كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء فيزيائية٣

المحاضرة : الثانية/نظري/كتابة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

أيّ دراسة حركية لعملية تفاعلية (تفاعل كيميائي) تتطلب عدة أمور:

1- التشريح الكيميائي لسير التفاعل (دراسة تغير التركيز مع الزمن).

2- وضع أو إيجاد المعادلة التفاضلية لسرعة التفاعل.

3- إيجاد المعادلة الرياضية الحركية للسرعة

4- حساب مختلف الثوابت من هذه المعادلة الرياضية.

* التفاعلات البسيطة التي تجري في الجمل المغلقة:

① التفاعل من المرتبة صفر:

1- عملياً هذه التفاعلات غير شائعة (أي حدوثها قليل)

2- هذه التفاعلات هي تفاعلات أن حدثت فهي تفاعلات غير متجانسة

هذه التفاعلات الصفرية و النادرة هي عبارة عن حوادث فيزيائية

مثال: تبخر الماء، تبخر مياه البحار و المحيطات.

ملاحظة: 1- لا تتغير كمية المادة المتفاعلة مع حدوث التفاعل:

$$\Delta m = const$$

2- سرعة هذا التفاعل ثابتة خلال التفاعل:

$$V = const$$

3- تنعدم السرعة فوراً مع انعدام كمية المادة المتفاعلة

$$m = 0 \Rightarrow v = 0$$

* كل تفاعل يحقق هذه الشروط يدعى بالتفاعل الصفري

أيّ مرتبة هذا التفاعل تساوي الصفر.

مكتبة A to Z - كلية العلوم (جامعة طرطوس) - TEL:0931497960

نفترض أن الشكل العام لهذا التفاعل:

$$A \xrightarrow{k_0} \text{نواتج}$$

التركيز البدائي	$t=0$	a	0
	$t=t_i$	$a-x$	x

ملاحظة: سرعة التفاعل تناسب طرداً مع كمية المادة المتفاعلة

$$\upsilon \propto C \Rightarrow \upsilon = k_0 C^{(0)}$$

($C^{(0)}$: تركيز بدائي أو لحظي. k_0: ثابت سرعة التفاعل الصفري.)

$$\upsilon = \frac{dc}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0 C^0 \quad \text{أو} \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \quad \text{أو} \quad dx = k_0\, dt$$

← تدعى هذه الأشكال المعادلة التفاضلية الحركية للتفاعل الصفري.

* إيجاد المعادلة الحركية الرياضية لهذه السرعة:

للحصول على المعادلة الحركية لهذا التفاعل نكاملها ضمن شروط التفاعل:

حدود التكامل $(0 \to t)(0 \to x)$

$$\begin{cases} t=0 \Rightarrow x=0 \\ t=t_i \Rightarrow x=x \end{cases}$$

$$\int_0^x dx = k_0 \int_0^t dt \Rightarrow x = k_0 t + \text{const}$$

const: ثابت التكامل (ناتج عن عملية التكامل)

يحدد الثابت من الشروط البدائية للتفاعل:

$$t=0 \Rightarrow x=0$$

$$\text{const} = 0$$

نعوض في المعادلة:

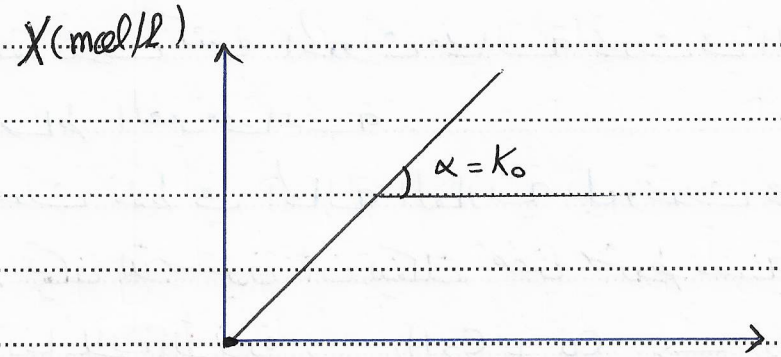
$$x = k_0 t$$

نعوض في معادلة التكامل السابقة:

وهي المعادلة الرياضية الحركية للتفاعل الصفري.

