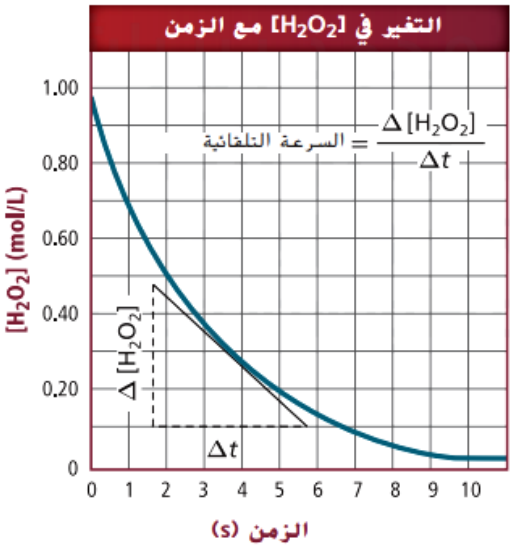
القسم الرابع : سرعة التفاعلات اللحظية وآلية التفاعل

سرعة التفاعل اللحظية : هي سرعة التفاعل في زمن محدد / وهي ميل الخط المستقيم المُمَاس للمنحنى في زمن محدد.



$$\frac{\Delta [H_2O_2]}{\Delta t} = \text{السرعة اللحظية} = \text{ميل الخط} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta [H_2O_2]}{\Delta t}$$

ملاحظات هامة :

1 - الطريقة الواحدة للتعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي الخاص بتفكك H_2O_2 [$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$] هي $\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$.

2 – سرعة التفاعل تُسمى **لحظية** عند قياسها أو حسابها من المخطط البياني من خلال نقطة واحدة محددة أو (حتى لحظة **(جزء من نقطة)**) واحدة على الرسم البياني .

أهمية سرعة التفاعل اللحظية :

معرفة تطور التفاعل في لحظة محددة ، فيحتاجها الصيدلي بصورة أهم من متوسط (معدل) سرعة التفاعل لكي يقوم بتطوير علاج جديد مثلاً .

كيفية تحديد السرعة اللحظية

: لابد من توافر ما يلي :

أ – قانون السرعة المحدد تجريبياً

ب – ثابت السرعة النوعية عند درجة حرارة محددة

ج – تراكيز المتفاعلات عند نفس الدرجة المحددة

مثال1 : عند تحلل خامس أكسيد النيتروجين (N_2O_5) إلى غاز ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) والأكسجين (O_2) يُمثل بالتفاعل التالي : $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_2$ احسب السرعة اللحظية للتفاعل علماً بأن :

قانون السرعة المحدد تجريبيا لهذه التجربة هو $R = k[N_2O_5]$ ، $[N_2O_5] = 0.350\ M$ ، $K = 1.0 \times 10^{-5}\ S^{-1}$

(الجواب : 3.5×10^{-6} mol / (L.s))

مثال2 : التفاعل التالي : $2NO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(g)}$ من الرتبة الأولى في H_2 والرتبة الثانية في NO، وثابت السرعة النوعية له$(L^2/(mol^2.S))$ 2.90×10^2 .

أ - احسب السرعة اللحظية للتفاعل علماً بأن : $[H_2]$ =0.004M , [NO] = 0.002M

(الحل : Rate = 4.64×10^{-6} mol/L.s)

تطبيقات :

استخدم قانون السرعة في مثال 2 والتراكيز المعطاة في السؤالين 31 و 32 لحساب سرعة التفاعل اللحظية للتفاعل بين NO و H_2.

31. $[H_2] = 0.00200\ M$ و $[NO] = 0.00500\ M$

32. $[H_2] = 0.00125\ M$ و $[NO] = 0.0100\ M$

33. **تَحَدٍّ** احسب [NO] للتفاعل في مثال رقم 2 إذا كانت السرعة 9.00×10^{-5} mol/(L•s) و $[H_2] = 0.00300\ M$.

73. خامس أكسيد ثنائي النيتروجين يتفكك في الكلوروفورم بسرعة 2.48×10^{-4} mol/(L•min) عند درجة حرارة معينة وفقا للمعادلة $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$. التفاعل يكون من الرتبة الأولى في N_2O_5. فإذا كان التركيز الابتدائي لـ N_2O_5 0.400 mol/L. احسب ثابت السرعة النوعية. ما هو بالتقريب $[N_2O_5]$ بعد استمرار التفاعل لمدة 1.30 ساعة؟

89. **الهيدروكربونات** عند تسخين البروبان الحلقي (C_3H_6) يتحول إلى بروبين $(CH_2=CHCH_3)$. التفاعل من الرتبة الأولى في البروبان الحلقي. اذا كان ثابت السرعة النوعية عند درجة حرارة محددة هو $6.22 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ وثبت تركيز البروبان الحلقي عند 0.0300 mol/L. فما كتلة البروبين الناتجة خلال 10.0 m في حجم مقداره 2.50 L؟

