفاعل وهذا التفاعل سريع جداً وللمقارنة نأخذ تفاعل الالماس الاتي :**

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta G = -396 kJmol^{-1}$$

- **نجد انه بالرغم من سالبيته وعظم قيمة الطاقة الحرة فإن التفاعل لا يحدث تلقائياً ونجد انه لابد من رفع درجة الحرارة حتى يبدأ التفاعل**

- **2- التفاعل الناتج من صدأ الحديد**

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \qquad \Delta G = -742.2 kJmol^{-1}$$

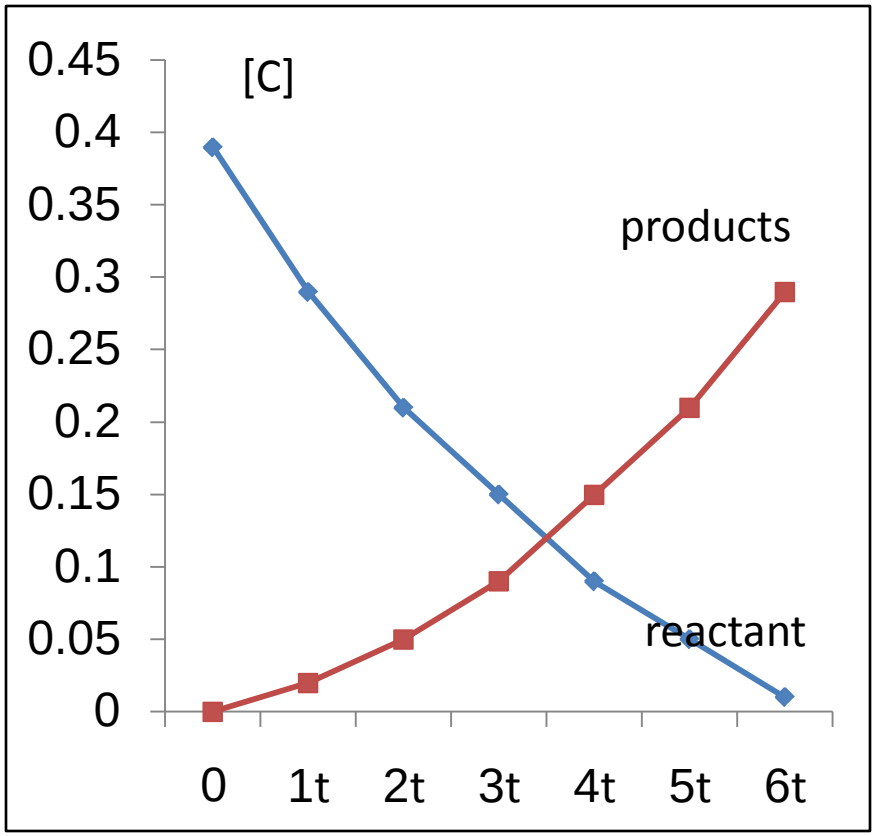
- **هذا التفاعل يتم ببطء شديد ولكن ممكن التحكم في سرعته بتغير ظروف التفاعل من درجة الحرارة ووجود الماء مما يدل ان ميكانيكية التتفاعلات تعتمد على ظروف التفاعل ولا تعتمد على الطاقة الحرة**
- **ولمعرفة كيفية حدوث هذه التفاعلات من حيث السرعة والميكانيكية والعوامل المؤثرة على السرعة نجد ان فرع الكيمياء الذي يقوم بهذا النوع من الدراسة يسمى بالكيمياء الحركية او الكينتيكية : Chemical kinetics**
- **وهو يعالج بطريقة تجريبية وحسابية العوامل المؤثرة على سرعة التفاعلات المختلفة وايجاد علاقات رياضية تحدد كمياً مدى تأثير هذه العوامل**

الدراسة الكيناتيكية تعتمد على تتبع التركيز مع الزمن بعد تثبيت درجة الحرارة

- **الزمن :**
- **يمكن قياس الزمن بالثانية s او الدقيقة min او الساعة hr او اليوم dyاو السنة yr**

- **التركيز :**
- **يعبر عن التركيز بوحدات مختلفة تعتمد على نوع التفاعل وكل ما يتناسب مع التركيز يمكن اعتباره مقياس للتركيز عند حساب معدل السرعة ففي المحاليل تستخدم Molarity ($molL^{-1}$) وفي الغازات منها atmospher وفي حالة قياس الامتصاصية للضوء والذي يتناسب مع التركيز تستخدم A,وغيره**

