

عنوان المحاضرة

التفاعلات الكيميائية، سرعة التفاعل والتوازن

Chemical reactions, reaction rates and equilibrium

اسم المقرر الكيمياء الفيزيائية

د. سميرة سليمان



التفاعلات الكيميائية، سرعة التفاعل والتوازن

Chemical reactions, reaction rates and equilibrium

أنواع التفاعلات الكيميائية:

يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية بالعديد من الطرق منها تصنيفها إلى تفاعلات أكسدة وإرجاع وأخرى لاتشمل تفاعلات الأكسدة والإرجاع (كما في المخطط أدناه)، ثم الاعتماد على هذا التصنيف نظراً لأهمية تفاعلات الأكسدة والإرجاع في الصيدلة، أهمها تفاعلات الاستقلاب في العضوية الحية.

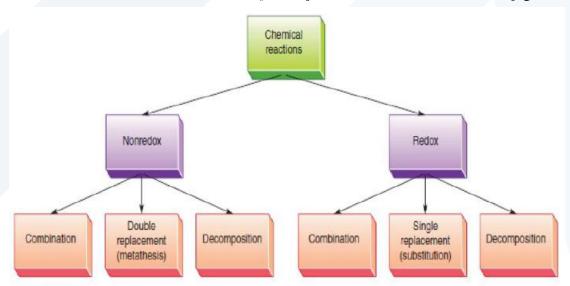


Figure 5.1 A classification of chemical reactions.

تفاعلات الأكسدة والإرجاع redox reactions

يمكن اختصار تعريف تفاعلات الأكسدة والإرجاع بالجدول التالي:

الإرجاع	الأكسدة	المصطلح
التفاعل مع الهيدروجين	التفاعل مع الأوكسجين	
اكتساب إلكترون	خسارة إلكترون	التعريف
انخفاض رقم الأكسدة	ارتفاع رقم الأك <i>سد</i> ة	



ما هو رقم الأكسدة؟

القاعدة الأولى: رقم الأكسدة للعناصر المختلفة هو (0) مثل عنصر الصوديوم Na، الألمنيوم Al،

القاعدة الثانية: رقم أكسدة الشوارد هو نفسه شحنتها، مثلاً رقم أكسدة شاردة الصوديوم (+1)، البروم (-1)

القاعدة الثالثة: رقم أكسدة الهيدروجين +1 والأكسجين -2 عدا الأكسجين في بيروكسيد الهيدروجين فهو يملك رقم أكسدة -1

القاعدة الرابعة: مجموع أرقام أكسدة كافة الذرات المؤلفة لأي مركب هو 0، فمثلاً:

$$HNO_2$$
: (0. N. of H) + (0. N. of N) + 2(0. N. of 0) = 0
+1 +3 +2(-2) = 0
+1 +3 + (-4) = 0

تعرف المواد التي تعاني من عملية أكسدة بالمواد المرجعة reducing agents والمواد التي تعاني من عملية إرجاع بالمواد المؤكسدة oxidizing agent

تستعمل المواد المؤكسدة في التعقيم والتطهير



المواد المرجعة	المواد المؤكسدة
تخسر إلكترونات	تكتسب إلكترونات
يرتفع رقم أكسدتها	ينخفض رقم أكسدتها



تفاعلات التفكك decomposition reactions

وهي التفاعلات التي تشمل تحطم المركب لتشكيل مركبين أو أكثر

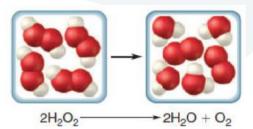


Figure 5.3 A decomposition reaction.

تكون بعض تفاعلات التفكك تفاعلات أكسدة وإرجاع، بينما لايشمل البعض الآخر تفاعلات أكسدة وإرجاع.

