

محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

**Chemical kinetics**

المحاضرة (( الأولى ))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بديوي

# الكيمياء الفيزيائية

## Chemical kinetics

### الكيمياء الحركية Chemical kinetics:

يمكن تعريفها : هي فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية التي تختص بدراسة سرعة التفاعلات والياتها كما تتعامل مع سرعة ومرتبة التفاعل وتختلف عن الكيمياء الديناميا الحرارية في ان الاخيرة :

- 1- تختص بدراسة الحالة الابتدائية والنهائية لأي نظام
- 2- تهتم بدراسة علاقات الطاقة بين المواد المتفاعلة والنواتجة في اي تفاعل كيميائي
- 3- لا تختص ببحث الميكانيكية التي تتحول بواسطتها النظام من حالة الى حالة اخرى
- 4- لا تهتم بدراسة بدراسة الزمن اللازم لهذا التحول

مثلا دالة الانتالبي تحسب للنظام تحسب من خلال الفرق بين الحالة الابتدائية والنهائية

$$\Delta H = H_f - H_i$$

للنظام

الكيمياء الحركية هي مكملة للكيمياء الحرارية و تدرس كيف يتم الانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية خلال فترات زمنية اي انها لدالة للزمن (Time) وبالسرعـة حيث إن الكيمياء الحركية تختص بدراسة الخطوات التي يمر بها التفاعل فهي تخبرنا عن معلومات يستفاد منها في :

1- معرفة طريق وصول النظام الى حالة التوازن

2- الية تحول النظام من متفاعلات الى النواتج وفهم ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية

3- تتعامل مع عدة ثوابت : ( ا- سرعة وطرق التفاعل الكيميائي ب- ايجاد السرعة

ج- مرتبة التفاعل د- جزئية التفاعل )

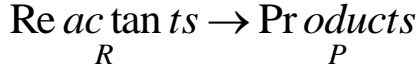
وليسـت كل التفاعلات مناسبة لدراسة الحركية فمثلا كثيرا من التفاعلات الايونية مثل عمليات التعادل بين حامض قوي وقاعدة قوية تكون سريعة جدا وتعرف بالتفاعلات اللحظية وكذلك تفاعلات الانفجار حيث تتم التفاعلات بسرعة كبيرة جدا لدرجة لا يمكن معها معرفة تعين سرعة التفاعل او لا بد من اتباع طرق معينة خاصة لتعيينها . وبعض التفاعلات الاخرى تكون بطيئة جدا لدرجة انه يلزم شهور او سنوات لملاحظة اي تغير ملموس عد درجة الحرارة العادية ومن امثلتها اتحاد الهيدروجين والاكسجين ليعطي الماء في غياب اي عامل مساعد . وتقع التفاعلات التي يمكن قياس سرعتها بين هذين النوعين من التفاعلات وتشمل هذه المجموعة تفاعلات غازية كثيرة وتفاعلات المحاليل وتتضمن مواد عضوية او غير عضوية .

**معدل سرعة التفاعل *rate of reactions* :**

يمكن تعريف سرعة التفاعل : بانها متابعة التغير في تركيز المواد المتفاعلة او

الناتجة خلال فترة زمنية سرعة التفاعل الكيميائي (R) Rate of chemical

reaction



او يمكن تعريف السرعة: مقدار النقصان في تراكيز المواد المتفاعلة (R) في وحدة الزمن  
 أما بالنسبة للمواد الناتجة: مقدار الزيادة في تراكيز المواد الناتجة p في وحدة الزمن.

(مقدار التغير في رياضيات) يرمز له  $\Delta$ .

السرعة بشكل عام في الكيمياء هي تغير التركيز على تغير الزمن.

$$\therefore R = \frac{\Delta[\ ]}{\Delta t}$$

$$R_R = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

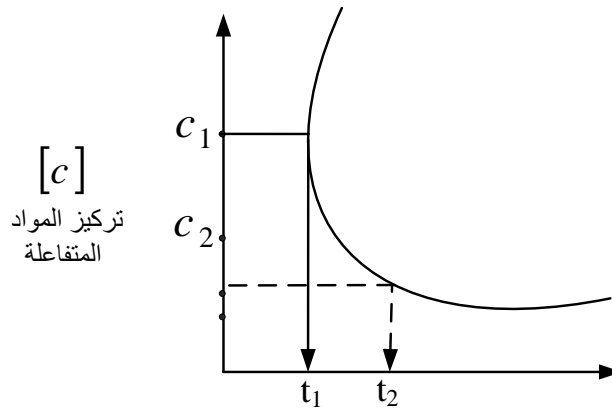
بدالة المتفاعلات

$$R_R = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

بدلالة النواتج

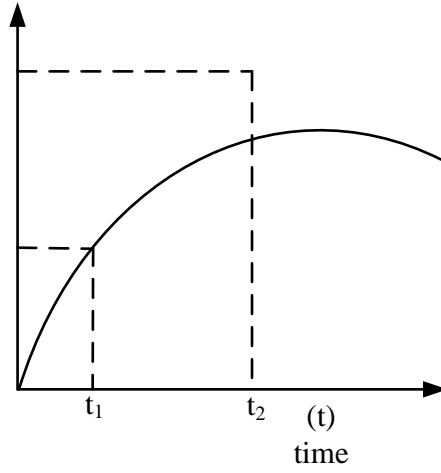
الشكل الناتج لتناقص تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن

$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R_2] - [R_1]}{t_2 - t_1} = \text{Rate}$$



\*الإشارة السالبة في القانون تعني هنا تناقص التركيز للمواد المتفاعلة في وحدة الزمن أما السرعة فهي قيمة موجبة.

$$R_p = + \frac{\Delta P}{\Delta t}$$
$$= + \frac{[P_2] - [P_1]}{t_2 - t_1}$$



الإشارة الموجبة  
تعني إن  
التركيز للمواد  
النااتجة يزداد  
بمرور الزمن

Unit of R وحدة سرعة التفاعل (R) هي  $\text{mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$

فعندما نريد التعبير عن السرعة بدلالة إحدى المكونات للتفاعل ما علينا إلى النظر إلى

القانون إذا كان متفاعل يسبق بسالب وإذا كان ناتج يسبق بموجب.

وكما معلوم فإن السرعة R تتناسب طرديا مع تركيز المواد الناتجة او المتفاعلة مع الزمن

وعالية



فإذا كان لدينا التفاعل الآتي فإن معادلة السرعة للتفاعل نعبر عنها بدلالة المواد الناتجة



أو المتفاعلة كما يلي



### رتبة وجزئية التفاعل Order and molecularity of reactions

1- رتبة التفاعل : يعبر عن التغير في سرعة التفاعل مع تركيز المواد المتفاعلة بواسطة

الزمن بواسطة قانون فعل الكتلة وينص هذا القانون على أنه " تتناسب سرعة التفاعل في

أي لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة إلى أس يساوي عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل "

فعند مقارنة معدلة السرعة بالنسبة لأي تفاعل مثلًا التفاعل الآتي :  $R =$

$K \cdot [A]^n$  حيث أن  $n$  هي مرتبة التفاعل . نلاحظ من المعادلة السابقة بأنها لا تعبر

السرعة للتفاعل المتعدد الخطوات ولكن عند التعبير عن سرعة التفاعل لمثل هذه

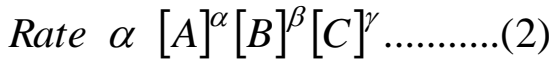
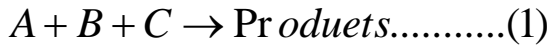
التفاعلات فأنا نعتد على أساس الخطوة المحددة لسرعة التفاعل والتي تكون دائمًا

خطوة بطيئة أو ما يسمى **rate determining step** R.D.S.

وعليه يمكن **تعريف مرتبة التفاعل** : "بأنها مجموع الأسس التي يرفع إليها تركيز المواد

المتفاعلة في معادلة السرعة "

مثال احسب مرتبة التفاعل للتفاعل الآتي:



هي التراكيز المولارية لكل من A و B و C على التوالي ووحدة التركيز

مول/لتر

$\alpha$  مرتبة التفاعل A     $\beta$  مرتبة التفاعل B     $\gamma$  مرتبة التفاعل C    K ثابتة سرعة

التفاعل Rate constant

Reactant order مرتبة التفاعل

$$n = \alpha + \beta + \gamma \dots \dots \dots (4)$$

حيث n يسمى مرتبة التفاعل reaction order

$$Rate = k[A]^1[B]^1[C]^1$$

مرتبة التفاعل A واحد لان  $\alpha = 1$  ، مرتبة المتفاعل B واحد لان  $\beta = 1$  ، مرتبة المتفاعل

$\gamma = 1$

∴ المرتبة العامة للتفاعل =  $n = 3$

مثال 2:

$$Rate = k[A]^2[B]^1$$

مرتبة المتفاعل A=2 ، مرتبة المتفاعل B=1 ، مرتبة المتفاعل C= صفر

∴ التفاعل من المرتبة الثالثة  $n=3$

2- **جزئية التفاعل** : تمثل عدد الايونات او الجزيئات او الجذور الحرة المشتركة في التفاعل

للتفاعل ذا الخطوة الواحدة او تعرف "عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل في الخطوة

المؤدية الى التفاعل "ويلاحظ في كثير من التفاعلات بان جزئية التفاعل تتشابه مع رتبة

التفاعل و تساويها .

تختلف رتبة التفاعل عن جزئية التفاعلات فيما يلي :

1- اذا كان التفاعل متعدد الخطوات multi step فان الجزئية تحسب لكل خطوة على

انفراد عكس مرتبة التفاعل التي تمثل المرتبة لكل التفاعل حتى وان كان اكثر من خطوة

واحدة مثلا :

CH<sub>3</sub>CHO at 450C

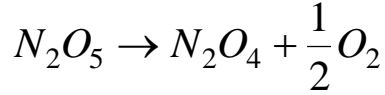
CH<sub>4</sub>+CO n=1.5 , molec.=1

2- ان الجزيئية تأخذ اعداد صحيحة فقط اما مرتبة التفاعل مكن ان تاخذ اعداد صحيحة وكسور او صفرا

3- ان مرتبة التفاعل تحسب تجريبا على العكس من جزيئة التفاعل

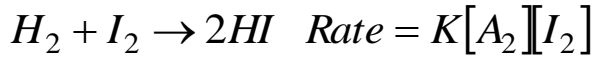
4- ان مرتبة التفاعل لا تعتمد على نوعية المواد الداخلة في التفاعل (صلبة ، سائلة او غازية ) وانما تعتمد على تركيز المواد الداخلة في معادلة السرعة في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل R.D.S وفي بعض الاحيان تكون مرتبة التفاعل تساوي جزيئة التفاعل في حالة التفاعل البسيط والمكون من خطوة واحدة

5- تمثل مرتبة التفاعل العلاقة بين سرعة التفاعل و تركيز المواد الداخلة في التفاعل .

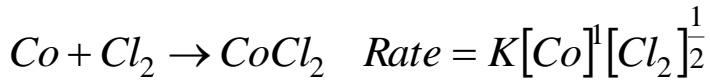


تفاعل احادي الجزيئة واحادي المرتبة  $Rate = k[N_2O_5]$

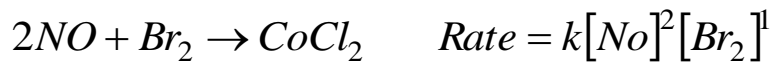
تفاعل ثنائي الجزيئة وثنائية المرتبة



1.5 ثنائية الجزيئة ومرتبة التفاعل



ثنائي الجزيئة اما المرتبة فهي المرتبة 3



تفاعلات المرتبة الكاذبة



يمكن تعريفها : بانها التفاعلات التي ينتحها التفاعل عن طريق إجباره اخذ مرتبة غير

المرتبة التي هي تكون حقيقية أو تفاعل معقد هذا التفاعل مرتبه أولى (وهمية). ومن

الاسباب التي تجعل مرتبة التفاعل كاذبة هي :

1- ان تكون احد المواد المتفاعلة عامل مساعد ونظرا لكون العامل المساعد لا يتغير تركيزه

خلال التفاعل فلا تحسب من ضمن التفاعل

2- كون تركيز احد المواد الداخلة في التفاعل اكثر بكثير من تركيز المواد الاخرى الداخلة

في التفاعل بحيث يمكن اهمال النقصان الطفيف الحاصل في تركيز المادة الثانية اثناء

التفاعل مقارنة مع التركيز الابتدائي .

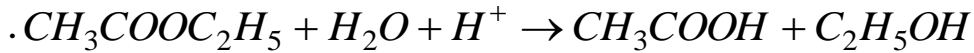
3- ان يكون تركيز احد المواد الداخلة في التفاعل المستهلكة في التفاعل يتم تعويضها

بطريقة ما اثناء سير التفاعل مثلا تفاعل التحلل المائي للاستر فان كمية الماء تكون

كبيرة جدا مقارنة بالستر لذلك فان النقصان في تركيز الماء يكون طفيف جدا مقارنة

بالمفاعل من الاستر لذا يمكن اهمال اي من المفروض ان يكون التفاعل من المرتبة

الثانية لكنه اخذ المرتبة الاولى الكذبة



**العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :**

تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية على عدة عوامل اهمها :

1- طبيعة المواد المتفاعلة : تتغير السرعة من تفاعل الى اخر تبعا للحالة الطبيعية للمادة

المتفاعلة ( غاز - صلب سائل ) ونوعها ( ايون -جزيء متعادل -جذر حر ) وايضا

تبعا لتركيبها الكيميائي

2- درجة الحرارة : تزداد سرعة التفاعل في معظم الاحيان بزيادة درجة الحرارة وقد وجد في حالات كثيرة ان السرعة تتضاعف مرتين او ثلاث مرات لكل زيادة في درجة الحرارة 10 مئوي

3- التركيز : في معظم الحالات تكون سرعة التفاعل الكيميائي دالة لتركيز بعض او كل المواد المشتركة في التفاعل ( مواد متفاعلة او مواد ناتجة ) ولكن اغلب الاحيان تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة فقط . والزيادة في تركيز المواد المتفاعلة عموما يزيد من سرعة التفاعل ويجب ان نضع في الاعتبار ان سرعة اي تفاعل لا تضل ثابتة طول سير التفاعل ولكنها اعلى ما يمكن في بداية التفاعل ثم تقل تدريجيا مع الزمن كلما استهلكت المواد المتفاعلة ومن جهة نظرية تحتاج سرعة التفاعل الى وقت لا نهائي لكي تصل الصفر . وعمليا فان سرعة التفاعل تصبح اقل ما يمكن عند الزمن اللانهائي وعندها يصبح مستحيل قياس سرعة التفاعل

4- الضغط والحجم : عند دراسة التفاعلات الغازية نجد انه من الممكن تثبيت حجم النظام او ضغطه وابطط طريقة لتثبيت النظام الغازي في الوعاء الحاوي له ثم دراسة الزيادة في الغط مع الزم وهي غالبا ما تكون دالة مباشرة للتغير في التركيز مع الزمن ، وفي التفاعلات التي تتم الانظمة السائلة والصلبة يسهل التحكم بالضغط .

