

محاضرات الكيمياء الفيزيائية
(Physical Chemistry)
للمرحلة الثالثة

اعداد الاساتذة

د. ظافر د. احمد د. سندس

2024-2025

References

المصادر

1. الكيمياء الفيزيائية الحركية تأليف علي الطيار وعلي الطائي جامعة بغداد (1989).
2. الكيمياء الفيزيائية الحركية تأليف محسن البيرماني وجماعته جامعة بغداد (1984).
3. مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية تأليف علي عبد الحسين سعيد جامعة البصرة (1980).
4. الكيمياء الفيزيائية تأليف كوردن بارو ترجمة أحمد عزام (1982) فص 19 ص 712.
5. مسائل وحلول في الكيمياء الفيزيائية أنيس النجار وخالد العاني جامعة بغداد (1984).
6. الكيمياء الفيزيائية الحركية تأليف الاستاذ الدكتور عمر الهزازي جامعة ام القرى (2020).

References

المصادر

1. Danils and Alberty "physical Chemistry" John wiley adson New York (1984) (ch.10) P.300.
2. Robert and Alberty 3th edition (2001) chapter (18).
3. P.W. Atkins Physical chemistry sixth edition 1998 chapter 25-26.
4. Essentials of physical chemistry A Run Bahl B.S. Bahl G.D. Tull S. Chan company LTD. 2000.

س1: ما الفرق بين بين الثرمودينميك والكيمياء الحركية؟

ج/ الثرمودينميك يهتم بدراسة الحالة الابتدائية والتهائية للنظام ويهتم بالتوازن بين الحالتين وليس له علاقة كيف تتحول المادة من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية بينما تهتم الكيمياء الحركية بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة عليها واليات التحول المواد من الحلة الابتدائية الى الحالة النهائية والزمن التي تحتاجه هذه العملية .

الكيمياء الحركية: هو العلم الذي يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها او هو العلم الذي يهتم بالمسالك التي يتحول فيها النظام من المتفاعلات الى النواتج .

س/ ما فائدة الكيمياء الحركية ؟

ج/ 1- سرعة التفاعلات الكيميائية Rate of chemical reactions

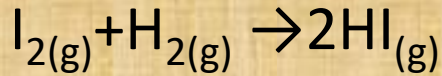
وجميع العوامل المؤثرة عليها من جميع مثل (التركيز – الضغط – درجة الحرارة – عوامل مساعدة الخ)

2- الية التفاعلات الكيميائية Mechanism of chemical Reaction:

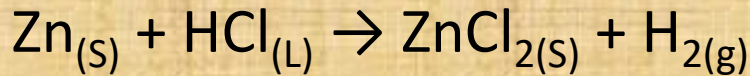
أي تدرس الخطوات الحقيقية التي تمر بها التفاعل للانتقال من المتفاعلات الى النواتج

س/ ماذا نستخدم في الكيمياء الحركية انظمة مغلقة او مفتوحة ؟
ج/

انواع التفاعلات الكيميائية :
دراسة الكيمياء الحركية يتطلب معرفة نوع التفاعل الكيميائي
أ- التفاعلات المتجانسة Homogenous



ب- التفاعلات الغير متجانسة Heterogeneous



Rate of chemical reaction

سرعة التفاعل الكيميائي

السرعة ويرمز لها بـ R هو تغير دالة ما في وحدة الزمن (بشكل عام)

تعريف السرعة في الفيزياء: سرعة اتجاهية اذن هي كمية متجهة او اتجاهية Vector

quantity

وتعريفها في الكيمياء: متفاعلات تعطي نواتج أي ان السرعة عددية Scale quantity

معدل التفاعل أو معدل سرعة التفاعل الكيميائي
هو معدل التغير في كميات (تركيز) المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة الزمن. أو
معدل تغير نواتج التفاعل في وحدة الزمن أي أنه عبارة عن الزيادة في تركيز المواد
الناتجة بمرور الزمن وتكوين الناتج.

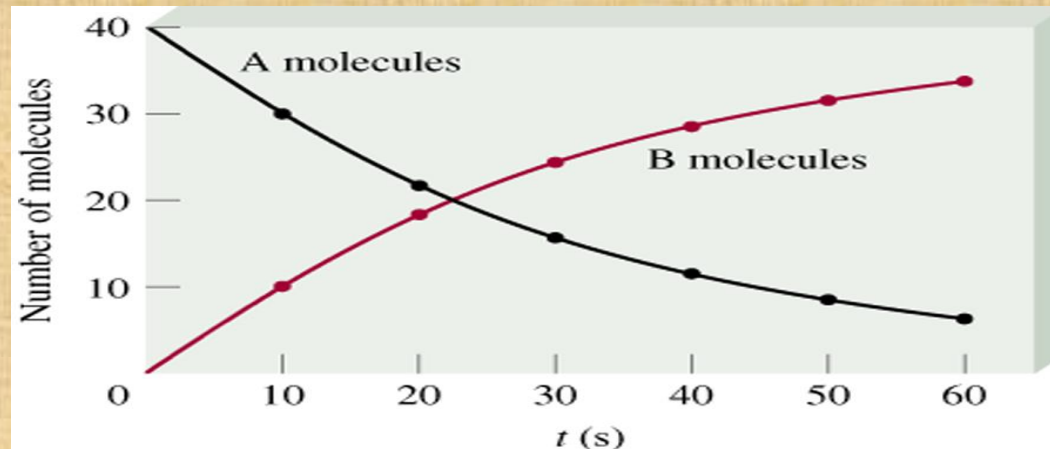


السرعة هي معدل النقصان في تراكيز المتفاعلات الى التغير في الزمن

$$rate = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{(A_2 - A_1)}{(t_2 - t_1)} \quad or \quad -\frac{dp}{dt} = \frac{(P_{A_2} - P_{A_1})}{(t_2 - t_1)}$$

السرعة هي معدل الزيادة في تراكيز النواتج الى التغير في الزمن

$$rate = \frac{d[B]}{dt} = \frac{(B_2 - B_1)}{(t_2 - t_1)} \quad or \quad \frac{dp}{dt} = \frac{(P_{B_2} - P_{B_1})}{(t_2 - t_1)}$$



السرعة العامة للتفاعل

هي السرعة بدلالة مول واحد من اي مكون

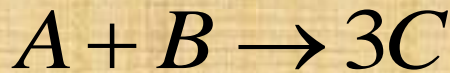
$$R = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$



$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

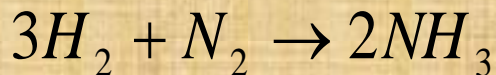
مثال

جد سرعة التفاعل الكيميائي بدلالة A ثم جد تركيز C بالنسبة للتفاعل التالي :
حيث يتغير تركيز A من 0.1 M الى 0.01 M خلال 10 sec



مثال

احسب مقدار الناتج من الامونيا في 10 min اذا علمت ان السرعة بدلالة استهلاك النروجين 0.002 M



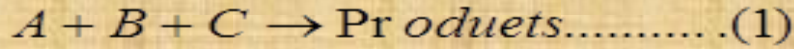
مثال

يتغير تركيز A من 0.2 M الى 0.1 M خلال 1 min , ا- جد سرعة التفاعل العامة
ب - السرعة بدلالة D و B ج- جد مقدار ما يتكون من D خلال نفس الفترة الزمنية
لتفاعل A :



قانون سرعة التفاعل

قانون فعل الكتلة Law of Mass action الذي ينص بأن سرعة التفاعل تتناسب تناسباً طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعاً للأس معينة.



$$\text{Rate} \propto [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} \dots\dots\dots (2)$$

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

β مرتبة التفاعل B , α مرتبة التفاعل A , γ مرتبة التفاعل C
K ثابتة سرعة التفاعل Rate constant

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

حيث n يسمى مرتبة التفاعل reaction order
امثلة

$$\text{Rate} = k[A]^1 [B]^1 [C]^1$$

$$\text{Rate} = k[A]^2 [B]^1$$

وحدات ثابت معدل السرعة (k) تعين من خلال العلاقة التالية:

$$[Concentration]^{(1-n)} \cdot (time)^{-1}$$

وحدات ثابت سرعة التفاعل النوعي (K)	درجة التفاعل
وزن جزيئي/لتر/ثانية $ML^{-1} Sec^{-1}$	$n = 0$
$M^{1/2} L^{1/2} Sec^{-1}$	$n = 1/2$
Sec^{-1}	$n = 1$
$L^{1/2} M^{1/2} Sec^{-1}$	$n = 3/2$
$L M^{-1} Sec^{-1}$	$n = 2$
$L^2 M^{-2} Sec^{-1}$	$n = 3$

جزيئية التفاعل (Molecularity) ومرتبة التفاعل (Order reaction)

جزيئية التفاعل : هي عدد الذرات او الايونات او الجزيئات الفعلية المشتركة في التفاعل الموزون عند بدايته مثل



مرتبة التفاعل : هو مجموع الاسس لتراكيز الابتدائية او المتبقية مثل

$$\frac{dx}{dt} = k[a - x] [b - x]$$

س/ ما هو الفرق بين جزيئية التفاعل ومرتبة التفاعل ؟

ج/1- جزيئية التفاعل تستنتج نظريا من المعادلة الموزونة ولها علاقة بعدد المولات بينما مرتبة التفاعل تستنبط بالتجربة وليس لها علاقة بعدد المولات .

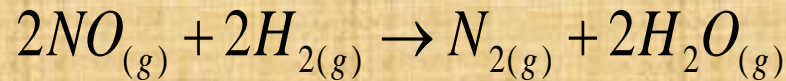
2- من الممكن مرتبة التفاعل ان تاخذ قيم الصف او اعداد صحيحة او كسور بينما جزيئية التفاعل تاخذ اعداد صحيحة .

3- جزيئية التفاعل لتفاعل متعدد الخطوات تخص كل خطوة على حدة بينما مرتبة التفاعل يخص كل خطوة و مجمل التفاعل .

ولاجل توضيح ان ليس في كل الحالات الجزيئية تساوي مرتبة التفاعل نطبق المثال التالي

مثال

حدث التفاعل التالي بين غاز اول اوكسيد النتروجين وغاز الهيدروجين وفق المعادلة الاتية



ومن خلال متابعة التغير الحاصل في الضغط لمزيج التفاعل الغازي جمعت المعلومات الاتية

Pressure/atm	Exp.1	Exp.2	Exp.3
P(NO)/atm	0.5	0.5	0.25
P(H ₂)/atm	0.2	0.1	0.2
dp/dt / atm/min	0.0048	0.0024	0.0012

ما هي مرتبة التفاعل بالنسبة للمواد المتفاعلة وللتفاعل العام ثم احسب القيمة العددية لثابت معدل سرعة التفاعل ؟

توضيح الرموز

- 1- a = التركيز الابتدائي 2- x = تركيز المتكون 3- $a-x$ = تركيز المتبقي
4- k = ثابت معدل السرعة 5- d = التغير التناهي بالصغر او الغير محسوس
6- Δ = التغير المحسوس 7- t = زمن التفاعل 8- dx/dt = معدل سرعة التفاعل
9- $t_{1/2}$ = هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة

معادلة الخط المستقيم

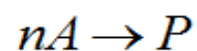
$$1 - y = ax$$

$$2 - y = ax + b$$

$$3 - y = ax - b$$

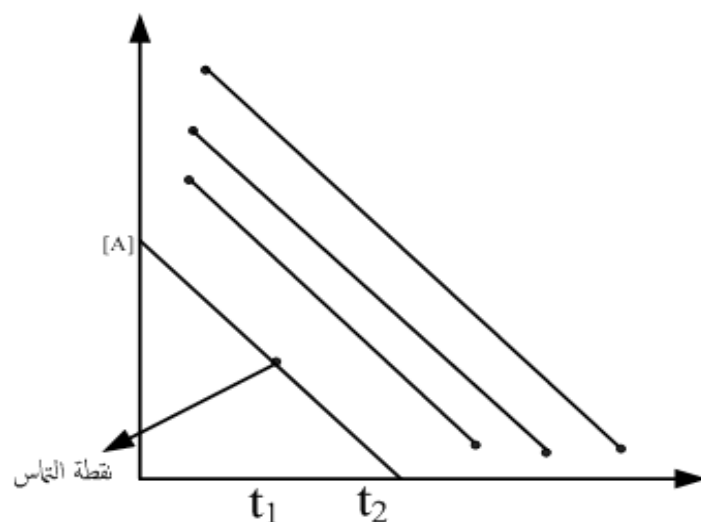
$$4 - y = -ax + b$$

المعادلة التفاضلية للسرعة: Differential Rate Law (قانون السرعة التفاضلية)



$$Rate = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

السرعة بدلالة (A)



(أي لا تستطيع معرفة موقع A و t اطلاقاً الا باستخدام المجهر)

انواع التفاعلات حسب المرتبة n

نقصد بالمرتبة n بان التفاعلات قد تكون اعداد صحيحة (0,1,2,3) وقد تكون كسرية (0.5,1.5,2.5)

وفيما يلي جدول يوضح التفاعلات حسب مراتب التفاعل ومعادلات سرعة التفاعل بشكلها التفاضلي

اسم المرتبة	معادلة سرعة التفاعل التفاضلية
الصفريّة	$\frac{dx}{dt} = k_0$
الاحادية	$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x]$
الثنائية متساوية التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x]^2$
الثنائية مختلفة التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x][b - x]$
الثلاثية متساوية التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_3[a - x]^3$
الثلاثية مختلفة التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x][b - x][c - x]$
النصفية	$\frac{dx}{dt} = k_{0.5}[a - x]^{0.5}$
الواحد والنصف	$\frac{dx}{dt} = k_{1.5}[a - x]^{1.5}$
الاثنين والنصف	$\frac{dx}{dt} = k_{2.5}[a - x]^{2.5}$

zero order reactions تفاعلات المرتبة الصفرية

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

الشكل التكاملي

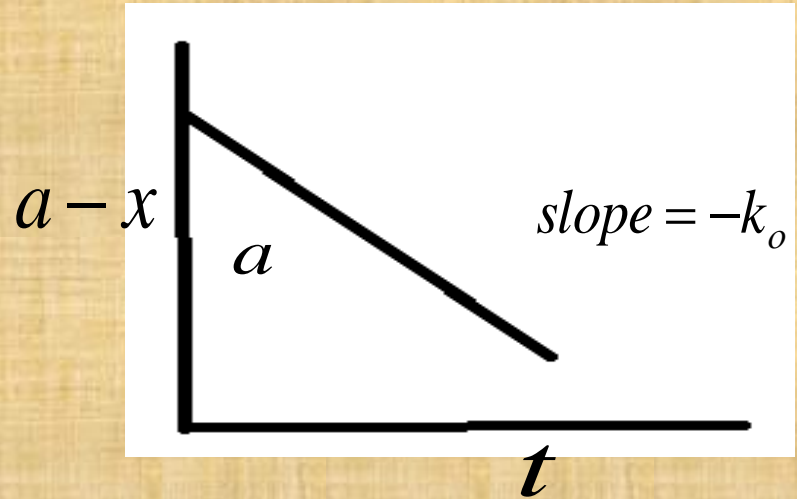
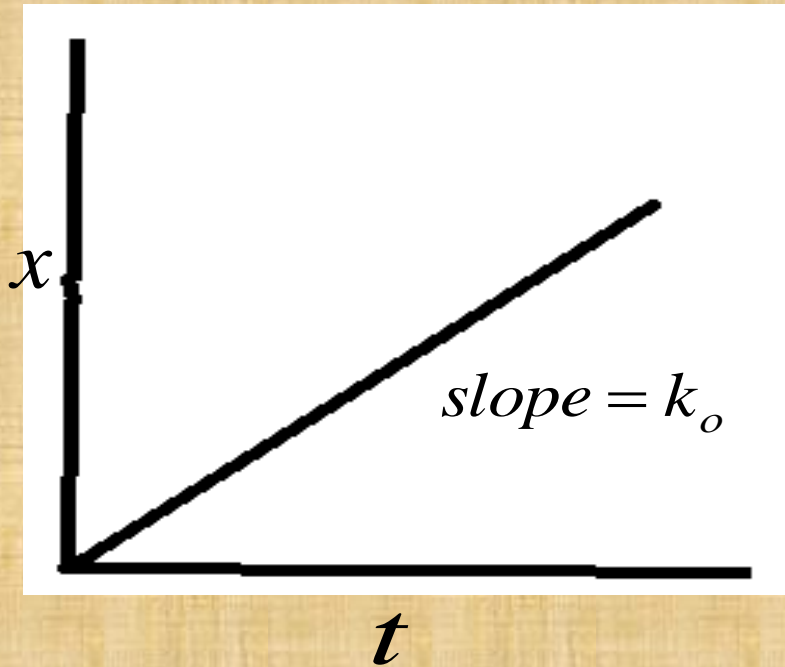
$$x = k_0 t$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

شكل اخر للمرتبة الصفرية

$$a - x = -k_0 t + a$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الصفرية = $\text{mol.liter}^{-1} . \text{time}^{-1}$

مثال 1: تفكك الامونيا فوق التنكستن (تفاعل من المرتبة الصفرية) وجد ان 20 % من الامونيا تفكك في زمن مقداره 35 ثانية ما هو الزمن اللازم لتفكك 85 % من الامونيا?

