

٤-١ سرعة التفاعل الكيميائي Rate of Chemical Reaction

إن التفاعلات الكيميائية تقاس سرعتها بمقدار التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة خلال وحدة الزمن، ولذلك فإن وحدتها (مول/لتر.ثانية mol/L.s)

ومن الناحية العملية فإن ذلك يتم عن طريق مراقبة وتعيين التغير في بعض خواص نظام التفاعل كاللون مثلا والتغير في شدته إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة ملونة أو التغير في الحجم أو الضغط إذا كانت المواد غازية .

ففي التفاعل الافتراضي الآتي :



عند البدء في إجراء التفاعل تكون تراكيز المواد الناتجة (C) تساوي صفرا،

ومرور الوقت تبدأ المواد الناتجة بالتكون ويزيد تركيزها ، وفي المقابل تقل تراكيز المواد المتفاعلة (A, B) لأنها تستهلك في أثناء التفاعل.



Rate of Chemical Reactions

تغيرات الطاقة وسرعة التفاعلات

الفصل الرابع

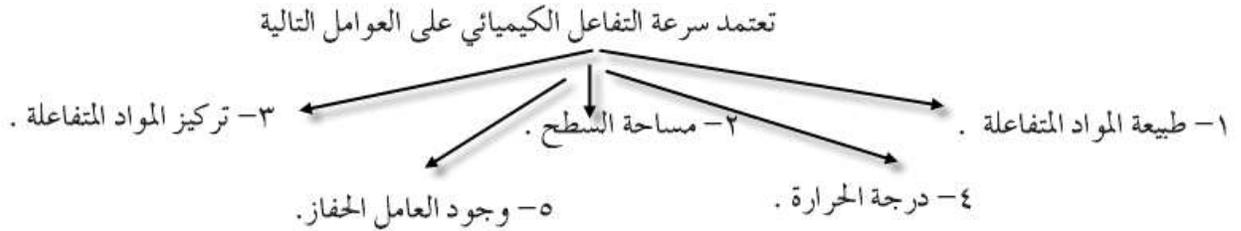
ويلاحظ أن العملية تتم بسرعة عند بداية التفاعل إلا أنها بعد مرور فترة نسبية من الزمن تقل سرعة التفاعل، وذلك بسبب النقص في تراكيز المواد المتفاعلة نظرا لاستهلاكها، ويمكن أن نعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بالعلاقة الرياضية الآتية :

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في تركيز أحد النواتج}}{\text{التغير في الزمن}} = \frac{\text{التغير في تركيز أحد المتفاعلات}}{\text{التغير في الزمن}} = \text{مول/ لتر . ثانية}$$

$$\text{Reaction Rate} = \frac{\Delta[\text{product}]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{reactant}]}{\Delta t} = \text{mol/L.s}$$

- حيث إن هذه العلامة [] تعني التركيز

٢-٤ العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي : Factors Affecting the Rate of Reaction



١ - طبيعة المواد المتفاعلة *Nature of Reactants* :

العناصر ذات النشاط الكيميائي الكبير مثل الصوديوم والبوتاسيوم تتفاعل مع المواد الأخرى وتكون سرعة تفاعلاتها عالية

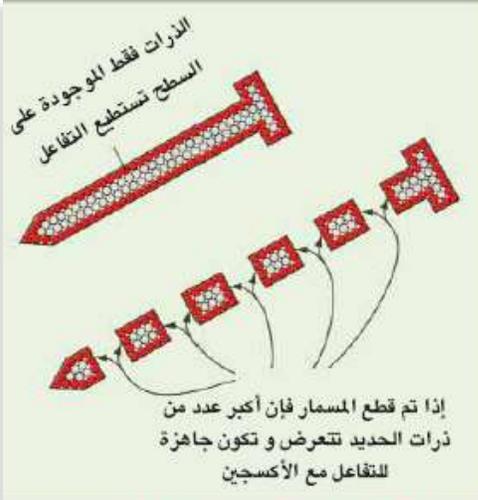
فإن المواد التي تكون على شكل محلول يكون تفاعلها أسرع مما لو كانت المادة صلبة أو بلورية، وذلك لأن الدقائق المتفاعلة ، والتي تكون مشحونة بشحنات سالبة أو موجبة تكون منفصلة عن بعضها بعضا في المحلول

أن تفاعل الأيونات أسرع من الذرات وتفاعل الذرات أسرع من الجزيئات، وبالتالي فإن تفاعل المركبات الأيونية أسرع من تفاعل المركبات التساهمية ، فقد وجد أن معظم تفاعلات المركبات الأيونية يكون لحظيا وسريعا مثل تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة كما في المعادلة الآتية:



حيث نلاحظ ظهور الراسب الأبيض بمجرد إضافة المحلولين إلى بعضهما بعضا، ويتم التفاعل في أجزاء من الثانية.