5- العوامل المساعدة : يتأثر عدد كبير من التفاعلات بوجود كمية صغيرة جدا من العوامل التي لها القدرة على اسراع او ابطاء سرعة التفاعلات وتعرف التفاعلات التي تتأثر بها بالتفاعلات المحفزة catalyzed reactions ويطلق على المواد بالحفازات catalystis ويعرف العامل الحافز : بانه المادة التي تستعمل اثناء التفاعل لزيادة سرعة التفاعل ولكنها تسترد في نهاية التفاعل دون ان تتأثر كيميائيا .اي ان العامل المساعد يتدخل في

التفاعل في احد المراحل المتوسطة فقط لكنه يسترد في كما كان ،العامل المساعد الذي

يزيد من سرعة التفاعل يعرف بـ(الحافز ) اما اذا استخدم لتقليل سرعة التفاعل فانع

يعرف بـ( المثبط ).

وسط التفاعل : يكون للوسط الذي يتم فيه التفاعل في حالة التفاعلات السائلة تأثير كبيرا في

سرعة التفاعل وقد وجد ان تغيير المذيب يمكن ان يغير من سرعة التفاعل الى عدة اضعافها

ومن الامثلة المشهورة لهذه التفاعلات (تفاعل يوديد الاثيل ثلاثي ميثل امين ) حيث وجد ان

سرعة التفاعل تتضاعف 1000 مرة اذا تغير المذيب المستخدم من الهكسان الحلقي الى

النيتروبنزين عند نفس الظروف .

6- السطح :: يطلق على التفاعلات التي تتم بطور واحد بالتفاعلات المتجانسة وهي

عموما اغلب التفاعلات اما التفاعلات التي تتم بأكثر من طور واحد تعرف بالتفاعلات

الغير متجانسة، حيث لوحظ ان التفاعلات المتجانسة يكون لها سرعة اعلى من

التفاعلات الغير متجانسة

محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

**Chemical kinetics**

المحاضرة (( الثانية ))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بدوي

## قوانين السرعة الخاصة بكل مرتبة

اولا: تفاعلات المرتبة الصفرية

هي التفاعلات التي لا تعتمد فيها سرعة التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة ومن امثلتها

تحلل يوديد الهيدروجين والامونيا على سطح من الذهب او الموليبيدوم على التوالي



ف عند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فان سطح المعدن المستعمل كعامل مساعد يتغطى

تماما بالجزيئات المتفاعلة وعلى هذا فان اي زيادة في ضغط ( تركيز ) لن يكون له اي تأثير

على كمية المادة المتفاعلة على السطح اي ان تركيز المواد المتفاعلة لا يؤثر على سرعة

التفاعل لذا يصبح التفاعل من المرتبة الصفرية وعند التعبير عن معادلة سرعة التفاعل :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \cdot C = C \dots \dots \dots (1)$$

المتغير إن الأساسيات في الكيمياء الحركية هي x و t فعند تكامل المعادلة (9)

$$\int dx = K_0 \int dt \dots \dots \dots (2)$$

$$x = K_0 t + c \dots \dots \dots (3)$$

1. نجد قيمة C باستخدام الشرط عندما x=0 و t=0 نعوض الشرط في المعادلة (3)

$$zero = k_0 * zero + c$$

$$c = zero \dots \dots \dots (4)$$

نعوض قيمة C في المعادلة (3):

$$x = k_0 t \dots \dots (5)$$

نجد زمن عمر النصف :

\*تعريف زمن عمر النصف half – life-time ويرمز له بالرمز  $(t_{0.5})$  هي الزمن اللازم

لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي من المواد المتفاعلة وتحويله إلى نواتج.

شرط زمن عمر النصف

$$t = t_{\frac{1}{2}} \quad x = \frac{1}{2} a.$$

نطبق الشرط (معادلة 5) في المعادلة الخاصة بسرعة التفاعل للمرتبة الصفرية :

$$\frac{1}{2} a = k_0 t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k_0} \dots\dots\dots(6)$$

معادلة (6) تمثل زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الصفرية ومنها يلاحظ إن زمن عمر

النصف لهذا النوع من التفاعلات يتناسب طردياً مع التركيز الابتدائي (a).

الرسم البياني للمعادلة التكاملية:

نرسم x مقابل t

بشكل عام: في الرياضيات توجد معادلة تدعى معادلة الخط المستقيم.

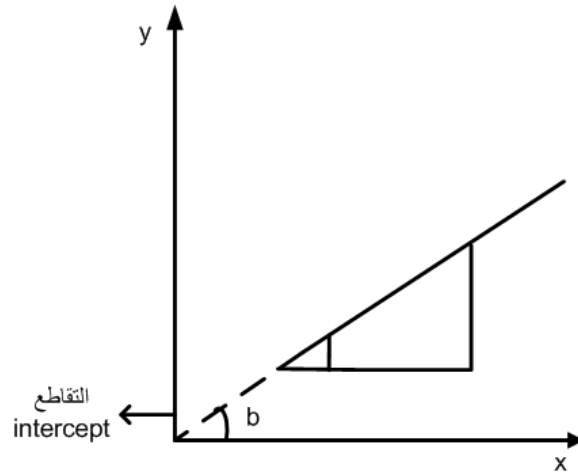
معادلة الخط المستقيم: straight – line equation

المتغيران هما X و Y

$$Y = ax + b$$

عند الرسم يكون y مقابل x

$$\tan \theta = \text{slope} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = a \quad .$$



$$Y = ax \quad . \text{ب.}$$

$$\text{slope} = a = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

نلاحظ من خلال المعادلة رقم 5 بان وحدات ثابت السرعة للمرتبة الصفرية هي ( وحدات التركيز / الزمن ) اي تساوي mol/l.sec

مثال: تفكك الامونيا فوق التتكستن (تفاعل من المرتبة الصفرية) وجدان 20% من  $\text{NH}_3$

تفكك في زمن مقداره 35 ثانية ما هو الزمن اللازم لتفكك 85% من الامونيا؟

\* بما انه لم يعطي تركيز وإنما أعطى نسبة مئوية لذلك تعتبر تركيز المادة الابتدائي 100.

$$x = k_0 t$$

$$\frac{20}{100} = k_0 * 35 \Rightarrow \therefore k_0 = \frac{20}{100 \times 35} =$$

$$\therefore k_0$$

$$= 5.7 * 10^{-3} \quad \text{س/للتفاعل الأتي } A \rightarrow P$$

$$t = 85 / 100 / 5.7 * 10^{-3} = 149.12 \text{ sec} = 2.5 \text{ min}$$

وجدت النتائج الآتية

0.001	0.001	0.001	R
0.6	0.4	0.2	[A]

جد مرتبة التفاعل وثابت سرعة التفاعل

الحل/ : السرعة ثابتة ولا تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة .∴ التفاعل من المرتبة

الصفري لان تركيز المادة المتفاعلة صغير .

$$R = dx/dt = K_0 \cdot C$$

$$0.001 = K_0 * 0.2 = 0.005$$

س/ إذا علمت أن تفاعل من المرتبة الصفريه ينتج 20% من النواتج من زمن 100 sec

احسب الزمن اللازم لاستهلاك 80% من التفاعل على إن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة

$$\frac{0.01}{mole / L}$$

$$\frac{20}{100} \times 0.01 = k_0 * 100$$

$$k_0 = 2 \times 10^{-5} molL^{-1}t^{-1}$$

$$\frac{80}{100} \times 0.01 = 2 \times 10^{-5} \times t \Rightarrow t = 400 sec$$

ثانيا تفاعلات المرتبة الاولى **First – order Reactions**:



هو تركيز A في الزمن صفر  $a = [A] \text{ at } t = 0$

تركيز الناتج في الزمن t  $x = [\text{الناتج}] \text{ at } T = t$



هو تركيز المتبقي في A في الزمن t  $A-X = [\text{المتبقي}] \text{ at } t=t$

المعادلة التفاضلية للمرتبة الأولى

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \dots \dots \dots (2)$$

$$\int \frac{dx}{dt} = k_1 \int dt \dots \dots \dots (3)$$

$$-1 \ln(a-x) = k_1 t + I \dots \dots \dots (4)$$

$\ln^*$  هو اللوغاريتم الطبيعي للأساس e

Log هو اللوغاريتم العشري للأساس 10

$$\ln x = 2.303 \log x$$

نستطيع إيجاد قيمة a عن طريقة تطبيق الشرط  $x=0$   $t=0$  لذلك نحصل من المعادلة (4).

$$-\ln a = C \dots \dots \dots (5)$$

(4) في معادلة C ونعوض قيمة

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a \dots \dots \dots (6)$$

المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الأولى

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \ln a \dots \dots \dots (7)$$

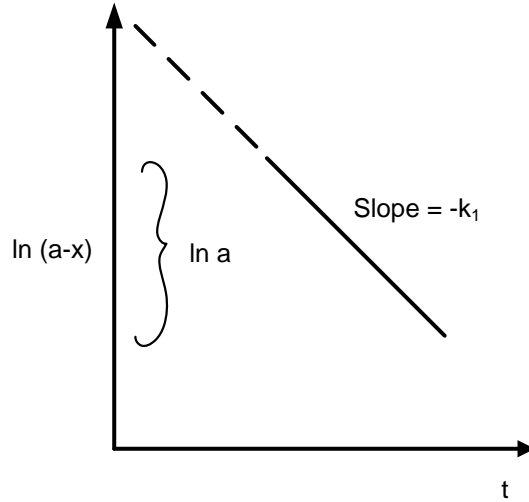
تمثل المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة الأولى وهي نفسها معادلة (7)

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \dots \dots \dots (8)$$

الرسم البياني

$$\ln(a-x) = k_1 t + \ln a$$

$$y = -ax + b$$



لإيجاد عمر النصف لتفاعلات المرتبة الأولى تطبق الشروط التالية

$$t = t_{\frac{1}{2}} \quad X = \frac{1}{2} a$$

(8) في معادلة

$$\ln \frac{\ln_2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \dots\dots\dots(9)$$

يتبين من المعادلة (9) أن زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الأولى لا يعتمد على تركيز

الابتدائي. بينما المرتبة الصفرية يتناسب زمن عمر النصف طردياً مع التركيز الابتدائي.

وحدات  $k_1$  هي  $t^{-1}$  (لا تعتمد على التركيز وإنما يعتمد على الزمن فقط)

الامثلة :

التفاعل الآتي  $So_2Cl_2 \rightarrow So_2 + Cl_2$  تفاعل من المرتبة الأولى يجري في درجة

500k وجد ان يتفكك في دقيقة واحدة هو 50% وجد ما يتفكك منه في ساعة ثم اوجد زمن

العمر النصف لهذا التفاعل.

$$\therefore t_{\frac{1}{2}} = 1 \text{ min}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k_1}$$

$$1 = \frac{0.693}{k_1} \Rightarrow k_1 = 0.693 \text{ min}^{-1}$$

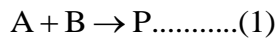
السؤال ذكر نسبة مئوية .: التركيز

الابتدائي 100

\*\* إذا ورد في السؤال عبارة ما يتفكك

يعني قيمه X

### \*\* تفاعلات المرتبة الثانية: second – order Reactions



لهذا النوع من التفاعلات احتمالات لحدوثهما الاحتمال الأول:

$$[A] = [B] = a \text{ at } t = 0$$

أ- تسمى تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز.

$$[A] = [B] = a \text{ at } t = 0$$

$$X \quad \text{at } t = t$$

$$(a - x) \approx [A] \quad (a - x) = [B] \text{ at } t = t$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 \dots \dots \dots (2)$$

$$\int \frac{dx}{(a - x)^2} = k_2 \int dt \dots \dots \dots (3)$$

$$-1 * \frac{(a - x)^{-2+1}}{-1} = (a - x)^{-1} = k_2 t + C \dots \dots \dots (4)$$

نجد قيمة a (ثابت التكامل) نطبق الشرط t=0 x=0

$$(a - 0)^{-1} = k_2 * 0 + C \Rightarrow C = a^{-1}$$

نعوض قيمة C في معادلة (4)

$$(a - x)^{-1} = k_2 t + a^{-1}$$

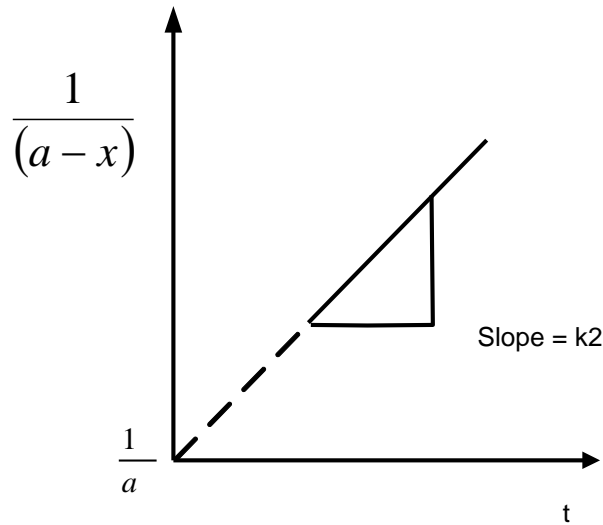
المعادلة التكاملية للتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز.

$$\frac{1}{(a-x)} = k_2 t + \frac{1}{a} \dots\dots\dots(6)$$

يمكن وضع معادلة 6 بصيغة اخرى هي

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \dots\dots\dots(7)$$

لرسم المعادلة 6



$$X = \frac{1}{2} a \quad t = t \frac{1}{2}$$

$$\frac{\frac{1}{2} a}{a \left( a - \frac{1}{2} a \right)} = k_2 + \frac{1}{2}$$

شرط زمن عمر النصف

$$\frac{\frac{1}{2} a}{a^2 - \frac{1}{2} a^2} = k_2 + \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{\frac{1}{2} a}{\frac{1}{2} a} = k_2 t \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{2} = k_2 t \frac{1}{2} \Rightarrow t \frac{1}{2} = \frac{1}{ak_2} \dots\dots\dots(8)$$

العلاقة بين  $t \frac{1}{2}$  مع  $a$  عكسية

زمن عمر النصف لتفاعلات المرتبة الثانية المتساوية التركيز يتناسب تناسباً عكساً مع التركيز الابتدائي.