مثال 2: التفاعل التالي $A \rightarrow B$ وجدت النتائج له $A=0.2, 0.1$ $R=0.001, 0.001$ على التوالي جد مرتبة هذا التفاعل وقيمة k

مثال 3: جد علاقة زمن $t_{3/4}$ لتفاعلات المرتبة الصفرية ثم اوجد العلاقة بين زمن $t_{3/4}$ و $t_{1/2}$ ؟

تفاعلات المرتبة الاولى first order reactions

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x]$$

الشكل التكاملي

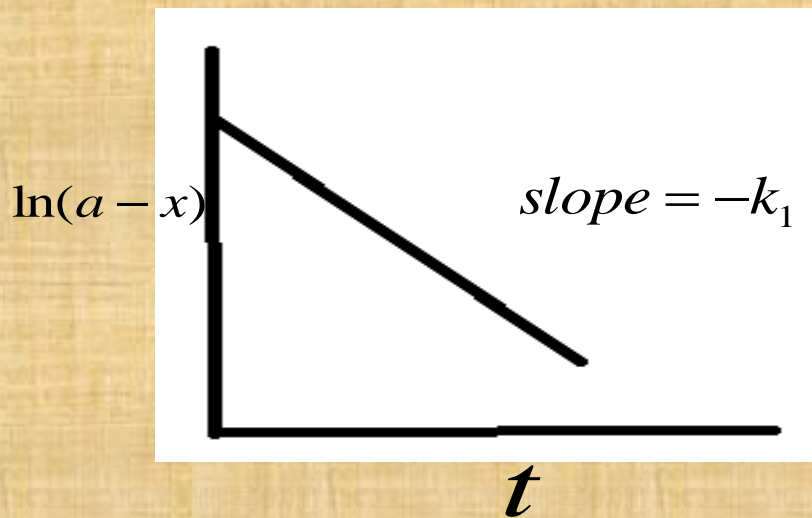
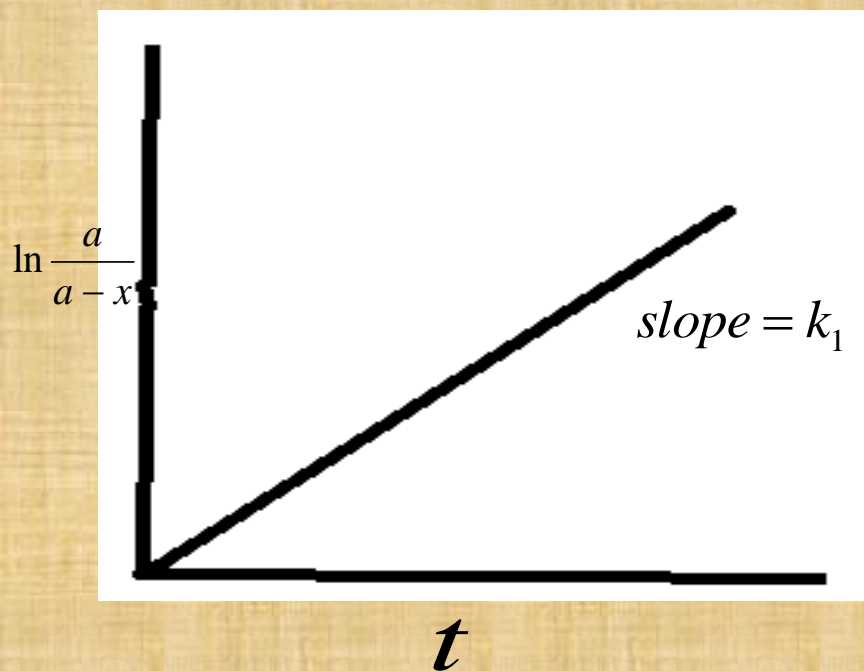
$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

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

شكل اخر للمرتبة الاولى

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



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الاولى = time^{-1}

مثال 1: تفاعل من المرتبة الاولى يجري بدرجة 500K وجد ان ما يتفكك منه 0.50 خلال دقيقة واحدة اوجد ما يتفكك منه في ساعة واحدة ثم اوجد زمن عمر النصف لهذا التفاعل ؟

مثال 2: تفاعل من المرتبة الاولى وجد ان زمن عمر النصف = 100 sec احسب ثابت السرعة وتركيز المادة المتفاعلة بعد مرور 250 sec ؟

يمكن التعبير عن قانون سرعة التفاعل للمرتبة الاولى بدلالة الحجم بدلا من التراكيز :

$$a = (V_{\infty} - V_o)$$

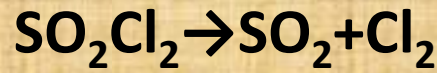
$$x = (V_t - V_o)$$

$$a - x = (V_{\infty} - V_t)$$

$$\ln(V_{\infty} - V_t) = -k_1 t + \ln(V_{\infty} - V_o)$$

مثال 3: تتحلل خلاات المثيل في الماء في درجة حرارة 298 K ثم يسحح الناتج مع هيدروكسيد الصوديوم , احسب ثابت السرعة من الجدول التالي علما ان التفاعل من المرتبة الاولى ؟

t/sec	339	1242	2745	4546	∞
V/ml	26.3	27.8	29.7	31.81	40

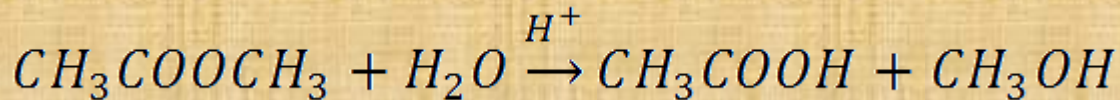


مثال 4 : التفاعل التالي

وجد ان 0.35 من SO_2Cl_2 يتفكك خلال 12 min اوجد الزمن اللازم لتفكك 0.97 من هذه المادة ثم اوجد ما يتبقى خلال ساعة واحدة علما ان التفاعل من المرتبة الاولى ؟

المرتبة الكاذبة

هي تفاعلات تحقق معادلة الرتبة الأولى مع اعتبار ان اكثر من مادة متفاعلة تكون في التفاعل وان وجود تركيز مادة أو أكثر من مواد التفاعل بكمية زائدة في حيز التفاعل يبقى تركيزها ثابتا تقريبا خلال التفاعل مما يؤدي إلى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بشكل ملحوظ بهذا التركيز أو التراكيز ,مثال التحلل المائي لخلات المثيل



تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز

equal concentration second order reactions

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x]^2$$

الشكل التكاملي

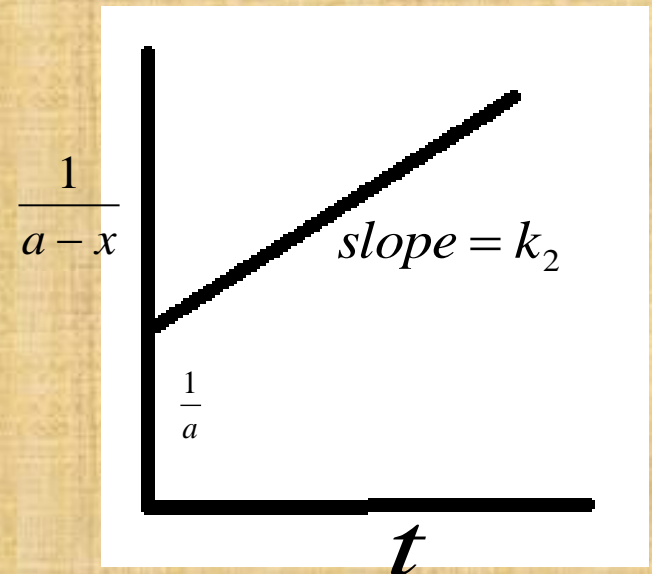
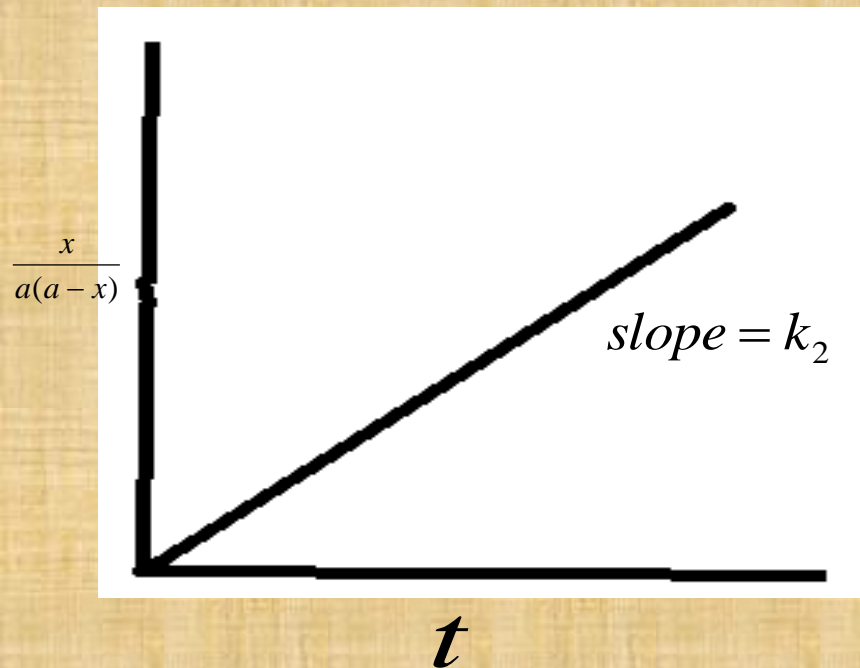
$$\frac{x}{a(a - x)} = k_2 t$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak_2}$$

شكل اخر للمرتبة الثانية

$$\frac{1}{a - x} = k_2 t + \frac{1}{a}$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثانية متساوية التراكيز = $\text{mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1}$

مثال 1 : تحلل خلاات الاثيل تفاعل من المرتبة الثانية مع 0.1M من الاستر والقاعدة وجد بعد مرور 35 sec ان تحلل من الاستر 17 % ,جد ا) ثابت السرعة ب) الزمن اللازم لتحلل 50 % من الاستر ج) كمية الغير متحللة بعد مرور 30 min ?

مثال 2 : ما هو الزمن اللازم لاستهلاك 20% من متفاعلات التفاعل التالي $A+B \rightarrow P$ حيث تم خلط حجوم متساوية من 0.01 M من كل A وB علما ان $K_2 = 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$?

مثال 3: جد الزمن اللازم لاستهلاك $\frac{3}{4}$ من التركيز الابتدائي في تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز ثم جد العلاقة بين $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ لتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز?

تفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز

different concentration second order reactions

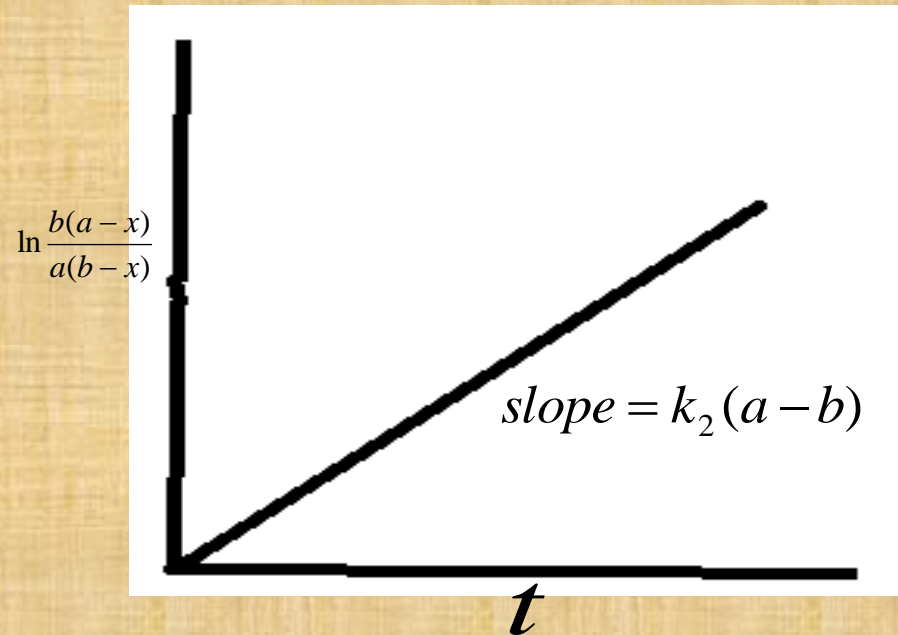
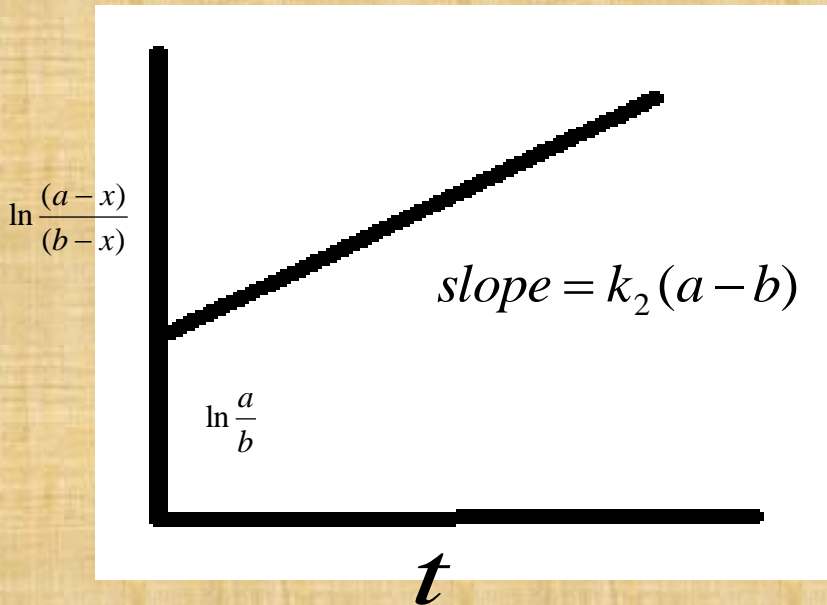
الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_2[a-x][b-x]$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

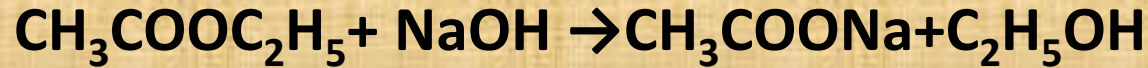
الشكل التكاملي

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثانية مختلفة التراكيز = $\text{mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1}$

مثال 1: التحلل المائي لخلات الاثيل بوجود قاعدة قوية كعامل مساعد



في هذا التفاعل وضع 0.05 M من خلات الاثيل و 0.06M من القاعدة وبعد مرور 20 sec وجد ان ما تحلل كان بمقدار 30% جد الزمن اللازم لتحلل 5 % من الاستر ?

مثال 2 : برهن رياضيا بان التفاعل السابق (تحلل الخلات بوجود القاعدة) ينتحل صفة تفاعل مرتبة اولى كاذبة عندما تكون قيمة (b) كبيرة جدا ?

مثال 3 : التفاعل الاتي $A+B \rightarrow P$ حيث تم مزج 0.05M من A و 0.08M من B ولقد وجد ان ما تبقى من A 0.02M بعد مرور ساعة واحدة ,احسب ا) ثابت سرعة التفاعل ب) ما هي كمية المتفاعلة من A بعد مرور ساعتين ج) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75 % من A ?

third order reactions

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_3[a - x]^3$$

الشكل التكاملي

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3t + \frac{1}{2a^2}$$

$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2k_3t + \frac{1}{a^2}$$

تفاعلات المرتبة الثالثة

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3a^2}$$

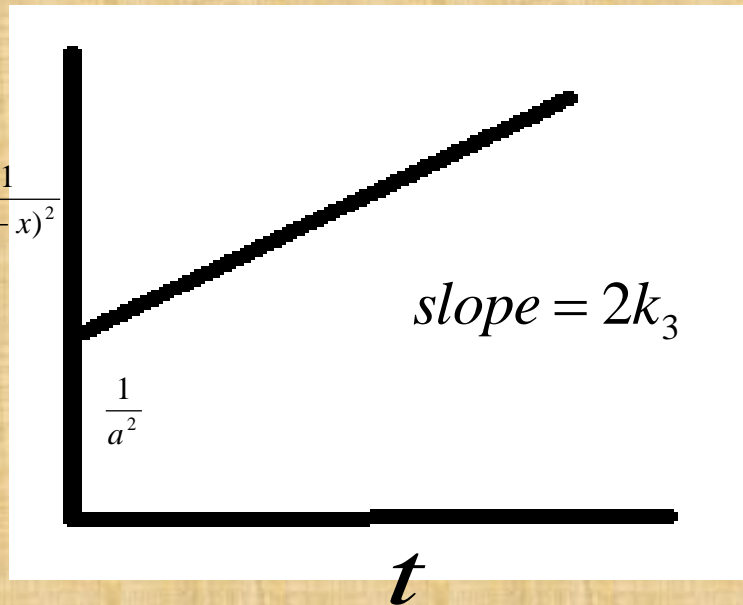
A=B=C-1

A≠B≠C -2

$$\frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{(a-x)^2} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{(b-x)} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{(c-x)} = k_3t$$

A=B≠C -3

$$\frac{1}{(2c-a)^2} \left[\ln \frac{c(a-2x)}{a(c-x)} + \frac{2x(2c-a)}{a(a-2x)} \right] = k_3t$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثالثة متساوية التراكيز $\text{mol}^{-2} \cdot \text{liter}^2 \cdot \text{time}^{-1}$

مثال 1 : تفاعل ثلاثي الجزيئات تشترك فيه كل المواد المشاركة بالتفاعل بتركيز 0.02 M وبعد مرور 10 min وجد ان تركيز المواد الناتجة (0.005 M) اوجد تركيز المواد المتبقية بعد مرور 100 min ?

مثال 2: اوجد زمن $t_{3/4}$ لتفاعلات المرتبة الثالثة وما علاقته مع زمن $t_{1/2}$ انفس المرتبة ?

مثال 3: اشتق المعدلة التكاملية لتفاعل المرتبة النصفية ($1/2$) واوجد طريقة بيانية لايجاد ثابت السرعة وزمن عمر النصف لها (اعد السؤال للمراتب ($3/2$) و ($5/2$) ?

الممر	المعادلة التفاضلية	المعادلة التكاملية	زمن عمر النصف	وحدات K
0	$\frac{dX}{dt} = K_0$	$X = K_0 t$	$\frac{a}{2K_0}$	$mole^1 . L^{-1} . t^{-1}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{1}{2}} (a - X)^{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{a} - \sqrt{a - X} = \frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} t,$	$\frac{0.585\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$	$mole^{+\frac{1}{2}} . L^{-\frac{1}{2}} . t^{-1}$
1	$\frac{dX}{dt} = K_1 (a - X)^1$	$\ln \frac{a}{a - X} = K_1 t,$	$\frac{0.693}{K_1}$	t^{-1}
$\frac{3}{2}$	$\frac{dX}{dt} K_{\frac{3}{2}} (a - X)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{a - x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2} K_{\frac{3}{2}} t,$	$\frac{0.828}{K_{\frac{3}{2}} (a)^{\frac{3}{2}}}$	$mole^{-\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} . t^{-1}$
2	$\frac{dX}{dt} = K_2 (a - X)^2$	$\frac{X}{a(a - X)} = K_2 t,$	$\frac{1}{K_2 a}$	$L . mole^{-1} . t^{-1}$
2	$\frac{dX}{dt} = k_2 (a - X)(b - X)$	$\frac{1}{a - b} \left[\ln \frac{b(a - X)}{a(b - X)} \right] = K_2 t,$	/	$L - mole^{-1} . t^{-1}$
3	$\frac{dX}{dt} = K_3 (a - X)^3$	$\frac{1}{(a - X)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3 t$	$\frac{3}{2K_3 a^2}$	$L^2 . mole^{-2} . L^{-1}$

اشتقاق معادلة سرعة التفاعل للمرتبة (n)

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_n [a - x]^n$$

الشكل التكاملي

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} = k_n t$$

مثال 1 : اشتق علاقة لايجاد ثابت السرعة وعمر النصف لتفاعل ذو مرتبة (n=3/2) ؟

مثال 2: اوجد معادلة تفاعل المرتبة الثانية والثالثة من المعادلة ذو المرتبة (n) ؟

المعادلات التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية:
قانون دالتون للضغوط: الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية؟

$$PV = nRT \Rightarrow P = \left[\frac{n}{v} \right] RT$$

بثبوت درجة الحرارة [$P \propto$ أي عندما نتكلم عن التركيز كأنما نتكلم عن الضغط لذلك يعبر عن السرعة بتغير (P) في وحدة الزمن وليس التركيز في وحدة الزمن بثبوت درجة الحرارة.