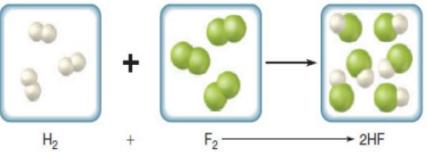
كما هو موضح في المثال التالي حيث يعتبر تفاعل تفكك أكسيد الزئبق تفاعل أكسدة وإرجاع، بينما لاينتمي تفاعل تفكك كربونات الكالسيوم إلى تفاعلات الأكسدة والإرجاع

$$2HgO(s) \rightarrow 2Hg(\ell) + O_2(g)$$

 $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

تفاعلات الضم combination reactions

وتعرف أيضاً بتفاعلات الإضافة، وهي عكس التفاعلات السابقة حيث تتفاعل مادتين أو أكثر وتتحد لتشكل مركباً واحداً



إن بعض تفاعلات الانضمام يتم وفق آلية أكسدة وإرجاع كما في مثال احتراق المغنزيزم لتشكيل أوكسيد المغنزيوم:

$$2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$$



وبعضها يتم وفق آلية مختلفة عن الأكسدة والإرجاع مثل تفاعل غاز ثلاثي أكسيد الكبريت مع بخار الماء لتشكيل حمض الكبريت:

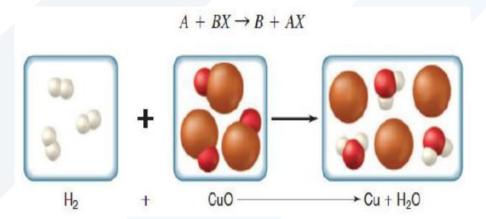
$$SO_3(g) + H_2O(\ell) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

<u>replacement reactions تفاعلات الاستبدال</u>

وتقسم إلى تفاعلات أحادية الاستبدال وتفاعلات ثنائية الاستبدال

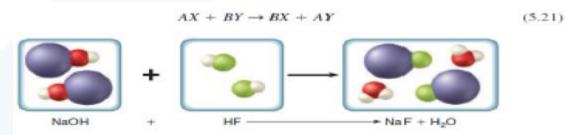
single- replacement reactions التفاعلات أحادية الاستبدال

وتسمى أيضاً substitution reactions وهي دوماً تفاعلات أكسدة وإرجاع، وتتم بتفاعل مركبين، حيث يقوم أحد المركبات بالتبادل مع أحد مكونات المركب الثاني كما هو موضح في التفاعل التالي:



التفاعلات ثنائية الاستبدال double-replacement reactions

وتسمى أيضاً metathesis reactions وهي لايمكن أبداً أن تتم وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع وغالباً ماتتم في وسط مائي





ومن أحد أبسط أمثلتها تفاعل تعديل حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم.

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(\ell)$$

سرعة التفاعل reaction rates

يتم تحديد سرعة التفاعل تجربياً من خلال مراقبة تغير التركيز مع الزمن وبالتالي يعبر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$Rate = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_1 - C_0}{\Delta t}$$

مثال: يتفاعل غاز ثنائي أكسيد الآزوت مع غاز أول أكسيد الفحم وفق العلاقة التالية:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

أحسب سرعة التفاعل إذا علمت أنه بعد 50 ثانية يكون تركيز ثاني أكسيد الكربون £0.0160 mol/L.

الحل: بما أن التفاعل يبدأ بمزج غاز ثاني أكسيد الآزوت مع غاز أول أكسيد الفحم وبالتالي فإن التركيز البدئي الغاز ثاني أكسيد الكربون هو 0 ومنه وبتطبيق العلاقة السابقة نجد:

ويتم قراءة النتيجة كما يلي: خلال كل ثانية يتشكل $10^{-4} imes 3.2$ مول من ثاني أكسيد الكربون في لتر من المزيج.

reaction mechanism آلية التفاعل الكيميائي

بشكل عام حتى يتم التفاعل الكيميائي يجب أن تتقارب الجزيئات المتفاعلة من بعضها البعض لذلك يكون التفاعل في الحالة الغازية والسائلة أسرع من التفاعل في الحالة الصلبة (لأن الجزيئات تكون في حالة حركة مستمرة). وإن الجزيئات الوحيدة القادرة على التفاعل في المواد الصلبة هي الجزيئات السطحية التي تكون على تماس مع جزيئات المواد المتفاعلة الأخرى، وبالتالي فإن جزء صغير فقط من الجزيئات المؤلفة للمادة الصلبة هو الذي يتفاعل وكلما تفاعل جزء ورحل عن سطح المادة الصلبة فتح مجال للجزيئات السطحية الجديدة بالتفاعل وهكذا حتى تنتهي كل المادة الصلبة، مثل تفاعل الصدأ.

