

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الاولى



المادة : كيمياء عامة ٢

المحاضرة : الثانية/نظري /

{{{ مكتبة A to Z }}}  
مكتبة A to Z

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



६०

الكتاب العظيم

## CHEMICAL KINETICS

وأكثر الفيقيادات غير المتجانسة تعتقد سر عاتتها على مساحة السطح المعرض للزيز المقاطع، وهذا السطح يمكن أن يكون سطح الوعاء الداخلي أو سطح وسبيط صلب. وفي أية دراسة حرافية يجب معرفة فيما إذا كان التفاعل يتآثر بجدران الوعاء أم لا. فإذا كان الوعاء مصنوعاً من الزجاج فإنه يبدأ بتحبيب من الزجاج، وذلك من أجل زيادة سطح الملمسة وتلاحظ أي زيادة في سرعة الفاعل، أما إذا كان الفاعل متجانساً، فإن سر عاته لن يتآثر بزيادة سطح الملمسة، وسوف تقتصر في هذا الفصل على دراسة حرافية التفاعلات البسيطة المتجانسة للأحكام التي تجري عند حجم ثابت.

## The Rate of Chemical Reaction

تُستعمل عبارة سرعة التفاعل لبيان معدل حدوث التغير الكيميائي مع الزمن، أما آلية التفاعل فتصف الخطوات والمراحل التي يمر بها التغير الكيميائي الكلي، حيث يمكننا فقط في أغلب الحالات الكيميائية ملاحظة التفاعل النهائي أو محصلة الخطوات المختلفة التي مر بها ذلك التفاعل، وكمقياس لزمن التفاعل تستخدم عباره سرعة التفاعل وهي تساوي كمية المادة المستهلكة في واحدة الزمن، وأما سرعة القابل الكيميائي تبعاً للتركيز فتشير على أنها معدل تغير تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو المتأثرة عن التفاعل في واحدة الزمن، وتقدر بواحدة المول/اللتر. ثانية (mol/l.s) حيث يعبر عن التركيز بعدد المولات في واحدة الحجم (mol/l) ولو ضرب ذلك بأخذ مثلاً قابلاً كيميائياً من الشكل:



حيث يتلاصق تركيز المواد المفتعلة A و B باستمرار مع سير التفاعل الكيميائي بينما يزداد تركيز F و D مع مرور الزمن، وبالتالي فإن سرعة هذا التفاعل يمكن أن تتطابق بدلاً من تغير تركيز أي من المواد المتفاعلة أو المتاجدة على التفاعل، فيمكن أن نكتب السرعة متساوية للتلاصق تركيز A و B مع الزمن:

إن ما يثير الانتباه إثناء دراسة سير التفاعل الكيميائي هو المسواد المقاوم الذي يطرد الماء الذائب عن التفاعل، إذ تغير خلال التفاعل الكيميائي تراكيز جميس المسواد معاً، والتباين في التفاعل مع الزمن، إذا يجب أن تغير من الناحية الحركية بين الماء الذائب والمسواد، فالتفاعل غير المتجانسة فالتفاعل المتبالس هو الذي يجري بالذات في طور واحد (غازياً أو مسائل أخرى)، أما التفاعل غير المتبالس فيجري على الأقل في أكثر من طور واحد.

$$-\frac{dC_A}{dt} \quad \text{أو} \quad -\frac{dC_A}{dt}$$

أو متساوية لزيادة تركيز F أو D مع الزمن:

$$\frac{dC_H}{dt} \quad \text{أو} \quad \frac{dC_F}{dt}$$

عندئذ تعطى سرعة التفاعل الكيميائي بالشكل:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_F}{dt} = \frac{dC_H}{dt}$$

أو بالشكل:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[F]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

حيث تغير الأقواس [ ] عن تركيز المادة داخل القوسين و 1 عن الزمن وتدل الإشارة الموجبة على ترايد تركيز المادة F, D بمرور الزمن، بينما تدل الإشارة السالبة على تناقص تركيز كل من A و B بمرور الزمن، وذلك تأخذ السرعة قيمها موجبة دوماً. وعندئذ يمكن أن نعبر عن سرعة أي تفاعل كيميائي من خلال سرعة اختفاء المواد المترادفة أو سرعة شكل فرائض التفاعل، وغالباً ما تكون سرعة الاختفاء متساوية سرعة التشكيل في حال الأمثل الستيكبورموري المتساوية على اعتبار أن سرعة التفاعل الكيميائي في أي لحظة تساوي إلى مشتق التركيز (التناقض الجزئي) بدلاً من الزمن. أما إذا كانت الأمثل الستيكبورموري للتفاعل غير متساوية كما هو الحال في التفاعل التالي:



فإن سرعة شكل  $(dC_B / dt)$  لا تساوي سرعة اختفاء المادة A، أي أن وإنما تكون سرعة شكل B أكبر بثلاث مرات من سرعة اختفاء المادة A، حيث إن اختفاء مول واحد من المادة A يورّقه شكل ثلاثة مولات من المادة B عند ذلك.

سرعة التفاعل السليق بالشكل:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_B}{dt}$$

أو:

$$v = \frac{dC_H}{dt} = 3 \left( -\frac{dC_A}{dt} \right)$$

وبشكل عام فإن سرعة التفاعل الكيميائي تساوي سرعة شكل أحد النواتج أو سرعة اختفاء إحدى المواد الداخنة مأخوذة بمشاركة ناقص مقسومين على الأمثل الموقته، وبتطبيق هذه القاعدة على التفاعل العام التالي:

$$aA + bB + \dots = dD + fF + \dots$$

بنج لدينا:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = +\frac{1}{f} \frac{dC_F}{dt} = \dots$$

أي تكون سرعة التفاعل الكيميائي تابعة لتركيز جميع المواد المترادفة والثانوية عن التفاعل:

$$v = f(C_A^{a_1}, C_B^{a_2}, \dots, C_D^{d_1}, C_F^{f_1})$$

تُعبر العلاقات السليقة عن المعادلة الرياضية لسرعة التفاعل الكيميائي و غالباً ما يكون قانون السرعة الصيغة البسيطة الآتية:

$$v = k C_A^{a_1} C_B^{a_2}$$

أو:

$$(1.2) \quad v = k [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

إذاً يدعى  $k$  ثابت سرعة التفاعل أو سرعة التفاعل النوعية، وهو يتغير بغير درجة الحرارة ولكنه مستقل عن تغير تركيز المواد المترادفة، أما الأمثل  $n_1$  و  $n_2$  فتدعى مراتب التفاعل الجزئية للمواد المترادفة A و B على التوالي و مجموعها يدعى مرتبة التفاعل الكلية.