مثال: جد الزمن اللازم لاستهلاك  $\frac{3}{4}$  من التركيز الابتدائي في تفاعلات المرتبة الثانية

متساوية التركيز جد العلاقة بين  $t \frac{1}{2}$  و  $t \frac{3}{4}$  لتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التركيز.

الحل: نعوض في المعادلة (6)  $x = \frac{3}{4}a$  عندما  $t = \frac{3}{4}$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$$

$$\frac{\frac{3}{4}a}{a\left(a - \frac{3}{4}a\right)} = k_2 t \frac{3}{4}$$

$$\frac{\frac{3}{4}a}{a^2 - \frac{3}{4}a^2} = t \cdot \frac{3}{4} k_2$$

$$\frac{\frac{3}{4}a}{\frac{1}{4}a^2} = k_2 t \frac{3}{4}$$

$$t \frac{3}{4} = \frac{3}{ak_2}$$

$$t \frac{1}{2} = \frac{1}{ak_2}$$

$$k_2 = \frac{3}{t \frac{3}{4} a}$$

$$k_2 = \frac{1}{t \frac{1}{2} a}$$

$$\therefore \frac{3}{t \frac{3}{4} a} = \frac{1}{t \frac{1}{2} a}$$

$$\therefore t \frac{3}{4} = 3t \frac{1}{2}$$

وهو المطلوب

سؤال/ جد العلاقة بين  $t_1$  و  $t_3$  لتفاعلات المرتبة الصفرية؟  
 $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{2}$

س/ عرف  $t_{\frac{1}{5}}$ ؟ هو الزمن اللازم لاستهلاك  $\frac{1}{5}$  من التركيز الابتدائية من المواد المتفاعلة

وتحويلها إلى نواتج  $x = \frac{1}{5}a$

س/ جد العلاقة بين  $t_1$  و  $t_3$  لتفاعلات المرتبة الأولى؟  
 $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{2}$

الجواب:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1}$$
$$\ln \frac{a}{a-X} = K_1 t$$
$$\Downarrow$$
$$\ln \frac{a}{a-\frac{3}{4}X} = K_1 t_{\frac{3}{4}}$$

$$\ln \frac{a}{\frac{1}{4}a} = K_1 t_{\frac{3}{4}}$$

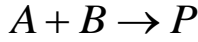
$$\ln 4 = K_1 t_{\frac{3}{4}}$$

$$\ln 2 = K_1 t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\ln 4}{t_{\frac{3}{4}}} = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} \Rightarrow t_{\frac{3}{4}} = \frac{\ln 4 t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2}$$

$$\therefore t_{\frac{3}{4}} = 2t_{\frac{1}{2}}$$

س/ ما هو الزمن اللازم للاستهلاك 20% من متفاعلات التفاعل الآتي:



يخلط حجوم متساوية من 0.01 مول/لتر من كل A و b إذا علمت أن  $K_2 = 10^{-5}$  وحداته  $M^{-1}.s^{-1}$  بما إن الحجوم متساوية نقسم التركيز على (2):

$$X = \frac{20}{100} * 0.005$$

$$\frac{X}{a(a-X)} = k_2 t \Rightarrow \frac{\frac{20}{100} * 0.005}{0.01 \left( 0.01 - \frac{20}{100} * 0.005 \right)} = 10^{-5} * t$$

$$\therefore t = 11111111 .111 s^{-1}$$

المعادلة التكاملية لتفاعلات المرتبة النصفية؟ واوجد طريقة بيانية لا يجاد ثابت السرعة

$$\left( \frac{k_1}{2} \right) \text{ وزمن عمر}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

عندما  $t=0$  و  $x=0$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^{\frac{1}{2}}} = k_1 \int dt \dots \dots \dots (2)$$

$$-1 \frac{(a-x)^{1-\frac{1}{2}}}{1-\frac{1}{2}} = k_1 t + I \dots \dots \dots (3)$$

$$-1 \frac{(a-x)^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}} = k_1 t + I \dots \dots \dots (4)$$

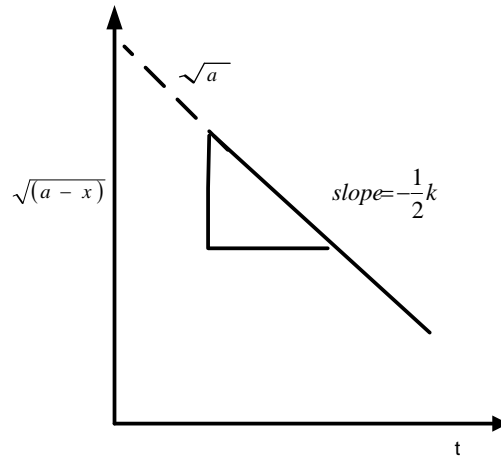
معادلة مرتبة النصف للمرتبة النصفية

$$\therefore \sqrt{a} - \sqrt{(a - X)} = \frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} t \dots \dots \dots (5)$$

$$\sqrt{a} - \sqrt{\left(a - \frac{1}{2}a\right)} = \frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} t_{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (6)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.586\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$$

$$\sqrt{\frac{(a - X)}{Y}} = -\frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} \cdot t + \sqrt{\frac{a}{b}}$$





وحدات K	زمن عمر النصف	المعادلة التفاضلية	المعادلة التكاملية	المرتبة
$mole^1.L^{-1}.t^{-1}$	$\frac{a}{2K_0}$	$\frac{dX}{dt} = K_0$	$X = K_0t$	0
$mole^{+\frac{1}{2}}.L^{-\frac{1}{2}}.t^{-1}$	$\frac{0.585\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{1}{2}}(a - X)^{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{a} - \sqrt{a - X} = \frac{1}{2}K_{\frac{1}{2}}t$	$\frac{1}{2}$
$t^1$	$\frac{0.693}{K_1}$	$\frac{dX}{dt} = K_1(a - X)^1$	$\ln \frac{a}{a - X} = K_1t$	1
$mole^{-\frac{1}{2}}.L^{\frac{1}{2}}.t^{-1}$	$\frac{0.828}{K_{\frac{3}{2}}(a)^{\frac{3}{2}}}$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{3}{2}}(a - X)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{a - X}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{3}{2}K_{\frac{3}{2}}t$	$\frac{3}{2}$
$L.mol^{-1}.t^{-1}$	$\frac{1}{K_2a}$	$\frac{dX}{dt} = K_2(a - X)^2$	$\frac{X}{a(a - X)} = K_2t$	2 مفارقة التراكيز
$L - mole^{-1}.t^{-1}$		$\frac{dX}{dt} = k_2(a - X)b - X$	$\frac{1}{a - b} \left[ \ln \frac{b(a - X)}{a(b - X)} \right] = K_2t$	2 مختلفة التراكيز
$L^2.mole^{-2}.L^{-1}$	$\frac{3}{2K_3a^2}$	$\frac{dX}{dt} = K_3(a - X)^3$	$\frac{1}{(a - X)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3t$	3

معادلة التفاعل لـ ( n ) من المراتب :



$$\frac{dX}{dt} = kn \cdot (A)^n \quad t = 0$$

$$\frac{dX}{dt} = kn \cdot (a - x)^n \quad t = \text{time}$$

$$Kn \cdot t = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad n \neq 0$$

$$T_{0.5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)an \cdot kn}$$



محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

**Chemical kinetics**

المحاضرة (( الثالثة ))

أستاذة المادة

د. شهباء فياض بدوي

## طرق ايجاد مرتبة التفاعل method of determination reaction order

هنالك اربع طرق مهمة لتحديد مرتبة التفاعل وهي:

الطريقة الاولى (طريقة التكامل) :

او تسمى في بعض الاحيان بطريقة التعويض ، حيث نستعين بالمعادلة التكاملية لمرتبة التفاعل او نرسم معادلة السرعة ومن خلال الرسم نجد المرتبة فإذا كان الرسم الناتج خط مستقيم فانه المعادلة التي تم تطبيقها هي مرتبة التفاعل . تعتمد هذه الطريقة على الطرائق المختبرية اي قياس التركيز الاولي وكذلك التركيز المتبقي والمتفاعل خلال فترات زمنية معينة وهناك ثلاث طرق للاستعانة بها ضمن هذه الطريقة :

أ- تحسب مرتبة التفاعل من تعويض النتائج التي نحصل عليها من التجربة في

معادلة تكاملية من المرتبة الاولي او الثانية او غيرها والتي تع

ب- عندما تكون قيم متقاربة لثابت السرعة فان التفاعل من تلك المرتبة .

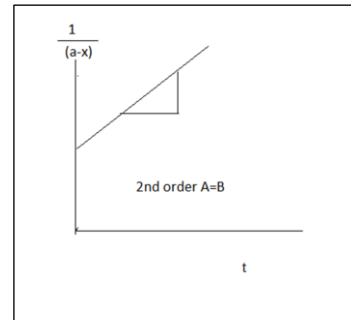
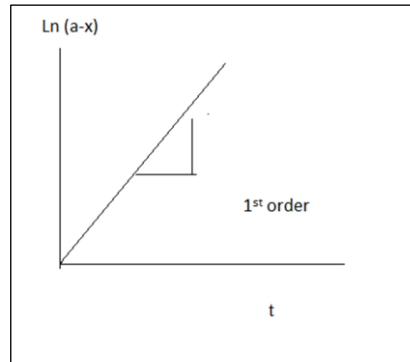
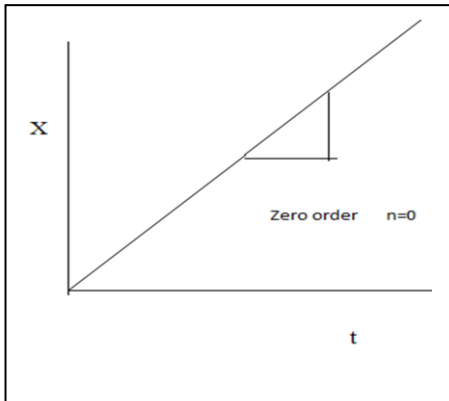
ت- ان نرسم النتائج بيانيا طبق لإحدى المعادلات التكاملية كالأولى او الثانية او

غيرها فاذا تم الحصول على خط مستقيم من المعادلة عند الرسم فان التفاعل

يخضع لهذه المرتبة .

ث- هنالك طريقة سريعة يمكن معرفة مرتبة التفاعل وذلك من خلال استعمال الرسوم

التالية ومتابعتها مع الرسم الذي نحصل عليه في النقطة (ب).



الطريقة الثانية (طريقة عمر النصف):

حسب القانون العام فإن زمن عمر النصف يتناسب عكسيا مع تركيز المادة الاولية

$$t_{0.5} = \frac{1}{a^{1-n}}$$

$$t_{0.5} = C \cdot a^{n-1} \text{-----(1)}$$

where a= initial con.  $t_{0.5}$ = half life time c= constant n= order of reaction

عند اخذ log لطرفي المعادلة (1) نحصل على :

$$\text{Log } t_{0.5} = \log C + (1-n)\log a$$

اذا كان لدينا قيمتين للتركيز وقيمتين لفترة عمر النصف نطبق المعادلة الاتية :

$$\frac{(t_{0.5})_1}{(t_{0.5})_2} = \left[ \frac{a_2}{a_1} \right]^{1-n}$$

عند اخذ اللوغاريتم الطبيعي للمعادلة السابقة نحصل على :

$$(1-N)\log\left(\frac{a_2}{a_1}\right) = \log\left(\frac{t_{1/2}_2}{t_{1/2}_1}\right)$$

$$(N-1)\log\left(\frac{a_1}{a_2}\right) = \log\left(\frac{t_{1/2}_2}{t_{1/2}_1}\right)$$

طريقة العزل او الفصل.

Isolation method الطريقة الثالثة

للتفاعل العام:  $A + B + C \rightarrow P$  حسب قانون سرعة التفاعل

$$\text{Rate} = K_n [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

فيكون لدينا.

$$[B], [C] > [A]$$

$$\therefore Rate = K_1[A]^\alpha$$

يعني لإيجاد أس متغير ما (مرتبة متفاعل ما) نضع تراكيز عالية من المتغيرات الأخرى باستثناء متغير ما وبذلك يتمكن إيجاد قيمة الأس الموضوع المتغير لها وهو ما يمثل مرتبة وبنفس الطريقة نجد الأس الأخرى.

$$[A][C] \gg [B]^\beta$$

فعندما نجد قيمة كل من  $\alpha, \gamma, \beta$  نجد  $n$ .