إذا فرضنا ان الضغط الجزئي الابتدائي للمادة المتفاعلة في $t=0$ هو P_0 .
إذا فرضنا ان الضغط الجزئي الابتدائي للناتج من المادة المتفاعلة في $t = t$ هو P .
∴ الضغط الجزئي المتبقي هو $(P_0 - P)$ ويكافئ $(a-x)$

وعلى هذا الاساس ما هي معادلة المرتبة الصفرية والاولى والثانية والثالثة بدلالة الضغوط؟

وها تكون وحدات ثابت معدل السرعة يعبر عنها بوحدات الضغط/ الزمن $p^{1-n} t^{-1}$
وحدات النظام الضغط:

الباسكال ويرمز له p_a ، وحدة البار bar

SI النظام الدولي للوحدات

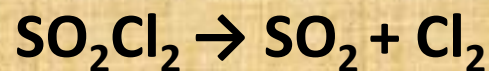
$$1bar = 10^5 p_a$$

$$1atm = 101325 p_a$$

$$1atm = 760mm.Hg$$

$$1torr = 1mm Hg$$

$$1atm = 760 torr$$



$$p_o - p \quad p \quad p$$

$$p_t = (p_o - p) + p + p$$

$$p_t = p_o + p$$

$$p = p_t + p_o$$

$$\ln \frac{p_o}{(p_o - p)} = k_1 t$$

مثال 1: لدينا التفاعل الغازي التالي:

$$\ln \frac{p_o}{p_o - (p_t - p_o)} = k_1 t$$

$$\ln \frac{p_o}{2p_o - p_t} = k_1 t$$

مثال 2: عند تفكك N_2O_5 وجد ان الضغط الابتدائي في بداية التفاعل 600 torr وبعد مرور 20 sec اصبح الضغط الكلي للمزيج 800torr اوجد ثابت السرعة التفاعل وكم سيصبح الضغط الكلي بعد مرور ساعة واحدة ؟
 $N_2O_5 \rightarrow N_2O + 1/2 O_2$

مثال 3: جد ثابت سرعة التفاعل الاتي
 $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$
 اذا علمت ان الضغط الكلي 5 torr والضغط الابتدائي 3 torr علما ان التفاعل من المرتبة الاولى بعد مرور 100 sec على بدء التفاعل؟

مثال 4: في التفاعل التالي الذي يتضمن تفكك داي مثيل ايثر حسب المعادلة الاتية:
 $(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + CO + H_2$
 وجد الضغط يزداد طبقا للنتائج التالية:

اوجد مرتبة وثابت معدل السرعة

T/SEC	0	390	665	1195	2246	3155
p/dine	312	408	468	562	714	779

الفصل الثاني

تعيين مرتبة التفاعل Determination of reaction order

يمكننا باستخدام علاقة بسيطة وهي وحدات الـ K لايجاد مرتبة التفاعل وهي ليست طريقة انما استنتاج او فكرة.

$$k = [mole / L]^{1-n} (t)^{-1}$$

الطريقة الاولى: طريقة المحاولة والخطأ

Trial and Error Method(Integration method)

وهذه الطريقة يمكن استخدامها بطريقتين فرعيتين:

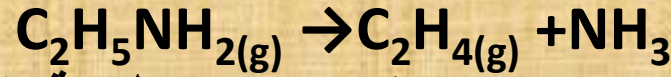
1- طريقة التعويض: substitution method

تستخدم هذه الطريقة عندما نعطي قيمتين لـ x وقيمتين لـ t كيف؟

هذه الطريقة تنطبق على مرتبة التفاعل ذات الاعداد الصحيحة (صفر، 1، 2، 3).

مثال: التفاعل ما وجد ان الزمن اللازم لتفاعل 50% من متفاعلات يساوي 2 ثانية بينما يستغرق تفاعل 75% من متفاعلاته زمن يساوي 4 ثواني جد مرتبة هذا التفاعل وثابت سرعته؟

مثال 2: يتفكك غاز اثيل الامين في درجة حرارة (773K) الى الامونيا والاثيلين وفق المعادلة الآتية :



فكان الضغط الابتدائي للغاز (55 mmHg) وبقاء حجم منظومة التفاعل ثابتا حصلنا على النتائج التالية:

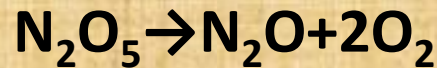
t/min	1	2	4	8	10	20	30	40
p/mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5

جد مرتبة التفاعل اعلاه ؟

2- طريقة الرسوم البيانية:

في هذه الطريقة نحتاج الى قيم مختلفة لـ X - a و t وتكون هذه القيم اكثر من اثنين (أي ثلاثة قيم على الاقل):

مثال 3: لتفاعل تفكك خماسي اوكسيد النتروجين من خلال المعادلة الآتية :



حصلنا على النتائج التالية :

t/sec	337	1242	2745	4546
(a-x)/M	13.47	12.01	10.11	8

جد مرتبة هذا التفاعل وثابت سرعته؟

half life method

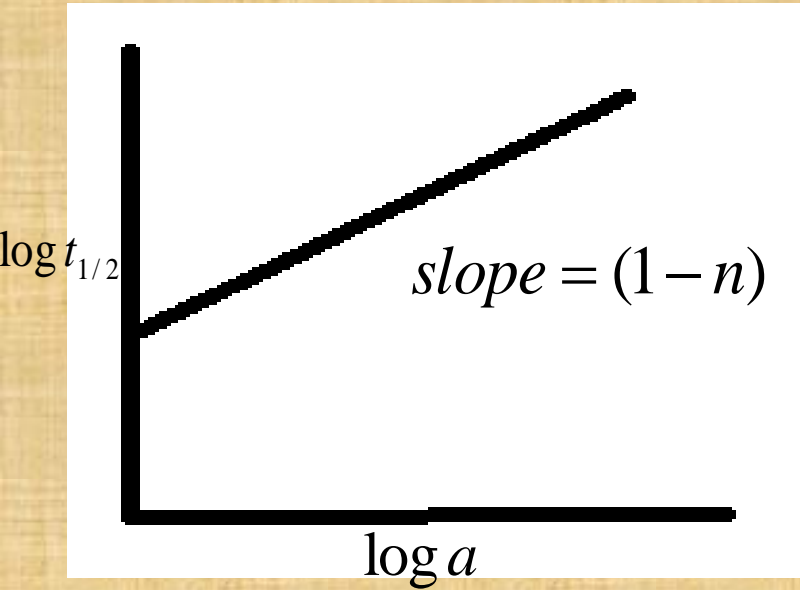
الطريقة الثانية : طريقة عمر النصف

لقد جد ان زمن عمر النصف لتفاعل من المرتبة (n) يتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي (a) وذلك حسب المعادلة الآتية:

$$t_{1/2} \propto (a)^{1-n}$$

$$\log t_{1/2} = \log \text{constant} + (1-n) \log a$$

$$n = \frac{\log \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1}}{\log \frac{(a)_1}{(a)_2}}$$



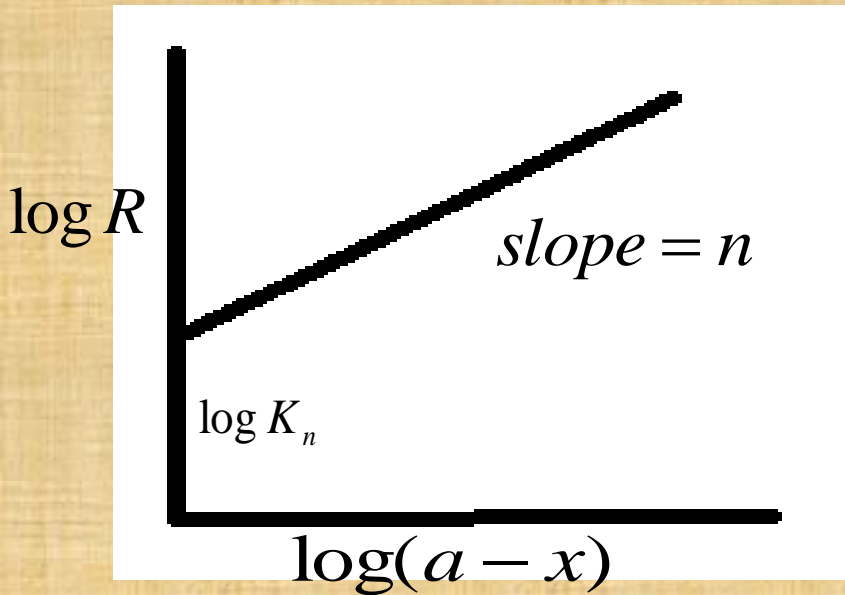
مثال 1: جد مرتبة التفاعل اذا علمت ان زمن عمر النصف للتركيز الابتدائي الاول (0.1M) يكون 20sec بينما يصبح زمن عمر النصف 50 sec عندما يكون التركيز 0.3M ?

مثال 2: لتفاعل تفكك الاستلديهايد عند درجة حرارة 873K وجد ان زمن عمر النصف له 410 sec عندما يكون الابتدائي 363 torr بينما يكون 880 torr عندما يكون ضغطه الابتدائي 169 torr جد مرتبة هذا التفاعل?

الطريقة الثالثة : الطريقة التفاضلية Differential method

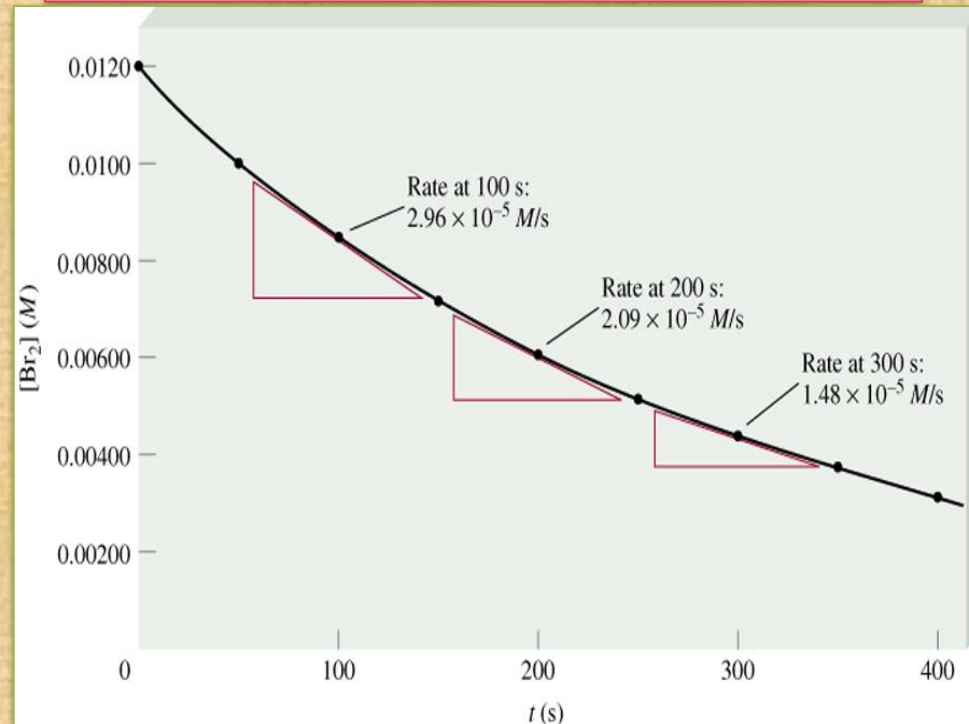
$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n$$

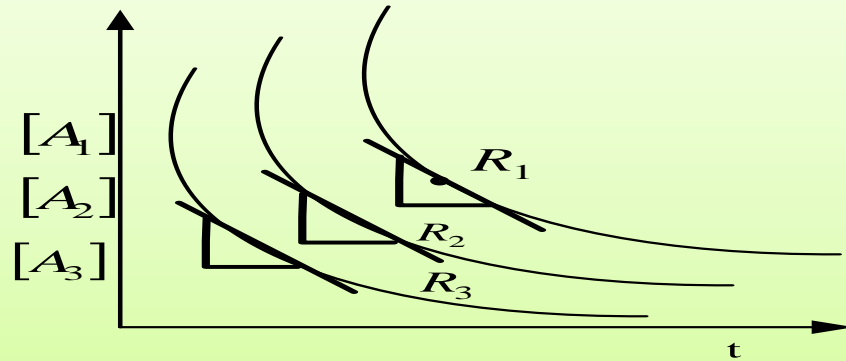
$$\log R = \log K_n + n \log(a - x)$$



أ- تفاعل واحد بتركيز معين مثلاً (a) في التفاعل الواحد كيف يكون شكل الرسم البياني.

عند نقطة التماس قيم (a-X) مختلفة و R مختلفة.





في بعض الاحيان قيمتين للسرعة وقيمتين للتركيز فتكون المعادلة النهائية بالشكل التالي :

$$n = \frac{\log \frac{(R)_2}{(R)_1}}{\log \frac{(a-x)_2}{(a-x)_1}}$$

مثال 1 : في تفكك الاستلديهايد كان الضغط الابتدائي له 363 torr ووجد ان سرعة التفاعل 1.7 torr/sec عند تفاعل 20 % من الاستلديهايد بينما وجد ان السرعة 0.76 torr/sec عندما يتفاعل 95 % من الاستلديهايد . جد مرتبة هذا التفاعل ؟

الطريقة الرابعة : طريقة العزل او الفصل
Isolation method
A+B+C→P
للتفاعل العام

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

بما ان $[B], [C] \gg [A]$

$$Rate = k_n [A]^{\alpha}$$

وبنفس الطريقة نجد الاسس البقية لكل من المادتين A و b لنحصل بالنهاية على المرتبة n من العلاقة الاتية:

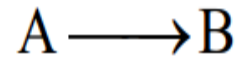
$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

مثال 1: لتفاعل ما وجدت النتائج التالية:

تجربة رقم	[A]	[B]	[C]	R/M.S-1
1	0.1	0.1	0.1	1×10^{-3}
2	0.1	0.1	0.2	1×10^{-3}
3	0.2	0.1	0.3	2×10^{-3}
4	0.1	0.2	0.4	4×10^{-3}

جد مرتبة هذا التفاعل؟

إذا كان لدينا التفاعل التالي :



وعند مضاعفة التركيز مرتين سوف تتضاعف سرعة التفاعل

مرتين، فما رتبة التفاعل للمادة A؟

نفترض أن قانون سرعة التفاعل :

$$\text{rate} = k [A]^x$$

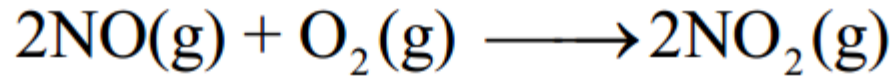
وعند مضافة التركيز تتضاعف سرعة التفاعل مرتين وتصبح على

الصورة :

$$2\text{rate} = k (2[A])^x$$

وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى :

أوجد قانون سرعة التفاعل للتفاعل الآتي :



الذي يحدث عند درجة حرارة (25 °C) مستعيناً بالمعلومات الواردة في الجدول الآتي :

Experiment	التركيز الابتدائي Initial concentration (mol dm ⁻³)		معدل السرعة الابتدائي Initial rate (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
	NO	O ₂	
1	0.001	0.001	7×10^{-6}
2	0.001	0.002	14×10^{-6}
3	0.001	0.003	21×10^{-6}
4	0.002	0.003	84×10^{-6}
5	0.003	0.003	189×10^{-6}

(ب) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل.

(ج) حدد رتبة التفاعل الكلية.

الفصل الثالث

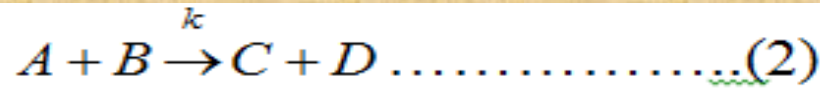
التفاعلات المعقدة Complex reactions

س1: ماهو الفرق بين التفاعلات البسيطة والتفاعلات المعقدة؟

س2: كيف نحصل على قانون سرعة التفاعل للتفاعلات المعقدة ؟

ج/ يتم ذلك من خلال مجموعة قواعد عامة :

أ- قانون السرعة يعتمد فقط على تراكيز المواد المتفاعلة



$$-\frac{d[A]}{dt} = \text{Rate} = K[A][B]$$

في التفاعلات عدد المولات المتفاعلة يرفع إلى أس المادة المتفاعلة.

ب-التعبير عن السرعة بدلالة استهلاك مكون معين يسبق بإشارة (-).