## First Order Reactions

### 3- تفاعلات المرتبة الأولى

فعلى سبيل المثال، إذا كان التناوب خطياً بين تركيز المادة A وسرعة التفاعل تكون  $n_1 = 1$  وإذا كانت السرعة تتاسب مع مربع تركيز المادة B تكون  $n_2 = 2$  وبالتالي فإن المرتبة الكلية للتفاعل هي ثلاثة:  $n = n_1 + n_2 = 1 + 2 = 3$ ، وتصبح عبارة سرعة التفاعل بالشكل:

$$v = k C_A C_B^2$$

أما إذا كانت سرعة التفاعل ثالثية بالنسبة للتغير في تركيز إحدى المواد المتفاعلة ولتكن A فإن المرتبة الجزئية لهذه المادة تكون مسؤولة للصفر في هذه الحالة يكون:

$$v = k C_A^0 C_B^2$$

والمرتبة الكلية للتفاعل هي اثنان (2).

تجدر الإشارة هنا إلى أن معادلة السرعة وثابت التفاعل مرتبة متغير مقداره تحريرية بحثة لا يمكن التنبؤ بها من الأمثل السينيكومترية التي تظهر في معادلة التفاعل. فضلاً من المعلوم أن تتكافأ  $N_2O_5$  (الثالثي):



هو تفاعل من المرتبة الأولى حيث أن سرعة التفاعل تأخذ الشكل الآتي:

$$v = k C_{N_2O_5}$$

في حين تكون مرتبة التناول المنظرية من المرتبة الثانية:

$$v = k [N_2O_5]^2$$

ومما سبق نلاحظ أن مرتبة التفاعل هي التي تتحكم بالصيغة الرياضية لقانون السرعة وبالتالي تتحكم بالكيفية التي تتغير فيها تركيز مكونات الجملة مع الزمن. لذا

فإن تحديد مرتبة التفاعل الجزئية بالنسبة للمادة المختلفة التي تشهد في التفاعل تعتبر من أول الأهداف التجريبية لدراسة الحرارة، وسوف نقتصر في دراستنا على التفاعلات البسيطة المتداخلة واللاعوسة، وندرس منها ما يأتى في الفروقات الآتية.

لفرض أن التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة لـ A فإن نواتج التفاعل لا تدخل في إلزام السرعة عند ذلك يأخذ قانون السرعة بشكله التقاضي الشكل:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.2)$$

إذ يمثل  $k_1$  ثابت سرعة تفاعل المرتبة الأولى وهو يساوي السرعة عندما يكون التركيز مسلياً الواحد، وتشير  $C_A$  إلى تركيز المادة وتقدر بواحدة المسؤول / لتر·س. برتب العلاقة (2.2)، ومكملتها من  $C_A$  في اللحظة  $t = 0$  إلى  $C_A$  في اللحظة  $t$  ينتج:

$$\int_{C_A}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 \int_{t=0}^t dt$$

إمداد:

$$\ln C_A - \ln C_{A_0} = -k_1 t \quad (3.2)$$

ويمكن التعبير عن العلاقة السابقة بدالة الورايريم العشر ي بحيث يكتب بالشكل:

$$\log \frac{C_A}{C_{A_0}} = -\frac{k_1 t}{2,303}$$

كما يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل الأسني الآتى:

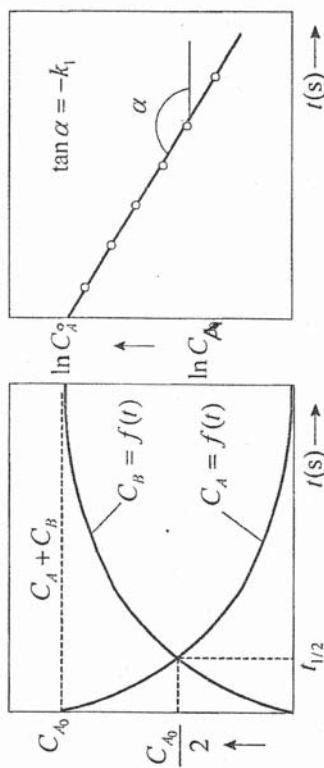
$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t} \quad (4.2)$$

من العلاقة (3.2) يمكن مباشرة حساب قيمة ثابت المرتبة الأولى  $k_1$  وذلك بعد معرفة الترکز البدائي للمادة المتفاعلة  $C_A$  وكتلها في لحظة زمنية معينة، بحيث تكتب بالشكل:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (5.2)$$

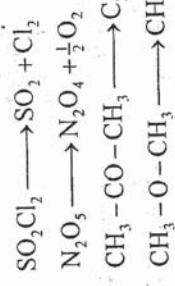
وتكون واحدة ثابت سرعة تفاعل المرتبة الأولى في هذه الحالة هي مقلوب الزمن  $(\text{s}^{-1}, \text{min}^{-1}, \text{h}^{-1})$  ويمكن إيجاد قيمة  $k_1$  بيانياً من العلاقة (4.2)، وذلك بالتشقيل البياني  $\ln C_A \rightarrow \ln C_A - t$  بدلالة الزمن  $t$  وسوف ينتهي خط مستقيم ميله يساوي ظل الزاوية  $\alpha$  ويساوي  $(-k_1)$  كما في الشكل (1-2)، وتقاطعه مع محور التأليب هو عبارة عن  $\ln C_A$ . كما يمكن حساب قيمة  $k_1$  وذلك بعد معرفة زمن نصف التفاعل أو مasa يعرف بحياة النصف (half-life)، ويرمز له بالرمز  $t_{1/2}$ ، ويعرف بأنه الزمن اللازم لاستهلاك نصف المادة المتفاعلة أو إحدى المواد المتفاعلة، أي عندما  $t_{1/2} = t$  فإن

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,6932}{k_1} \quad (6.2)$$



الشكل (1-2): المنحنيات الحركية لتفاعلات المرتبة الأولى.