آليات التفاعل

تحدث معظم التفاعلات الكيميائية في تفاعلين أو أكثر من التفاعلات البسيطة

مثال : يتحول الأوزون – في طبقات الجو العليا – إلى أكسجين من خلال **التفاعل المعقد** : $2O_3 \rightarrow 3O_2$ في ثلاث خطوات :

خطوة أولية (1) : يتفكك الأوزون بواسطة ذرات الكلور : $Cl + O_3 \rightarrow O_2 + ClO$

خطوة أولية (2) : تُسبب الأشعة البنفسجية حدوث تفاعل انحلال : $O_3 \rightarrow O + O_2$

خطوة أولية (3) : ClO الناتج في الخطوة (1) يتفاعل مع O الناتج في الخطوة (2) : $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$

التفاعل المعقد : هو الذي يتكون من خطوتين أو أكثر من الخطوات الأولية ، وهو ناتج جمع الخطوات الأولية.

الخطوة الأولية : هي إحدى خطوات آلية التفاعل.

آلية التفاعل : الترتيب الكامل للخطوات الأولية المكونة للتفاعل المعقد.

استنتاجات هامة : اجمع الخطوات الأولية ، واحصل على التفاعل المعقد :

$$Cl + O_3 \rightarrow O_2 + ClO$$

$$O_3 \rightarrow O + O_2$$

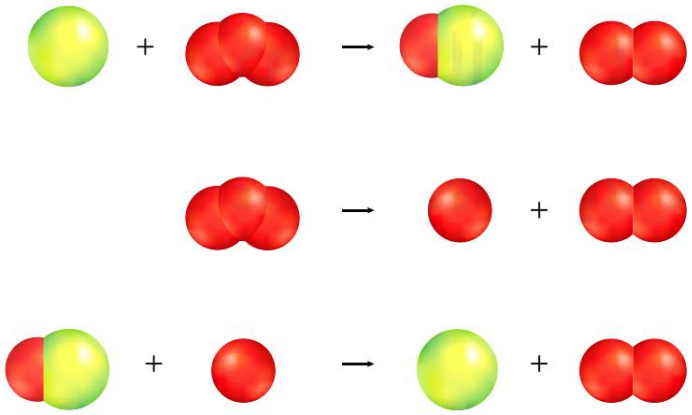
$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

التفاعل المعقد :

الوسيط (المادة الوسيطة) : (------- و -------) : المادة الناتجة في خطوة تفاعل أولية ومستهلكة في خطوة أولية لاحقة.

الحفاز : (--------) : المادة المتفاعلة في متفاعلات الخطوة الأولية الأولي ، وتتشكل مرة أخرى في نواتج الخطوة الأولية الأخيرة .

سؤال هاااام جدا : ما وجه الشبه بين الوسيط والحفاز ؟



■ **الشكل 18** ClO و O عبارة عن مواد وسيطية تظهر في الخطوات الأولية الثلاث من التفاعل المعقد وينتج عنهما غاز الأكسجين (O_2) من الأوزون (O_3).
استنتج ما وظيفة الكلور (Cl) في التفاعل المعقد؟

الربط بالفيزياء

التحقق من آليات التفاعل

كيف يمكن أن نكتشف وجود المادة الوسطية وتحديد دورها في تفاعل كيميائي؟ تعلم كيف تغير الجزيئات تركيبها في سياق تفاعل كيميائي بمعنى اكتشاف دليل كسر الروابط وتكوّنها. هذه العمليات تستغرق زمنًا قصيرًا للغاية _يُقاس الزمن بالفمتوثانية. الفمتوثانية (fs) هي واحد من المليون من المليار من الثانية. منذ وقت قريب، تمكن العلماء من حساب وتصوير النشاط الذري الفعلي الذي يحدث عندما يتم تكسير الروابط وتتكون روابط جديدة.

في عام 1999، حصل العالم أحمد زويل من معهد التكنولوجيا بكاليفورنيا على جائزة نوبل وذلك لإنجازاته في مجال كيمياء الفيمتوثانية. ابتكر زويل جهاز ليزر فائق السرعة حيث يمكنه تسجيل صور من التفاعلات الكيميائية فور حدوثها. يُصدر الليزر "ومضات" كل 10 فمتوثانية لتسجيل حركة الجزيئات تماماً كما لو كانت سُجِلت على لقطات أخذت بواسطة كاميرا تصوير سينمائي. وبالتالي، تسجل الفمتوثانية حركة جزيئية قد تصل لأكثر من 10^{14} لقطة في الثانية. تتوافق الحركة الجزيئية مع تكوين وكسر الرابطة ويمكن أن تكون ذات صلة بمختلف المواد الوسيطة الممكنة والنواتج التي تم تكوينها أثناء التفاعل. استطاع زويل أن يشاهد التفاعل بين البنزين (C_6H_6) واليود (I_2) على مدار 1500 fs. اصطدام اليود مع البنزين مما أدى إلى كسر الرابطة بين ذرات اليود وبعد ذلك تحركت الذرتان بعيداً عن بعضهم البعض. تتيح مثل هذه التكنولوجيا للكيميائيين اختبار فرضياتهم حول المواد الوسيطة الممكنة وآليات التفاعل.