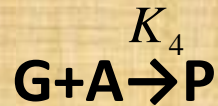
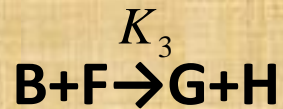
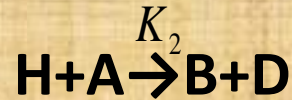
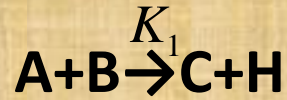
ج-التعبير عن السرعة بدلالة تكوين مكون معين يسبق بإشارة (+)

د- السرعة بدلالة استهلاك = الحد الذي فيه المكون = استهلاك × استهلاك = (+)

= استهلاك × تكوين = (-)

او عند التعبير عن السرعة بدلالة تكوين=الحد الذي فيه =تكوين × تكوين= (+)
=تكوين × استهلاك= (-)

مثال 1:



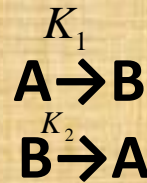
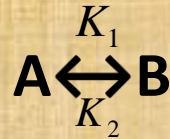
انواع التفاعلات المعقدة

- 1- التفاعلات الانعكاسية
- 2- التفاعلات المتوازية
- 3- التفاعلات المتعاقبة (المتتالية)
- 4- التفاعلات السلسلية

س/ كيف سندرس حركية التفاعلات المعقدة ؟

Reversible complex reactions

التفاعلات الانعكاسية



س/ لماذا يعتبر هذا التفاعل تفاعل معقد؟
ج/ لأنه يمر بخطوتين

$$K_1 = K_F$$

امامي Forward

$$K_2 = K_R$$

خلفي Reward

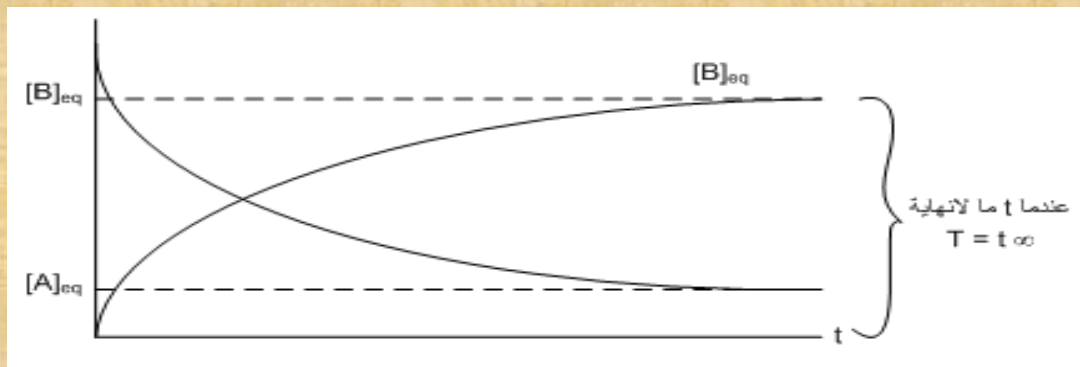
لحدوث التوازن في التفاعلات الانعكاسية يجي توفر شرطين:

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

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

-1

-2

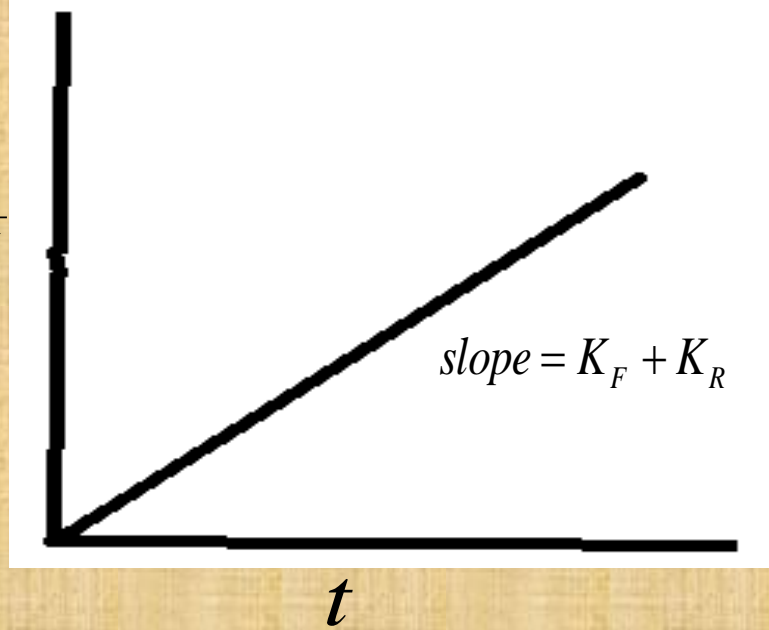


$$\frac{d[A]}{dt} = 0$$

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

$$K = \frac{K_F}{K_R} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

ثابت التوازن الثرموديناميكي:

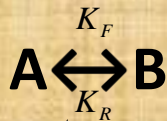


$$\frac{K_F a}{X_e} = K_F + K_R$$

$$\ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X} = (K_F + K_R)t$$

$$\ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X} = K_1 t$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_F + K_R}$$



مثال 1: التفاعل الاتي :

وضع 5 M من المادة A في بداية التفاعل وبعد مرور 200 sec اصبح تركيز B = 2M لكن عند وصول التفاعل الى حالة التوازن اصبح تركيز B = 3M جد ثابت سرعة التفاعل الامامي والخلفي وثابت التوازن الترموديناميكي ؟

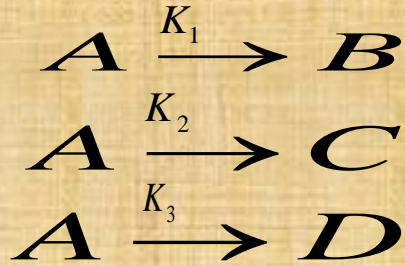


مثال 2: تبلغ قيمة ثابت التوازن للتفاعل العكوس

يساوي 4 فاذا كانت قيمة ثابت للسرعة باتجاه الامامي $K_1 = 0.01 \text{ MIN}^{-1}$ وان التركيز الابتدائي للمادة A قبل بدء التفاعل $a = 0.01M$ احسب تركيز المادة B بعد مرور 30 sec ؟

التفاعلات المتوازية Parallel reaction

الحالة الاولى متفاعل واحد يعطي عدة نواتج مختلفة



السرعة بدلالة استهلاك A تساوي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A]$$

$$[A] = [A]_o e^{-kt}$$

السرعة بدلالة تكوين B تساوي:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_o e^{-kt}$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k} [1 - e^{-kt}]$$

السرعة بدلالة تكوين C تساوي:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]_o e^{-kt}$$

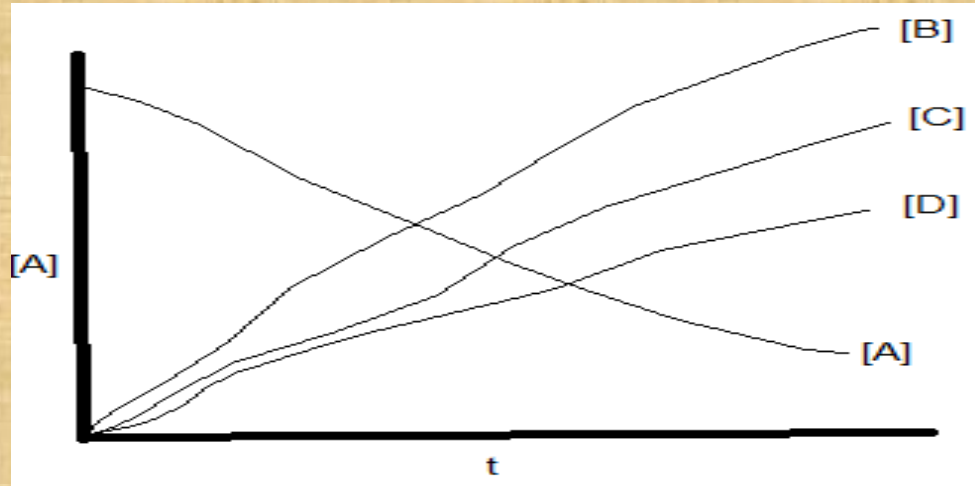
$$[C] = \frac{k_2[A]_o}{k} [1 - e^{-kt}]$$

وعلى نفس المنوال يكون تركيز D :

$$[D] = \frac{k_3[A]_0}{k} [1 - e^{-kt}]$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

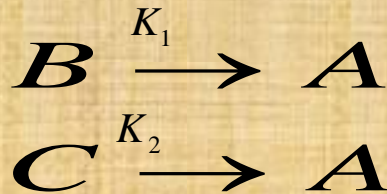
$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_2}{k_3}$$



$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_3}$$

التفاعل المتوازي هو تفاعل من المرتبة الاولى لذلك
عمر النصف يساوي

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1 + k_2 + k_3}$$



الحالة الثانية متفاعلات مختلفة تعطي نفس الناتج

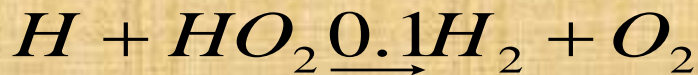
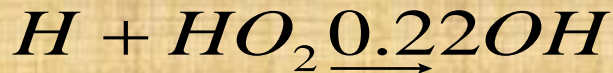
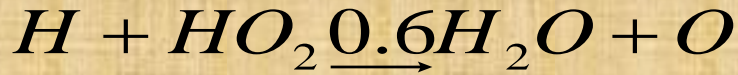
$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[B]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[B] + k_2[C]$$

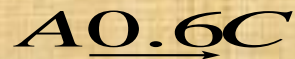
$$[A] = [B]_0 + [C]_0 - [C]_0 e^{-k_2 t} - [B]_0 e^{-k_1 t}$$

مثال :التفاعل الاتي المتوازي :



جد النسبة بين تراكيز المواد الناتجة
في هذا التفاعل ؟

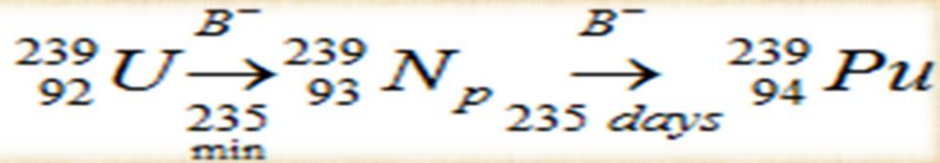
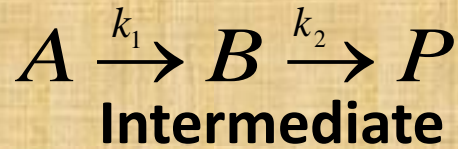
مثال : للتفاعل التالي جد عمر النصف للمادة A شرط ان يسلك التفاعل سلوك المرتبة الاولى ؟



مثال :جد قوانين السرعة التفاضلية والتكاملية للتفاعل التالي الاتي ؟



Consecutive reaction التفاعلات المتتالية او المتعاقبة



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

بدلالة استهلاك A

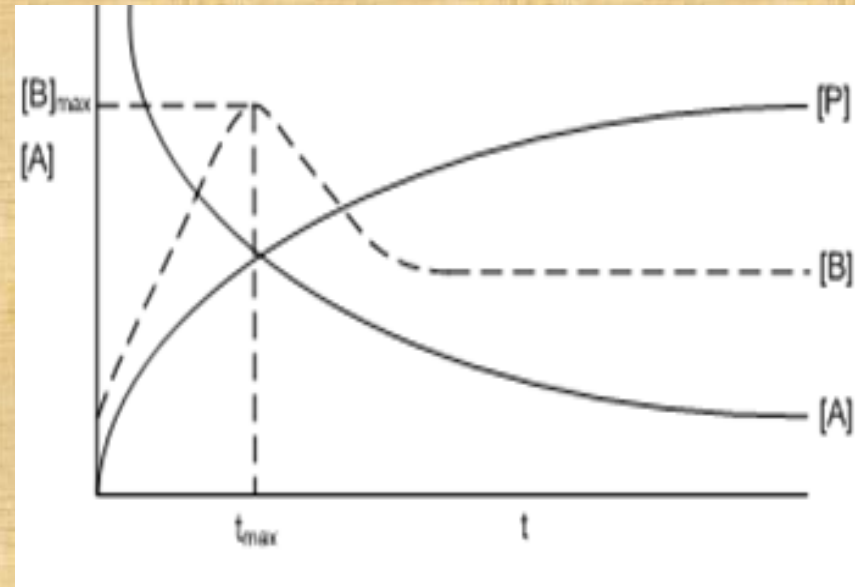
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

بدلالة تكوين B

$$[P] = [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

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

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 / k_2}{k_1 - k_2}$$



$$B_{\max} = [A]_o \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2/k_1 - k_2}$$

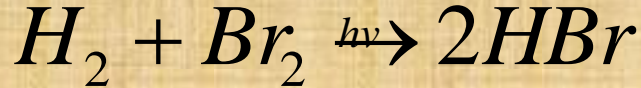
$$t_{\max} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2}$$

مثال : استنتاج القانون التالي

Chain complex reaction

التفاعلات المتسلسلة (السلسلية)

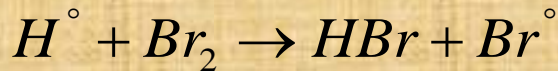
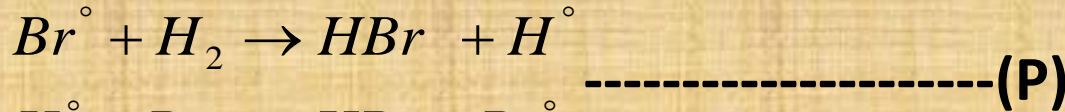
التفاعل السلسلي: هو سلسلة من التفاعلات المتتالية والتي تتكون خلالها الذرات والجذور الحرة الفعالة كمركبات وسطية .



الخطوة الاولى : خطوة البدء او الشروع (I) initiation step



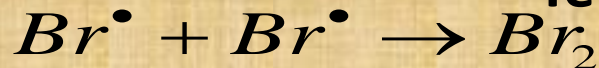
الخطوة الثانية : خطوة النمو او التكاثر Propagation step (P)



ملاحظة : قد تهاجم الجذور الحرة المتكونة بالخطوة الاولى المتفاعل الثاني مكونة نواتج وجذور حرة جديدة تهاجم بدورها المواد المتفاعلة مكونة نواتج اخرى وهكذا



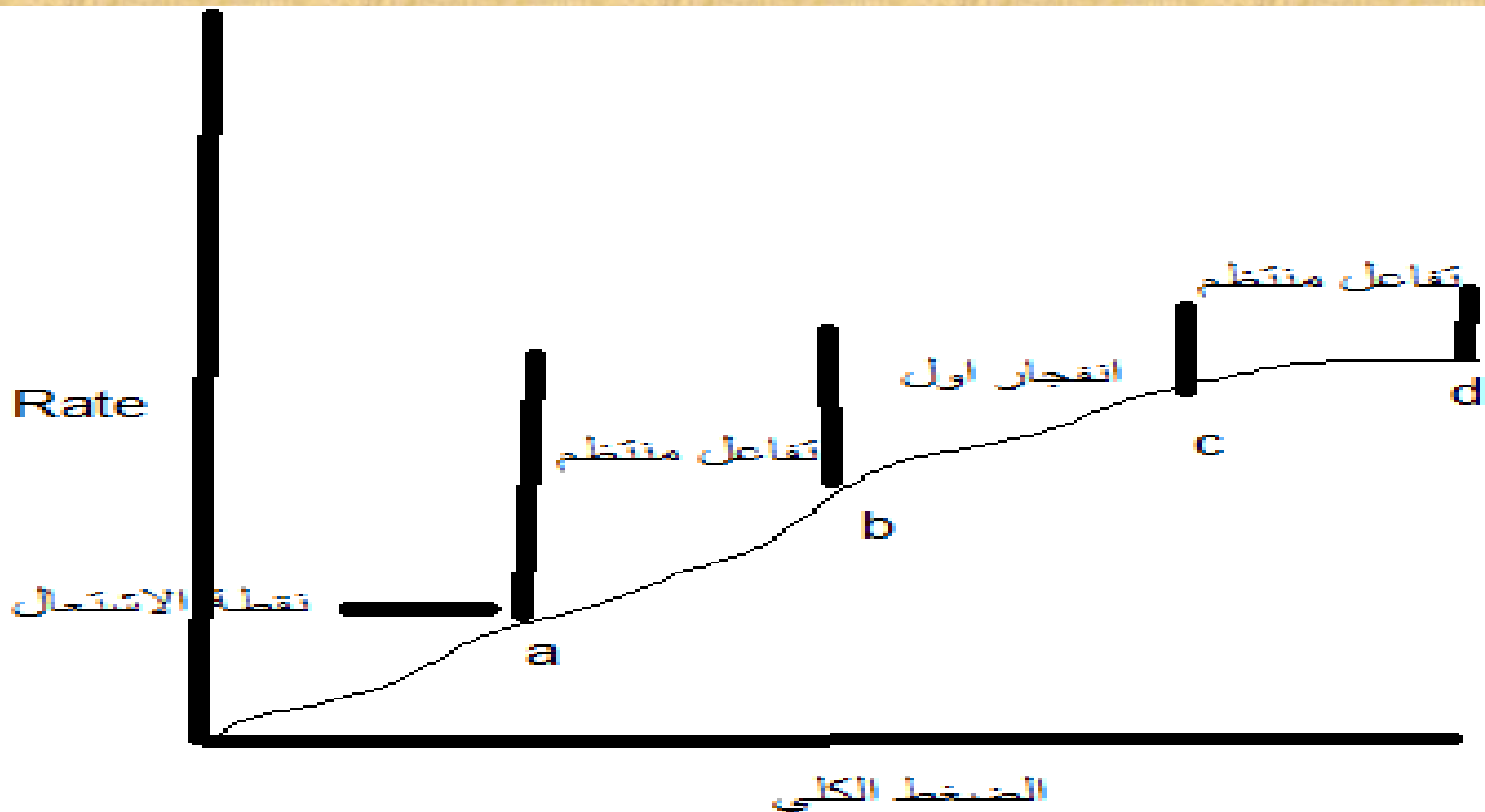
الخطوة الثالثة : خطوة الانتهاء او الانتهاء Termination step



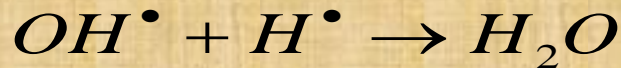
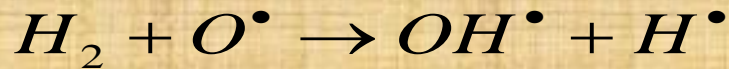
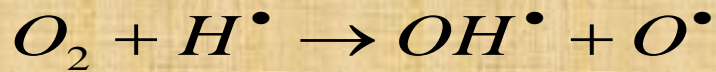
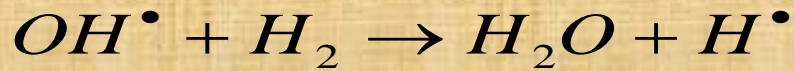
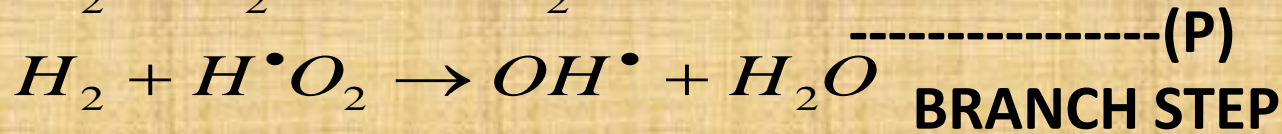
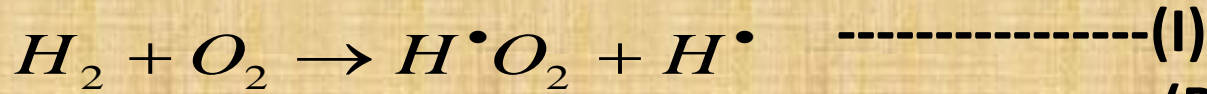
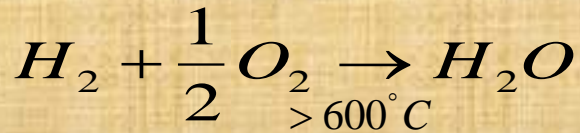
حوامل السلسلة :

التفاعلات السلسلية المتفرعة : Branching chain reaction

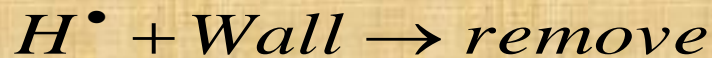
التفاعل السلسلي الانفجاري Explosive chain reaction



من التفاعلات السلسلية الانفجارية
المعادلة العامة
الميكانيكية



or



الفصل الرابع: آلية التفاعلات الكيميائية

Mechanism of chemical reaction

آلية التفاعل: هي دراسة حركية التفاعلات الثانوية (الخطوات) أو المسارات التي يمر بها التفاعل المعقد ليصل بالمتفاعلات إلى النواتج.