نلاحظ من العلاقة (6.2) أن زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  يأخذ قيمة ثانية من أجل تفاعل معين ولا يتعلق بالتركيز البدائي للمادة المتفاعلة وإنما يتعلق فقط بثابت سرعة التفاعل  $k_1$  ويتناصب معه عكساً من الأمثلة على تفاعلات المرتبة الأولى نذكر تفاعلات التفكك الآتية:



مثال (1) يمكن تفاعل تفكك  $\text{N}_2\text{O}_5$  في طور غازي في الدرجة  $5^{\circ}\text{C}$  وفي



يعطى الجدول التالي تغير الضغط مع مرور الزمن:

$t$ (min)	$P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ (mm Hg)
0	348
10	247
20	192
60	60
120	10

والمطلوب:

1- تتحقق من أن مرتبة هذا التفاعل تساوي الواحد.

2- احسب قيمة ثابت سرعة هذا التفاعل بيانياً.

3- احسب زمن نصف التفاعل.

الحل:

1- من أجل التتحقق من كون مرتبة تفاعل تفكك  $\text{N}_2\text{O}_5$  تساوي الواحد، نستعين بالشكل التشاربي لمعادلة المرتبة الأولى:

$$\log \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{k_1}{2,303} t$$

ويمكن أن التركيز متناسب مع الضغط تكتب العلاقة السابقة بالشكل:

$$\log \frac{P_{t_0}}{P} = \frac{k_1}{2,303} t$$

أو:

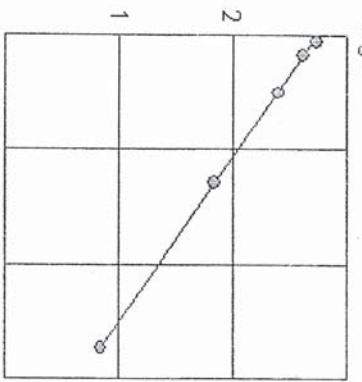
$$k_1 = -2,303 \times \frac{\text{الميل}}{\text{الميل}} = -\frac{k_1}{2,303}$$

$$\log P = \log P_{t_0} - \frac{k_1}{2,303} t$$

فإذا كان التمثيل البياني للتغير  $\log P$  بذلة الزمن خطياً يقول إن التفاعل هو من المرتبة الأولى. من أجل ذلك نحسب  $\log P$  خلال الأزمنة المختلفة  $t$  ونرتيب النتائج في الجدول التالي:

$t$ (min)	0	10	20	60	120
$P_{N_2O_5}$ (mmHg)	348	247	192	60	10

يبين الشكل (2-2) تغير  $\log P$  بذلة الزمن  $t$ .



الشكل (2-2) تغير لوغاريم ضغط  $N_2O_5$  بذلة الزمن.

نستنتج من هذا الشكل أن التفاعل هو من المرتبة الأولى.

- 1- نحسب قيمة  $k_1$  من ميل المستقيم الذي حصلنا عليه في الشكل
- 2- نحسب قيمة ثابت السرعة  $k_1$  من ميل المستقيم الذي حصلنا عليه في الشكل

السابق فيتيح لدينا:

من الشكل نجد أن:  $=-0,013$  الميل، ومنه:

$$k_1 = 2,303 \times 0,013 = 0,03 \text{ min}^{-1}$$

من العلاقة:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{P_0}{P}$$

يمكن أن نحسب قيمة  $k_1$  من ميل كل قيمة  $t$ ، ونظهر نتائج الحساب في الجدول الآتي:

$t$ (min)	10	20	60	120
$k_1$ (min $^{-1}$ )	0,0343	0,0297	0,0293	0,0296

من هذه القيمة  $k_1$  نستنتج القيمية المتوسطة ونجد أنها تساوي  $0,031 \text{ min}^{-1}$  وهي قريبة جداً من القيمة المحددة بيانياً.

-3- نحسب زمن نصف التفاعل من العلاقة الآتية:

$$t_{1/2} = \frac{0,6932}{k_1}$$

أو:

$$t_{1/2} = \frac{0,6932}{0,031} = 23,1 \text{ min}$$

مثال (2): احسب ثابت سرعة تتكافك الثوريرم  $^{234}\text{Th}$  وزمن نصف التفاعل علماً أنه بعد مرور زمن مقداره 220 ساعة يتكلّم 10% من المادة الأساسية:



الحل: تطبق العلاقة (3.2) :

موف يشكل لدينا ثلاثة غازات تتضمن على  $3X \text{ kPa}$ ، وفقاً لقانون دالتون، فإن أي عندما  $0 = 1$  يوجد فقط الإثرب، وبعد مرور زمن مقداره  $0,5 \text{ h}$  على بداية التشكّل ينخفض الضغط الجزيئي من خلال التشكّل بمقداره  $X \text{ kPa}$ ، وفي الوقت نفسه ينخفض الضغط المطلق هو الضغط الكلي في البداية إلى  $(n) = 1$ .