تغير التركيز مع الزمن
change of concentration with time



- يمكن ان يعبر عن التفاعل الكيميائي بالمعادلة :
- reactants ⟶ products
- توضح المعادلة ان المواد المتفاعلة تستهلك (تتناقص)بمرور الزمن والمواد الناتجة تتزايد كما بالشكل

سرعة التفاعل Rate Reaction

- تعرف سرعة التفاعل الكيميائي بانها معدل الزيادة في تركيز الناتج بالنسبة للزمن او معدل النقص في المواد المتفاعلة بالنسبة للزمن فإذا كان لدينا التفاعل الموزون الاتي :

$$a\,A + b\,B \rightarrow x\,X + y\,Y$$

- فإن معدل سرعة التفاعل rate بدلالة كل مادة :

$$Rate = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{x}\frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{y}\frac{d[Y]}{dt}$$

حيث :

معدل سرعة استهلاك المادة A $r_A = -\frac{d[A]}{dt}$

معدل سرعة استهلاك المادة B $r_B = -\frac{d[B]}{dt}$

معدل سرعة تكون المادة X $r_X = \frac{d[X]}{dt}$

معدل سرعة تكون المادة Y $r_Y = \frac{d[Y]}{dt}$

هذه السرعات غير متساوية لان سرعة تكوينها بالنسبة للناتج وسرعة اختفائها بالنسبة للمتفاعل تعتمد على المولات الداخلة بالتفاعل لذا لابد من اخذ عدد المولات بالاعتبار عند حساب سرعة التفاعل كما بالمعادلة السابقة

مثال :

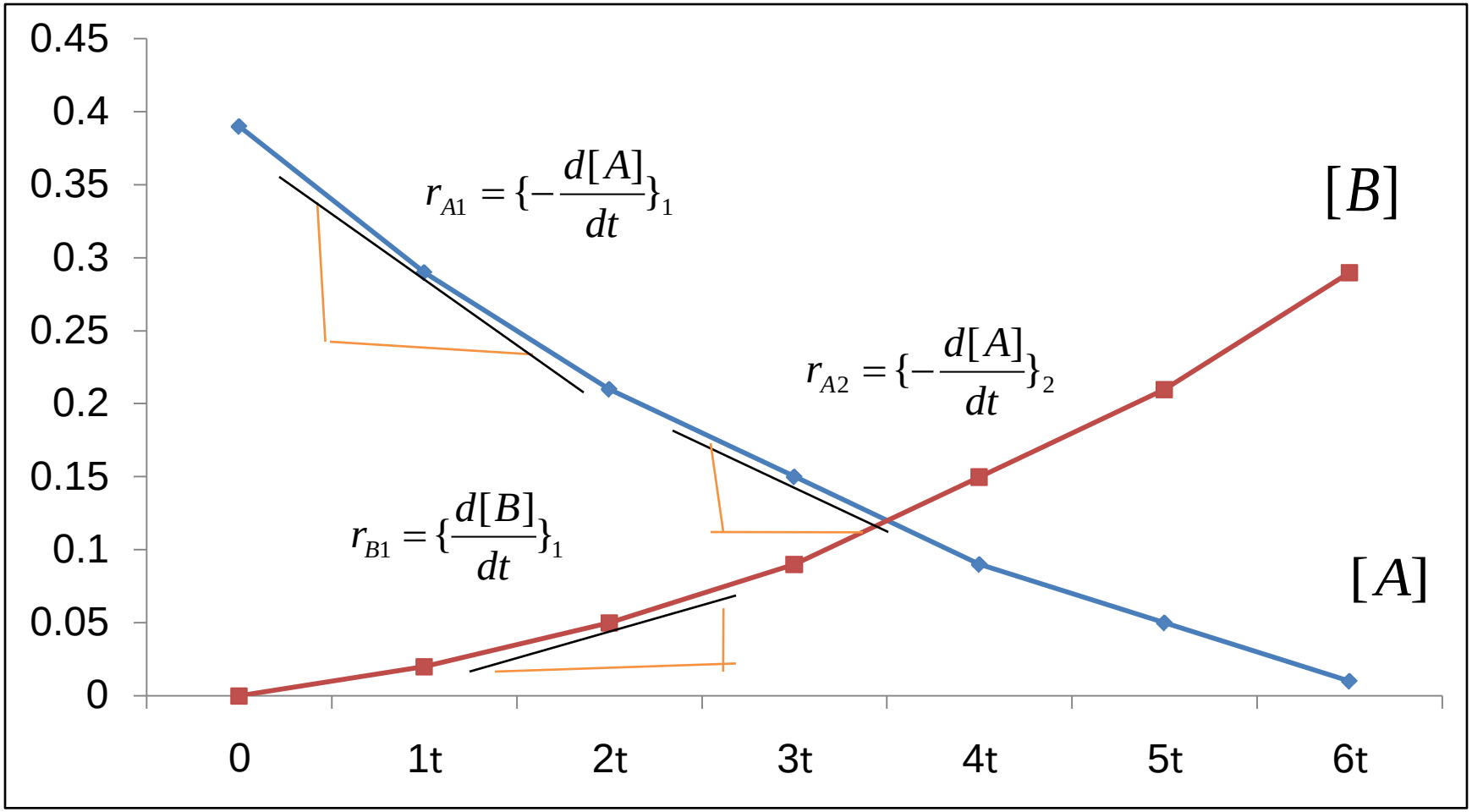
تتفاعل النشادرمع الاكسجين حسب التفاعل الاتي :