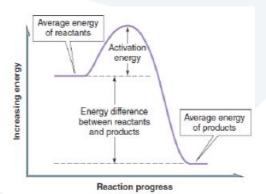
بشكل عام يمكن تسريع التفاعل من خلال تقديم طاقة إضافية مثل الطاقة الحرارية التي تؤدي إلى زيادة الطاقة الداخلية للجزيئات Internal energy (وهي الطاقة الناتجة عن الحركة الاهتزازية الداخلية للجزيئات).

في بعض التفاعلات الكيميائية تكون الطاقة الداخلية للجزيئات غير كافية لبدء التفاعل ولا يمكن للتفاعل أن يبدأ إلا من خلال إعطاء طاقة خارجية للجزيئات المتفاعلة تسمى طاقة التنشيط activation energy قادرة على تحريض بدء التفاعل فإن الطاقة المتحررة من التفاعل تكون قادرة على السماح باستمرار التفاعل دون الحاجة إلى طاقة خارجية إضافية.

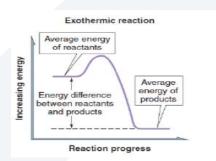


مخططات الطاقة energy diagram

يبين الشكل التالي المخطط النموذجي لطاقة التفاعل وفق ماتم تفسيره في الفقرة السابقة



يتم التمييز بين التفاعلات الناشرة للحرارة exothermic reactions والتفاعلات الماصة للحرارة المتفاعلة، بينما تكون (الشكل التالي). حيث تكون طاقة المواد الناتجة عن التفاعل الناشر للحرارة أقل من طاقة المواد المتفاعلة، بينما تكون طاقة المواد الناتجة عن التفاعل الماص للحرارة أعلى من طاقة المواد المتفاعلة.



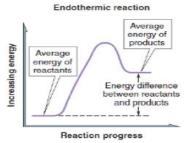
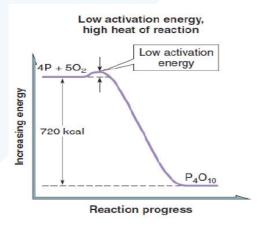
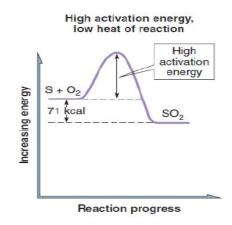


Figure 8.7 Energy diagrams for exothermic and endothermic reactions.

بشكل عام تختلف طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل باختلاف طبيعة المواد المتفاعلة كما هو موضح في الشكل التالي، حيث يحتاج تفاعل احتراق الكبريت إلى طاقة تنشيط مرتفعة (تسخين إلى درجة حرارة 23° C) بينما تكون طاقة تنشيط تفاعل احتراق الفوسفور منخفضة (يحدث التفاعل بدرجة الحرارة 34° C). وهذا مايفسر أننا نقول عن بعض المواد أنها ثابتة، كما أنا المواد الثابتة بدرجة حرارة الغرفة تتحول إلى مركبات غير ثابتة في درجات الحرارة الأخرى (الأعلى من درجة حرارة الغرفة).







العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل:

هناك العديد من العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل أهمها:

- طبيعة المواد المتفاعلة.
- تركيز المواد المتفاعلة.
- درجة حرارة التفاعل.
- التحفيز (المواد الوسيطة للتفاعل)

طبيعة المواد المتفاعلة:

بشكل عام يكون التفاعل بين الشوارد سريعاً مثل تفاعل شوارد الكلوريد مع شوارد الفضة لتشكيل راسب كلوريد الفضة:

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

بينما تكون التفاعلات التي تتطلب تحطيم روابط تشاركية أوتشكبل روابط تشاركية بطيئة نسبياً.