ويكون ترکيز التوربويم عندما يتكافئ ١٠% هو  $C_4 = 0,9 C_{A_0}$  وبعد التشوييض فسي

$$k_1 = \frac{2,303}{220} \log \frac{C_{A_0}}{0,9 C_{A_0}} = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,0932}{k} = \frac{0,0932}{4,79 \cdot 10^{-4}} = 1446,8 \text{ h} = 24,11 \text{ day}$$

**ملاحظة:** في حال تفكك المواد المشعة غالباً ما يكون الناتج غير ثابت بحسب

**و هكذا:** تالية من جديد، ويخرج من نفثة البالونيوم  $Pa^{231}$  عنصر اليورانيوم  $U^{235}$ .



مثال (٣): يتفاكر شاعر ميتيل أشر بالشخصين وفق التفاعل التالي:



حيث يزداد الضغط بازدياد كمية المادة، وفيما يلي بعض النتائج التجريبية المبنية على هذه الابحاث:

<i>t</i> (h)	0	0,5	0,7	1,0
<i>P</i> (kPa)	59,995	106,125	119,190	134,656

一一

١- تحقق من مرتبة التفاعل ( $n=1$ ).  
 ٢- احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل و زمن نصف التفاعل.

**الحل:** من أجل إثبات موربته **افتراض** على، نحسب قيمته **افتراض** على  $\mu_0$  **افتراض** على في **زمرة**  $\mathcal{A}$ . فـ **افتراض** على  $\mu_0$  **افتراض** على  $\mathcal{A}$ ، وـ **افتراض** على  $\mathcal{A}$  **افتراض** على  $\mathcal{B}$ .

1-1 CLOU

نلاحظ أن قيمة ثابت سرعة الفاعل خلال أ زمنية مختلفة تكون مستقلة عن هذا يعني أن التفاعل هو من المترتبة الأولى ( $n=1$ ).

2- إن قيمة ثابت سرعة التفاعل تساوي متوسط القيم السابقة أي:

-3 من أجل إيجاد زمن نصف التفاعل نعرض في العلاقة:

$$k_{1/2} = \frac{0,693}{0,972} = 0,71 \text{ h}$$

### Second Order Reactions 4 - 2 تفاعلات المرتبة الثانية

يكون التفاعل من المرتبة الثانية عندما تكون سرعته متناسبة طرداً مع جداء ترتكزير مادتين متقابلتين أو مع مربع ترتكزير مادة واحدة فقط من مواد التفاعل. ومن

يسقط الأمثلة على تفاعلات المرتبة الثانية ذكر تفاعل يتضمن مادة واحدة من الشكل  $A + B \rightarrow 2A$  بحيث تتلاصب سرعة التفاعل مع مربع ترتكزير هذه المادة أو تفاعل مادتين من الشكل  $A + B \rightarrow P$  بحيث تتلاصب سرعة التفاعل مع ترتكزير كل مادة متقابلة.

تكتب معادلة السرعة في الحالات الأولى بالشكل:

$$\nu = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (7.2)$$

أما في الحالات الثانية فتحصل معادلة السرعة بالشكل:

$$\nu = k_2 C_A C_B \quad (8.2)$$

عندما يكون  $C_B = C_{B_0}$  تطبق العلاقة (7.2) وهي عباره عن حالة متقابلة واحدة والمرتبة متساوية إلى الشكل بالنسبة لهذه المادة، وبترتيب العلاقة (7.2) وإجراء التكامل من  $C_{A_0}$  في اللحظة  $t = 0$  إلى  $C_A$  في اللحظة  $t$  ينتج:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t \quad (9.2)$$

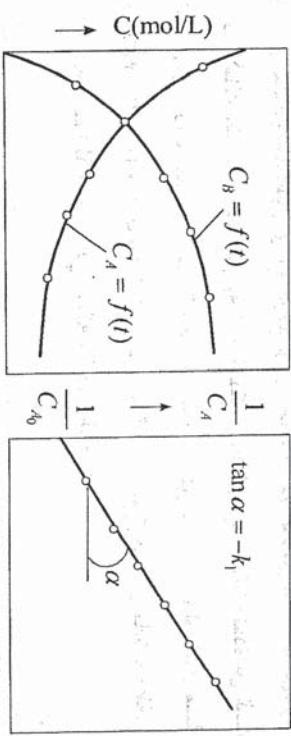
أو:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right)$$

إذا يمثل  $C_{A_0}$  ترتكزير المادة A في اللحظة 0، و  $C_A$  ترتكزير المادة A في اللحظة  $t$ ، وقدر بوحدة  $(\text{mol/L})$ .

ويكن حساب قيمة ثالث سرعة تفاعل المرتبة الثانية  $k_2$  مباشرةً من العلاقة (9.2).

وذلك بعد معرفة قيمة كل من  $C_A$  و  $C_{A_0}$  في اللحظة 0، كما يمكن تعريف قيمة  $k_2$  بيانياً من العلاقة السابقة، وذلك بعد رسم متلوب الترتكزير  $1/C_A$  بدلاًة الزمن



الشكل (3-2): المختبرات الحرارية لتفاعلات المرتبة الثانية من الشكل  $A + B \rightarrow 2A$

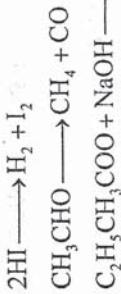
ويكن إيجاد علاقة زمن نصف التفاعل يدعاً من العلاقة (9.2) وذلك بعد تعيين  $C_A = C_{A_0}/2$  في اللحظة  $t = t_{1/2}$  فينتج لدينا:

$$\frac{1}{C_{A_0}/2} - \frac{1}{C_{A_0}} = \frac{1}{k_2 C_{A_0}} t_{1/2} \quad (10.1)$$

تبين هذه العلاقة أن زمن نصف تفاعل المرتبة ثانية  $t_{1/2}$  يتضمن مادة واحدة يتلاصب عكـلـ مع الترتكز الدائـي  $C_A$  للـمـادـةـ المـفـاعـلـةـ،ـ أـمـاـ عـدـدـاـ يـكـونـ  $C_{A_0} \neq C_{A_0}$  فـسـانـ مـكـامـلـةـ المـالـةـ (8.2)ـ عـنـ طـرـيقـ التـجزـئـ يـعطـيـ:

$$k_2 t = \frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_A C_{B_0}} \quad (11.2)$$

من الأمثلة على تفاعلات المرتبة الثانية ذكرـ:



مثال (4): أقى درس التفاعل التالي:



في الحالة الغازية، وفيها يلي بعض النتائج المأخوذة في الدرجة 250 K.