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

يعني لإيجاد أس متغير ما (مرتبة لتفاعل ما) نضع تراكيز عالية من المتغيرات الأخرى باستثناء متغير ما وبذلك يمكن إيجاد قيمة أس الموضوع المتغير لها وما يمثل مرتبة وبنفس الطريقة نجد الأس الأخرى.

$$[A][B] \gg [B]^\beta$$

فعندما نجد قيمة كل من  $\alpha$  و  $\gamma$  و  $\beta$  نجد  $n$

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

ملاحظة: أي مادة يتغير تركيزها مع بقاء السرعة ثابتة هذا يعني أن مرتبة التفاعل تساوي صفر.

تجربة	[A]	[B]	[C]	mole/L.sec R
1	0.1	0.1	0.1	$1 \times 10^{-3}$
2	0.1	0.1	0.2	$1 \times 10^{-3}$
3	0.2	0.1	0.3	$2 \times 10^{-3}$

$4 \times 10^{-3}$	0.4	0.2	0.1	4
--------------------	-----	-----	-----	---

$$\frac{1 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = \frac{[0.1]^\beta}{[0.1]^\beta}$$

$$\frac{1}{2} = 1^\beta$$

$$1 = 2^\beta$$

$$\frac{1 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3}} = \frac{[0.1]^\beta}{[0.2]^\beta}$$

$$0.25 = 1^\beta$$

$$\left(\frac{1}{4}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta$$

$$\left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta$$

$$\beta = 2$$

[C] السرعة الثابتة والتركيز متغير أذن المرتبة صفرية.

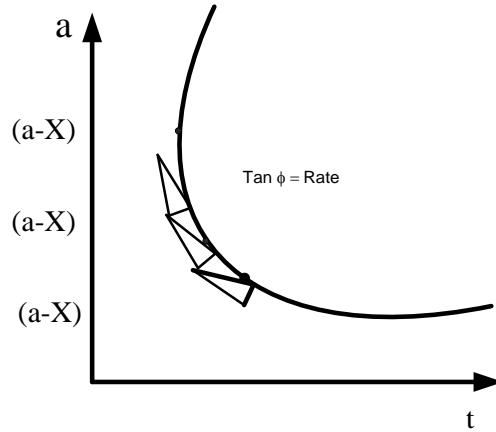
$$\beta = \frac{\log 4 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-3}}{\log 0.2 / 0.1}$$

$$\beta = 2$$

الطريقة الرابعة (طريقة السرعة الابتدائية)



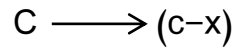
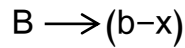
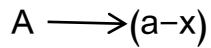
كما هو معلوم فإن سرعة التفاعل تكون في ذروتها عند بداية التفاعل وتدعى بالسرعة الأولية ثم تبدأ بالانخفاض التدريجي على طول المسار لمنحني التركيز مع الزمن لتصبح في نهاية التفاعل صفراً . وتقاس السرعة في اي لحظة من ميل الخط المماس للمنحني عند اي وقت حيث يكون المنحني في البداية على شكل خط مستقيم ثم يبدي بالانحراف .  
هذه الطريقة تعتمد على المعادلة المستخدمة خصوصا في التفاعلات المعقدة



$A+B+C$  فان التغير في تراكيز هذه المواد

ان كان لدينا التفاعل الاتي P

مع الزمن يكون كالاتي:



التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة :  $a, b, c$

تركيز المواد الناتجة :  $x$

زمن التفاعل :  $t$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^{n1} \cdot (b-x)^{n2} \cdot (c-x)^{n3}$$

المعادلة التفاضلية للتفاعل السابق

$n1, n2, n3$  مرتبة التفاعل للمواد المتفاعلة  $A, B, C$

مرتبة التفاعل العامة للتفاعل ستكون مجموع مراتب التفاعل  $n=n_1+n_2+n_3$  فاذا كان التركيز المستهلك  $X$  قليل جدا من البداية فمن الممكن اهمال قيمته لتصبح المعادلة التفاضلية بالشكل الاتي :

نثبت تركيز المتفاعلين  $b,c$  وذلك لحساب  $n_1$  ونغير تركيز المادة  $A$

$$dx/dt= k.a^{n_1}.b^{n_2}.c^{n_3}$$

تصبح جميع العوامل البقية ثابتة نعبّر عنها بثابت واحد ( $K'=k.b^{n_2}.c^{n_3}$ )

$$dx/dt=k'.a_{n_1} \quad \text{or} \quad R=k'.a_{n_1}$$

اما اذا كان التغير المادة الابتدائية مع الزمن فقط فلحساب السرعة في بداية التفاعل من الرسم فاننا نرسم ماس للتغير في بداية التفاعل وذلك لايجاد الميل له . وبنفس الطريقة يثبت تركيز المادتين  $C,A$  ونستخرج قيمة  $n_2$  الخاصة بالمتفاعل  $B$  وكذلك بالنسبة للمتفاعل  $C$  نجد قيمة  $n_3$  ثم في الاخير من مجموع مراتب التفاعل لكل مادة نجد مرتبة التفاعل العامة

$$n=n_1+n_2+n_3$$

١ - إذا علم أن ثابت التحلل المشع للراديووم هو  $1,25 \times 10^{-4}$  عندما كان الزمن مقاساً بالدقائق . ما هو الكسر من المادة الأصلية الذي يتبقى بعد ٥,٣٣ يوماً ؟

### الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$1.25 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{5.33 \times 24 \times 60} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\log \frac{a}{a-x} = 0.3$$

$$\frac{a}{a-x} = 1.995$$

$$a = 10995 a - 1.995 x$$

$$x = \frac{0.995}{1.995} a = 50\%$$

٢ - أثبت أن الزمن اللازم لإتمام ٩٩,٩٪ من أى تفاعل من الرتبة الأولى يساوى ١٠ أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

### الحل

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

$$x = \frac{a}{2} \quad \text{عند نصف التفاعل تكون :}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

$$x = \frac{99.9}{100} a$$

بالنسبة لإتمام ٩٩,٩٪ من التفاعل تكون :

$$\begin{aligned}
 t_{99.9} &= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a} \\
 &= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{\frac{0.1 a}{100}} \\
 &= \frac{2.303}{k} \log 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 \\
 &= \frac{6.9}{k}
 \end{aligned}$$

$$\frac{t_{99.9}}{t_{1/2}} = \frac{6.9}{0.69} = 10$$

٣ - إذا علمت أن فترة نصف العمر للراديويم هي ٣,٨٥ يوماً . أوجد النسبة التي تبقى بعد ٤٠ يوماً؟

**الحل**

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{0.69}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{3.85} \text{ day}^{-1} \\
 &= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{a - x}
 \end{aligned}$$

$$\log \frac{a}{a - x} = 3.125$$

$$\frac{a}{a - x} = \therefore X = \frac{2054}{2055} a$$

٤ - أخذت ٢ مل من محلول خلايا الميثيل في حامض الأيدروكلوريك

المخفف في فترات زمنية مختلفة ثم عوبرت بواسطة محلول أيدروكسيد

الحامضى لخلات الميثيل؟

t (min)	0	20	76	119	00
ml Ba (OH) <sub>2</sub>	19.24	20.37	24.20	26.60	42.03

**الحل**

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = \frac{2.303}{20} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 20.37}$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{119} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 26.60} = 3.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

حيث إن قيمة k ثابتة ، يكون التفاعل من الرتبة الأولى .

٥ - إذا سخن حامض المالنوك فإنه يتحلل إلى حامض الخليك وثانى أكسيد الكربون وقد عينت سرعة التحلل عند درجة ١٣٦ ° م بقياس الزيادة فى الضغط الناتجة فى وعاء مغلق - من النتائج التالية احسب سرعة التفاعل :

t (min)	10	15	20	35	56	64	00
Press. (mm)	37	53	67	108	155	171	312

أوجد أيضاً الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية حامض المالنوك؟

**الحل**

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t} = \frac{2.303}{t_1 - t_2} \log \frac{P_{\infty} - P_{t_1}}{P_{\infty} - P_{t_2}}$$

$$= \frac{2.303}{5} \log \frac{312 - 37}{312 - 53} = 0.0112 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{0.0119} = 58.2 \text{ min}$$

٦ - فى تحلل خامس أكسيد النتروجين فى محلول رابع كلوريد الكربون عند درجة ٤٠ °م عينت سرعة التفاعل بقياس كمية التحلل معبراً عنها بواسطة حجم الأوكسجين الناتج فى فترات زمنية مختلفة كما يلى :

t (sec)	600	1200	1800	2400	3000	00
O <sub>2</sub> (ml)	6.3	11.4	15.53	18.90	21.7	34.75

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى . عين ثابت السرعة واذكر الوحدات . ما هو الزمن اللازم لإغلال التركيز إلى نصف قيمته الأصلية ؟

### الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{2.303}{1200} \log \frac{34.75}{34.75 - 11.4} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{2400} \log \frac{34.75}{34.75 - 18.90} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

وحيث إن k ثابتة فالتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69 \times 10^4}{3.3} = 2090 \text{ sec.}$$

٧ - فى التحلل الغازى للإستالدهيد اتبع التفاعل بقياس الزيادة فى

الضغط P فى وعاء مغلق . وكانت النتائج كما يلى :

t (sec)	42	105	242	340	480
P (mm)	34	74	134	194	244

فإذا كان الضغط الأولى داخل الوعاء يساوى ٣٦٣ مم زئبق ، اثبت أن

التفاعل من الرتبة الثانية ؟

## الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{t} \left( \frac{a}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\&= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{363-34} - \frac{1}{363} \right) \\&= \frac{1}{42} \times 0.003 = 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{105} \left( \frac{1}{363-74} - \frac{1}{363} \right) \\&= 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

حيث إن ثابت السرعة له قيمة ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثانية .

، - في تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز ،  
كانت حجوم برمنجنات البوتاسيوم المكافئة لعينة ثابتة من المخلوط بعد  
أزمنة مختلفة من بدء التفاعل كما يلي :

t (min)	0	10	20
v (ml)	22.8	13.8	8.25

أوجد رتبة التفاعل ؟

## الحل

$$V_0 = a , V_t = a - x$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{10} \log \frac{22.8}{13.8} \\&= 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{22.8}{8.26} = 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$$

أي أن التفاعل من الرتبة الثانية وذلك لثبوت قيمة k .

٩ - فى تحول السكروز إلى جلو كوز وفركتوز بواسطة حامض مخفف ، كانت زوايا الدوران عند الأزمنة المختلفة كما يلى :

t (min)	0	30	9	150	330	630	00
$\Theta$	46.75	41	30.75	22	2.75	-10	-18.75

أوجد سرعة التفاعل وفترة نصف العمر؟

### الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\Theta_0 - P_{\infty}}{\Theta_t - \Theta_{\infty}}$$

$$= \frac{2.303}{30} \log \frac{46.75 - (-18.75)}{41 - (-18.75)}$$

$$= 3.05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{30} \log \frac{65.50}{59.75}$$

$$k = \frac{2.303}{90} \log \frac{65.5}{30.75 - (-18.75)}$$

$$= \log \frac{65.5}{49.5}$$

$$= 3.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى .

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{3} \times 10^{-3} = 23 \text{ min}$$

١٠ - عند تحلل غاز معين ، كانت النسبة المئوية للتحلل عند الأزمنة المختلفة

كما يلى :

t (min)	15	30	53	65	80	100	120
% تحلل	16.5	32	50	57	65	73	78



$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{2.303}{30 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 32}$$

$$= 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{53 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 50} = 1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

١١- إذا سخن فوق أكسيد النتروجين فإنه يتحلل . وعند ضغوط أولية

مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

ress. (mm)	360	290	278	139	114	52.5
$t_{1/2}$ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هي رتبة التفاعل ؟

### الحل

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} , \quad k = \frac{1}{t_{1/2} a}$$

$$k = \frac{1}{360 \times 212} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{1}{278 \times 300} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{1}{114 \times 490} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة k ثابتة .

١٢- في تحليل خامس أكسيد النتروجين عند درجة ٧٦٠ °م نحصل على

النتائج التالية لفترات نصف العمر مع الضغط الأولى :

الضغط الأولى (mm)	290	360
$t_{1/2}$ (sec)	16.5	50

احسب رتبة التفاعل وفترة نصف العمر؟

### الحل

حيث إن قيمة  $t_{1/2}$  ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .  
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{ka} \quad (P = a)$$

$$k = \frac{1}{255 \times 290} = 0.000131 \quad \text{sec}^{-1} \quad \text{min}^{-1}$$

$$= \frac{10^4}{212 \times 360} = 0.000135 \quad \text{sec}^{-1} \quad \text{min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{790 \times 1.3} = 98.9 \quad \text{sec}$$

١٣- عند تفاعل كميات جزيئية متساوية من البروم وحمض الفيوماريك

في محلول مائي كانت سرعة التفاعل  $-dc / dt$  تساوي ٠.١٠٦ ، وحدة

عندما كان تركيز المواد المتفاعلة يساوي ٨,٣٧ بنفس الوحدات ،

وعندما قل التركيز إلى ٣,٦٦ وحدة أصبحت سرعة التفاعل ٠.٠٢٢ ،

بنفس الوحدات . ما هي رتبة التفاعل ؟

### الحل

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.0022}{\log 8.37 - \log 3.66} = 2$$

١٤- لوحظ في تفاعل معين ثنائي الجزيئية فيه (  $a = b = 1 \text{ mole/L}$  ) أنه يلزم ١٠ دقائق لكي يتم ١٠٪ من التفاعل . كم من الوقت يلزم لكي يتم ٥٪ من التفاعل ؟

### الحل

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{t} \right) = \frac{1}{10} \left( \frac{1}{100-10} - \frac{1}{100} \right) \\
 &= \frac{1}{10} \left( \frac{10-9}{900} \right) = \frac{1}{9000} \text{ min}^{-1} \text{ mole}^{-1} \\
 t_{1/2} &= \frac{1}{ka} = \frac{1}{\frac{1}{9000} \times 100} = 90 \text{ min}
 \end{aligned}$$

محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

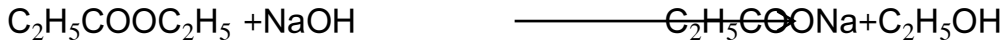
**Chemical kinetics**

المحاضرة (( الرابعة ))

## طرق قياس سرعة التفاعل :

### اولا- طريقة العينات :

في هذه الطريقة ياخذ عينات من مزيج التفاعل ( بعد مرور فترات زمنية معينة ) ثم تبرد بسرعة لغرض ابطاء سرعة التفاعل . وتحلل بواسطة احدى الطرق الكيميائية كالتسحيح او اي طريقة اخرى فمثلا تفاعل صوبنة خلات الاتيل



يتم معايرة العينة بواسطة محلول مخفف من حامض HCl ذو تركيز معلوم .ومن ناحية اخرى يمكن اجراء تجارب كيميائية في درجات حرارية مرتفعة نسبيا ويكون الضغط البخاري للمذيب ذو اهمية كبيرة وما يجدر الاشارة اليه ان التجارب التي تجري بهذه الطريقة تسمى بـ(طريقة الانابيب المغلقة) . وفي هذه الطريقة يتم تحضير سلسلة من الانابيب يتم غلها ووضعها في حمام مائي ذو درجة حرارة معينة وبعد وصول الانابيب الى درجة الحمام امائي نأخذ احد هذه الانابيب ويتم تحليل امزيج ثم يقاس وقت التفاعل ، يفضل في هذه الحالة ايقاف التفاعل بعد احراره من الحمام المائي وذلك بتبريد السائل الى درجة 77k وبمرور فترات زمنية مختلفة يتم تحليل عدة انابيب ثم قياس سرعة التفاعل من هذه النتائج .