في التفاعلات المعقدة تستخدم معادلات رياضية معقدة يصعب حلها مما يتطلب استخدام تقارب رياضية (approximation) للوصول إلى استنتاج قوانين السرعة التي تتوافق مع الآليات المقترحة، هنالك تقريبيين رياضيين تستخدمان لهذا الغرض:

التقريب الأول: الخطوة المحددة لـ سرعة التفاعل Rate-Determining step



$$[P] = [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

$$k_1 \ll k_2$$

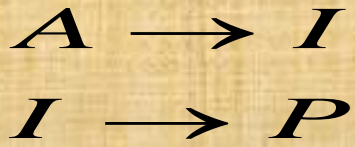
$$k_2 - k_1 \rightarrow k_2$$
$$e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}$$

$$k_2 e^{-k_2 t}$$

$$[P] = [A]_0 [1 - e^{-k_1 t}]$$

التقريب الثاني : حالة الاطراد او الاستقرار Steady state

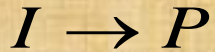
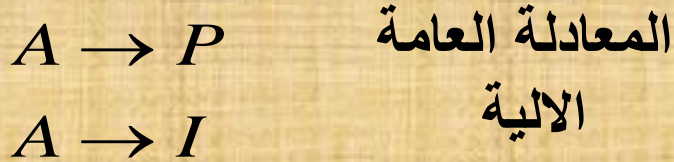
خلال الخطوات الثانوية التي يمر بها التفاعل المعقد ينتج مواد وسطية في خطوة معينة وتستهلك في خطوة اخرى مما يجعل تركيزها ثابتا اي سرعتها تساوي صفر



$$\frac{d[I]}{dt} = \text{zero}$$

س/ماهي المواد التي تنطبق عليها حالة الاطراد؟
ملاحظات مهمة

1- في حالة المواد غير الجذور الحرة تمر المادة في حالة الاطراد اذا ظهرت خلال الالية ولم تظهر في المعادلة العامة للتفاعل



2- التعبير عن سرعة الاستهلاك (+) وسرعة التكوين (-)

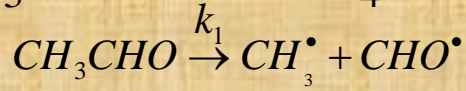
3- نضع قانون السرعة التفاضلي في الخطوة المحددة للسرعة المعطاة بالسؤال (اذا لم تعطى الخطوة المحددة للسرعة) فخطوة تكوين الناتج هي الخطوة المحددة للسرعة

4- اذا احتوى قانون السرعة التفاضلي في الخطوة الثانية على مادة غير مستقرة نطبق عليها حالة الاطراد لايجاد تركيزها بدلالة مواد غير مستقرة

5- نعوض عن تراكيز المواد الغير مستقرة في الخطوة الثالثة في قانون السرعة في الخطوة الثانية للحصول على قانون السرعة التفاضلي النهائي.

امثلة

مثال : في تفاعل تفكك الاستالديهايد حسب المعادلة العامة

$$CH_3CHO \xrightarrow{600^\circ C} CH_4 + CO$$


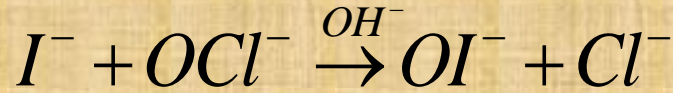
1- سمي خطوات التفاعل 2- جد سرعة تكوين الناتج

$$CH_3^\bullet + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO^\bullet$$

واوجد مرتبته 3- جد سرعة تكوين احادي اوكسيد

$$CH_3CO^\bullet \xrightarrow{k_3} CH_3^\bullet + CO$$

الكاربون ومرتبته?

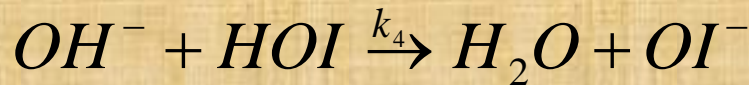
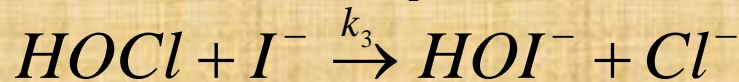
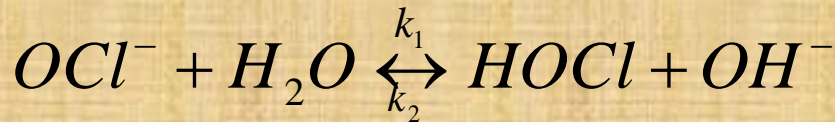
$$CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$


مثال : التفاعل التالي :

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = k \frac{[I^-][OCl^-]}{[OH^-]}$$

برهن ان قانون سرعته هو الاتي

من الالية المقترحة الاتية:



ثم جد قيمة k بدلالة من $(k_4 \leftarrow k_1)$

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

Effect of Temperature on Rate of Chemical Reactions

قاعدة عامة

إن زيادة درجة الحرارة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي بشكل عام وهناك طبعاً شذوذ.

سؤال: لماذا تزداد سرعة التفاعل الكيميائي بزيادة درجة الحرارة؟

هنالك سببين أساسيين لهذه الزيادة:

أ. من النظرية الحركية الجزيئية للغازات وجد أن الطاقة الحركية **Kinetic Energy** تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة.

$$K_E \propto T \dots\dots\dots (1)$$

الطاقة الحركية (في الفيزياء) = $\frac{1}{2}$ (الكتلة) * (السرعة)²

$$K_E \propto V^2 \rightarrow \text{السرعة}$$

معنى ذلك إن السرعة تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة

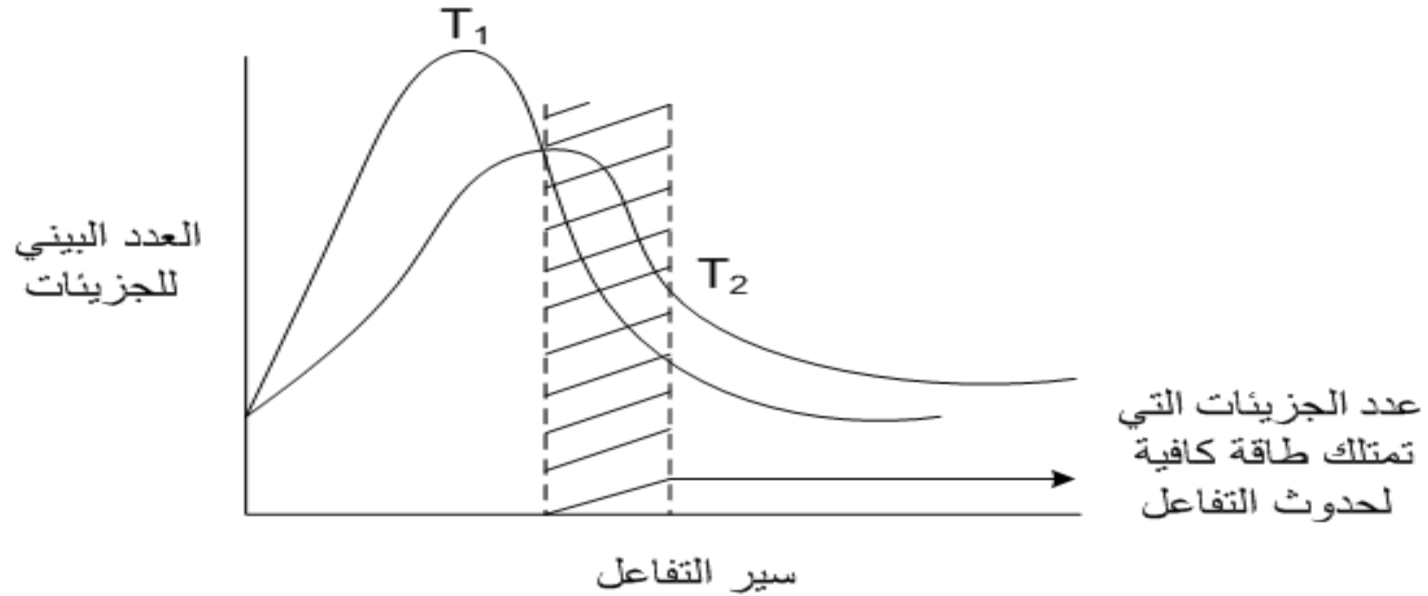
$$\left. \begin{array}{l} K_E \propto T \dots\dots\dots (2) \\ K_E \propto V^2 \dots\dots\dots (3) \end{array} \right\} \Rightarrow V \propto T$$

* بزيادة الحرارة تزداد الطاقة الحركية مما يزيد من سرعة التفاعل الكيميائي.

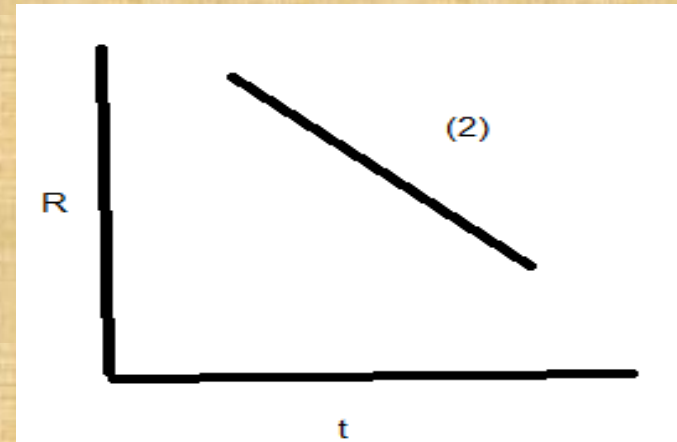
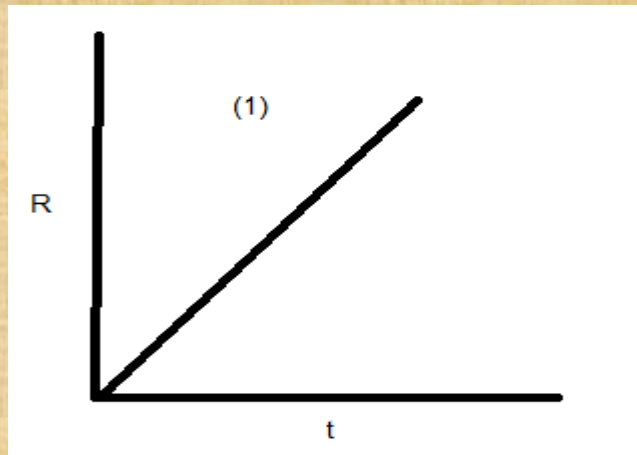
ب- لوحظ بأن درجة الحرارة تزيد من العدد النسبي للجزيئات التي تمتلك طاقة كافية (كامنة) لحدوث التفاعل.

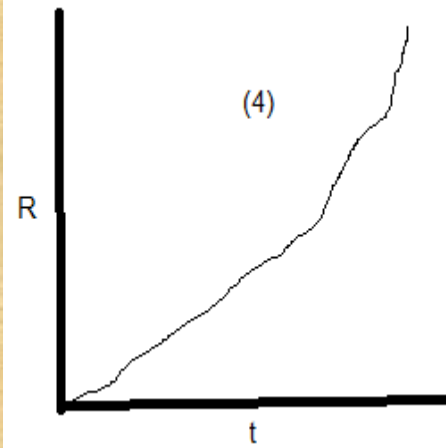
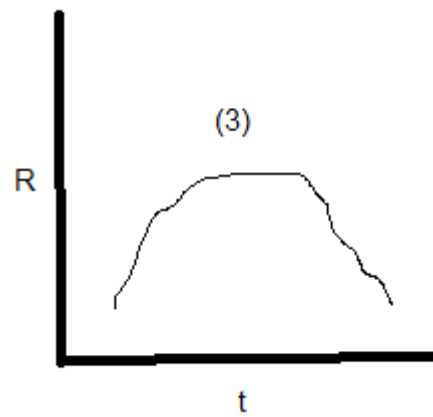
سؤال: كيف يتم ذلك؟

يعني يزداد عدد الجزيئات التي تمتلك $T_1 \ll T_2$



لو ناخذ العلاقة البيانية بين سرعة التفاعل مقابل الزمن وباشكال مختلفة وكما يلي :

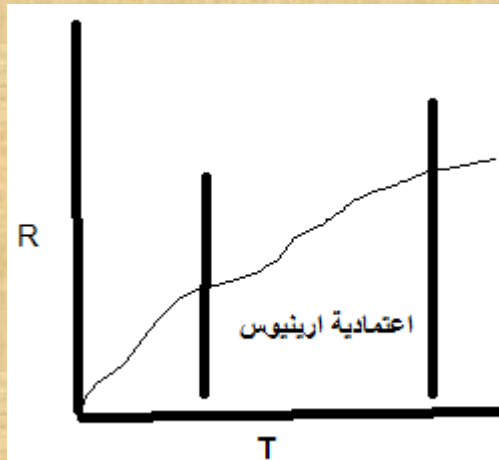




عند دراسة تأثير درجة الحرارة على التفاعلات الكيميائية يجب أن يذكر اسم العالم ارينيوس وهو أكثر عالم درس تأثير درجة الحرارة في الكيمياء.

* هناك ما يسمى بـ (اعتمادية ارينيوس).

تنص اعتمادية ارينيوس على: إن زيادة عشرة درجات مئوية في درجة حرارة التفاعل تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي بمقدار (2-3 مرات)



* لذلك سوف تعتمد قبل مناقشة تأثير درجة الحرارة على معادلة ارينيوس.

معادلة ارينيوس Arhenius equation

اعتمد ارينيوس في اشتقاقه معادلة على معادلة فانت هوف:

لتفاعل معين



$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_2} \text{ ثابت التوازن الثرموديناميكي}$$

معادلة فانت هوف هي

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (5)$$

K_{eq} ثابت التوازن الثرموديناميكي

T = درجة الحرارة (بالكلفن)

ΔH = طاقة التفاعل أو إنتالبية التفاعل

R = الثابت العام للغازات وقيمته $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

$$\Delta H = E_1 - E_2 \dots\dots\dots (6)$$

نعوض في معادلة (6) في معادلة (5)

$$\frac{d \ln \frac{K_1}{K_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \dots\dots\dots (7)$$

ويمكن فصل معادلة (7) بالشكل الآتي:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \dots\dots\dots (8)$$

لاحظ ارينبيوس إن معادلة (8) يمكن تقسيمها إلى:

حيث إن طاقة التفاعل الأمامي لا تعتمد على طاقة التفاعل الخلفي لذلك أمكن فصلها.

$$\left[\begin{array}{l} \frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + \text{const} \tan t \dots\dots\dots (9) \\ \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + \text{const} \tan t \dots\dots\dots (10) \end{array} \right]$$

وجد ارينبيوس إن قيمة الثابت تساوي صفر

$$\text{Constant} = \text{zero} \dots\dots\dots (11)$$

لذلك وضع ارينبيوس معادلة عامة للتفاعل من المعادلتين 9 و 10 على الشكل الآتي:

معادلة ارينبيوس التفاضلية:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \dots\dots\dots (12)$$

تسمى المعادلة (12) معادلة أرينيوس التفاضلية.

للحصول على المعادلة التكاملية لأرينيوس يمكن أن تكامل المعادلة (12) فينتج

$$\int d \ln K = \int \frac{Ea}{RT^2} dT$$

ولقد افترض أرينيوس أن طاقة التنشيط لا تعتمد على درجة الحرارة فيكون بالتالي:

$$\int d \ln K = \int \frac{Ea}{RT^2} dT = \frac{Ea}{R} \int \frac{dT}{T^2} \dots\dots\dots (13)$$

$$\ln K = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + I \rightarrow Constant \dots\dots\dots (14)$$

ولقد وجد أرينيوس قيمة الثابت (I) وهي

$$\ln A = I \dots\dots\dots (15)$$

A = يسمى سابقاً بمعامل التردد Frequency Factor

نعوض (15) في (14)

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \dots\dots\dots (16)$$

الشكل اللوغارتمي لمعادلة أرينيوس

التسميات الحديثة:

K ثابت السرعة للتفاعل

A = يسمى بمعامل أرينيوس Arrhenius Factor

Ea = طاقة أرينيوس Arrhenius energy

A و Ea تسمى معاملات أرينيوس Arrhenius Parameter

بالسؤال إذا كان المطلوب معاملات أرينيوس؟ يعني A و Ea

المعادلة (16) وهي الشكل اللوغارتمي لمعادلة أرينيوس أما الشكل الآتي فيكون على الشكل الآتي:

$$K = A e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots (17)$$

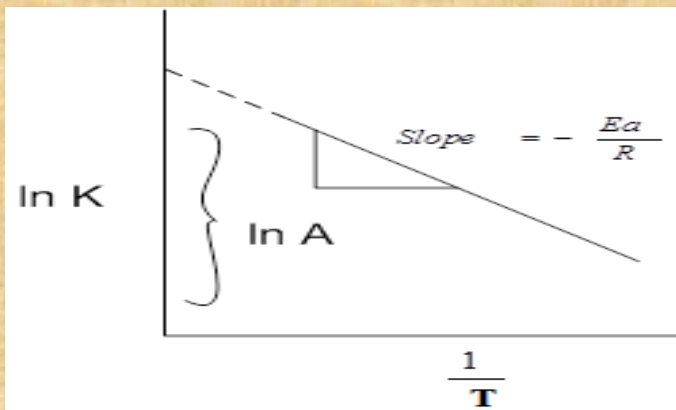
حيث أن A = معامل ما قبل الأس Pre-exponential Factor

$$\underline{e^{-E_a/RT}} = \text{معامل الأس}$$

السبب في هذه التسمية الحديثة هو أن المعادلة (17) تحوي معاملين.

** أن الطريقة العملية لإيجاد معاملات أرينيوس: هي برسم المعادلة (16) وحسب الشكل الآتي:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (16)$$



من الميل يمكن حساب طاقة ارينيوس ومن التقاطع يمكن حساب معامل ارينيوس ومعامل التردد أو معامل ما قبل الأس.

ملاحظة (1): في حالة وجود أكثر من قيمتين لكل من K و T على التوالي يمكن ان نرسم رسم بياني لإيجاد طاقة ارينيوس و $\ln A$.