$\frac{dC_{\text{F}_2}}{dt}$ (mol/L.s)	سرعة اختفاء $C_{\text{F}_2}$	نوكيرز المواد المتناهية (mol/L)	$C_{\text{ClO}_2}$
$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,01	
$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,04	
$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,01	

احسب ثابت سرعة التفاعل وسرعة تشكيل  $\text{FClO}_2$  عندما يكون  $C_{\text{F}_2} = 0,01 \text{ mol/L}$  و  $C_{\text{ClO}_2} = 0,02 \text{ mol/L}$  و  $250 \text{ K}$ . يلاحظ من النتائج المعطاة أنه عندما يكون نوكيرز  $\text{F}_2$  ثابتاً، ويزداد نوكيرز  $\text{F}_2$  أربع مرات تزداد سرعة اختفاء  $\text{F}_2$  أربع مرات أيضاً، وهذا يعني أن سرعة التفاعل تتضاد طرداً مع  $C_{\text{ClO}_2}$ . وعندما يكون نوكيرز  $C_{\text{ClO}_2}$  ثابتاً ويزداد نوكيرز  $\text{F}_2$  مرتين تزداد سرعة اختفاء  $\text{F}_2$  مرتين أيضاً، ولذا فإن سرعة التفاعل تتضاد طرداً مع أيضاً. وهذا تأكيد علاقة السرعة الشكل:

$$\frac{dC_{\text{F}_2}}{dt} = k_2 C_{\text{F}_2} C_{\text{ClO}_2}$$

ومنه:

$$k_2 = \frac{-dC_{\text{F}_2}/dt}{C_{\text{F}_2} C_{\text{ClO}_2}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} (\text{mol/Ls})}{0,1 (\text{mol/L}) \cdot 0,01 (\text{mol/L})}$$

ونظر سرعة اختفاء  $\text{F}_2$  بالعلاقة:

$$\frac{dC_{\text{F}_2}}{dt} = 1,2 C_{\text{F}_2} C_{\text{ClO}_2}$$

وعندما يكون  $C_{\text{ClO}_2} = 0,02 \text{ mol/L}$  و  $C_{\text{F}_2} = 0,01 \text{ mol/L}$  فالناتج:

$$\frac{dC_{\text{F}_2}}{dt} = 1,2 \times 0,01 \times 0,02 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.s}$$

ولكن كلما تلاشت مول من  $\text{F}_2$  يتشكل مول من  $\text{FClO}_2$ ؛ لذا فإن سرعة تشكيل

$\text{FClO}_2$  هي:

$$\frac{dC_{\text{ClO}_2}}{dt} = 2 \left( \frac{dC_{\text{F}_2}}{dt} \right) = 2 \cdot 2,4 \cdot 10^{-4}$$

مثال (5): إذا كان من أجل التفاعل  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  يعنى قانون السرعة بالشكل:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_2 C_A C_B$$

حيث  $C_A = 0,02 \text{ L/mol}$ ،  $k_2 = 0,02 \text{ L/mol.s}$  في الحالات التالية:

$$\begin{aligned} C_{B_0} &= 0,3 \text{ mol/L} \quad \text{و} \quad C_{A_0} = 0,1 \text{ mol/L} \\ C_{A_0} &= 0,1 \text{ mol/L} \quad \text{و} \quad C_{B_0} = C_{B_0} \end{aligned}$$

الحل: أ. بما أن  $C_{A_0} \neq C_{B_0}$  تطبيق العلاقة (11.2) :

$$k_2 t = \frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A}$$

بتوضيح بالتفصي ينتج لدينا:

$$(0,02) \times (1,5) = \frac{1}{(0,1 - 0,3)} \ln \frac{(0,1) C_B}{(0,3) C_A}$$

ومن:

$$\frac{C_B}{C_A} = 2,8255$$

ولكن:  $C_B = 0,3 - X$ ،  $C_A = 0,1 - X$ ، ومن ثم:

$$\frac{0,1 - X}{0,3 - X} = 2,825 \Rightarrow X = 9,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ومن ثم فإن النسبة المئوية المترادفة من A هي 9,86%.

بـ- بما أن  $L \text{ mol/L}$  فإننا نستخدم العلاقة (9.2) أي:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_1 t$$

ومنه:

$$\frac{1}{C_A} = k_2 t + \frac{1}{C_{A_0}}$$

والتوصيض ينتج لدينا:

$$\frac{1}{C_A} = (0,02)(1,5) + \frac{1}{0,1}$$

ومنه ينتج:  $L = 0,09709 \text{ mol/L}$ ،  $C_A = 0,09705 = 2,9 \cdot 10^{-3}$ ، أي

أن النسبة المترادفة من A هي 2,9%.

## 2-5-1 تأثير طبيعة المواد المترادفة على سرعة التفاعل

من أهم العوامل التي تؤثر في سرعة التفاعل طبيعة، وتركيز المواد المترادفة، درجة الحرارة، الوسيط ووسط التلامس، كما تتعلق بعض التفاعلات الامتحانية بشدة بحركة السائل أو الغاز بالقرب من السطح الذي تجري فيه عملية التفاعل.

**The Influence of the Nature of Reacting substance on the Speed of the Reaction**

يعود إضافة حمض كلور الماء إلى ماءات الصوديوم، إلى تفاعل فوري ينافر الحرارة، بينما لا يلاحظ أي تقدم في سرعة تفاعل قطعة المنيوم مع الماء، ويطلب وقتاً أطول لتأكد قدرة من الحديد في الهواء، تعود سرعة هذه العمليات إلى طبيعة المواد تلك.