### ثانيا ( الطريقة المستمرة ):

تعتمد هذه الطريقة على قياس الخواص الفيزيائية اثناء سير التفاعل ، بدون الاعتماد على ايقاف التفاعل لمزيج التفاعل ويتم قياس سرعة التفاعل بإحدى الطرق التالية :

#### 1- طريقة التوصيلية الكهربائية :

تعتمد هذه الطريقة على اساس عدد الايونات المتحررة او المستهلكة خلال التفاعل الكيميائي وربما يتم احلال ايون مكان ايون اخر له توصيلية كهربائية مختلفة والشرط الواجب توفره في هذه المحاليل ان تكون مخففة.

ملاحظة : ان التوصيلية تتناسب طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة .لذا يمكن التعبير عن معادلة السرعة بلالة التوصيلية كما يأتي :

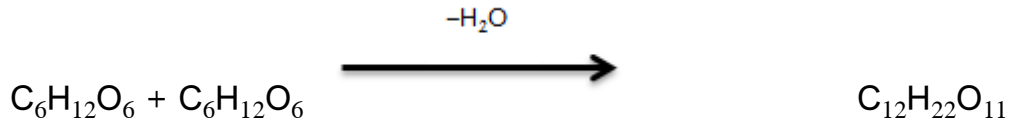
$$X = C_t - C_0 \quad a = C_\phi - C_0 \quad a - x = C_\phi - C_t$$

ان  $C_0, C_t, C_\phi$  هي التوصيلية الكهربائية قبل بدء التفاعل وعند الزمن ،وعند نهاية التفاعل على التوالي وعند التعويض بهذه المعطيات بواسطة قانون السرعة حصل على المعادلة بدلالة التوصيلية .

$$k.t = \ln(a/a-x) \quad k.t = \ln(C_\phi - C_0 / a - x) \quad x = C_\phi - C_t$$

طريقة الدوران الضوئي :

تعتمد هذه الطريقة على قياس زاوية دوران مستوى الضوء المستقطب ولهذا فهي مقتصرة على نوع معين من التفاعلات فذا كان لدينا التفاعل الاتي :



اما طريقة حساب سرعة التفاعل فانها تعتمد على قياس الوران عند بدء التفاعل وفي فترات

$$X = R_t - R_0 \quad a = R_\phi - R_0 \quad \text{ويكون } R_\phi, R_t, R_0 \text{ عند انتهاء التفاعل}$$

$$R_0 \quad a - x = R_\phi - R_t$$

فمثلا عند التعبير عن معادلة السرعة بدلالة سرعة الوران الضوئي لتفاعل من المرتبة الاولى يكون المعادلة :

$$K_1.t = \ln R_\phi - R_0 / R_\phi - R_t$$

التفاعلات التي يرافقها تحرر الغازات :

يتغير حجم الغاز المتصاعد في تفاعل معين من بداية التفاعل الى نهاية التفاعل وفي هذه الحالة نعتد على على قياس حجم الغاز المتصاعد في بداية التفاعل  $V_0$  وعند نهاية التفاعل  $V_\phi$  اما  $V_t$  فهو الحجم خلال فترات زمنية مختلفة من التفاعل وعليه تكون

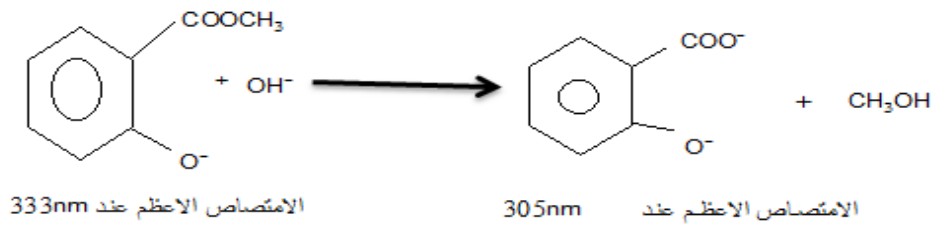
$$a = V_\phi - V_0 \quad X = V_t - V_0 \quad a - x = V_\phi - V_t \text{ (المرتبة الاولى)}$$

$$K_1 \cdot T = \ln \frac{V_\phi - V_0}{V_\phi - V_t}$$

### الطريقة الطيفية :

في هذه الطريقة يتم قياس شد الضوء النافذ بعد مرور الضوء الساقط خلال محلول التفاعل فمثلا يمكن تعيين تركيز احدى المواد المتفاعلة بقياس امتصاص الضوء عند طول موجة معينة ثم نطبق قانون ( بير Bear's low ) وقد ادى استخدام الاعاءة فوق البنفسجية  $U.V$  وتحت الحمراء IR الى التوسع ف هذه الطريقة .

في بعض التفاعلات تمتص المواد المتفاعلة الضوء في موقع من الطيف مغاير لموقع امتصاص المواد الناتجة من التفاعل الكيميائي وبهذا يمكن متابعة سرعة التفاعل اما بقياس سرعة اختفاء المواد المتفاعلة او بقياس سرعة تكوين المواد الناتجة



ان استمرار التفاعل يؤدي الى نقص الامتصاص في موقع (333nm) وزيادة في الامتصاص بموقع الطيف (305 nm) ويتناسب هذا التغير طرديا مع سرعة اختفاء المواد المتفاعلة او الظهور المواد الناتجة من التفاعل

ومن الطرق الاخرى لقياس سرعة التفاعلات ما يأتي :

- طريقة قياس التمدد
- الطريقة المجهادية

- طريقة الرنين النووي المغناطيسي
- اما في حالة الغازات المتفاعلة فان سرعة التفاعل يمكن متابعتها بدلالة التغير في ضغط المواد المتفاعلة وضغط المواد الناتجة . وتتناسب سرعة التفاعل طرديا مع الضغط المتبقي للمواد المشاركة في التفاعل .

المعادلات الخاصة ببعض العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

اولا : تأثير درجة الحرارة على سير التفاعل الكيميائي

في الحقائق العلمية المعروفة ان جزيئات المادة الواحدة المتفاعلة متشابه فيما بينها ولكن جزيئات نفس المادة تختلف في قابلية على التفاعل فنجد ان جزيئة تتفاعل بعد فترة قصيرة من التفاعل بينما جزيئة اخرى تنتظر ربما لساعات قبل ان تبء التفاعل . حيث ان الكثير من التفاعلات تحتاج الى طاقة لكي تحصل وهذه الطريقة تعطى عن طريقة التسخين او طاقة اخرى بمختلف اشكالها . ان الطاقة التي تعطى للتفاعلات هي لغرض وصول الجزيئات الى طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل .

لذلك وضع ارينوس Arrhenius فرضيته الشهيرة " الجزيئة الاعتيادية لا تدخل التفاعل العام مالم تكن لها طاقة تنشيط معينة تؤهلها للتفاعل بعد الاصطدام بجزيئة اخرى " ولهذا فأن عدد الجزيئات الحاصلة على هذه الطاقة التنشيطية قليل وتتولد هذه الطاقة في الجزيئات نتيجة الاصطدامات المتكررة بين الجزيئات وان عدد هذه الاصطدامات تعتمد على درجة الحرارة وبدورها تؤثر على الطاقة التنشيطية لدى الجزيئات وقد وجد ان عدد الجزيئات المؤهلة للتفاعل والمحتوية على طاقة تنشيط كافية يكون قليل جدا مقارنة بعدد الجزيئات الموجود في اناء التفاعل . في عام 1884 وضع العالم فانت هوف Vant Hoff علاقة ثرموديناميكية تربط بين ثابت التوازن ودرجة الحرارة

$$\ln K_{eq} = -\Delta H/RT + C$$

ومن الممكن ان ترتبط معادلة فانت هوف مع ثابت السرعة ودرجة الحرارة بثلاث اشكال للمعادلة

$$1- d \ln K/ dT = \Delta H/ RT^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$2- d \ln K/dT = \Delta E/ RT^2 \dots\dots\dots(2)$$



$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots \dots (3)$$

حيث ان K ثابت السرعة او ثابت التوازن T : درجة الحرارة المطلقة E : طاقة التنشيط  $\Delta H$

:

د

ا

ل

ة

ا

لا

ن

ث

ا

ل

ب

ي

عند تكامل المعادلة (3)

$$K = A \cdot e^{-E/RT}$$

نحصل على معادلة ارينوس

حيث T: درجة الحرارة المطلقة

A : عامل التردد ووحده هي نفسها وحدات ثابت السرعة اما الجزء  $e^{-E/RT}$  فيدعى معامل

ب

و

ل  
ت  
ز  
م  
ن  
  
B  
o  
l  
t  
z  
m  
a  
n  
  
f  
a  
c  
t  
o  
r

عند اخذنا  $\ln$  لطرفي المعادلة نحصل على معادلة جديدة  $\ln K = \ln A - E/RT$

ثانيا : تأثير الضغط على سرعة التفاعل

من المعلوم ان الضغط المسلط على المواد المتفاعلة في الطور الغازي يكون تأثيره كبير جدا بسبب تأثيره على حجم محيط التفاعل وبالتالي تأثيره على تركيز المواد المتفاعلة خصوصا في الطور الغازي ، لكن هذا التأثير يكون قليل صغيا جدا في التفاعلات التي تحدث في الطور السائل بمعنى اخر فإن  $\Delta V = V_2 - V_1$  وكما هو معروف فإن ثابت السرعة يتناسب طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة او تركيز الحالة الوسطية ( الحالة النشطة ) في التفاعل ، ومن استخدام قانون الطاقة الحرة للتفاعل في الترمودينامك نحصل على معادلة نهائية تربط بين ثابت السرعة والضغط وهذه المعادلة هي :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = - \dots\dots\dots \frac{P\Delta V}{RT}$$

حيث ان P : الضغط المسلط T : درجة الحرارة المطلقة K1 : ثابت السرعة عندما يكون الضغط ( I جو )

K2 : ثابت السرعة بعد تسليط الضغط على التفاعل R : ثابت الغازات

### ثالثا : تأثير القوى الايونية على سرعة التفاعل الكيميائي :

يظهر تأثير القوى الايونية في المحاليل المخففة نعتد على معادلة ديبياي هيوكل للربط بين ثابت السرعة والقوة الايونية

$$f = -A Z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

حيث ان Z : شحنة الايون و  $\mu$  : القوة الايونية و f : معامل الفعالية و A : ثابت ارينوس

وعند تعويض معادلة ديبياي هيوكل بمعادلة السرعة نحصل على معادلة نهائية

$$\log \frac{K_1}{K_0} = 2 A Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{\mu} \quad \text{هي}$$

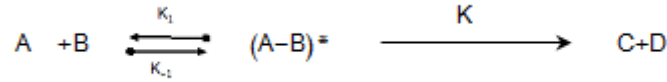
ان القوة الايونية  $\mu$  يمكن حسابها من خلال : اذا كان لايون واحد  $\mu = \frac{1}{2} m Z^2$

$$\mu = \frac{1}{2} [m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2]$$

$$m_3 z_3^2]$$

### انتالبي وانتروبي التنشيط :

كما ذكرنا سابقا فإن سرعة اي تفاعل كيميائي تعتمد على الحالة الوسطية المنشطة لذلك التفاعل اي تعتمد على عدد جزيئات المعقد الفعال  $(A-B)^*$  ولحساب تركيز المعقد الفعال نفترض وجود حالة توازن بين المعقد النشط والمواد المتفاعلة من جهة وبين المواد الناتجة والمعقد الفعال من جهة اخرى .