ملاحظة (2): أما في حالة وجود قيمتين لـ K وقيمتين لـ T نعوض في معادلة (16) نحصل على:

$$\left[\frac{K_1 a + T_1}{K_2 a + T_2} \right] \Rightarrow \dots\dots\dots (18)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \dots\dots\dots (19)$$

تستخدم المعادلة (19) لإيجاد طاقة التنشيط (Ea) والتي بتعويضها في المعادلة (16) عند إحدى الدرجتين يمكن الحصول على قيمة (A)

نقطة الضعف في معادلة ارينيوس تكمن في نقطة واحدة وهو عدم تغير طاقة التنشيط ومعامل ارينيوس مع درجة الحرارة
س/ ما هو دفاع ارينيوس عن هذه النقطة او هذا الخطا او التقريب ؟

مثال: لتفاعل معين طاقة تنشيطه 53.59 KJ/mol وسرعته تزداد بمقدار (2-3) مرات عند رفع درجة الحرارة من 300-310K, جد النسبة بين k_1 و k_2 ؟

مثال: لتفاعل من المرتبة الاولى وجد ان زمن عمر النصف له 10 sec احسب درجة الحرارة التي تكون فيها قيمة A لهذا التفاعل 1000 ثانية -1 وطاقة التنشيط له 80 KJ ؟

مثال : يتحول البنزلديهايد الى البنزول بوجود ايونات السيانيذ كعامل مساعد وحسب النتائج التالية :

T/K	313.2	323.2	333.2
k/min ⁻¹	0.026	0.048	0.089

جد طاقة التنشيط ومعامل ارينيوس لهذا التفاعل ؟

الفصل السادس :نظريات سرعة التفاعل theories of rate reaction

هي النظريات التي تجيب عن السؤال التالي :

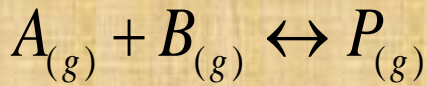
س/ كيفية حدوث التفاعل الكيميائي ؟ او باي طريقة تتحول المتفاعلات الى نواتج ؟
للإجابة على هذا السؤال نقول وضعت نظريتين :
الاولى نظرية التصادم الثانية نظرية المعقد المنشط او الحالة الانتقالية

س/على ماذا تعتمد نظرية التصادم ؟

س/كيفية دراسة نظريات سرعة التفاعل ؟

نظرية التصادم Collision theory

افتترضت نظرية التصادم ان شكل الجزيئات المتصادمة هي عبارة
عن كرات صلبة



س/ كيف يحدث التصادم بين المواد المتفاعلة حسب نظرية التصادم ؟

س/ على ما تعتمد سرعة التفاعل في هذه النظرية ؟



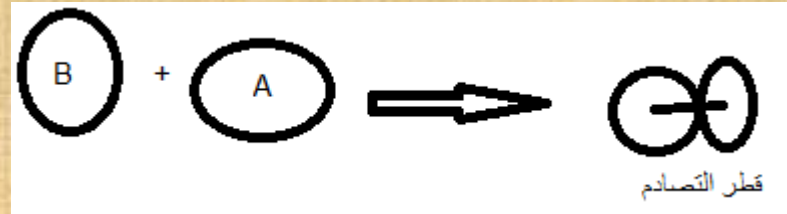
يعبر عن معدل سرعة التفاعل بدلالة عدد الاصطدامات الفعالة في وحدة الزمن بالعلاقة الرياضية :

$$R = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = Z_{AB} \cdot F \text{-----} (2)$$

بالاعتماد على النظرية الحركية للغازات فان عدد الاصطدامات الكلية التي تحدث للجزيئات هي :

$$Z_{AB} = \frac{\sigma u N_A N_B}{V} \text{-----} (3)$$

$$\sigma = \pi(R_A + R_B)^2 \text{-----} (4)$$



$$u = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \text{-----} (5)$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

$$\mu = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \text{-----} (6)$$

$$N_A = N_o[A]$$

$$N_B = N_o[B] \text{-----} (7)$$

$$N = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecule / mole}$$

نفرض ان حجم الاناء الذي يجري فيه التفاعل هو 1 لتر

$$Z_{AB} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N^2 \cdot [A][B] \text{-----} (8)$$

ولعدد افوكادرو من الجزيئات نقسم المعادلة (8) على عدد افوكادرو للحصول على عدد التصادمات لمول واحد من الجزيئات المتصادمة تصبح المعادلة بالشكل التالي

$$Z_{AB} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N \cdot [A][B] \text{-----} (9)$$

الجزء الفعال للاصطدامات (F) يعرف حسب بولتزمان بانه :

$$F = e^{-E_a / RT} \text{-----} (10)$$

$$R = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N \cdot [A][B] \cdot e^{-E_a / RT} \text{-----} (11)$$

طالما التفاعل بين جزيئتين A و B يمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$R = k[A][B] \text{-----} (12)$$

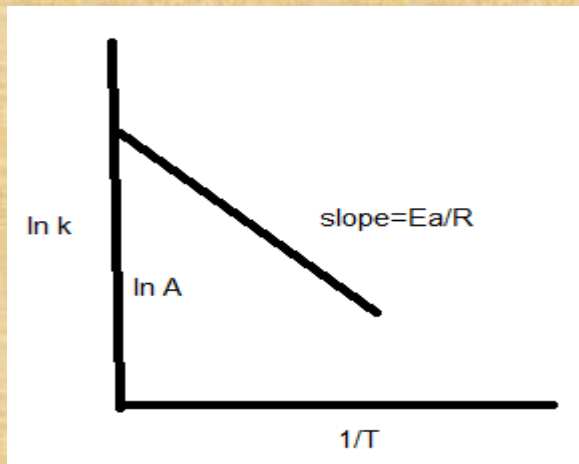
$$k = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N \cdot e^{-E_a/RT} \text{ ----- (13)}$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ ----- (14)}$$

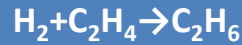
$$A_{CT} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N \text{ ----- (15)}$$

لصعوبة حساب طاقة التنشيط من المعادلة اعلاه يمكن مقارنتها مع معادلة ارينيوس نحصل على قيمة معامل ارينيوس النظري

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \text{ ----- (16)}$$



التفاعل	A (m ⁻¹ s ⁻¹) العملي	A (m ⁻¹ s ⁻¹) النظري
2NOCl→2NO+Cl ₂	8.9×10 ¹⁰	9.4×10 ⁹
2ClO→Cl ₂ +O ₂	2.5×10 ¹⁰	6.3×10 ⁷
H ₂ +C ₂ H ₄ →C ₂ H ₆	7.3×10 ¹¹	1.2×10 ⁶
K+Br ₂ →KBr+Br	2.1×10 ¹¹	1×10 ¹²



مثال : احسب معامل ماقبل الاس للتفاعل التالي
اذا علمت ان نصف قطر جزيئة $\text{H} = 0.8\text{nm}$ ونصف قطر جزيئة الاثيلين $= 0.4\text{ nm}$ في درجة حرارة 298 K ؟

تأثير درجة الحرارة في نظرية التصادم

$$A_{CT} = \sigma N \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}} \quad A \propto \sqrt{T} \rightarrow A \propto (T)^{1/2}$$

$$F = e^{-E_a/RT} \quad F \propto 1/T$$

مثال: لتفاعل ما طاقة التنشيط 80kJ احسب عدد الاصطدامات عند (100,50,25 °C) ؟

نظرية لندمان هينشlood LINDMANN HINSHLOOD THEORY

كيفية حدوث التفاعلات احادية الجزيئة (مرتبة اولى) حسب نظرية التصادم



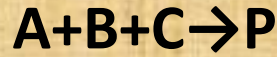
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2} = k[A]$$

أ- عند الضغوط العالية $k_2 \gg k_3$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3} = k[A]^2$$

ب- عند الضغوط الواطئة $k_3 \gg k_2$

تفسير نظرية التصادم لتفاعل ثلاثي الجزيئية



$$Z_{ABC} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2}\sigma_{ABC}^3(\sqrt{kT} + \frac{1}{\mu_{ABC}})N_A \cdot N_B \cdot N_C$$

مثال : احسب معامل الاحتمالية (p) للتفاعل التالي الذي يحدث في درجة حرارة 500 K:



اذا علمت ان معامل ما قبل الاس = 2×10^9 دسم 3 مول 1- ثا 1- وان قيمة نصف القطر = 0.1 nm والوزن الجزيئي لثنائي اوكسيد النتروجين = 46 g/mole ?

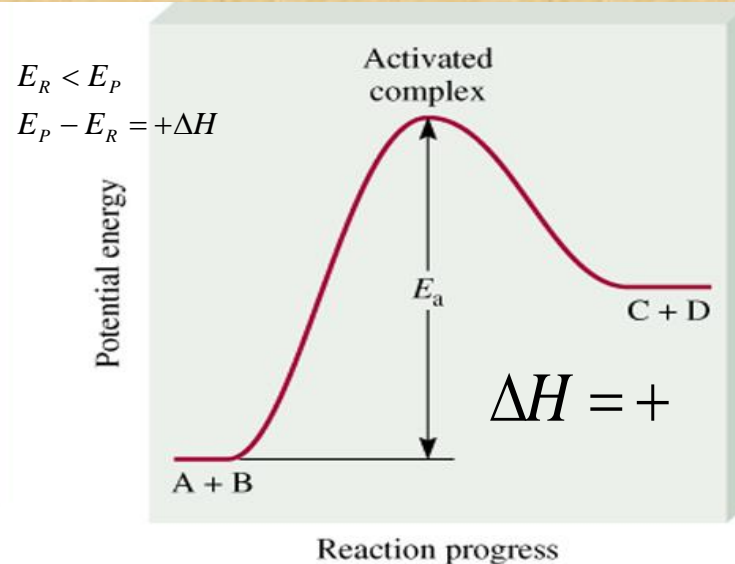
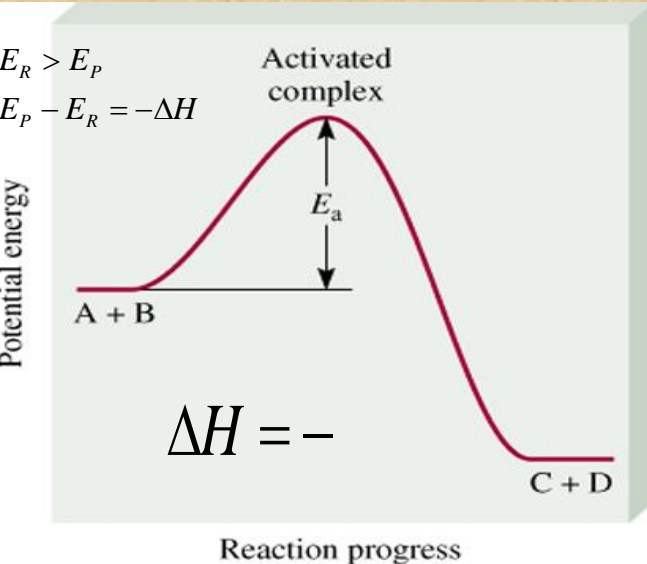
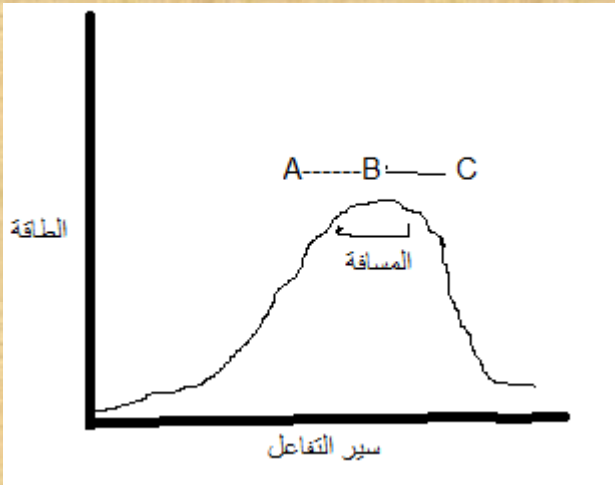
س/ ماذا نعني بمعادلة ارينيوس لنظرية التصادم ?

نظرية المعقد المنشط (نظرية الحالق الانتقالية)

نظرية التصادم اعتمدت على النظرية الحركية للغازات واهملت التركيب الجزيئي



وضعت هذه النظرية من قبل العالمين كيبس وكلفن وطورت من قبل العالم ايرينك في عام 1930 ولفهم ماهو المعقد المنشط نتصور الشكل التالي



طاقة التنشيط: هي اقل طاقة لازمة لتحويل المواد المتفاعلة الى معقد منشط

ان سرعة التفاعل حسب نظرية المعقد المنشط تعتمد على $A + B \leftrightarrow X^\circ \leftrightarrow C + D$

1- عدد جزيئات المعقد المنشط التي تعبر حاجز الطاقة $R = N \cdot C_X^\circ$

2- يتحول المعقد المنشط الى نواتج يكون اما بحركة اهتزازية واحدة اي $K^\circ = \frac{C_X^\circ}{C_A \cdot C_B}$ بمعنى التردد وهو عدد الهزات في الثانية الواحدة

3- او من خلال حركة انتقالية (مسافة عند اعلى القمة) $C_X^\circ = k^\circ C_A \cdot C_B$
دوال التجزئة ناتجة من حاصل ضرب دوال الحركة الانتقالية والاهتزازية $K^\circ = \frac{\varphi_X}{\varphi_A \cdot \varphi_B} \cdot e^{-E_a/RT}$ والدورانية والالكترونية والنوية

$$C_X^\circ = \frac{\varphi_X^\circ}{\varphi_A \cdot \varphi_B} C_A \cdot C_B \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\varphi = q_T \cdot q_R \cdot q_V \cdot q_E \cdot q_N$$

1

- الحركة الاهتزازية: هي دالة تجزئة لهذا النوع من الاهتزاز الذي يمتلك تردد قليل جدا
عندئذ تقترب قيمة الحركة الاهتزازية من الواحد نسبيا $q_V = \lim_{v \rightarrow 0} 1 - e^{-h\nu/kT}$

$$C_X^\circ = \left(\frac{kT}{h\nu}\right) \frac{\varphi^\circ}{\varphi_A \cdot \varphi_B} C_A \cdot C_B \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$A = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{\varphi}{\varphi_A \cdot \varphi_B}$$

$$R = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{\varphi^\circ}{\varphi_A \cdot \varphi_B} C_A \cdot C_B \cdot e^{-E_a/RT}$$

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

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{\varphi^\circ}{\varphi_A \cdot \varphi_B} \cdot e^{-E_a/RT}$$

الحركة الانتقالية :

هناك تفسير لحدوث التفاعل من جراء تفكك المعقد المنشط باتجاه تكوين النواتج وينص هذا التفسير على تكوين النواتج نتيجة تفكك المعقد المنشط عن طريق احدى درجات الحركة الانتقالية للمعقد , لنفرض (qt) تسمى دالة تجزئة انتقالية لحركة دقيقة كتلتها (m) على بعد مسافة (d) والتي تساوي :

$$q_t = \left(\frac{2\pi m_x RT}{h} \right)^{1/2} d$$

$$C_X^\circ = \left(\frac{2\pi m_x RT}{h} \right)^{1/2} d \frac{\varphi^\circ}{\varphi_A \cdot \varphi_B} C_A \cdot C_B \cdot e^{-E_a/RT}$$

حساب دوال التجزئة

$$\varphi = q_T \cdot q_R \cdot q_V$$

degree of freedom = 3N

$$\varphi = q_T^3$$

أ- الجزيئات احادية الذرة

monoatomic molecules

ب- الجزيئات ثنائية الذرة diatomic molecules

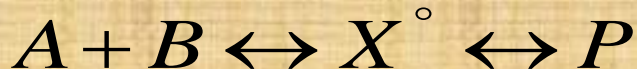
1- جزيئات متعددة الذرات خطية (linear)

2- جزيئات متعددة الذرات غير خطية (nonlinear)

$$\varphi = q_T \cdot q_R \cdot q_V^{3N-5}$$

$$\varphi = q_T \cdot q_R \cdot q_V^{3N-6}$$

ملاحظة : عدد ذرات المعقد المنشط تساوي عدد ذرات المواد المتفاعلة



ملاحظة : يتحول المعقد المنشط الى نواتج بحركة اهتزازية واحدة

$$q_v^{1-1} = 1$$

$$A = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{\phi_X^\circ}{\phi_A \cdot \phi_B}$$

$$A = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{q_R^2}{q_T^3}$$

مثال احسب قيمة (A) لتفاعل متعدد الذرات حسب المعادلة الاتية :

متعدد الذرات غير خطي + متعدد الذرات غير خطي ← متعدد الذرات غير خطي

$$A_{ACT} = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{q_V^5}{q_T^3 q_R^3}$$

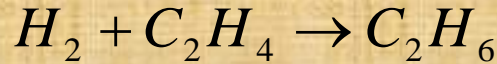
الفرق بين قيمة (A) المحسوبة حسب نظرية المعقد المنشط

$$A_{CT} = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{q_R^2}{q_T^3}$$

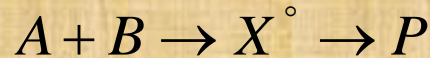
والمحسوبة حسب نظرية التصادم

$$\frac{A_{ACT}}{A_{CT}} = \left(\frac{q_V}{q_R} \right)^5$$

مثال : جد الفرق بين قيمة A المحسوبة حسب نظرية التصادم والمحسوبة حسب نظرية



المعقد المنشط للتفاعل التالي:



مثال: جد الفرق في قيمة A المحسوبة حسب نظرية التصادم والمحسوبة حسب نظرية المعقد

المنشط للتفاعلات التالية

1- متعدد الذرات خطي + متعدد الذرات خطي ← متعدد الذرات غير خطي

2- احادي الذرات + متعدد الذرات خطي ← متعدد الذرات غير خطي

3- احادي الذرات + متعدد الذرات خطي ← متعدد الذرات خطي

القيمة العددية	A	التفاعل
10^{12}	$\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{q_V^1}{q_T^3} \cdot$	ذرة + جزيئة ثنائية الذرة
10^{10}	$\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{q_V^2}{q_T^3} \cdot$	ذرة + جزيئة خطية = جزيئة خطية
10^{11}	$\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{q_V q_R}{q_T^3} \cdot$	ذرة + جزيئة خطية = جزيئة غير خطية
10^{10}	$\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{q_R^2}{q_T^3} \cdot$	ذرة + جزيئة غير خطية = جزيئة غير خطية
10^7	$\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{q_V^5}{q_T^3 q_R^3} \cdot$	غير خطية + غير خطية = غير خطية

معادلة ايرنك Eyring equation

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(1)$$

$$K^* = \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(2)$$

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) K^* \dots\dots\dots(3)$$

تسمى معادلة ايرنك والتي تربط مابين ثابت السرعة للتفاعل وثابت التوازن
الثرموديناميكي للمعد المنشط.