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \leftrightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

فإذا كان معدل سرعة تفاعل النشادر في فترة زمنية معينة $3.5x10^{-2}\ molL^{-1}s^{-1}$

احسبي معدل سرعة تفاعل الاكسجين واول اكسيد النتروجين والماء عند نفس الفترة الزمنية

حساب سرعة التفاعل من الرسم



- من الشكل السابق جعلنا التغير بالنسبة للزمن يؤول الى الصفر وذلك للحصول على السرعة عند كل زمن وبهذا تتحول على الشكل التفاضلي

$$\frac{dC}{dt} = Lim\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)_{\Delta t \to 0}$$

- ويتضح ان سرعات التفاعل للمادة الواحدة على مسار التفاعل غير متساوية وان السرعات للمواد الداخلة في التفاعل عند نفس الزمن متساوية اذا قسمنا على معامل الاتحاد العنصري للمادة (عدد المولات الداخلة بالتفاعل)

تأثير التركيز على سرعة التفاعل وقانون سرعة التفاعل

- مما سبق لاحظنا ان معدل سرعة التفاعل يتناقص مع الزمن حتى يصل الى الصفر عند نهاية التفاعل وبالتالي نستطيع ان نقول ان معدل السرعة يعتمد على تركيز المتفاعلات يزيد بزيادتها ويقل بانخفاضها ولا شك ان الزيادة في تركيز الناتج له تأثير عكسي على معدل السرعة للتفاعل الامامي حيث يبدأ التفاعل العكسي في الازدياد

السؤال : كيف يعتمد معدل السرعة على التراكيز

- للاجابة على هذا السؤال , ان جميع النتائج في الحركية الكيميائية نتائج تجريبية اي ان القوانين مشتقة من التجارب المعملية .
- امثلة :

$$N_2O_{4(g)} \leftrightarrow 2NO_{2(g)}$$

$$rate = k[N_2O_4]$$

$$3N\ O_{(g)} \leftrightarrow N_2O_{(g)} + NO_{2(g)}$$

$$rate = k[NO]^2$$

نلاحظ من المثالين السابقين ان سرعة التفاعل لاتعتمد على عدد المولات الداخلة في التفاعل ونحتاج الى التجربة لمعرفة قانون السرعة للتفاعل الواحد

قانون السرعة ورتبة التفاعل

بالنسبة لتفاعل من الشكل:

$$aA + bB \rightarrow Products$$

تكون عبارة قانون السرعة:

$$Rate = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}$$

ملاحظة:

لا علاقة للمعاملين a و b مع الأسين α و β

بصورة عامة من أجل التفاعل :

$A + B + C + \ldots \rightarrow$ Products

$$\mathbf{Rate = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}\,[C]^{\gamma}\ldots}$$

حيث تمثل α ، β و γ .... الرتب الجزئية

ويمثل مجموعها

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \ldots.$$

الرتبة الكلية للتفاعل

وحدات التفاعل :

- يمكن ايجاد وحدة ثابت السرعة بالطريقة الاتية

$$r = \frac{d[C]}{dt} = molL^{-1}s^{-1} = k[A]^{\alpha} = k[molL^{-1}]^{\alpha}$$

$$k = molL^{-1}s^{-1}[molL^{-1}]^{-\alpha} = mol^{1-\alpha}L^{-1+\alpha}s^{-1}$$

- كتاب الحركية الكيميائية صفحة 27-41