من خلال قوانين السرعة ونظريات الكم والربط مع قوانين الترموديناميك نحصل على معادلة نهائية تربط طاقة التنشيط وانتروبي التنشيط مع ثابت السرعة

$$K = \frac{RT}{N_0 \cdot h} e^{\Delta S/R} \cdot e^{-E^*/RT}$$

حيث ان S : انتروبي التنشيط

E\* : طاقة التنشيط

R : ثابت الغازات

T : درجة الحرارة المطلقة

N<sub>0</sub> : عدد افكادرو

K : ثابت السرعة

h : ثابت بلانك

عند مقارنة معادلة ارينوس مع المعادلة السابقة نلاحظ :

$$( K = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ معادلة ارينوس } )$$

نلاحظ ان المقداران ( $e^{-E_a/RT} = e^{-E^*/RT}$ ) وان ثابت السرعة هو متساوي للطرفين

$$(A = \frac{RT}{N_0 \cdot h} e^{\Delta S/R})$$

١- إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين يساوي

$$3^{-10} \times 3,46 \text{ دقيقة}^{-1} \text{ عند درجة } 25^\circ \text{م يساوي } 4,87 \times 10^{-3}$$

دقيقة<sup>-1</sup> عند درجة 65° م ، احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل؟

### الحل

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \frac{4.87 \times 10^{-3}}{4.87 \times 10^{-5}} = \frac{\Delta E}{2.303 \times 2} \left( \frac{338 - 298}{338 \times 298} \right)$$

$$\Delta E = 25 \text{ kcal / mole.}$$

2- خلطت كمية من مادة A مع كمية مكافئة لها من مادة B وبعد 100

ثانية تفاعلت نصف كمية المادة A الأصلية . ما هو مقدار المادة

المتفاعلة من A في 200 ثانية إذا كان التفاعل بالنسبة لها :

( أ ) من الرتبة الأولى ؟ ( ب ) من الرتبة الثانية ؟

## الحل

( أ ) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = 100$$

$$k = \frac{0.693}{100} = 0.0069 \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = 0.0069$$
$$= \frac{2.303}{200} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{0.0069 \times 200}{2.303} = 0.599$$

$$\therefore \frac{a}{a-x} = 3.972$$

$$\therefore 3.972 a - 3.972 x = a$$

$$\therefore 2.972 a = 3.972 x$$

$$x = \frac{2.972}{3.972} a$$

( ب ) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية ؟

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = 100 = \frac{1}{0.0069 a}$$

$$a = \frac{1}{0.69} = 1.44$$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = 0.0069 \times 200$$

$$= \frac{1}{1.44 - x} - \frac{1}{1.44}$$

$$1.38 = \frac{1}{1.44 - x} - 0.69$$

$$1.38 + 0.69 = \frac{1}{1.44 - x} = 2.07$$

$$(2.07 \times 1.44) - 2.07 x = 1$$

$$x = \frac{1}{ka} \quad \therefore x/a = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44}$$

$$x = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44} a$$

---

٣- إذا كان تردد الاصطدام بين ذرات الصوديوم وفلوريد الميثيل أقل

$10^{-6}$  عند درجة  $500^\circ \text{م}$ . احسب الحد الأدنى لطاقة التنشيط

للتفاعل؟

**الحل**

$$10^{-6} = e^{-E/RT} = e^{-E/RT \times 773}$$

$$\ln 10^{-6} = -E/2.303$$

$$-6 \times 2.303 = -E/2.303$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\% \text{ الانتهاء} / t_1}{\% \text{ الانتهاء} / t_2} = \frac{20/15}{20/3} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_1}{R_2} = 0.2$$

$$\log 0.2 = \frac{-E}{2.303} \left( \frac{333 - 313}{313 \times 333} \right)$$

$$- 0.699 \times 4.606 = \frac{-E \times 20}{104229}$$

$$\Delta E = \frac{0.699 \times 4.606 \times 104229}{20} = 1679 \text{ cal / mole}$$



4. - بتحليل الأوزين بالتسخين إلى الزرنيخ الصلب والهيدروجين يمكن تتبع سرعة التفاعل بقياس الضغط عن ثبوت الحجم عند درجة ٣١٠ م° كما يلي :

t (hours)	0	5.5	65	00
p (mm)	733.3	805.8	818.1	853.3

أوجد رتبة التفاعل؟

### الحل

$$= P_{\infty} - P_0 = a \quad \text{التركيز الأولي}$$

$$= P_{\infty} - P_t = a - x = t \quad \text{التركيز عند زمن}$$

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t}$$

$$= \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى لأن قيمة k ثابتة .

5- عينت سرعة التفاعل :



بمعايرة ١٠ مل من مخلوط التفاعل عند ٢٥°م بواسطة ٠.١ , محلول يود .

وكانت النتائج كالتالي :

t (min)	0	4.75	10	20	35	55	00
I <sub>2</sub> (ml)	35.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1

ما هي السرعة النوعية للتفاعل ( ثابت السرعة ) ؟

### الحل

يتضح من المعادلة أن التفاعل من الرتبة الثانية . يقيس محلول اليود

الكمية المتبقية من ثيوكبريتات الصوديوم أي ( a - x ) .

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\ &= \frac{1}{4.75} \left( \frac{1}{30.5} - \frac{1}{35.35} \right) \\ &= 9.1 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ &= \frac{1}{10} \left( \frac{1}{27} - \frac{1}{35.35} \right) \\ &= 9.4 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

6

١- إذا علم أن تفاعل معين ينتهي ٢٠٪ منه بعد ١٥ دقيقة من البداية

عند درجة ٤٠°م وتنتهي نفس النسبة من التفاعل بعد ٣ دقائق عند

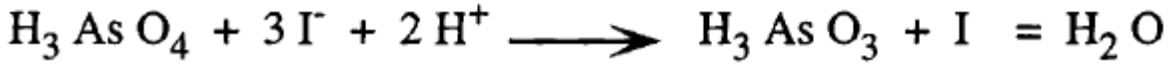
درجة ٦٠°م . احسب طاقة التنشيط للتفاعل ؟

### الحل

إذا كانت السرعة في الحالة الأولى R<sub>1</sub> وفي الثانية R<sub>2</sub> فإن النسبة

بينهما تكون :

بالنسبة للتفاعل :



كانت السرعات الأولية المقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلي :

السرعة الأولية	$C_{\text{H}_3 \text{AsO}_4}$	$C_{\text{H}^+}$	$C_{\text{I}^-}$
$2.8 \times 10^{-7}$	0.01	0.2	0.1
$5.6 \times 10^{-7}$	0.01	0.4	0.1
$5.6 \times 10^{-7}$	0.02	0.2	0.1
$2.8 \times 10^{-7}$	0.02	0.4	0.05
$3.7 \times 10^{-7}$	0.08	.1	0.3
$1.9 \times 10^{-7}$	0.04	0.1	0.1

أوجد قانون السرعة لهذا التفاعل ؟

- في التفاعل المتجانس لتحويل المادة A إلى المادة B عند درجة ٦٥° م

كانت فترات نصف العمر للضغوط الأولية المختلفة كما يلي :

P (mm)	50	100	200	400
$t_{1/2}$ (sec)	648	450	313	222

عين رتبة التفاعل ؟

محاضرات

في

الكيمياء الفيزيائية

**Chemical kinetics**

المحاضرة (( الخامسة ))

## نظريات سرعة التفاعل

اهتم الكيميائيين في الآونة الاخيرة بصورة كبيرة بالقوانين التي تتحكم بسرع التفاعلات الكيميائية وذلك لتوفر المعلومات التي تفيد في توضيح حدوث التفاعل عبر مسار معين كتكوين مركب وسطي بشكل محدد دون حدوث الاخر وقد افترضوا النظريات الخاصة بسرع التفاعلات من اجل ربط معظم انواع التفاعلات بقاعدة عامة واعتمدوا في اقتراحاتهم على قياس حركات التفاعل وما يتبعها من نتائج .

لقد ان لمعادلة ارينوس عدة فوائد منها :

- 1- كان لها الاثر البالغ في تقدم علم الحركات الكيميائية
- 2- اظهرت هذه المعادلة مقدار طاقة التنشيط اللازمة لحصول التفاعل
- 3- فضلا انها توضح كيفية تغير ثابت السرعة بدرجت الحرارة المختلفة
- 4- اجراء دراسات واسعة لميكانيكية التفاعل

ا

النظريات التي تفسر سرعة الكيميائية

ظُهِرت عدة نظريات لدراسة سرعة التفاعل وكل نظرية تفقد على مقدار طاقة التنشيط واللينة الأساسية هي معادلة آرينيوس

$$K = A \cdot e^{-\Delta E / RT}$$

وهذه المعادلة صالحة لأنها

- ① كان لها الأثر البالغ في تقدم علم الحركيات الكيميائية .
- ② أظهرت مقدار طاقة التنشيط اللازمة كمول التفاعل .
- ③ دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على ثوابت السرعة .

ومن أهم النظريات :-

1- نظرية التصادم :- ظهرت في بداية القرن العشرين واعتمدت على مفهوم التصادم الحاصل بين الجزيئات المتفاعلة «كل جزيئة تمتلك مقدار من الطاقة» وكانت النتائج التي اوجدت بهذه الطريقة مقارنة للنتائج التي تم درستها بواسطة معادلة آرينيوس .

2- نظرية المعدن المنشط :- اذت هذه النظرية التي تفسر دقيقت طائر التفاعل عبر تكوين واخلاق المعقدات الوسيطة نتيجة اقتراب الجزيئات من جهة ومغادرتها من جهة اخرى كما هنالك بعض النظريات استقرت «علم الكيمياء» الرمود ينميك الاحماضي لايجاد معادلات مستفورة في توسيع دراسة سرعة التفاعلات .

النظريات هي :-

1- نظرية التصادم

2- نظرية الحالة الانتقالية ( المعدن المنشط )

3- نظرية الغاز الجزيئي

## ١- نظرية التصادم

هذه النظرية اقترحت من قبل ماكس ولويس بين عامين 1916 - 1918 و  
دللت لتفسير حدوث التفاعلات الكيميائية وتفسير اختلاف سرعة هذه التفاعلات  
فيما بينها وتقدر على «هدم» أحداث التصادم بين الجزيئات، لتفاعلات من أجل  
حصول التفاعل» .

وعليه فإن الجزيئات حسب هذه النظرية لها بعض الملاحظات :

١- ان الجزيئات عبارة عن كرات صلبة غير مرنة بدون مراعاة زاوية  
توجيه اوتجا وضعها الفراغي

٢- يجب ان يحدث بين هذه الكرات الملمدة تصادم مرنة

٣- يجب ان تكون طاقة الجزيئات المتفاعلة عند التصادم مساوية  
للمطابقة التنشيط ولتزيد عنهما لاجل حصول التفاعل المطلوب  
وهذا يعتمد على عدة عوامل :-

٤- عدد التصادمات في الحجم «دائرا» في وحدة الزمن .

٥- الجزء الفعال لهذه التصادمات اي يجب ان تتطابق  
معادلة اربينوس عليها .

التصادم  $\Rightarrow$  يطلق تغير التمام بين الجزيئين عندما يقتربا مركزيهما من  
بعضهما البعض  $\Rightarrow$  مجموع نصفي قطريهما . أكثر بكثير من طاقة  
بين هاتين الجزيئين اما عندما تكون الطاقة مساوية لطبيوع قطري  
الجزيئة فلا يحدث هناك تصادم ولديدي هذا النوع من التفاعل .

تصادم  $\rightarrow$  الطاقة  $\ll$   $V_A + V_B$

تلامس  $\rightarrow$  الطاقة  $=$   $V_A + V_B$

الثابت في معادلة آرينيوس يعتمد على عاملين:

- ① معامل التردد الذي يمثل السرعة التي تصطم بها جزيئات المواد المتفاعلة مع بعضها والذي يحدد قيمة الكثر وبي وهذا العامل «A» لا يتأثر بتغير درجة الحرارة.
- ② معامل بولتزمان الذي يمثل الجزء الطاقي «الطاقة» من المعادلة التي يحدد الطاقة اللازمة لتنشيط جزيئات المتفاعل مصححاً بتغير درجة كبيرة بتغير درجة الحرارة.

أسباب فشل هذه النظرية

① فرضية حدوث انتقال طاقى عبر التصادم بين الجزيئات فقط لذلك تعد الطاقة الحركية الانتقالية هي الطاقة الوافية المؤثرة في حدوث التفاعل ولم تأخذ بنظر الاعتبار أشكال، لطاقات الاطرى مثل الاهتزازية والدورانية والداثرية.

② معادلة الجزيئات على انها جزيئات حرة وغير مرتبة

③ لم تأخذ بنظر الاعتبار الشكل والوضع الفراغى للجزيئة المؤدية الى حدوث التصادم الفعال حيث يجب ان تكون الجزيئة في وضع فراغى معين بعيداً عما وجود عامل الاعامة الفراغية كيمي تتمكن الجزيئات من التصادم وبالتالي حدوث التفاعل.

$$k_z = Z \cdot e^{-E/RT}$$

وحدة K  
 $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

$$k_z = \frac{N_A}{1000} \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$$



$$K_2 = \rho \cdot Z^0 \cdot e^{-E/RT}$$

$$\rho = \frac{\text{السرعة المحسوبة عملياً}}{\text{السرعة المحسوبة نظرياً}}$$

العامل الثاني  $\gamma_{AB}$  معدل المسار الحر للجزيئة

هو معدل الوافدة الواقعة بين تقادسين التي تقطعها الجزيئة فترة زمنية محددة دون ان تلتقي فيه بأي جزيئة أخرى، وهو شكل طول فاع الايونات الاقتران، المتكون نتيجة فرك الجزيئات فترة زمنية معينة من جهة ومن جهة اخرى انه يساري معدل السرعة النسبية التي تتحرك بها الجزيئة في تلك الفترة الزمنية ويمكن حسابه بواسطة قانون بولتزمان - ماكسويل المعروف ايضاً بقانون توزيع السرعة.