٢- مساحة السطح Surface Area :



الشكل : العلاقة بين مساحة السطح وسرعة التفاعل

إن مساحة سطح التفاعل تقاس بمدى تلامس الدقائق المتفاعلة مع بعضها بعضا فكلما كانت المادة المتفاعلة الصلبة على هيئة أجزاء أصغر كلما زادت مساحة سطح تفاعلها (الشكل) . هذا يعني أن تحويل المادة الصلبة إلى شكل دقائق صغيرة أو جزيئات متفرقة يزيد من سرعة تفاعلها، لذلك فإن تفاعل محاليل المواد الجزيئية (مثل محلول السكر) يكون أسرع من كونها في الحالة الصلبة . أعط أمثلة على تفاعلات يمكن زيادة سرعتها بزيادة مساحة سطح التفاعل ؟

٣- تركيز المواد المتفاعلة : Concentration of Reactants

وجد عمليا أن سرعة معظم التفاعلات الكيميائية تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة (أو الضغط إذا كانت المواد في الحالة الغازية) وهو ما يفسر زيادة سرعة التفاعل في بدايته ثم تبدأ السرعة في النقصان. بمرور زمن التفاعل

أن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة المرفوع لأس معين يختلف من تفاعل إلى آخر. يسمى رتبة التفاعل، وهو ما يسمى **قانون سرعة التفاعل rate law of reaction**.



في هذه الحالة تتناسب سرعة التفاعل (R) مع تركيز المادة $[A]$ مرفوعا إلى أس x حيث x تمثل رتبة التفاعل، أي أن:

$$R \propto [A]^x$$

$$R = k [A]^x$$

حيث k ثابت التناسب ويسمى ثابت سرعة التفاعل.

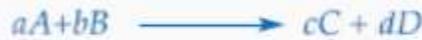
وعندما تكون $x = 0$ صفرا يقال إن التفاعل من الرتبة الصفرية بالنسبة إلى A

وتكون سرعة التفاعل $k =$ مقدارا ثابت أي أن سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة

وعندما تكون $x = 1$ يكون التفاعل من الرتبة الأولى

وعندما تكون $x = 2$ فإن التفاعل من الرتبة الثانية وهكذا

إذا تفاعلت أكثر من مادة كما في التفاعل الافتراضي الآتي :



فإن قانون سرعة التفاعل يأخذ الشكل الآتي :

$$R = k [B]^n [A]^m$$

وقيم كل من k, n, m لا يمكن أن تحدد نظريا أو تستنتج من معادلة التفاعل بل تقاس عمليا فقط.

٤- درجة الحرارة *Temperature* :

كما دلت التجارب على أن سرعة كثير من التفاعلات الكيميائية تزداد بزيادة درجة الحرارة ، وقد لوحظ أن زيادة درجة الحرارة بمقدار 10°C يمكن أن تزيد سرعة التفاعل بمقدار ضعفين أو ثلاثة أضعاف تقريبا .

- نظرية التصادم *Collision Theory* :

تتكون النظرية من فرضين أساسيين هما :

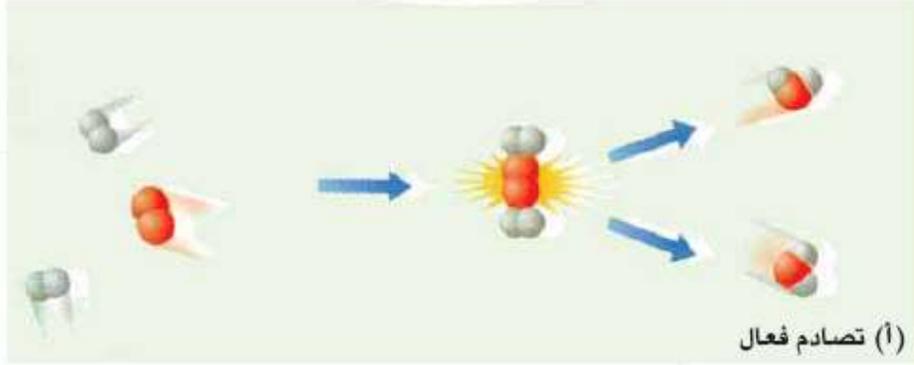
- ١) يجب أن تصادم دقائق المواد المتفاعلة (جزيئات أو ذرات أو أيونات) لكي يتم التفاعل الكيميائي .
 - ٢) ليس بالضرورة أن يؤدي كل تصادم بين الدقائق المتفاعلة إلى حدوث تفاعل كيميائي ، فهناك تصادمات فعالة *effective collision* تؤدي إلى حدوث تفاعل وأخرى غير فعالة لا تؤدي إلى تفاعل .
- هذا يعني أن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب مع عدد التصادمات الفعالة التي تحدث بين الدقائق المتفاعلة في وحدة الزمن فكلما زادت عدد التصادمات زادت سرعة التفاعل والعكس صحيح .