نظرية المعقد المنشط والدوال الترموديناميكية:

من الترموديناميكية العلاقة بين طاقة كبس الحرة وثابت التوازن هي:

$$\Delta G^* = - RT \ln K^* \dots\dots\dots(4) \quad \text{الشكل اللوغارتمي}$$

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} \dots\dots\dots(5) \quad \text{الشكل الأسّي}$$

نعوض (5) في (3) فينتج

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \dots\dots\dots(6)$$

لترتبط الطاقة الحرة مع الانتالبي والانتروبي بالعلاقة الآتية:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots\dots\dots(7) \quad \text{علاقة كبس-هليمهولز}$$

نعوض (7) في (6) نحصل على

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \dots\dots\dots(8)$$

العلاقة بين ΔH^* وطاقة التنشيط:
 الارتفاع احادي الجزيئة

$$\Delta H^* = E_a - RT \dots\dots\dots(9)$$

$$\Delta H^* = E_a - 2RT \dots\dots\dots(10)$$

ب-الارتفاع ثنائي الجزيئة

أ-نعوض معادلة (9) في (8) لارتفاع احادي الجزيئة

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) e^{-E_a/RT} e^1 e^{\Delta S^*/R} \dots\dots\dots(11)$$

ب-نعوض معادلة (10) في (8) لارتفاع ثنائي الجزيئة نحصل على:

$$K = \left(\frac{KT}{h}\right) e^{-E_a/RT} e^2 e^{\Delta S^*/R} \dots\dots\dots(12)$$

نضع معادلة ارينيوس

$$K = A e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(13)$$

أ-نقارن بين (13) و (11) نحصل على

$$A = \left(\frac{KT}{h}\right) e^1 e^{+\Delta S^*/R} \dots\dots\dots(14)$$

ب-نقارن بين (13) و (12) نحصل على

$$A = \left(\frac{KT}{h}\right) e^2 e^{+\Delta S^*/R} \dots\dots\dots (15)$$

*يلاحظ من المعادلتين (15) و (14) ان قيمة (A) وفق نظرية المعقد المنشط نعتد على قيمة الانتروبي للمعقد المنشط (العامل الذي اهملته نظرية التصادم) ويمكن مناقشة المعادلتين (15) و (14) على الشكل الاتي:

أ-التفاعلات احادية الجزيئة البسيطة $e^{\Delta S^*/R}$ و e^1 و e^2 (قيمتين قليلة) يعمل:

$$\therefore A = \left(\frac{KT}{h}\right) = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6.62 \times 10^{-34} \text{ JS}}$$

$= 10^{13} \text{ S}^{-1}$ للمرتبة الاولى

ب-المعقد المنشط اعقد تركيباً من المواد المتفاعلة عندها تزداد قيمة الانتروبي وبالتالي تزداد قيمة $e^{\Delta S^*/R}$ بالمقدار (10^2) وبالتالي تصبح قيمة (A) بحدود (10^{15}) .

ج-عندما يكون المعقد المنشط أبسط تركيباً من المواد المتفاعلة فإن الانتروبي تقل وبالتالي تقل $e^{\Delta S^*/R}$ بمقدار (10^{-2}) وتصبح قيمة $A=10^{11}$ \therefore تتراوح قيمة A ما بين $(10^{11}-10^{15})$.

وبشكل عام لسهولة حسابات ΔS^* نفرض ان $=B \frac{KT}{h}$ فالمعادلة (14) تصبح

$$A = B e^1 e^{\Delta S^*/R}$$

$$\frac{A}{B} = e^1 e^{\Delta S^*/R}$$

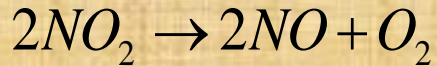
حيث $\ln e = 1$

$$\ln \frac{A}{B} = \frac{\Delta S^*}{R}$$

يمكن بواسطتها حساب ΔS^* من قيم A و B و R

$$\therefore \Delta S^* = R \ln \frac{A}{B} \dots\dots\dots (16)$$

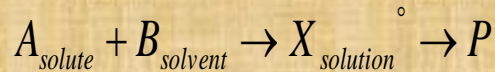
مثال: اذا علمت ان عامل التردد لتفاعل ما هو $8.7 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ في درجة حرارة 287°C ماهو مقدار التغير في انتروبي التنشيط؟



مثال: احسب الدوال الثرموديناميكية للتفاعل التالي
اذا علمت ان $A = 2 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ و $E_a = 111$ عند درجة حرارة $T = 500^\circ\text{C}$ ؟

التفاعلات في المحاليل

تتأثر سرعة التفاعلات في المحاليل عندما تكون المتفاعلات ذات طبيعة ايونية كما في التفاعل :

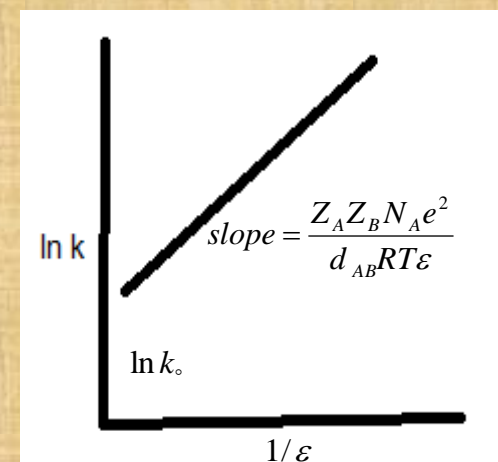
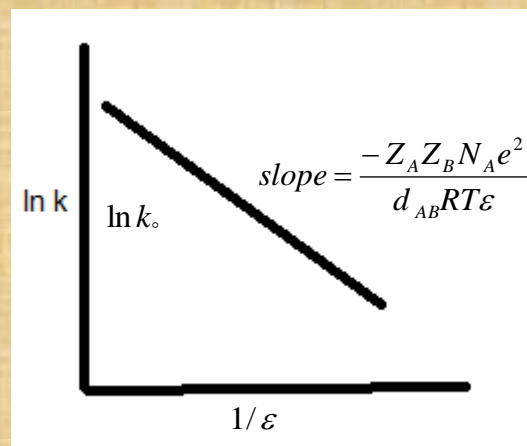
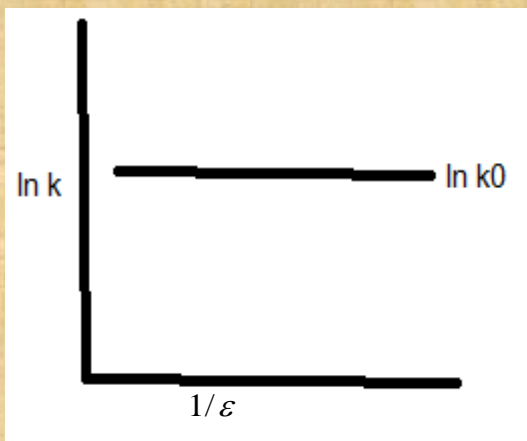


حركية التفاعلات في المحاليل تتأثر من خلال ما يسمى بالطبيعة الايونية للمواد المتفاعلة وبالتالي فإن حركية التفاعل (سرعة التفاعل) بواسطة

1- تأثير المذيب solvent Effect

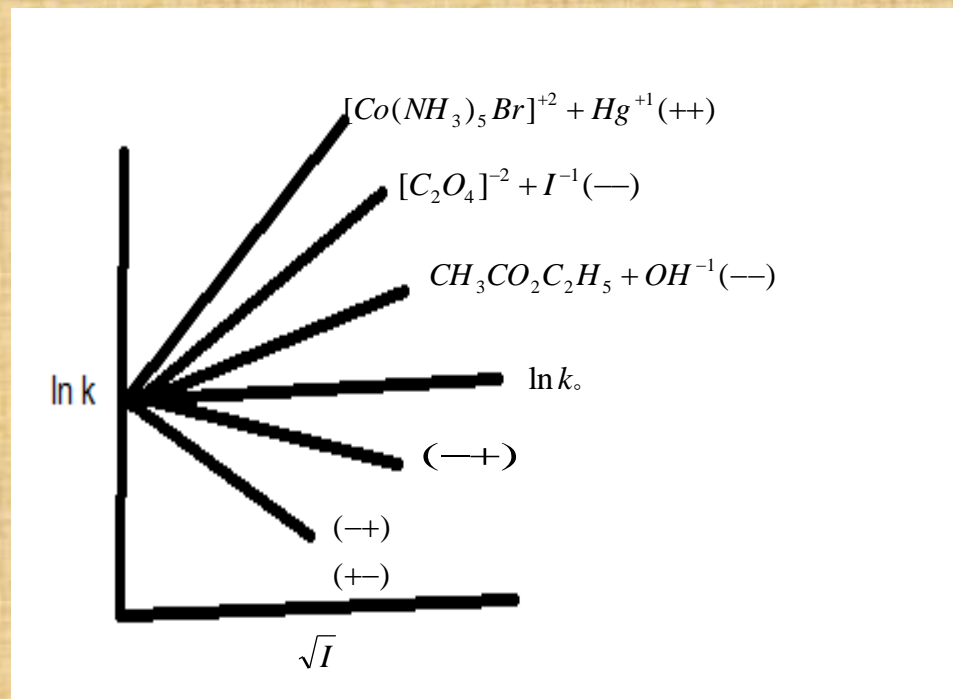
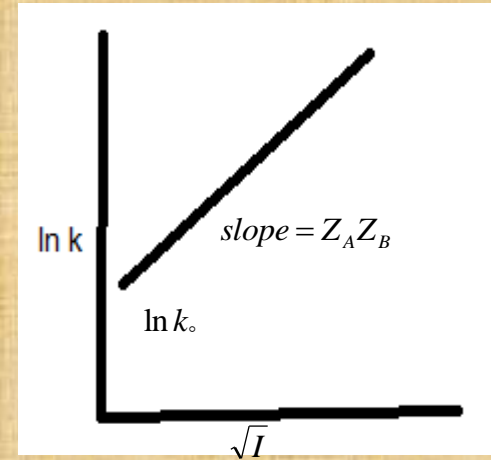
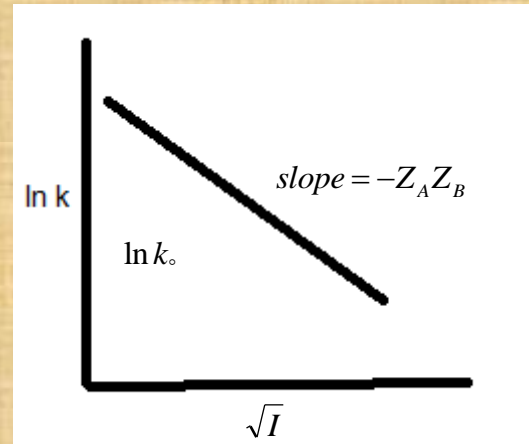
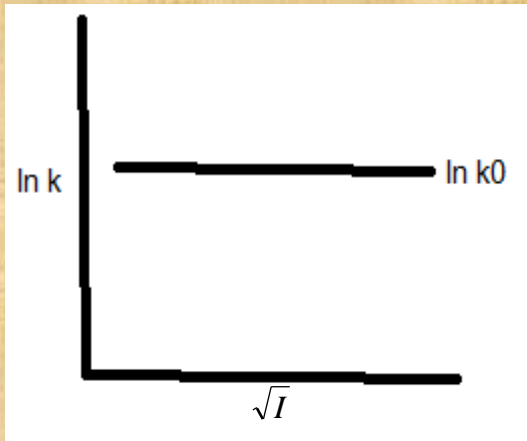
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2 N_A}{d_{AB} R T \epsilon}$$

سرعة التفاعل في المحاليل تتأثر بالمذيب من خلال ثابت العزل وعلى النحو التالي



2- تأثير المذاب solution Effect

$$\ln k = \ln k_0 + Z_A Z_B \sqrt{I}$$



الشدة الايونية : هي نصف حاصل جمع ضرب تركيز كل ايون في مربع شحنته

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$$

مثال: جد الشدة الايونية لمحلول (0.3M) من مركب كلوريد الالمنيوم ؟

مثال : جد الشدة الايونية لمزيج حجوم متساوية من (0.1M) من كلوريد الباريوم و (0.2M) من كبريتات الباريوم ؟

مثال : جد الشدة الايونية لمزيج من الحجوم المتساوية من (0.2M) فوسفات المغنيسيوم و (0.1M) من كلوريد الصوديوم ؟

الفصل الثامن / التفاعلات المحفزة

التفاعلات المحفزة تقسم الى قسمين :

1- التفاعلات المحفزة المتجانسة 2- التفاعلات المحفزة الغير متجانسة

العامل المساعد

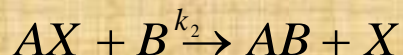
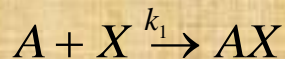
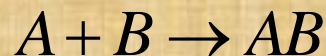
س/ كيف يزيد العامل المساعد من سرعة التفاعل الكيميائي ؟

التثبيط (inhibition)

ملاحظة: العامل المحفز يستعمل احيانا في توجيه سير التفاعل من نواتج الى نواتج اخرى
بمعنى اخر تؤثر في انتقائية التفاعل

التفاعلات المحفزة المتجانسة

التفاعلات التي تحدث في الطور الغازي



عدم وجود عامل محفز

وجود عتمل محفز

التفاعل بوجود العامل المساعد اسرع بكثير من التفاعل بغياب العامل المساعد وهنا يمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل

$$R = k_1[A][B]$$

عدم وجود عامل محفز

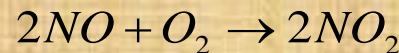
$$R = k_1[A][X]$$

وجود عامل محفز

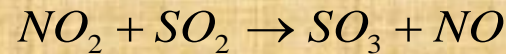
مثال : اكسدة SO₂ بطريقة الغرف الرصاصية لتحضير SO₃ بواسطة NO كعامل مساعد :



عدم وجود عامل محفز



وجود عامل محفز



التفاعلات المحفزة في المحاليل

التفاعلات المحفزة بواسطة ايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد مثل تحلل سكر القصب الى سكر الكلوكوز وسكر الفركتوز

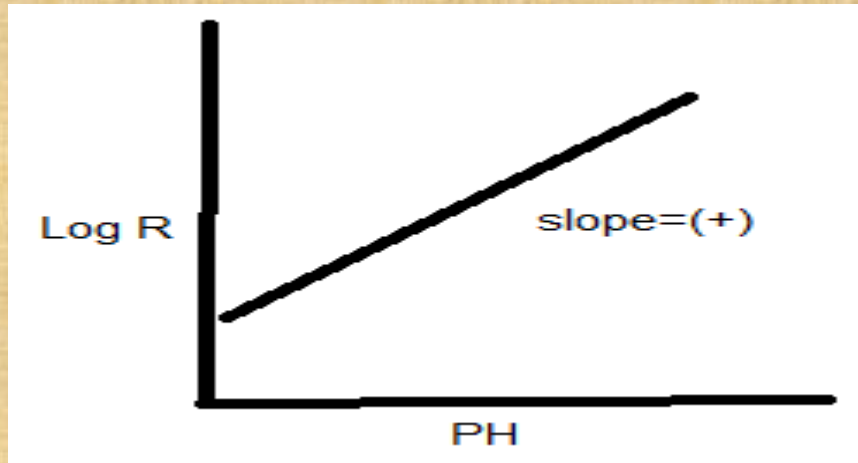


من مجموعة من التجارب وضعت علاقة عامة توضح تاثير كل من ايون الهيدروجين والهيدروكسيد

$$k_{obs} = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

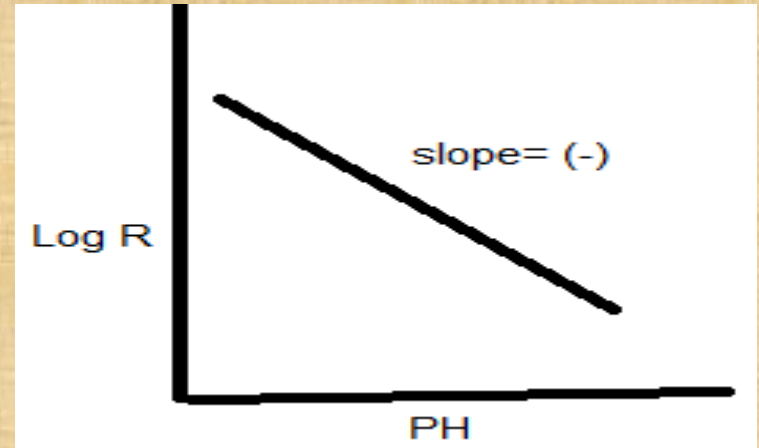
اما اذا كان العامل المساعد (قاعدة)

$$\text{Log} k = \text{Log} k_{\text{OH}^-} - k_w + \text{PH}$$

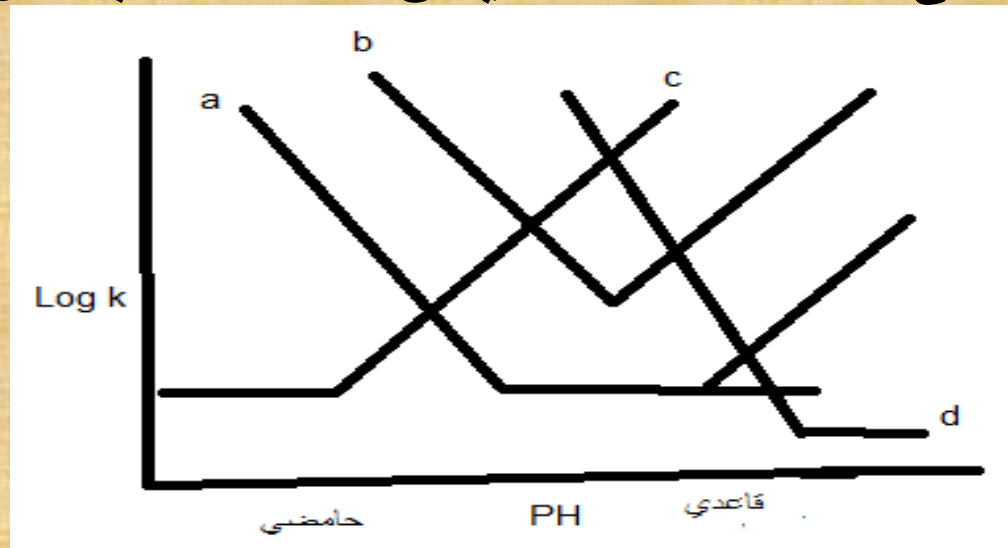


اذا كان العامل المساعد (حامض)

$$\text{Log} k = \text{Log} k_{\text{H}^+} - \text{PH}$$



قد تؤثر كل من الايونات H و OH سوية على سير التفاعل وقد يختلف تأثير كل منهما او يتفاوت مقدار تأثيرهما في التفاعلات المختلفة يمكن مناقشة ذلك بالشكل التالي :



التحفيز الغير متجانس

في هذا الحالة تعتمد هذا النوع من التفاعلات على ما يلي :

- 1- تركيز المواد المتفاعلة
- 2- مساحة السطح للمادة الصلبة
- 3- الطبيعة الكيميائية لهذا السطح
- 4- درجة الحرارة
- 5- ضغط المادة الغازية المتفاعلة

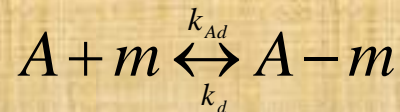
الامتزاز

1- لامتزاز الفيزيائي

2- الامتزاز الكيميائي

حركية التفاعلات الغير متجانسة

من اجل مناقشة حركية التفاعلات الغير متجانسة نأخذ التفاعلات الغازية التي تحدث على سطوح صلبة , لنفرض ان تفاعل احادي الجزيئة يشتمل على امتزاز جزيئات المادة A على سطح مادة صلبة تحتوي على عدد من المراكز الفعالة m وذلك حسب المعادلة الاتية:



لنفرض ان X كمية المادة الممتزة من A عند ضغط معين و Xm يمثل على كمية من (A)

$$\theta = \frac{X}{X_m}$$

$$\theta = \frac{k.P_A}{1 + k_{Ad}P_A}$$

تدعى هذه المعادلة بمعادلة لانكماير للامتزاز
 يقاس معدل سرعة التفاعل لعملية الامتزاز مع ثيتا (مساحة الجزء المغطى)
 ويعبر عن سرعة التفاعل

$$R = k\theta$$

$$R = \frac{k.P_A}{1 + k_{Ad}P_A} . k$$

في حالة الضغوط الواطئة فان $k_{Ad}P_A < 1$

$$R = kP_A$$

في حالة الضغوط العالية فان $k_{Ad}P_A > 1$

$$R = k$$

تفاعلات الامتزاز (الهدرجة)



$$\frac{k_{Ad}}{k_d} = k = \frac{[S-H]^2}{[H_2][S]^2}$$

$$\theta = S-H$$

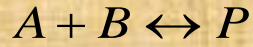
$$1-\theta = S$$

$$\theta = k^{1/2}[H]^{1/2}$$

$$R = k[H]^{1/2}$$

تبين المعادلة الاخيرة ان التفاعل الهدرجة من المرتبة النصفية لكن عند
 زيادة الضغط تتحول الى المرتبة الصفرية

التفاعلات الغير متجانسة من المرتبة الثانية



$$A = \theta_A$$

$$B = \theta_B$$

$$R = k_1 \theta_A \theta_B$$

$$\theta_A = \frac{k_A P_A}{(1 + k_A P_A + k_B P_B)}$$

$$\theta_B = \frac{k_B P_B}{(1 + k_A P_A + k_B P_B)}$$

في حالة وجود المادة المتفاعلة B بتركيز قليل جدا او عدم وجوده فان:

$$R = \frac{k_1 k_A P_A k_B P_B}{(1 + k_A P_A + k_B P_B)^2}$$

$$k_A P_A \ll 1$$

$$k_B P_B \ll 1$$

$$R = k_1 k_A P_A k_B P_B$$

$$R = k P_A P_B$$

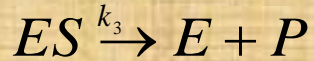
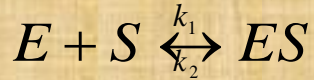
اما في حالة كون الضغط قليل لكل من المادتين المتفاعلتين

اذن التفاعل من المرتبة الثانية

التفاعلات المحفزة انزيميا

- الانزيمات :وهي مواد بروتينية تنتج من قبل الخلايا الحية وهي ذات خاصية انتقائية كبيرة من تأثيرها على مواد متفاعلة معينة وعدم تأثيرها على مواد اخرى كما ان تأثيرها على معدل سرعة التفاعل اكبر مما هو عليه من تأثير العوامل المساعدة الاعتيادية
- 1- الانزيمات الهيدروجينية
2- الانزيمات الاختزالية التاكسدية

ان حركية ودراسة الميكانيكية لهذه الانواع من التفاعلات المحفزة وضعت بواسطة العالمان (ميكاليس ومنتن) وعلى الشكل التالي



$$R = k_3[ES]$$

$$k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$$R = \frac{k_3[E_0][S]}{k_m + [S]}$$

Km = ثابت ميكاليس

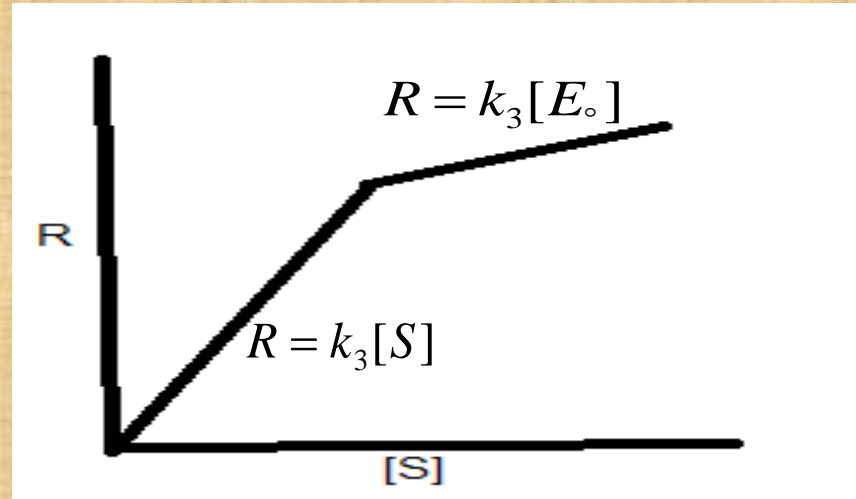
$$R = \frac{k_3[E_0][S]}{k_m} \quad k_m \gg [S] \quad \text{عند التراكيز الواطئة [S] فان}$$

$$R = k_3[E_0] \quad [S] \gg k_m \quad \text{لكن عند التراكيز العالية فان}$$

R_s = يمثل اعلى معدل لسرعة التفاعل

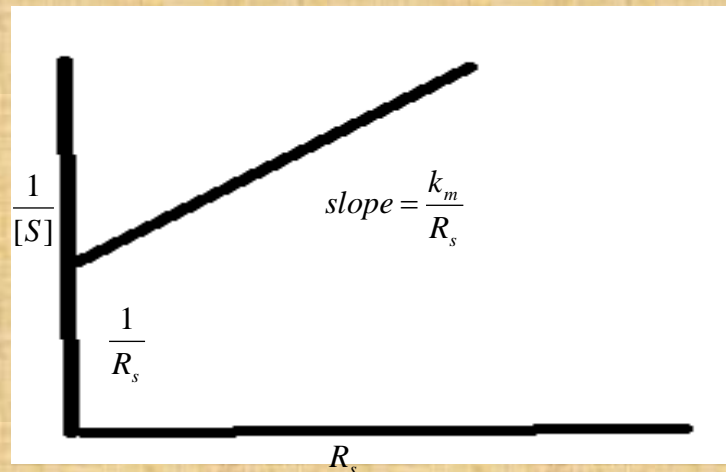
$$R_s = k_3[E_o]$$

$$\frac{R}{R_s} = \frac{[S]}{k_m + [S]}$$



$$\frac{1}{R} = \frac{k_m}{R_s} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{R_s}$$

حيث يمكن تحويل هذه المعادلة الى الشكل الخطي :



العمليات اللانعكاسية

- وهي تلك العمليات التي تسلك باتجاه واحد ولا يمكن عكسها ومن هذه العمليات :
- 1- اللزوجة
 - 2- الانتشار
 - 3- التوصيل الكهربائي

1- اللزوجة VISCOSITY

وهي الممانعة التي يبديها مائع ما تجاه الاحتكاك بين طبقاته والذي يسبب ممانعة الجريان داخل الانبوبة .

درست اللزوجة من قبل العالم بوازلي من خلال قانونه (ينساب سائل حجمه (سم مكعب) خلال انبوبة شعيرية طولها (سم) ونصف قطر (سم) خلال زمن مقداره (ثانية) وتحت ضغط مقداره (سم زئبق))

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 L V}$$

وحدة قياس اللزوجة هي البواز poise ما وحدة القياس الدولية للزوجة هي باسكال .ثانية (Pa.sec)

$$poise = g.cm^{-1}.sec^{-1}$$

$$Pa.sec = kg.m^{-1} sec^{-1}$$

$$poise = 0.1 Pa.sec$$

$$P = \rho . g . h \quad \eta = \frac{\pi r^4 \rho g h t}{8 L V}$$

المعادلة الاخيرة تنطبق على السوائل التي يكون جريانها انسيابيا (غير مضطرب)

ولاجل معرفة فيما اذا كان الجريان مضطرب او انسيابي نطبق قاعدة عدد رينولد (R.NO)

$$R.NO = \frac{d\rho u}{\eta}$$

الجريان انسيابي اذا كان $R.NO \leq 2000$

الجريان مضطرب اذا كان $R.NO > 2000$

$$\phi = \frac{1}{\eta}$$

السيولة: وهي مقدار انسيابية المائع وهي معكوس اللزوجة

طرق قياس اللزوجة

2- طريقة الكرة الساقطة

1- طريقة استوالد

1- طريقة استوالد

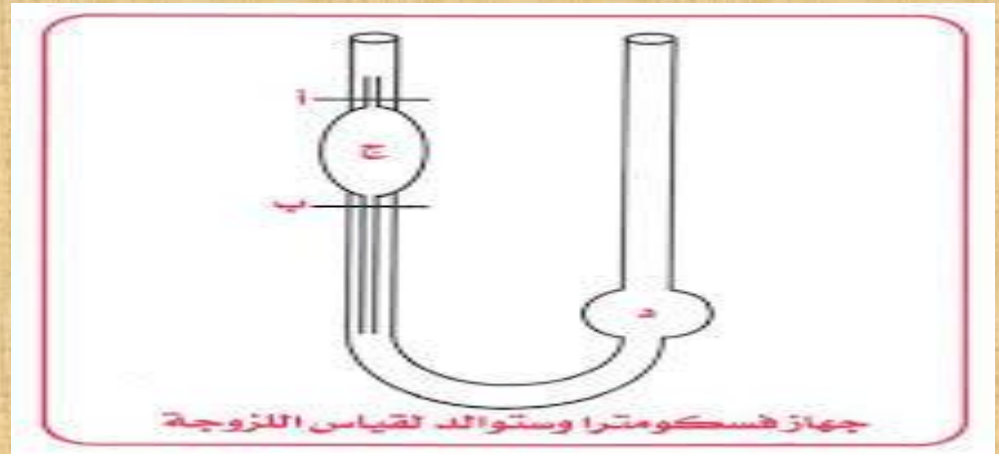
(1) للمحلول قياسي معلوم بينما

(2) للمحلول مجهول القياس

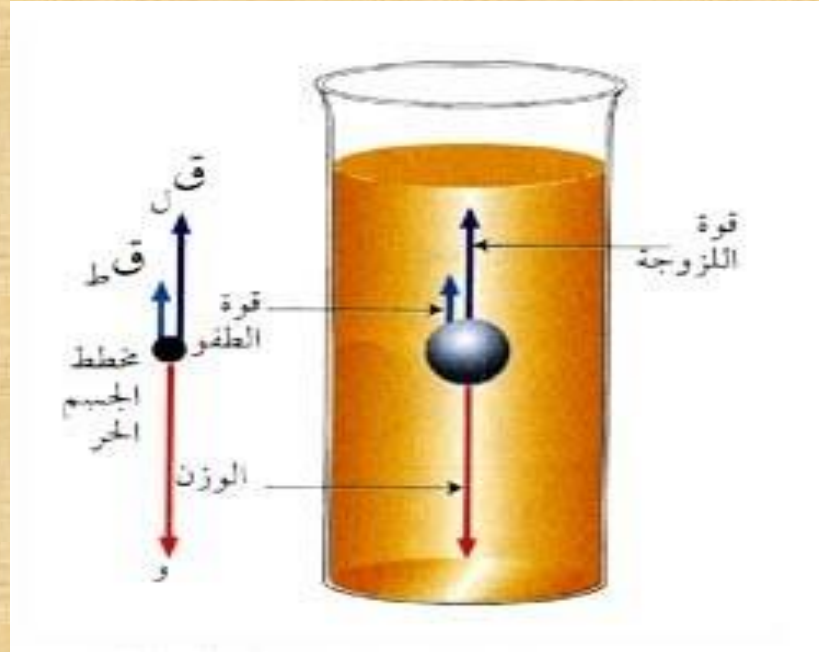
$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 \rho_1 g h t_1}{8LV}$$

$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 \rho_2 g h t_2}{8LV}$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$



2- طريقة الكرة الساقطة



$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g [\rho_s - \rho_l]}{u}$$

مثال : استخدم مقياس استوالد لقياس لزوجة سائل ما حيث استخدم 50cm^3 من الكحول وكان طول الانبوبة 1cm ونصف قطرها 0.2cm وكثافة الكحول 0.8g/cm^3 وكان ارتفاع السائل في الانبوبة 7cm وسرعة انسياب السائل 3cm/sec جد لزوجة السائل بوحات البواز ووحدات الباسكال.ثانية وهل الجريان انسيابي ام مضطرب?

مثال:جد كثافة كرة حديدية اسقطت داخل الماء في اسطوانة نصف قطرها (0.2 cm) وبسرعة 3cm/sec علما ان لزوجة الماء هي $0.001\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ وكثافة الماء 1g/cm^3 ؟

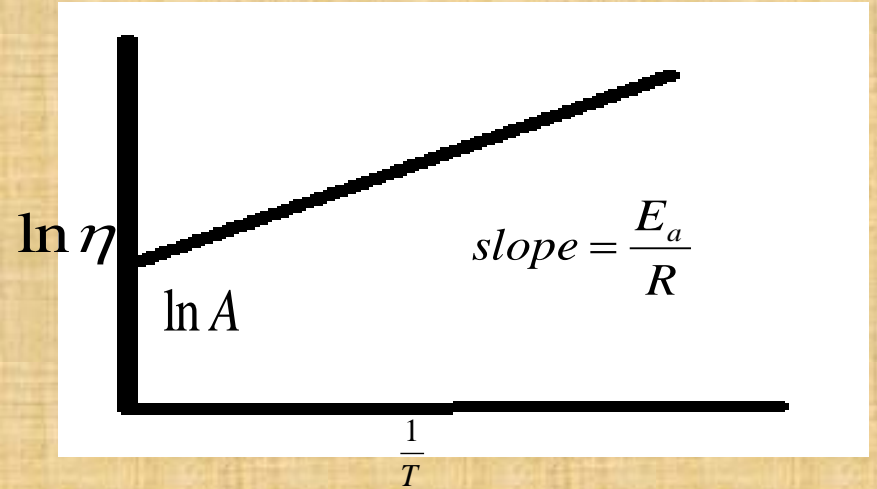
تأثير درجة الحرارة على اللزوجة

تقل اللزوجة بزيادة درجة الحرارة وينطبق عليها قانون ارينيوس لذلك تكون العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة ممثلة بالمعادلات الآتية :

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT}$$



انواع اللزوجة

1- اللزوجة النسبية relative viscosity :

$$\eta_{rel} \frac{t}{t_0}$$

$$\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1$$

2- اللزوجة النوعية specific viscosity :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spec}}{C}$$

3- اللزوجة المختزلة reduce viscosity :

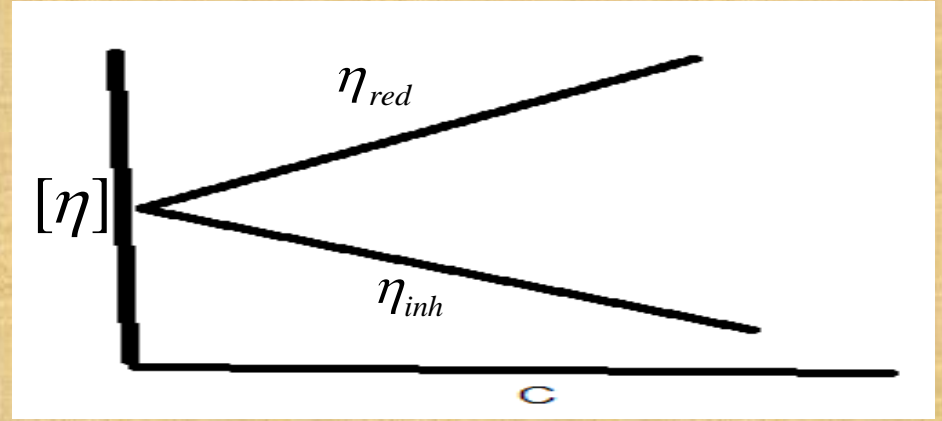
$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

4- اللزوجة اللوغارتمية inheriting viscosity :

5- اللزوجة الحقيقية **real viscosity**: عندما يقترب التركيز من الصفر يمثل قطع المحور الصادي اللزوجة الحقيقية او الجوهرية

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$



تطبيقات اللزوجة

هو قياس متوسط الوزن الجزيئي اللزوجي للبوليمرات وذلك بالاعتماد على قيمة اللزوجة الحقيقية المستخرجة من تقاطع الشكل اعلاه وتطبيقها في معادلة مارك-هونك

$$[\eta] = k(M_w)^a$$

$$\log \eta = \log k + a \log M_w$$

حيث كل من k و a ثوابت خاصة بالبوليمر تعتمد على نوع البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة والترتيب الهندسي للبوليمر

مثال: اذا علمت ان لزوجة خلاات الاثيل بدرجة الصفر المئوي هي $0.6 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{sec}$ وقيمة معامل ما قبل الاس $1.3 \times 10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{sec}$ احسب طاقة التنشيط لجريان خلاات الاثيل ؟

مثال: تبلغ لزوجة البنزين بدرجة حرارة مئوية 15 المقدار $0.8 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{sec}$ وتتغير الى المقدار $0.4 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{sec}$ احسب طاقة التنشيط وسيولة البنزين؟

2- الانتشار

هو انتقال المادة بدون جريان فان المحلول الذي يحتوي على المذاب ينتقل الى المذيب الذي يحتوي على المذاب للوصول الى حالة التوازن

الاندفاق (J) هي كمية المادة التي تنتشر في وحدة الزمن خلال وحدة المساحة .
هنالك قانون يتوقف عليها الانتشار :

1- قانون فـك الاول تتوقف سرعة مادة ما خلال مستوى عمودي على اتجاه الانتشار وتناسب طرديا مع التغير النسبي للتركيز dc/dx

$$J \propto - \frac{dc}{dx}$$

$$J = -D \frac{dc}{dx} = \frac{\text{kg} / \text{m}^3}{\text{m}} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

معامل الانتشار $D = \text{g} \cdot \text{cm}^2 / \text{sec}$

2- قانون فـك الثاني

السرعة تتناسب تناسب طردي مع الشحنة الناشئة للتغير النسبي

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\sigma^2 C}{dx^2}$$

يرتبط معامل الانتشار مع الانحراف القياسي من خلال العلاقة الاتية

$$\sigma^2 = 2Dt$$

من تطبيقات الانتشار هو ايجاد الوزن الجزيئي للبوليمر

العلاقة بين معامل الاحتكاك (Fr) ومعامل الانتشار يمكن اعطائه بالعلاقة الاتية:

$$D = \frac{RT}{N \cdot F_r}$$

$$F_r = \sigma \pi \eta r u$$

$$D = \frac{RT}{\sigma N_o \pi \eta} \cdot \left(\frac{4 \pi N_o}{3 V_s M \cdot wt} \right)^{1/3}$$

مثال: اذا كان معامل الانتشار ل احد البروتينات في اناء 4×10^{-11} م²/ثا والحجم الجزيئي النوعي له 0.75 م²/غم احسب الوزن الجزيئي للبروتينات اذا علمت ان معامل اللزوجة للماء 0.001 بواز عند درجة حرارة 27 درجة مئوية؟

مثال: اذا علمت ان للهيموكلوبين وزن جزيئي 64500 غم /مول وحجم نوعي 0.75 م³/كغم افرض ان الجزيئات كروية الشكل احسب نصف قطر الجزيئات على اعتبار ان لزوجة الماء 0.001 بواز في درجة 20 درجة مئوية اذا علمت ان قيمة معامل الانتشار لمحلول الهيموكلوبين في الماء هو 7×10^{-11} م²/ثا؟