التحقق من القراءة **فسّر** أهمية طرق كيمياء الفيمتو لدراسة آليات التفاعل.

الخطوة المحددة للسرعة

الخطوة المحددة لسرعة التفاعل المعقد (الخطوة المحددة للسرعة) : هي أبطأ خطوة من الخطوات الأولية للتفاعل المعقد.

مناقشة واستنتاج : في الآلية التالية المكونة من ثلاث خطوات أولية كما يلي :

$$(\text{سريع}) \quad 2NO \rightarrow N_2O_2$$

$$(\text{بطئ}) \quad N_2O_2 + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

$$(\text{سريع}) \quad N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

التفاعل المعقد :

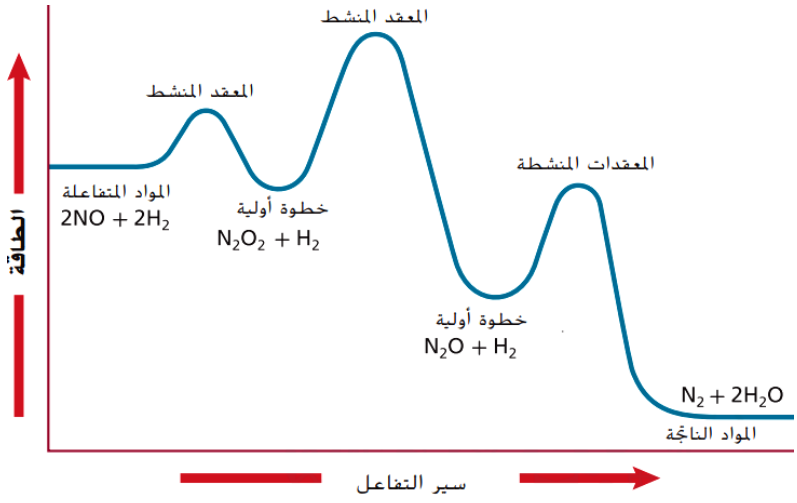
الوسيط (المادة الوسيطة) :

الحفاز :

الخطوة المحددة للسرعة : السبب :

كم عدد المعقدات المنشطة ؟ السبب :

■ **الشكل 20** القمم الثلاث في مخطط الطاقة هذا يقابلها طاقات التنشيط اللازمة لتكوين المعقدات المنشطة. القمة الوسطى تمثل أعلى حاجز طاقة يجب التغلب عليه؛ وبالتالي، فإن التفاعل المشتمل على $N_2O_2 + H_2$ هو الخطوة المحددة للسرعة.



التأكد من فهم الرسم البياني

حدِّد من الرسم البياني ما إذا كان التفاعل الكلي طاردًا للحرارة أم ماصًا للحرارة.

69. ميّز بين التفاعل البسيط والتفاعل المعقد. خطوة أولية وآلية التفاعل.

70. افترض أن تفاعلاً كيميائيًا يحدث في خطوتين.

الخطوة 1 (سريعة) $A + B \rightarrow C$

الخطوة 2 (بطيئة) $C + D \rightarrow E$

أي خطوة في آلية التفاعل هي الخطوة المحددة للسرعة؟ فسّر.

71. في التفاعل المبين في السؤال 70 ماذا تسمي الخطوات 1 و 2؟ ماذا تسمى المادة C ؟

72. في **الشكل 23**، حدد كل المسميات 1, 2, 3, 4, 5, 6, و 7 بالاختيار من التالي: معقد نشط. المادة الوسطية. المواد المتفاعلة أو النواتج.

القسم 4 مراجعة

ملخص القسم

- يجب تحديد آلية التفاعل الكيميائي تجريبياً.
- بالنسبة للتفاعل المعقد، فإن الخطوة المحددة للسرعة تحدد السرعة اللحظية للتفاعل الكلي.

34. الفكرة **الرئيسة قارن** بين تفاعل أولي (يحدث في خطوة واحدة) مع تفاعل كيميائي معقد.
35. **فسِّر** كيف يمكن استخدام قانون السرعة لتفاعل كيميائي لتحديد سرعة التفاعل اللحظية.
36. **عرِّف** آلية التفاعل والمادة الوسطية.
37. **ميّز** بين المادة الوسطية والمعقد المنشط.
38. **اذكر** العلاقة بين قيمة طاقة التنشيط لخطوة أولية في تفاعل معقد وسرعة تلك الخطوة.
39. **احسب** التفاعل بين A و B لتكوين AB من الرتبة الأولى في A ومن الرتبة الأولى في B. ثابت السرعة النوعية، k، يساوي $0.500\ mol/(L \cdot s)$. ما سرعة التفاعل عندما يكون $[B] = 1.50 \times 10^{-2}\ M$ و $[A] = 2.00 \times 10^{-2}\ M$؟