إن فاعلية التصادمات تعتمد على توفر شرطين أساسيين وهما :

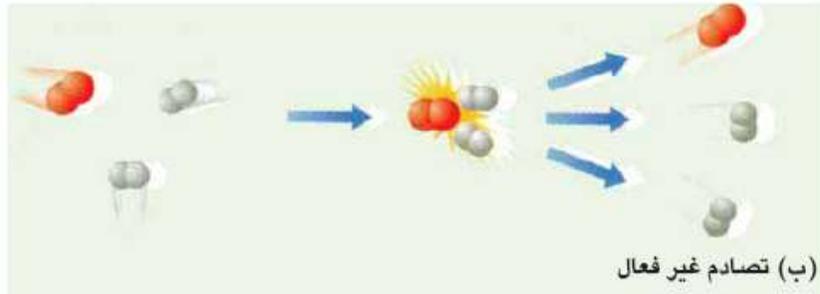
- أ- توجيه الجزيئات *molecules orientation* للدقائق المتفاعلة في أثناء تصادمها مع بعضها بعضا .
- فمثلا إذا كان لدينا عدد من جزيئات المادة (A) وجزيئات المادة (B) تتحرك في حيز محدود فإن جزئ المادة (A) يصطدم بجزئ المادة (B) عدد معين من المرات في الثانية، فإذا اصطدمت الجزيئات المتفاعلة في اتجاه



مناسب لتفكيك الرابطة وتكوين رابطة جديدة فإن التفاعل يحدث بينهما وتتكون النواتج وهنا نقول أن التصادم فعال (الشكل أ)،



أما إذا كان التوجيه الجزيئي للجزيئات في أثناء التصادم غير مناسب فإن التصادم لن يؤدي إلى تفكيك الروابط، وبالتالي لن تتكون نواتج جديدة (الشكل ب) ويقال أن التصادم غير فعال .



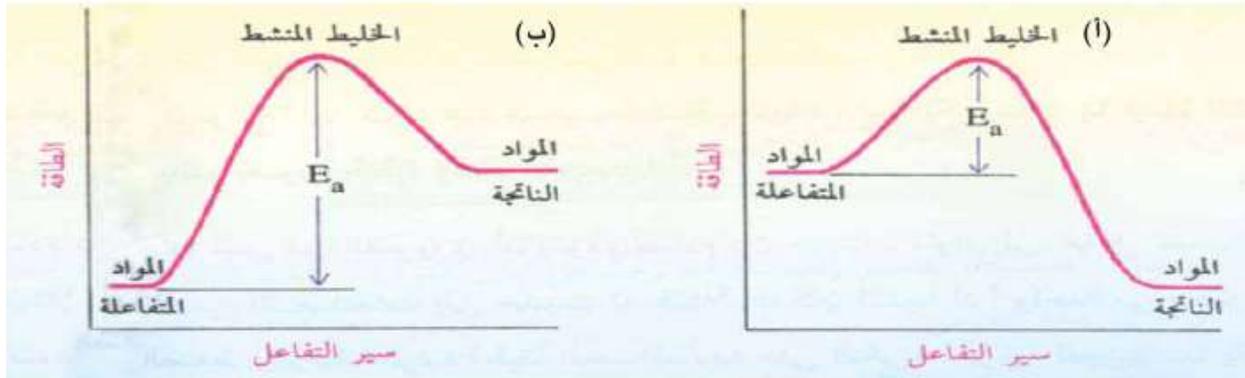
ب- وجود طاقة حركية كافية لدى دقائق المواد المتفاعلة تجعلها تصطدم بقوة تكفي لكسر الروابط في المواد المتفاعلة، وتكوين روابط جديدة للمواد الناتجة وهي ما تعرف بطاقة التنشيط (E_a) *Activation Energy* وتعتمد طاقة التنشيط على طبيعة المواد المتفاعلة، فبعض التفاعلات طاقة تنشيطها عالية وبعضها طاقة تنشيطها منخفضة.