يمكن ايجاد معدل المسار الحر من خلال القانون :-

$$\gamma_{AB} = \left( \frac{8 K \cdot T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$K = \text{ثابت بولتزمان}$$

$$\mu = \text{الكتلة المخفضة}$$

$$\gamma_{AA} = \left( \frac{16 \cdot K \cdot T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

\* الطاقة تكون اكبر اذا كانت الجزيئة لوحد، اما اذا كانت جزيئتين فتكون الطاقة اقل.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{AA}} + \frac{1}{\mu_{BB}}$$

## من أسباب فشل نظرية التصادم الأخرى هي

ادخال قوة المعامل الهندسي  $P$  لفرض تصحيح حيث ان  $K_2$  لا يكون صحيح الا اذا ادخلنا هذا المعامل

وعند مقارنة معادلة ارينوس مع معادلة التفاعلات بسيطة فان  $1 = P$

$$K = A \cdot e^{-E/RT} \quad A = Z^{\circ}$$

اعاني التفاعلات المعقدة  $P \gg 1$  فان  $A \neq Z^{\circ}$

لذلك تكون فكرة ادخال معامل الاعاقة الفراغية غير مستحبه لانها لاتغطي التفسير المقبول طيلانتيكية كثير من التفاعلات ولا أسباب منها

- 1- ليس الرفع الفراغي هو وحده المسؤول عن الاختلاف بين قيم  $A$  وقيم  $Z$ .
- 2- عدم وجود طريقة واضحة بحتة او عملية حسابية كتة كما في قيم  $P$ .
- 3- التصادم الاعتيادي لا يطين اي تفسير للقيم العالية للتفاعل  $P$ .



## نظرية الحالة الانتقالية

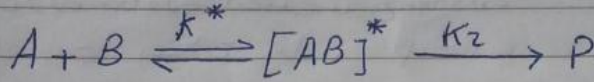


تتضمن هذه النظرية على ان التفاعلات الكيميائية يجب ان تمر بمرحلة وسيطة و هي في حالة توازن ديناميكي حراري مع المواد المتفاعلة حتى لو كان التفاعل متجانسا ومن مميزات هذه النظرية :-

- 1- تعطي المعالجة الكمية للمعامل الفراغي «  $P$  » في التفاعلات، التناثية أو التفاعلات المعقدة.
- 2- عدم افتتار المعادلة العامة لهذه النظرية على تفاعلات احادية او ثنائية مزبنة لكنها تنطبق حتى على تفاعلات ثلاثية الجزيئية.

٣٠- يمكن تطبيق هذه النظرية على التفاعلات التي تحدث في الحالة الغازية والتي من  
المعوية م ا ب مقدار العدد المتطابق « Z » لعرض النظرية الحركية للغازات.

ولهذا يمكن ان نستنتج بان فشل نظرية التصادم يعود الى ان الجزئية يجب ان  
تكون لها وضع مناسب اثناء عملية الاصطدام وهنا معالجة المقادير P في  
المعادلة العامة لها



$$k_2 = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT}$$

نتمتع المعادلة الايمونج معادلة المحدد المنظم «نظرية الحالة الانتقالية»

عند مقارنة نظرية الحالة الانتقالية مع نظرية التصادم نلاحظ الفروقات التالية:

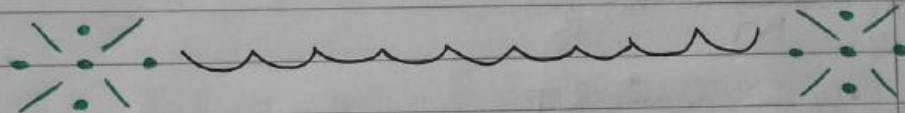
المقدار  $e^{-E/RT} = e^{-\Delta H/RT}$  وهو يعبر عن الحزبيات المتصادمة

المقدار  $\frac{k \cdot T}{h}$  هو نفس المقدار  $Z^\ddagger$  في نظرية التصادم

وهو عامل عددي يعتمد على درجة الحرارة  $\frac{k \cdot T}{h} \Rightarrow Z^\ddagger$

الفرق فقط بين النظريتين هو المقدار  $e^{-\Delta S^\ddagger/R}$

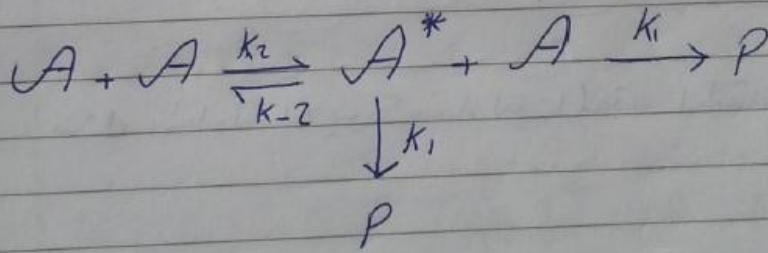
وهو عامل جديد أصغر من أجل معرفة التذبذب وهو نوع من التصحيح لعزلة الذرة التي يحمل عليها التفاعل لذلك تكون النتائج متقاربة للنتائج التي يحمل عليها عملياً.



## نظرية الغاز الجزيئي

.....

وضعت هذه النظرية من قبل العالم لندمان عام « 1921 » وقد وضع اقتراح للتصادم الذي يحمل بين الحزبيات هوننسي، التصادم ضمن الطائفة أو الحزبيات نفسها.



هذه النظرية تعتمد على الحالة المستقرة

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 [A]^2}{k_{-2} [A] + k_1}$$

تمثل المعادلة الأخيرة المعادلة النهائية لتفدية الغاز الجزيئي وهي معادلة من الدرجة الأولى لأنها تعتمد على تركيز واحد فقط .

# المحاضرة السادسة

امثلة تطبيقية لتأثير بعض العوامل على سير التفاعل :

## أمثلة تطبيقية

.....

مثال ① تتفاعل ذرات مرتبة اعتماداً على ترتيب الراد، الطاقة هو مول لتر وطاقة التنشيط = 125000 cal/mole وان ثابت اربينوس  $5 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$  فما درجة الحرارة التي يبلغ فيها عمر النصف 10 min ؟

الحل /

$$k = A \cdot e^{-\Delta E_a / RT} \quad \text{①}$$

في المعادلة رقم ① المطلوب فيها هو  $T$  لكن يوجد نصفين فيها ثابت السرعة  $k$  وموحد بحده من قانون فترة عمر النصف للمرتبة الاولى ولبسبب استخدام قانون عمر النصف للمرتبة الاولى حسب صيغته ثابت اربينوس

$$t_{0.5} = 10 \times 60 = 600 \quad \text{نحول الدقائق الى الثواني} \quad \text{⊗}$$

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k} \Rightarrow k = \frac{0.693}{600}$$

$$k = \frac{0.693}{600} = 1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

نعوض في ①

$$1.15 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{13} e^{-125000 / 1.9 T} \Rightarrow \frac{1.15 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{13}} = e^{-125000 / 1.9 T}$$

$$2.3 \times 10^{-17} = e^{-125000 / 1.9 T} \quad \text{نأخذ ln للطرفين لنقلهم من } e^x$$

$$\ln 2.3 \times 10^{-17} = \ln e^{-125000 / 1.9 T} \Rightarrow \ln 2.3 \times 10^{-17} = -125000 / 1.9 T$$

$$-38.31 = \frac{-125000}{1.9 T} \Rightarrow (-38.31)(1.9 T) = -125000$$

$$-72.79 T = -125000 \Rightarrow T = \frac{-125000}{-72.79} = 1717.26 \text{ K}$$

مثال ٢) ما هي الطاقة التنشيطية اللازمة لزيادة ثابتة السرعة ثلاث أمثال قيمتها  
 إذا عتبارياً عند ما ترتفع درجة الحرارة بمقدار ١٥ كلفن عن درجة حرارتها  
 الأولى 300 كلفن؟  
 الحل

$$K_2 = 3K_1 \quad T_1 = 300 \quad T_2 = 300 + 10 = 310$$

$$R = 1.9$$

ملاحظة لوقال ان درجة الحرارة تتضاف بمقدار ١٥ كلفن  
 سوف نضرب  $10 \times$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{3K_1}{K_1} = \frac{E}{1.9} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right]$$

$$\ln 3 = \frac{E}{1.9} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right]$$

$$1.09 = \frac{E}{1.9} \left( \frac{310 - 300}{(300)(310)} \right)$$

$$1.09 = \frac{E}{1.9} \left( \frac{10}{93000} \right)$$

$$1.09 = \frac{E}{1.9} (1.07 \times 10^{-4})$$

$$E = \frac{1.09 \times 1.9}{1.07 \times 10^{-4}} = \frac{2.071}{1.07 \times 10^{-4}} = 19355.14 \text{ J/mol}$$

نقسم على 1000 لاننا استخدمنا  $R = 1.9$

$$E = 19.355 \text{ Kall. Mole. } ^\circ\text{K}$$



مثال ⑩ إذا كانت طاقة التنشيط لتفاعل معين متساوي 80000 جول/مول  
 احس قيمة  $k_1$  عندما تكون درجة الحرارة  $37^\circ\text{C}$  وعندما تكون  
 درجة الحرارة  $27^\circ\text{C}$  ؟  
 الحل / حول درجة الحرارة من المئوية الى المطلقة

$$T_1 = 37 + 273 = 310 \text{ K}^\circ$$

$$T_2 = 27 + 273 = 300 \text{ K}^\circ$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{80000}{8.314} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right]$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{80000}{8.314} \left[ \frac{310 - 300}{300 \times 310} \right]$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = 1.034658472$$

أخذ  $e^x$  للطرفين لتخلص من  $\ln$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{1.034658472}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 2.812 \text{ s}^{-1}$$

مثال ٤) إذا كانت قيمة ثابت السرعة لتفك غاز أكسيد النيتروجين يساوي  $0.135 \text{ mole} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  عند درجة حرارة  $(694^\circ\text{C})$  وكانت  $k$  يساوي  $27.40740741 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  عند درجة حرارة  $(812^\circ\text{C})$  احسب طاقة التنشيط وقيمة عامل التردد وثابت السرعة (k) عند ما تكون درجة الحرارة  $(550^\circ\text{C})$ ؟  
الحل/ تحويل درجة الحرارة إلى المطلقة

$$T_1 = 694 + 273 = 967 \text{ K}^\circ$$

$$T_2 = 812 + 273 = 1085 \text{ K}^\circ$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right] \Rightarrow \ln \frac{27.40740741}{0.135} = \frac{E}{8.314} \left[ \frac{1085 - 967}{967 \times 1085} \right]$$

$$\ln 27.40740741 = \frac{E}{8.314} (1.124671772 \times 10^{-4})$$

$$E = \frac{3.31081332 \times 8.314}{1.124671772 \times 10^{-4}} = 244747.8689 \text{ J/mol}$$

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

$$0.135 = A e^{-244747.8689 / 8.314 \times 967}$$

$$0.135 = A \cdot 6.010713132 \times 10^{-14} \Rightarrow A = \frac{0.135}{6.010713132 \times 10^{-14}} = 2.245989736 \times 10^{12} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

القيمة ثابتة السرعة k عندما تكون درجة الحرارة  $550^\circ\text{C}$

$$T = 550 + 273 = 823 \text{ K}^\circ$$

$$k = A e^{-E/RT} \Rightarrow k = 2.24 \times 10^{12} e^{-244747.8689 / 8.314 \times 823}$$

$$k = (2.24 \times 10^{12}) (2.92 \times 10^{-16})$$

$$k = 6.5408 \times 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

مثال ٥

احسب مقدار طاقة التنشيط لتفاعل كيميائي يتضاعف فيه ثابت سرعة التفاعل عند تغير درجة الحرارة من  $300\text{ K}^\circ$  إلى  $310\text{ K}^\circ$  ؟

$$E = ?$$

$$T_1 = 300$$

$$T_2 = 310$$

الحل /

وبما ان ثابت السرعة يتضاعف

$$K_2 = 2K_1$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{2K_1}{K_1} = \frac{E}{8.314} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right]$$

$$\ln 2 = \frac{E}{8.314} \left[ \frac{310 - 300}{(300)(310)} \right]$$

$$0.693 = \frac{E}{8.314} (1.075 \times 10^{-4})$$

$$(0.693)(8.314) = 1.075 \times 10^{-4} E$$

$$E = \frac{0.693 \times 8.314}{1.075 \times 10^{-4}}$$

$$E = 53596.29767 \text{ J.mol}^{-1}$$

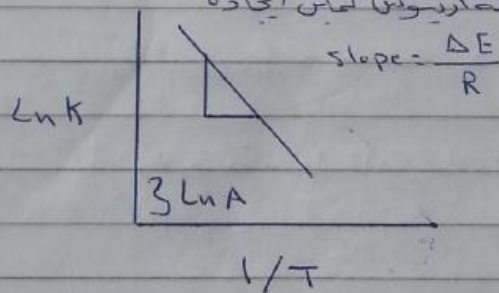
مثال ① في محاولة دراسة حركية تفكك الاسترل إيثايد تم قياس ثوابت السرعة للتفكك لدرجة حرارة مختلفة كما في الجدول التالي

T/K	700	730	760	790	810	840
K/s <sup>-1</sup>	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17

أجب لطاقتة التنشيط ومعامل التردد ؟

الحل/ حل بطريقتين

① الرسم الأول يكون الرسم من صيغة  $\ln k$  مقابل  $1/T$  استخرج طاقتة التنشيط ومعامل التردد بالتقريبين في معادلة آرينيوس يمكن إيجاده



$$A = K \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

② استخراج

③ طريقة التقريبين

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

$$\ln \frac{0.035}{0.011} = \frac{E}{8.314} \left( \frac{730 - 700}{700 \cdot 730} \right)$$

$$E = 163912.831 \text{ J/mol}$$

$$k = A \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

$$0.011 = A \cdot e^{-163912.831/8.314 \cdot 700}$$

$$A = 1.87 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

مثال ٤) في تفاعل ما فإن قيمة  $\Delta S = 83 \text{ kg. mole}^{-1}$  عند مضاعفة قيمة  $\Delta S$  التي  $166 \text{ kg. mole}^{-1}$  فما هو تأثيرها على سرعة التفاعل؟

الحل  
عند مضاعفة قيمة  $\Delta S$  فإن قيمة  $\frac{RT}{N_0 \cdot h}$  وقيمة  $e^{\frac{\Delta H}{RT}}$

تكون ثابتة ومتساوي ①

$$K = \frac{RT}{N_0 \cdot h} e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$K_1 = e^{\frac{83}{8.3}} = 2 \times 10^4$$

$$K_2 = e^{\frac{166}{8.3}} = 5 \times 10^8$$

ولمعرفة مدى تأثيرها على السرعة الابتدائية نقسم  $K_2$  على  $K_1$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{5 \times 10^8}{2 \times 10^4} = 25$$

