(١-١) **الكيمياء الحركية** :

إن كلمة حركية مشتقة من الكلمة اللاتينية kinetikos والتي تعني الانتقال وكلمة kinetics كلمة تعبر عن حالة مفردة هو الاعتماد على الزمن .هو العلم الذي يهتم بدراسة معدل سرعة التفاعلات الكيميائية بالإضافة إلى إعطائه معلومات حول حدوث التفاعلات الكيميائية (أي تسلط الضوء على ميكانيكية التفاعل). إذ بالإمكان الاستفادة من الثرموديناميك في معرفة من الأفضل الناتج أم المتفاعل ولكن لايمكن إن يخبرنا عن سرعة ذهاب المتفاعلات إلى النواتج، إذا فالحركية دراسة معدلات سرعة التفاعل وكيفية حدوثها (الميكانيكية) ،فالتفاعلات تكون واحدة من ثلاث:

١. غير ممكن ثرموديناميكيا (بقاء المتفاعلات أفضل).
٢. ممكن ثرموديناميكيا (النواتج هي المفضلة)، ولكن غير ممكن حركيا النواتج غير مفضلة(بطيئة).
٣. ممكن ثرموديناميكيا (النواتج مفضلة) و ممكن حركيا (تكوين النواتج سريع).

فالنوع الأول مثلا الرمل SiO_2 لايمكن إن يتحلل بسهولة إلى السليكون والأوكسجين. إما النوع الثاني تحول الماس إلى للكرافيت عملية بطيئة جدا. إما النوع الثالث فحرق ورقة سريع التحول إلى رماد .

وعليه الثرموديناميك يبحث هل من الممكن حدوث التفاعل؟ ولكن الحركية تبحث سرعة حدوث التفاعل.إذا فالهدف من دراسة الحركية:

١. توقع هل من الممكن حدوث التفاعل أم لا؟
٢. لحظة حدوث التفاعل ،تحدد سرعة التفاعل الذي سيحدث.
٣. تحدد إلى مدى سيحدث التفاعل والى أي حد يتوقف؟
٤. في المستوى المرئي فان دراسة الحركية تساعد في تعريف معدل سرعة التفاعل، درجة التفاعل والبحث عن كيفية تحديدها مع الأخذ بنظر الاعتبار قياس المتغيرات من ضغط وحجم ودرجة حرارة. أما في المستوى ألمجهري فمن الممكن تحديد ميكانيكية التفاعل تجريبيا (قوانين سرعة التفاعل) مع الأخذ بنظر الاعتبار قياس المتغيرات التي ممكن قياسها بشكل مباشر كلزوجة الجزيئات.

إذا الكيمياء الحركية هي دراسة تغير تركيز النواتج أو المتفاعلات مع الزمن. وعليه تعرف الكيمياء الحركية بأنها العلم الذي يدرس سرعة تغير تركيز أو ضغوط المواد المتفاعلة أو الناتجة والعوامل المؤثرة عليه .

(١-٢) تصنيف التفاعلات طبقا لـ (الطور):

تقسم التفاعلات حسب حالة المواد المتفاعلة إلى:

١. التفاعلات المتجانسة (Homogenous Reactions) : وهي التفاعلات التي تتم وتكون جميع مكوناتها في طور واحد(تحدث في نظام يكون في طور واحد) كما في التفاعلات الغازية والتفاعلات السائلة التي تحدث في وجود مذيب لجميع المواد المتفاعلة.

مثال ذلك تفاعل غاز النيتروجين مع غاز الهيدروجين لتكوين الامونيا:

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \longrightarrow 2NH_{3\,(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

ويعتبر تفاعل تحلل خلات الاثيل بوجود الماء لتكوين حامض ألخليك والايثانول مثال لتفاعل متجانس في الطور السائل :

$$CH_3COOC_2H_{5\,(L)} + H2O_{(L)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(L)} + C_2H_5OH_{(L)}$$

ويلاحظ أن التفاعل العكسي صحيح أيضا.

كما أن تفاعل تكوين بروميد الهيدروجين من تفاعل البروم مع الهيدروجين من التفاعلات المتجانسة:

$$Br_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

٢. تفاعلات غير متجانسة (Heterogeneous Reactions) : هي التفاعلات التي تتم وتكون مكوناتها بطورين أو أكثر(التفاعلات التي تحدث في نظام يتكون من طورين أو أكثر) وفي هذه الحالة يحدث التفاعل عند الحد الفاصل بين الأطوار. مثال ذلك :

$$2H_2O_{2(L)} \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O_{(L)} + O_{2\,(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 4$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 5$$

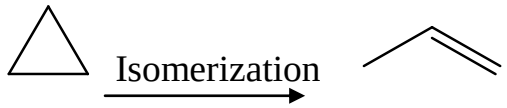
$$2HCl_{(L)} + Na_2CO_{3(s)} \longrightarrow 2NaCl_{(s)} + CO_{2\,(g)} + H_2O_{(L)} \quad \ldots\ldots 6$$

(١-٣) تصنيف التفاعلات طبقا لـ (التعدد الجزيئي)The Molecularity of Reaction

تعرف جزيئية التفاعل بصورة أدق بعدد الجزيئات (أو الايونات أو الجذور الحرة) التي تساهم في تكوين الحالة الانتقالية، حيث من الممكن أن يعبر عن جزيئية التفاعل بوحدات أحادية التفاعلات Unimolecular ،ثنائية التفاعلات Bimolecular ولابد الاهتمام إلى نقطتين رئيسيتين:

١. إن جزيئية التفاعل تأخذ جميع الأعداد الصحيحة عدا الصفر.
٢. يجب أن لا نتطرق إلى جزيئية التفاعل للتفاعل الذي يتم بعدة خطوات لان الجزيئية تعرف لكل خطوة وليس لمجموع الخطوات لذلك فان جزيئية التفاعل تطبق على التفاعلات الأولية أو الأساسية المنفردة.

مثال تفاعلات أحادية الجريئة هو تحول البروبان الحلقي (Cyclopropane) إلى البروبين الاعتيادي (propene) بعملية الازمرة (Cis-Trans Isomerization):



.....7

أي أن التعدد الجزيئي هو عدد الجزيئات أو الذرات أو الايونات التي تشترك في التفاعل الأساسي ففي خطوة بدء تولد الجذور الحرة هناك جزيئه واحدة تتفكك كما في الاستالديهايد ولذلك يسمى أحادي الجزيئة :

$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} {}^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}CHO$ (Initiation) 8

$CH_3CHO + {}^{\cdot}CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + {}^{\cdot}CH_3CO$ (Propagation).....9

${}^{\cdot}CH_3CO \xrightarrow{k_3} CO + {}^{\cdot}CH_3$ 10a

$2{}^{\cdot}CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$ 10b

المعادلتين الأخيرتين تمثل خطوتي النهاية (Termination) . وان المجموع الكلي لخطوات تفكك الاستالديهايد يدعى مسلكية التفاعل (ميكانيكية التفاعل) وكل خطوة من خطوات التفاعل تدعى التفاعل الأساسي أو الأولي (Elementary Reaction) . أما إذا اشتمل التفاعل الأساسي جزيئتين أو جذرين أو ايونين فيدعى التفاعل بثنائي الجزيئة (Bimolecular) كما هو مبين في خطوات انتشار (Propagation) وخطوتي النهاية .