– طاقة التنشيط (E_a) Activation Energy :

طاقة التنشيط هي : الحد الأدنى من الطاقة

اللازمة للجزيئات حتى تتفاعل إذا ما تيسر لها التصادم ويرمز إليها بالرمز (E_a).

وإذا ما توافرت للجزيئات المتفاعلة طاقة التنشيط اللازمة فإن هذه الجزيئات تقترب من بعضها بعضا وتتداخل فيما بينها، ويتبع ذلك ضعف الروابط أو كسرها وتكوين روابط جديدة في حالة انتقالية . ويعرف التركيب الناتج حينها بالخليط المنشط (*activated complex*) ، وهو يملك أعلى طاقة، وبالتالي يكون في أعلى قمة حاجز الطاقة، بعد ذلك تبدأ الطاقة الحركية التي تمتلكها الدقائق في الخليط المنشط تتحول تدريجيا إلى طاقة وضع، وينتج مركب ذو طاقة وضع مختلفة عن المواد المتفاعلة، وتشكل هذه الحالة الوضع الأكثر استقرارا (الشكل).

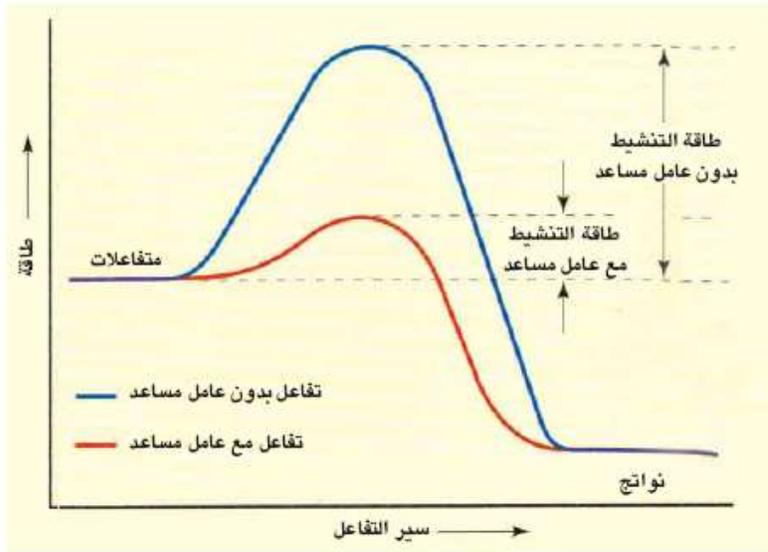


الشكل : يوضح منحنى الطاقة والخليط المنشط

٥- العامل الحفاز أو المساعد Catalyst :

من أهم خواص العامل الحفاز:

- لا يتغير كيميائيا في نهاية التفاعل ولكنه يتحول في مرحلة من مراحل التفاعل ثم يعود إلى تركيبته الأصلية .
- كمية العامل الحفاز المستخدمة في أغلب التفاعلات الكيميائية تكون قليلة .
- العامل الحفاز يعمل على زيادة سرعة التفاعل وفي بعض الحالات يعمل على بدء التفاعل .
- لكل عامل حفاز تأثيره الخاص به ودرجة حرارة معينة يكون العامل الحفاز عندها له أكبر قدرة على الحفز .



(الشكل) : حاجز الطاقة

كيف يعمل العامل الحفاز؟

يعمل العامل الحفاز على تقليل طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل (الشكلين) وذلك بتوفير مسار مختلف له حيث يسهل على الدقائق ملامسة بعضها بعضا بأن يشارك في خطوة من خطوات التفاعل، ثم ينفصل عند نهاية التفاعل لذلك لا يظهر في المواد الناتجة الشكل

٤-٣ أهمية العوامل الحفازة Importance of Catalysts :**في الصناعات الكيميائية**

تعتمد الكيمياء الصناعية كثيرا على العوامل الحفازة لأهميتها في زيادة الإنتاج واستغلال الوقت وتوفير المال، حيث تقلل من الطاقة اللازمة للتفاعل، فهناك كثير من التفاعلات تحتاج إلى طاقة عالية جدا حتى تتم، وبوجود العامل المساعد المناسب يمكن ترشيد استهلاك الطاقة، كما توجد بعض التفاعلات البطيئة والتي لا يمكن زيادة معدل سرعتها حتى في وجود طاقة عالية ويقوم العامل الحفاز بزيادة معدل سرعتها.