من يزيد بمقدار 25 عن السرعة الابتدائية  
وهناك ملاحظة ثانية لمعرفة مدى تأثيرها على السرعة الابتدائية

$$K_1 = \frac{RT}{N_0 \cdot h} 2 \times 10^4 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{①}$$

$$K_2 = \frac{RT}{N_0 \cdot h} 5 \times 10^8 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{②}$$

نقسم المعادلة ② على ① لنحصل على

$$\frac{K_2}{K_1} = 25$$

من يزيد بمقدار 25 عن السرعة الابتدائية

مثال ٧) ان التخلُّك الحراري لـ 2-Nitro propane يجري عند درجة حرارة مقارنها مع سرعة لتفوية بن propane فإذا علمت ان ثابت السرعة يساوي  $k = 1.1 \times 10^{11} e^{-164/RT} \text{ s}^{-1}$  . أجب ① فترة عمر النصف ② انزوي التفاعل؟

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k} \quad \text{①}$$

$$k = 1.1 \times 10^{11} e^{-164/8.3(300+273)}$$

$$k = 1.06 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

نعوض في معادلة ①

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{1.06 \times 10^{11}} = 6.53 \times 10^{-12} \text{ sec}$$

اطا انزوي التفاعل

$$k = \frac{RT}{N_0 \cdot h} \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

# المحاضرة السابعة

## التفاعلات المعقدة Complex Reactions

هناك نقطتين أساسيتين للتعريف بين التفاعلات البسيطة والمعقدة:

أ. التفاعلات المعقدة لا تتبع قانون السرعة التفاضلي العام (أي قانون سرعة التفاعلات البسيطة)

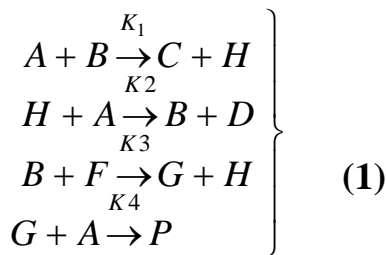
$$\text{Rate} = K_n [A]^\alpha [B]^\alpha [C]^\alpha$$

أي لا تستطيع تحديد مرتبتهما من المعادلة.

ب. التفاعل المعقد يحدث بأكثر من خطوة واحدة أي انه كل تفاعل يتم بخطوتين لا أكثر يسمى تفاعل معقد

مثال

تفاعل رقم (1) هو تفاعل معقد لأنه يمر بأربعة خطوات لكل خطوة (K) مختلف حيث أن جميع الخطوات تتم بوقت واحد.



## أنواع التفاعلات المعقدة

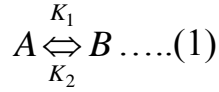
2. التفاعلات المتوازنة.

3. التفاعلات المتتالية (المتعاقبة).

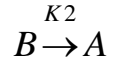
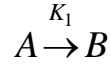
4. التفاعلات الانعكاسية.

5. التفاعلات التسلسلية.

### 1. التفاعلات الانعكاسية Reversible Complex Reactions



لماذا هذا التفاعل معقد لأنه يتم بخطوتين

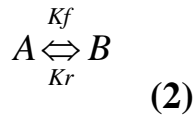


لماذا التفاعل أعلاه تفاعل انعكاسي. لأن المتفاعلات تعطي نواتج والنواتج تعطي متفاعلات

وصولاً إلى حالة التوازن

**$K_1 = K_f$  Forward أمامي**

**$K_2 = K_r$  Reward, Backward خلفي انعكاسي**



عندما نعبر عن السرعة بدلالة A يكون استهلاك لأنه أساساً مستهلك

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_f[A] - K_r[B] \quad (3)$$

إذا نعني بوصول التفاعل إلى حالة التوازن:



1. إن تراكيز كل من A و B يصل إلى حالة التوازن

$$[A] = [A]_{eq}$$

$$[B] = [B]_{eq}$$

إذن في درجة حرارة معينة يصل التفاعل الانعكاسي إلى حالة التوازن بتراكيز ثابتة تسمى

$$[A]_{eq} \text{ و } [B]_{eq}$$

2. الشرط الثاني لتفاعلات التوازن

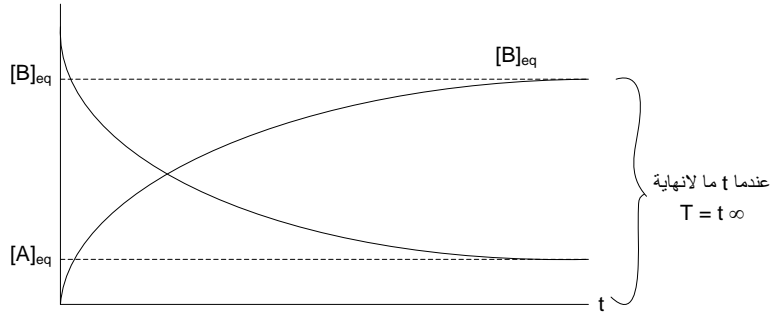
إن سرعة التفاعل الأمامي تساوي إلى سرعة التفاعل الخلفي وإن سرعة (A) تساوي صفر

$$\frac{d[A]}{dt} = 0$$

وكذلك سرعة B تساوي الخلفي والتراكيز ثابتة  $\frac{d[B]}{dt} = 0$  عند التوازن

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = 0$$

كما إن سرعة التفاعل الأمامي تساوي الخلفي والتراكيز ثابتة.



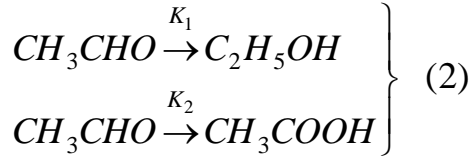
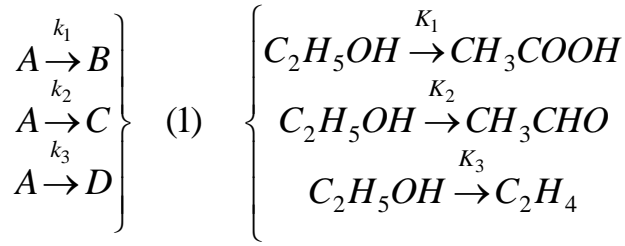
سؤال/ متى يصل التوازن الانعكاسي إلى التوازن؟

الجواب/ عند  $t_{\infty}$  أما في التفاعلات غير الانعكاسية (باتجاه واحد) يعني كل A يتحول  $\leftarrow x$

يعني أن تراكيز المواد المتفاعلة

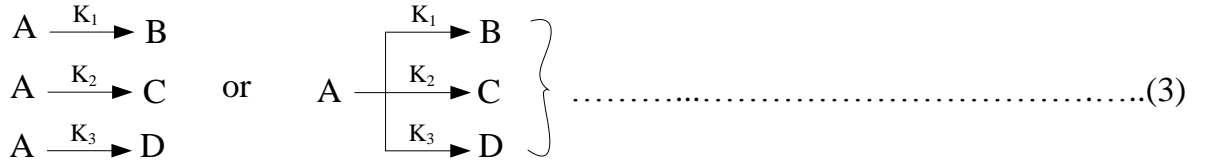
التفاعلات المتوازية Parallel- Complex Reactions

في التفاعلات المتوازية متفاعل رئيسي يعطي نواتج مختلفة:



بشكل عام يمكن أن تأخذ التفاعل المتوازي التالي:

هناك أربعة مكونات للتفاعل



السرعة بدلالة استهلاك (A)

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] + K_2[A] + K_3[A] \quad (4)$$

هذه هي المعادلة التفاضلية لاستهلاك A

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K_1 + K_2 + K_3) A \quad (5)$$

$$R = (K_1 + K_2 + K_3) \quad (6)$$

$$\therefore -\frac{d[A]}{dt} = R[A] \quad \text{لأن المتفاعل أس واحد}$$

هل يمكن حلها مباشرة؟ نعم

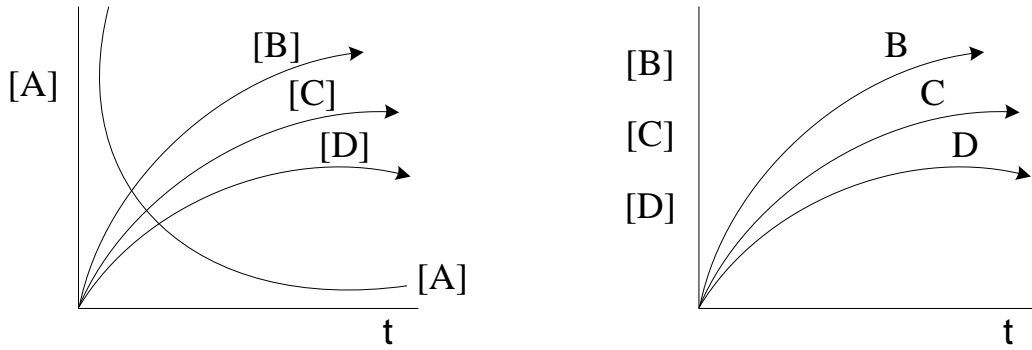
$$[A] = [A]_0 e^{-Rt} \quad (8)$$

سؤال/ في التفاعل المتوازي المادة المتفاعلة تسلك سلوك ماذا؟

الجواب/ تسلك سلوك تفاعل من المرتبة الأولى ولكن R هو مجموعة ثوابت سرع الخطوات كلها.

في التفاعلات المتوازية النسبة بين تركيز أي ناتجين يساوي النسبة بين ثوابت سرعتين تكوينهما.

الشكل البياني



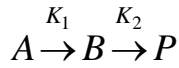
أي التراكيز أكبر حسب K كلما كبرت كبر الناتج.

### Consecutive Reactions المتعاقبة أو المتتالية

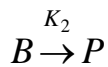
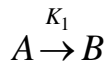
تعريف التفاعلات المتتالية المعقدة: متفاعل معين يعطي مركباً وسطياً وهذا بدوره يعطي

ناتج متفاعل معين

إن أبسط التفاعلات المتعاقبة هي التي تكون من المرتبة الأولى ونجد متعكسة.



Intermediate (28)



ما هي مكونات التفاعل؟ هي P و B و A

مرتبة أولى

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] \quad (29)$$

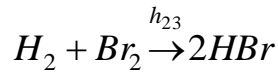
$$[A] = [A]_0 e^{-K_1 t} \quad (30)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B] \quad (31)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A]_0 e^{-K_1 t} - K_2[B] \quad (32)$$

### Chain Complex Reactions التفاعلات المتسلسلة (التسلسلية)

التفاعل التسلسلي: هو سلسلة من التفاعلات المتتالية والتي تتكون خلالها الذرات والجذور الحرة الفعالة كمركبات وسطية أن تكون الذرات والجذور الحرة هي التي تجعل التفاعلات التسلسلي غير خاضع للدوال البسيطة.



يمر التفاعل التسلسلي بثلاث خطوات رئيسية:

الخطوة الأولى: وتسمى خطوة البدء أو الشروع Initiation step في هذه الخطوة تمتص إحدى المواد المتفاعلة طاقة ( $h\nu$ ) مكونة جذور حرة (Free Radicals).

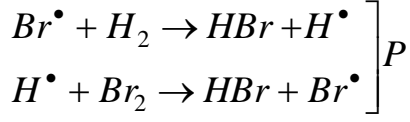


ويرمز لهذه الخطوة (I) وهي تحتاج طاقة عالية لحدوثها.

الخطوة الثانية: وتدعى خطوة النمو أو التكاثر:

Propagation Step

في هذه الخطوة تهاجم الجذور الحرة المتكونة في الخطوة الأولى المتفاعل الثاني مكونة ناتج وجذور حرة أخرى جديدة لتهاجم بدورها المواد المتفاعلة مكونة ناتج وهكذا.



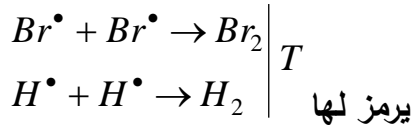
خطوة النمو تتكون النواتج ويرمز لها بالرمز (P)

ملاحظة:

قد يهاجم أحد الجذور الحرة المتكونة في خطوة النمو. الناتج فيعيق من حركة أو سرعة التفاعل وتسمى مثل هذه الخطوة إن وجدت بخطوة الإعاقة.

### **$H^{\bullet} + HBr \rightarrow H_2 + Br^{\bullet}$ } Retardation Step**

الخطوة الثالثة: خطوة الانتهاء أو الإنهاء Termination Step في هذه الخطوة تمتد الجذور الحرة مع بعضها البعض مكونة جزيئات مستقرة منهيبة التفاعل وتحتاج هذه الخطوة دائماً إلى أقل طاقة ممكنة.



### **تعريف:**

3. حوامل السلسلة: تعتبر الجذور الحرة المتكونة في خطوة البدء أو خطوة النمو المسؤولة عن التفاعل وتسمى حوامل السلسلة.

4. التفاعلات التسلسلية المتفرعة: Branching Chain Reactions

في حالة عدم استهلاك حوامل السلسلة المتكونة في خطوة البدء والنموذجي في خطوة الإنهاء يتسبب وجودها بتكوين تفاعلات سلسلة جانبية مؤدية إلى أن يصبح التفاعل التسلسلي تفاعل تسلسلي متفرع خاصة في التفاعلات الغازية.

### التفاعل التسلسلي الانفجاري: Explosive Chain Reactions

قد يتسبب عدم استهلاك جميع حوامل السلسلة في خطوة الانتهاء تفاعل تسلسلي متفرع تتكون في خطواته غازات هذه الغازات تزيد الضغط الكلي للتفاعل وبالتالي سوف (تصل سرعة التفاعل إلى ما لانهاية) عندها يسمى التفاعل بتفاعل التسلسلي الانفجاري. وقد ترتطم الغازات المتحررة في التفاعل التسلسلي الانفجاري بجدران الإناء فتفقد طاقتها ويرجع التفاعل إلى سيره الطبيعي ليصل مرة أخرى إلى نقطة انفجارية جديدة