يعود تأثير طبيعة المواد المترادفة في سرعة التفاعل إلى طبيعة تشغيل التفاعلات المختلفة، تحمل طبيعة التشغيل هذه على إضعاف وتحطيم الروابط بين ذرات جزيئات المواد المترادفة، وتنتقلها إلى حالة وسطية وتحولها بعد ذلك إلى مرتكبات ذاتية جديدة، لذلك تتميز بعض التفاعلات بطاقة تشغيل كبيرة جداً، حوالي 10 K.Cal/mol، وأكبر، متمثلاً بسرعة تفاعل صفير، وهناك طاقة تشغيل صغيرة جداً، حوالي 10 K.Cal/mol وأصغر، متمثلاً بسرعة تفاعل كبير، وهناك أيضاً طاقات تشغيل وسطية، متمثلاً بسرعات تفاعل وسطية.

وإجمالاً تكون حرية حرارة الجزيئات في الحالة الغازية كبيرة، وتقل مع انتقال المادة إلى الطور السائل لتصبح قليلة جداً في الطور السائل.

مثلاً، يتغير تفاعل الأزوت مع النيتروجين لتشكيل الشدار، بطاقة تشغيل كبيرة، مذكورة إلى سرعة تفاعل صغير جداً، ولكن مع انتقال المواد الأولية إلى الحالة الغازية تزداد سرعة التفاعل، ليصبح هذا التفاعل ذاتاً مردود حيث تسمى التفاعلات الشدارية بسرعة كبيرة نظراً لقيمة طاقة تشغيلها الصغيرة.

## 2-5-2 تأثير التركيز في سرعة التفاعل

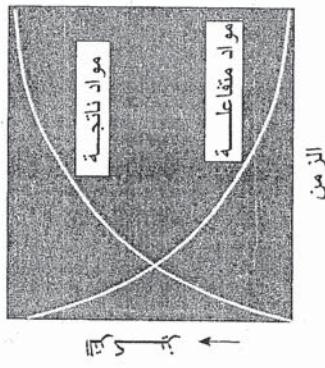
### Effect of Concentration on Reaction Rates

تعود إمكانية اللقاء بين مادتين، مع بعضهما البعض، إلى احتلال اصطدام جزيئاتها مع بعضها في واحدة الحجم، فإذا كان عدد الجزيئات كبيراً في واحدة الحجم

الاصطدامات بين الجزيئات مع مرور الزمن نظراً للنقصان عدد الجزيئات هذه، ويعبر عن ذلك، الشكل البياني الآتي:

تم هذه العمليات كلها في درجة حرارة معينة. تتضمن بحسب مسوقة للتفاعل الكيميائي طرقاً

$$Z = Z_A \cdot Z_B = Y_A \cdot [A] \cdot Y_B \cdot [B] \quad (12.2)$$



الشكل (٢-٤): علاقة تغير التركيز، وكذلك سرعة التفاعل مع الزمن.

يمكن الوصول إلى العلاقة (2-1) التي مرت سابقاً من خلال المناقشة التالية: إن إمكانية اللقاء بين جزئيات المادتين A و B تتم وفق المعادلة الآتية:



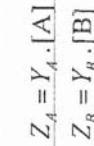
يُعود احتفال اصطدام جزيئات مادة ما إلى العلاقة الآتية:

Z = Y.[ ]

(16.3)

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (18.3)$$

توضّح هذه العلاقة (6.2) ارتباط جداء ترتكيز المواد المتفاعلة مع سرعة التفاعل.



مكتبة A Z شرطية، بحثيات كلية العلوم طرطوس، جانب كليات اليسعى ٠٩٣٥٧٨٦٦٩ ٠٩٣٤٩٧٦٠٩٤٩٦٣٢٣

66

لأنها في درجة حرارة معدنية.

الكيمنائي، ودعيت هذه العلاقة بقانون فعل الكثلة، الذي ينص:

بِحَاجَةٍ

(16.3)

(16.3)

**مولد ناتجية**  $\rightarrow aA + bB$

$$v = k[A][B] \quad (15.2)$$

فیان:

نُصْبِحُ الْعَلَفَةُ مِنْ الشَّكَلِ التَّالِيِّ :

$$v = Y_A \cdot Y_B \cdot [A][B]$$

ويعطي استبدال قيمة  $Z$  من العلاقة (12.2) في العلاقة (13.2) إلى النتيجة الآتية:

13.2

### 5 - 3 تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعلات الكيميائية

إن دراسة تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعلات الكيميائية مهمة جداً، وقد تتحقق تجربياً أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد بشكل محسوس مع ارتفاع درجة الحرارة، ويفترض فيأغلب الأحيان أن سرعة التفاعل تتضاعف أو تصيب ثلاثة أمثل

عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار عشر درجات متوية، إن أفضل تعديل لتأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل هي علاقة أرينوس الشهيرة (1889) وهي تعطى بالشكل:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (17.2)$$

إذ يمثل  $k$  ثابت سرعة التفاعل ولهذا تتبع بطرية التفاعل، و  $A$  ثابت أرينوس (أو ثابت التأثير) وله نفس واحات ثابت السرعة، و  $E_a$  طاقة التشتيط أو التفعيل واحتاجها لreakتانت  $A$  أو  $R$  ثابت الفسيفات العامل kJ/mol.K، kcal/mol.K، kJ/mol.K، و  $T$  درجة الحرارة المطلقة (كالفن). يمكن كتابة العلاقة بالشكل (17.2) بالشكل التالي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

إذ يمثل  $k$  ثابت سرعة التفاعل ولهذا تتبع بطرية التفاعل، و  $A$  ثابت أرينوس (أو ثابت التأثير) وله نفس واحات ثابت السرعة، و  $E_a$  طاقة التشتيط أو التفعيل واحتاجها لreakتانت  $A$  أو  $R$  ثابت الفسيفات العامل kJ/mol.K، kcal/mol.K، kJ/mol.K، و  $T$  درجة الحرارة المطلقة (كالفن). يمكن كتابة العلاقة بالشكل (17.2) بالشكل التالي:



وجد أن قيمة ثابت سرعة التفاعل  $k_1 = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ L/mol.s}$  وثاثاوي  $k_2 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ L/mol.s}$  عند الدرجة  $K = 400 \text{ K}$ . ما قيمة طاقة التنشيط  $E_a$  لهذا التفاعل، وما قيمة ثابت  $A$  للتفاعل؟