كما أن بعض الخواص الأخرى للجزيئات تؤثر في سرعة التفاعل مثل قطبية الروابط وحجم الجزيئات.

تركيز المواد المتفاعلة:

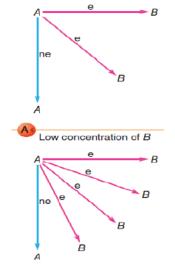
لنفرض أن التفاعل يتم بين المادتين A و B :

$A + B \rightarrow \text{products}$

يحدث الفاعل نتيجة حركة الجزيئات واصطدامها ببعضها البعض ولايعتبر الاصطدام فعالeffective collisions إلا في

حال كان بين جزيئات المادة A وجزيئات المادة B. يوضح الشكل التالي أنه كلما ازداد

فمثلاً في حال كان عدد جزيئات المادة A المتفاعلة هو 1000 وعدد حزيئات المادة B المتفاعلة هو 1000 يكون احتمال الاصطدام الفعال إلى الاصطدام غير الفعال 1:1، ولدى مضاعفة كمية المادة B إلى 2000 تصبح النسبة 1:2.



effective collision A collision that causes a reaction to occur between

د. سميرة سليمان

الكيمياء الفيزيائية



هذا يمكنه تفسير تفاعل الأطوار الغازية والسائلة، أما بالنسبة للمواد الصلبة قكما ذكرنا سابقاً أن الجزيئات السطحية هي الوحيدة التي تشارك في التفاعل وبالتالي فإن تركيز المادة الصلبة ليس العامل الرئيسي لتحديد سرعة التفاعل، بينما تعتبر مساحة السطح هي المؤثر الرئيسي في سرعة التفاعل.

درجة حرارة التفاعل:

تم تفسير ذلك سابقاً، فإن رفع درجة الحرارة تزيد من الطاقة الداخلية للمواد المتفاعلة وتزيد من حركتها مما يؤدي إلى زيادة الاصطدام الفاعل بين الجزيئات، أي أن رفع درجة الحرارة سوف يوفر طاقة تنشيط كافية لتحريض بدء التفاعل.

التحفيز:

هي مواد تغير من سرعة التفاعل دون أن تدخل في التفاعل بشكل مباشر. وبشكل عام يطلق تعبير مواد محفزة

catalystsعلى المواد التي تستعمل لزيادة سرعة التفاعل، بينما يطلق تعبير

المواد المثبطة inhibitors على المواد التي تبطئ من سرعة التفاعل.

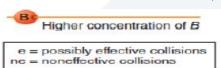


Figure 8.9 The effect of concentration on reaction rates.

تستطيع المحفزات زيادة سرعة التفاعل بشكل عام من خلال تأمين مسار بديل للتفاعل يحتاج إلى طاقة تنشيط أقل من طاقة تنشيط التفاعل في الحالة الطبيعية.

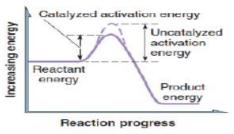


Figure 8.11 The effect of catalysts on activation energy.

التوازن الكيميائي chemical equilibrium

بشكل عام تحدث التفاعلات الكيميائية بالاتجاهين، بحيث تصبح المواد الناتجة عن التفاعل مواد متفاعلة من جديد. لنأخذ مثال تفاعل H_2 مع اليود I_2 في وعاء مغلق لتشكيل يود الهيدروجين I_3 ، في البداية يتم التفاعل باتجاه واحد هو تشكل I_3

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

وبعد مدة يتشكل يود الهيدروجين الذي يمكن أن يتفكك ليبدأ التفاعل بالاتجاه المعاكس:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$