من خلال الأمثلة السابقة تتضح أهمية العوامل الحفازة في حقل الصناعات الكيميائية، فمثلا عند تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التلامس يستخدم خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) لأكسدة (SO_2) إلى (SO_3) كما في المعادلات التالية :



- في عمليات التكسير الحفزي لمشتقات النفط

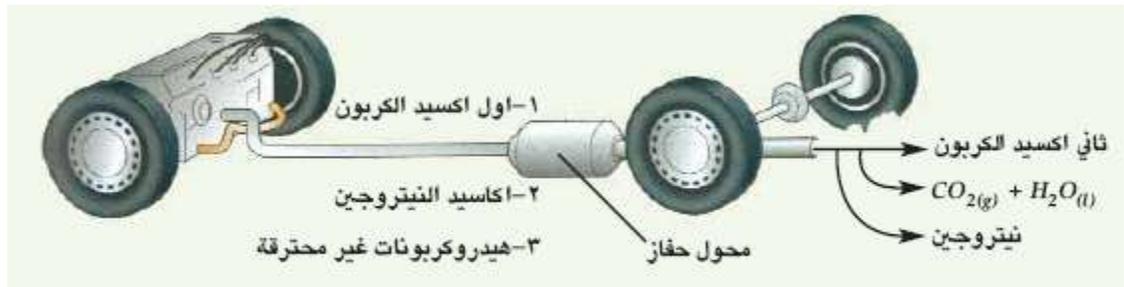
تجري على هذه المواد عمليات التكسير الحفزي لتحويل المواد الصلبة إلى زيوت خفيفة ، وذلك باستخدام عوامل حفازة خاصة . وفي هذه العملية يتم تحويل النواتج الهيدروكربونية والتي تكون صلبة و ذات درجات غليان مرتفعة وكتل جزيئية كبيرة وغير صالحة للاستخدام كوقود للحافلات إلى نواتج ذات درجات غليان منخفضة وكتل جزيئية صغيرة مثل الجازولين ، أي الحصول على وقود خفيف من نواتج أثقل منه .

إن هذه العملية ساعدت محطات تكرير النفط على الحصول على الجازولين بناتج أكبر ونوعية أفضل مما يتم الحصول عليه من عمليات التقطير المباشر، وتتم عملية التكسير باستخدام مواد حفازة أهمها المواد المعدنية مثل (أكسيد الألمونيوم - السيليكا - البلاتين) وتتم هذه العملية في درجات حرارة منخفضة وتحت ضغط قريب من الضغط الجوي وهو ما يوفر تكاليف كثيرة في الطاقة والمال .

- في حماية الهواء من التلوث بوقود السيارات :

العوامل الحفازة لها أهمية أيضا في مجال البيئة والحماية من التلوث الناتج من عوادم السيارات ، حيث تستخدم العوامل الحفازة في السيارات من أجل تحويل الغازات السامة الناتجة من الاحتراق غير الكامل للوقود إلى غازات غير سامة ، فمعظم السيارات المصنعة حديثا يوجد بها نوع من الخلايا المسامية تسمى الخلايا المحفزة أو المحولة (*catalytic converter*) المصنوعة من معدن البلاتين مع أكسيد أحد العناصر الانتقالية .

تفاعل أول أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين الموجودة في الوقود وتحويلها إلى مركبات وعناصر غير ضارة كثيرا مثل ثاني أكسيد الكربون والنتروجين .



الشكل : المحول الحفاز في السيارة

- في العمليات الحيوية داخل جسم الكائنات الحية :

الإنزيمات عبارة عن بروتينات كبيرة الحجم ومعقدة التركيب تقوم بعملية الحفز للتفاعلات الحيوية في جسم الكائن الحي وفي درجة حرارة الجسم، في هذه التفاعلات تتحول جزيئات المواد الغذائية الكبيرة إلى جزيئات صغيرة قابلة للامتصاص وجميع الكائنات الحية تعتمد في بقائها على هذه الإنزيمات

ومن الأمثلة

(1) إنزيم الاميليز الموجود في اللعاب والذي يعمل على تحويل النشا إلى سكر أحادي سهل الهضم.

(2) إنزيم كتاليز يوجد في الكبد

تساعد في التخلص من بعض المواد السامة الموجودة في جسم الإنسان مثل فوق أكسيد

الهيدروجين (H_2O_2) وهو مركب كيميائي سام يتحول إلى الماء والأكسجين