### الحل: نطبق العلاقة (18.2) مع الأخذ بعين الاعتبار جميع المعطيات والوحدات

ومن أجل المقادير  $\log k_1$ ،  $\log k_2$ ،  $\log A$ ،  $\log E_a$ ،  $R$ ،  $T_1 = 400 \text{ K}$ ،  $T_2 = 400 \text{ K}$ ،  $\log k_2/k_1$ :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{4,9 \cdot 10^{-4} (\text{L/mol.s})}{2,6 \cdot 10^{-8} (\text{L/mol.s})} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,314 (\text{J/mol.K})} \left( \frac{1}{300(\text{K})} - \frac{1}{400(\text{K})} \right)$$

ومنه:  $E_a = 98000 \text{ J/mol} = 98 \text{ kJ/mol}$ .  $E_a = 98000 \text{ J/mol} = 98 \text{ kJ/mol}$

ولحساب قيمة الثابت  $A$  للتفاعل نطبق علاقه أرينوس بالشكلها

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$

$$\log A = \log K + \frac{E_a}{2,303 RT}$$

ومن أجل الدرجة  $K = 300$  نحصل على المعادلة بالشكل:

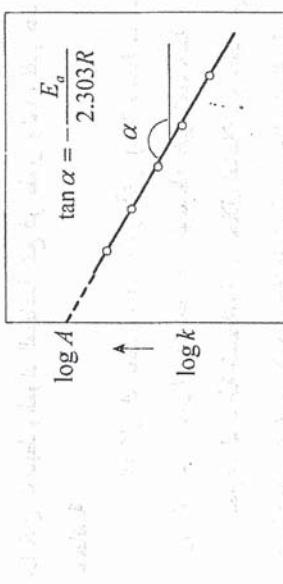
$$\log A = \log 2,6 \cdot 10^{-8} (\text{L/mol.s}) + \frac{98000 (\text{J/mol})}{2,303 \cdot 8,314 (\text{J/mol.K}) \cdot 300(\text{K})} = 16,57$$

ومنه  $A = 3,75 \cdot 10^{16} \text{ L/mol.s}$  يمكن إيجاد قيمة طاقة التشتيط بينانياً من المعلقة (18.2)، وذلك برسالة مقولب درجة الحرارة المطلقة  $1/T$ ، حيث ينتج خط مستقيم ميله يساوي إلى ظال الزاوية  $\alpha$  ويساوي  $E_a/2,303R$  - ونقطاته مع محور  $\log k$  عبرة عن  $\log A$  كما هو موضح في الشكل (5-2).

كما يمكن حساب قيمة طاقة التشتيط من العلاقة (18.2)، وذلك بعد معرفة قيمة ثابت السرعة عند درجتين مختلفتين من الحرارة، فإذا كان  $k_1$  و  $k_2$  قيمتي ثابت

السرعة عند الدرجتين  $T_1$  و  $T_2$  ينتج بعد التعويض في العلاقة السابقة:

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 T_1 R}$$



الشكل (5-2): العلاقة بين  $\log k$  ومتلقيب درجة الحرارة المطلقة  $1/T$ .

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303T} R$$

وبطريق العلاقتين من بعضهما نحصل على العلاقة التالية:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

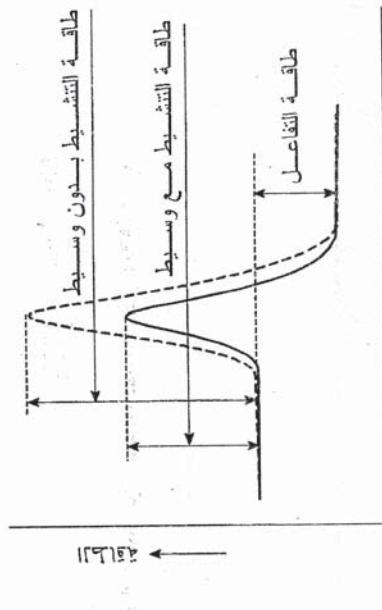
أو:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (19.2)$$

ونذلك كما مر معنا في حل المثال السابق.

#### 4 - 5 - 4 تأثير الوسيط الكيميائي

الوساطة هي صلبة تتغير سرعة التفاعل الكيميائي عند الشرط نفسه تنتجه إدخال مواد إضافية (الشاراك في التفاعل)، وتدعى بالوساطة. تُعد الوساطة إيجابية إذا أدى إلى زيادة سرعة التفاعل الكيميائي، بينما على العكس تُعد الوساطة سلبية إذا أدى إلى تخفيض سرعة التفاعل الكيميائي. وسيط هو مادة كيميائية تغير سرعة التفاعل الكيميائي، لكنها في نهاية التفاعل تذيب دون تغير، هناك نوعان من الوساطة، وساطة متباينة، وساطة غير متباينة، ولكنه يتسلّل بشكل ملحوظ بوجود أكسيد الأزوت:



الشكل (6-2): المخطط الطيفي لتفاعل مع وسيط وبدون وسيط.

ولقد عرفت الوساطة المتباينة منذ العام 1823 وأدخلت منذ ذلك الوقت مفاهيم الوساطة والوساطة والتي وجدت تطبيقاتها في الصناعة منذ ذلك الحين. نستعرض على سبيل المثال الوساطة المتباينة المستخدمة في صناعة حمض الكبريت بطريق الأراج. إن تفاعل أكسدة  $SO_2$  إلى  $SO_3$  تفاعل بطيء،



ولكنه يتسلّل بشكل ملحوظ بوجود أكسيد الأزوت:



(نظام سريج)



﴿فَاعْلَمُ سَرِيعٍ﴾



ابن بجم التفاسير

إذن بجمع الفقايلين الذين تشارك فيهما أكاسيد الأزوت، نحصل على نفس المعادلة لأكسدة  $\text{SO}_2$  إلى  $\text{SO}_3$  بواسطة الأوكسجين ويكون نتيجة هذا التحول (أي

أما الوساطة غير المتجانسة فهي تتم على الدخول الفاصلة بين الوسيط والجملة المقاولة. وبشكل عام لا يجوز التأكيد على أنه في حالة الوساطة غير المتباينة لا تتشكل مرکبات وسيطية على السطح الدلدل بين الوسيط والجملة المقاولة، ولكن في هذه الحالة يجب أن نعلم أن الدور الأساسي في عملية الوساطة إنما يتقوم به الأدمسن.