في البداية يكون تركيز H منخفض لذلك تكون سرعة التفاعل بالاتجاه المعاكس منخفضة، ثم لا يلبث أن يزداد تركيز H وبالتالي تزداد سرعة التفاعل بالاتجاه المعاكس. حتى الوصول إلى مرحلة التوازن التي تكون فيها: سرعة التفاعل في الاتجاهين متساوية وبالتالي يصبح تركيز كل من H و H و H ثابتة وتسمى تراكيز التوازن يكتب التفاعل عندها:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

ليكن لدينا التفاعل التالي:

$$aA + bB + \cdots \rightleftharpoons wW + xX + \cdots$$

عندما يصبح هذا التفاعل في مرحلة التوازن يمكن التعبير عن ثابت التوازن بالعلاقة:

$$K = \frac{[W]^w [X]^x}{[A]^a [B]^b}$$

وبالتالي عندما ينزاح التفاعل نحو اليمين يكون تركيز المواد الناتجة عن التفاعل كبير ومنه تكون قيمة ثابت التوازن كبيرة، وبالعكس في حال كان التفاعل ينزاح نحو اليسار تكون قيمة ثابتة التوازن منخفضة.

إذا كانت قيمة ثابت التوازن $^{-36}$ \times 1.1 مثلاً فهذا يعني أن كمية المواد الناتجة عن التفاعل في حالة التوازن مهملة، بينما إذا كانت قيمة ثابت التوازن $^{-104}$ \times $^{-10}$ مثلاً فهذا يعني أن التفاعل يميل نحو إنهاء كامل المواد المتفاعلة وتحولها إلى مواد ناتجة عن التفاعل. بشكل عام تدل قيم ثابت سرعة التفاعل التي تنحصر بين $^{-3}$ 0و $^{-10}$ 0 على أن التفاعل متوازن ولا يميل نحو أي اتجاه.

العوامل المؤثرة في التفاعلات المتوازنة:

تؤثر العديد من العوامل في توازن التفاعل الكيميائي وتؤدي إلى تغير اتجاه التفاعل. يمكن التنبؤ بهده التغيرات من خلال الاعتماد على مبدأ لوشاتولييه الذي ينص على أن اتجاه تفاعل التوازن يتغير بتغمر العوامل المؤثرة فيه بحيث بتجه التفاعل نحو تقليل أو معاكسة التغير الذي طرأ، من أهم هذه العوامل: تركيز المواد المتفاعلة ودرجة حرارة التفاعل،

للتعرف على تأثير تركيز المواد المتفاعلة في التوازن لنأخذ التفاعل السابق كمثال:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$



بعد حدوث التوزان في التفاعل السابق ما الذي يمكن أن يحدث في حال إضافة كمية من غاز اليود؟ إن زيادة التركيز سوف تؤدي إلى تحفيز الاصطدام الفعال بين جزيئات غاز الهيدروجين وغاز اليود مما يؤدي إلى توجيه التفاعل نحو تشكل كمية إضافية من يود الهيدروجين، كذلك سوف تزداد سرعة تفاعل تحطم يود الهيدروجين حتى الوصول إلى توازن جديد، بعد التوزان يكون تركيزيود الهيدروجين أعلى من تركيزه الأولي وكذلك بالنسبة لتركيز غاز اليود وغاز الهيدروجين بحيث لا تتغير قيمة ثابت التوزان.

يمكن الاعتماد على مبدأ لوشاتولييه أيضاً لتفسير دور درجة حرارة التفاعل. لنأخذ التفاعل التالي الناشر للحرارة كمثال:

إذا ارتفعت درجة الحرارة فإن التفاعل سوف يتجه نحو اليسار لامتصاص كمية الحرارة الفائضة. وبالتالي يزداد تركيز المادتين A و B بينما تنخفض كمية المواد الناتجة عن التفاعل، مما يؤدي إلى تغير قيمة ثابت التوازن في هذه الحالة.

لا تستطيع المواد المحفزة التأثير في اتجاه التوازن، حيث أن المواد المحفزة تعمل فقط على خفض طافة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل في كلا التفاعلين (التفاعل الأساسي والتفاعل العكوس). وبالتالي تعمل المواد المحفزة على تقليل ألزمن اللازم للوصول إلى حالة التوزان.