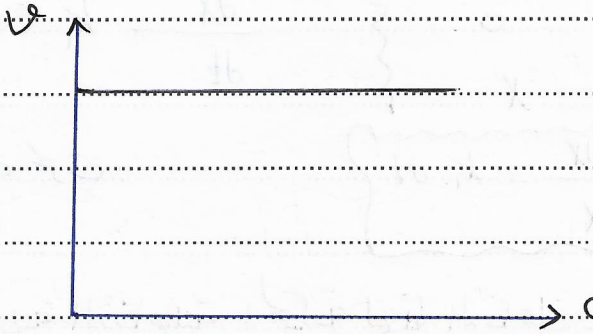
TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

وهي معادلة خط مستقيم ناتج عن التمثيل البياني للعلاقة : $X = f(t)$



ميله يساوي ثابت السرعة K_0.

وتمثل العلاقة $v = f(c)$ بيانياً على الشكل :



للتطابق بين الدراستين النظرية والتجريبية :

نتحقق من خلال تساوي ميل ثابت السرعة K_0 النظرية من المعادلة $X = K_0 t$

وقيمته من الرسم البياني للعلاقة $X = f(t)$ (ميل الخط المستقيم).

* عمر النصف $t_{\frac{1}{2}}$:

$t = t_{\frac{1}{2}} \iff X = \frac{a}{2}$ (a التركيز البدائي)

نعوض في معادلة السرعة :

$$\frac{a}{2} = K_0 t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2K_0}$$

نستنتج أن هذه العلاقة تدل على أمرين : 1- عمر النصف يتعلق بتركيز البدائي للمادة المتفاعلة

2- يعبر عن هذا التعلق طردياً (كلما زاد تركيز المادة المتفاعلة زاد عمر النصف لهذا المتفاعل).

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

② التفاعل من المرتبة الأولى :

1- هي تفاعلات كثيرة الحدوث متجانسة تحدث في الأوساط المتجانسة والأوساط الغير متجانسة

2- لا تحدث فقط في الحالة الغازية بل وتحدث في المحاليل السائلة

مثال: يمكن للأستون أن تتفكك ضمن شروط معينة :

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow Co + C_2H_6$ تفاعلات الأنزمة ، التفاعلات التفكك الغازية

الشكل العام لهذه التفاعلات : $A \longrightarrow P$

$t=o$	a	o	$\frac{dX}{dt} = k_1(a-X)$
$t=t_i$	$a-X$	X	

من هذه العلاقة نجري :

$$\frac{dX}{a-X} = k_1\,dt$$

وهي المعادلة التفاضلية الحركية لهذا التفاعل

نكامل هذه المعادلة ضمن شروط حدوث التفاعل :

$[X: o \to X]$ و $[t: o \to t]$

$$\int_o^X \frac{dX}{(a-X)} = k_1 \int_o^t dt$$

$$Ln(a-X) = k_1 t + const$$ ثابت التكامل

يحدد ثابت التكامل من الشروط البدائية للتفاعل :

$t = o \Rightarrow X = o$

نعوض في المعادلة : $-Ln\,a = const$ أو :