الإدماص.

والإمتصاص: هو عملية ارتباط لجزئيات بعض المواد على السطح المدمن، وغالباً ما يكون هذا الارتباط ذو طبيعة فزيائية وتحتاج قوته هنا الارتباط حسب طبيعة

المادة المدمسة، وكذلك تبعاً لدرجة الحرارة وعوامل أخرى.  
وستخدم الوساطة غير المتجانسة على نطاق واسع في الصناعة، وذلك لإنتاج  
كثير من المواد الكيميائية مثل اصطناع النشار ومن أجل أكتسيده إلى أكسيد الأزوت  
وفي اصطناع الفورم الدهيد وفي هدرجة الزيوت النباتية.

## Rate of Reaction in Heterogeneous Reaction

يُطبّق قانون فعل الكثرة على التعاولات المتداولة، أما التعاولات غير المتداولة

فأدخل في حساب سرعة التفاعل، فقط تركيز المواد التي توجد في الطور الغازي أمساً (نطاعل بين الغازات والسوائل أو المواد الصلبة أو السائلة) ف تكون



فتكون علاقة سرعة التفاعل:

$$\nu = k'[\text{C}][\text{O}_2] = k[\text{O}_2]$$

For example, if  $\mathcal{C}$  is a category of sets, then  $\mathcal{C}^{\text{op}}$  is the category of sets with the opposite binary operation.

كذلك إن

إلا القليل مثلاً خلصيمية لاستر خلات الميدين في كمية زائدة من الماء، فمن أجمل مسول إلا القليل مثلاً خلصيمية لاستر خلات الميدين في كمية زائدة من الماء، فمن أجبل مسول

**فكتب سرعة هذا التفاصيل:**

$$\nu = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

$$\nu = k'[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

$$\cdot k = k'[\text{H}_2\text{O}]$$

## أمثلة وتمارين

إذا كان ترکیز الماء الأوكسجيني البدائي  $0,5 \text{ mol/L}$  فكم يصبح ترکیزه

- بعد مرور  $10 \text{ دقائق}$ .
- احسب زمن نصف التفاعل.



إذا كان هذا التفاعل يجري في وعاء مغلق وزدنا الضغط  $/6$  مرات.



عند زيادة ترکیز الهیدروجين مرتين وكم هي عدد المرات التي ترداد فيه سرعة التفاعل.

3-2 تكون طاقة التنشيط لتفاعل ما تساوي  $75,24 \text{ KJ/mol}$ ، ولكن في حال وجود وسيط تصير قيمة الطاقة التنشيطية لهذا التفاعل تساوية  $50,14 \text{ KJ/mol}$ . احسب كم مرة ترداد سرعة التفاعل السابق في حال وجود وسيط، علماً أن التفاعل بجري عند درجة حرارة هي  $25^\circ\text{C}$ .

4-2 لدينا التفاعل التالي:



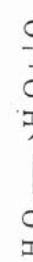
كم مرة ترداد سرعة التفاعل عند تخفيض حجم المزيج الغازي إلى الرابع.

5-2 لدينا التفاعل التالي:



كتبه العلاقة التي تعطي الضغط الجزئي  $\text{P}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  بدلالة الضغطالجزئي  $\text{P}_{\text{CO}}$  أو  $\text{CH}_4$  .

6-2 يعبر تفاعل الماء الأوكسجيني تفاعل من المرتبة الأولى وبذلك قيمة ثابت سرعته  $0,041 \text{ min}^{-1}$ :



**A 2 Z**  
مکتبۃ  
فقطیہ، معاضرات کیمیا  
مطہر، جانب کیمیہ، سسیجہ  
0931497960-0935078669

74

إذا كان ترکیز الماء الأوكسجيني البدائي  $0,5 \text{ mol/L}$  فكم يصبح ترکیزه

- بعد مرور  $10 \text{ دقائق}$ .
- احسب زمن نصف التفاعل.



إذا كان هذا التفاعل يجري في وعاء مغلق وزدنا الضغط  $/6$  مرات.



أوجد كيف تتغير سرعة التفاعل التالي:



إذا علمت أن طاقة التنشيط شاوي  $1,14 \cdot 10^5$  وثبتت سرعة التفاعل تساوية

$$0,75 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

عند درجة الحرارة  $600^\circ\text{K}$ .

- احسب ثابت السرعة عند  $700^\circ\text{K}$ .

- كم يجب أن تكون قيمة طاقة التنشيط إذا تضاعفت ثابت السرعة عند رفع درجة الحرارة من  $27^\circ\text{C}$  إلى  $37^\circ\text{C}$ .

8-2 تفاعل من الشكل  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  من المرتبة الأولى بالنسبة لـ  $\text{A}$  ومن المرتبة الأولى بالنسبة لـ  $\text{B}$  فلن أجي ترکیز بدائي متساوية لـ  $\text{A}$  و  $0,1 \text{ mol/l}$   $\text{B}$  :  $30 \text{ min}$  من المواد المتفاعلة بعد  $20\%$  من التفاعلات.

- احسب قيمة ثابت السرعة.

- ما هو زمن نصف التفاعل؟

- كم يصبح زمن نصف التفاعل عندما تكون الترکیز البدائي متساوية لـ  $\text{A}$  و  $\text{B}$ ؟

**A 2 Z**  
مکتبۃ  
فقطیہ، معاضرات کیمیا  
مطہر، جانب کیمیہ، سسیجہ  
0931497960-0935078669



A to Z مكتبة