$$-Ln(a-X) + Ln\,a = k_1 t$$

$$Ln\frac{a}{a-X} = k_1 t$$ أو

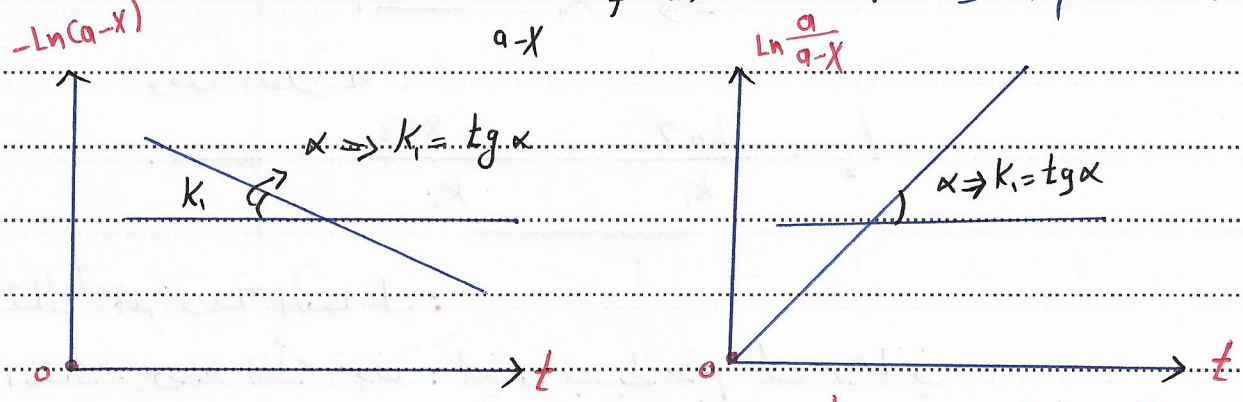
وهي المعادلة الحركية للتفاعل من المرتبة الأولى المباشر

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

الدراسة البيانية تلخص في:

1- رسم العلاقة: $-Ln(a-x) = f(t)$

2- رسم العلاقة: $Ln\frac{a}{a-x} = f(t)$



* عمر الدفن: $t_{\frac{1}{2}}$

$[t = t_{\frac{1}{2}},\ x = \frac{a}{2}]$

بالتعويض في معادلة السرعة:

$$Ln\frac{a}{a-\frac{a}{2}} = k_1 t_{\frac{1}{2}} \rightarrow Ln2 = k_1 t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{Ln2}{k_1} \quad \text{أو} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,893}{k_1}$$

← عمر الدفن للتفاعلات من المرتبة الأولى لا يتعلق نهائياً بتركيز المادة المتفاعلة.

* مثال: يستغرق تفكك 20 % من المواد في عملية تفاعلية ما 100 sec أوجد ثابت سرعة هذا التفاعل وعمر الدفن له؟

ملاحظة: نعتبر هذا التفاعل من المرتبة الأولى.

$$\left.\begin{array}{l} a = 100\ \% \\ t = 100\ sec \\ X = 20\ \% \end{array}\right\} \Rightarrow A \xrightarrow{k_1} \text{نواتج} \left\{\begin{array}{l} k_1 = ? \\ t_{\frac{1}{2}} = ? \end{array}\right.$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$Ln\frac{a}{a-x} = k_1 t \Rightarrow Ln\frac{100}{100-20} = k_1(100)$$

$$\Rightarrow k_1 = \text{_____}.$$

ومن العلاقة:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{Ln\,2}{k_1} = \frac{0.893}{k_1} = \text{_____}.$$

* مثال لفهم مرتبة التفاعل:

المثال: بودرة الأسيتون: ليس بسيط وتتم على مرحلتين

تتم هذا التفاعل بالشكل التالي:

① البطيئة:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

② السريعة:

$$CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2 + I_2 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}H_2I$$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2I + HI$$

ملاحظة ← سرعة التفاعل من سرعة المرحلة الأبطأ.

① لا يدخل اليود في تفاعل مع الأسيتون ← مرتبة هذا التفاعل بالنسبة لليود صفراً. $n_{I_2} = 0$

② $0 << m$ ← السرعة لا تتعلق بكمية الأسيتون أي تبقى كمية ثابتة أي بالنسبة للأسيتون التفاعل من المرتبة صفر. $0 = \leq CH_3COCH_3$

$n_{CH_3COCH_3} = \boxed{0}$

← المرتبة الكلية للتفاعل: $n = n_{I_2} + n_{CH_3COCH_3}$

$= 0+0 = \boxed{0}$

← السرعة هنا تتعلق بكمية الأسيتون:

$n_{CH_3COCH_3} = \boxed{1}$

← المرتبة الكلية هنا: $n = n_{I_2} + n_{CH_3COCH_3} = 0+1 = \boxed{1}$

/ أنتهت /

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z