



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٣

المحاضرة : الثالثة / نظري / كتابة

{{ 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



الدكتور :

المحاضرة:

نظري (3)



التاريخ: / /

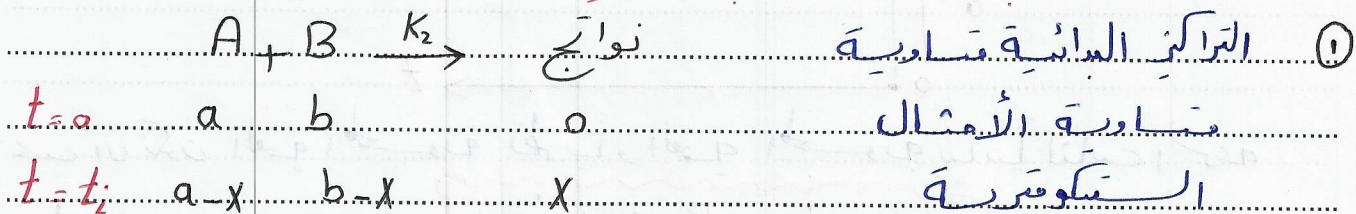
A to Z Library for university services

القسم: كيمياء

السنة: الثانية

المادة: كيمياء فيزيائية (3)

* التفاعلات المباشرة من الكيمياء الثانية:



a - التركيز البدائي لـ A

b - التركيز البدائي لـ B

$$V = \frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)$$

$\Leftarrow a=b$

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

نصل المتحولات $\Leftarrow$

المعادلة التفاضلية

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

المعادلة ضمن شروط التفاعل: $(t: 0 \rightarrow t, x: 0 \rightarrow x)$

ناتج التكامل بحسب من

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

الشروط البدائية $[x=0, t=0]$

فمنه:

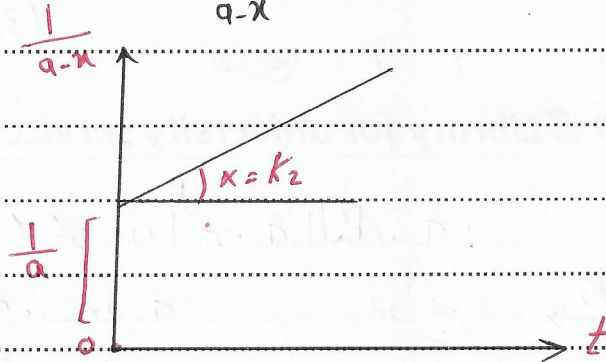
$$\text{const} = \frac{1}{a}$$

بالتعويض:

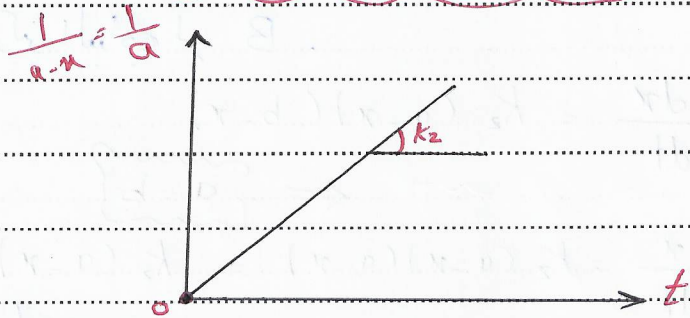
المعادلة الحتمية

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

بيانياً: يمكن رسم العلاقة $\frac{1}{q-x} = f(t)$



يجب أن تكون القيمة المحسوبة نظرياً والقيمة المحسوبة بيانياً ثابتة السرعة واحدة ←



* عمر النصف $t_{1/2}$: هو ذلك الزمن اللازم لتحويل نصف كمية المادة الأصلية في التفاعل إلى نواتج

$$x = \frac{a}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2} t$$

$$\frac{1}{q - \frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = k_2 t_{1/2}$$

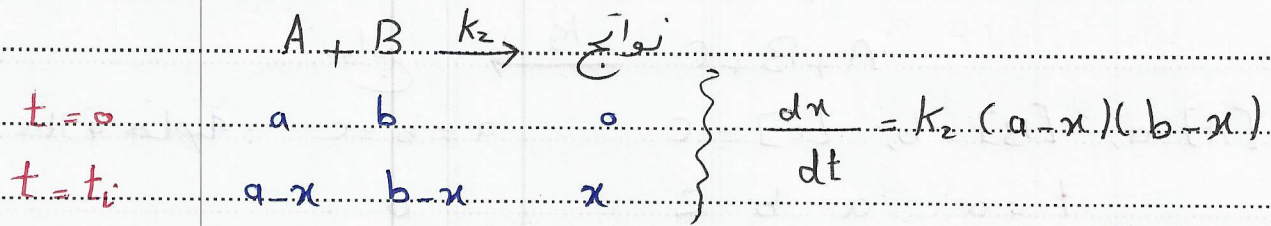
يقذف في معادلة التفاعل:

$$\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = \frac{2-1}{a} = k_2 t_{1/2}$$

$$\frac{1}{a} = k_2 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ak_2}$$

إذاً عمر النصف هنا يتناسب عكساً مع تركيز المادة المتفاعلة

(2) التراكيز البدائية غير متساوية : $a \neq b$



نحل المتحولات :

المعادلة التفاضلية :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

بالمعادلة عند شروط التفاعل نحل على :

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_2 t + \text{const}$$

من الشروط البدائية :

$$\text{const} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

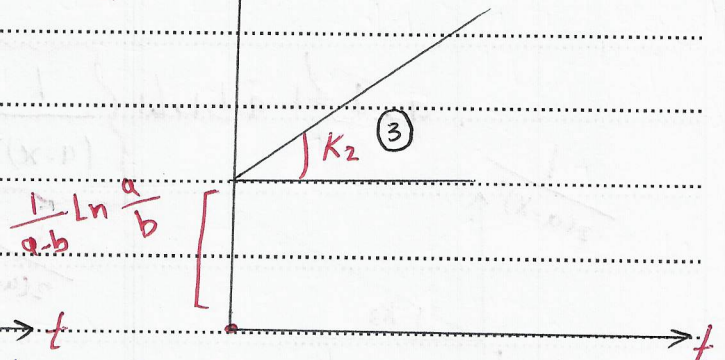
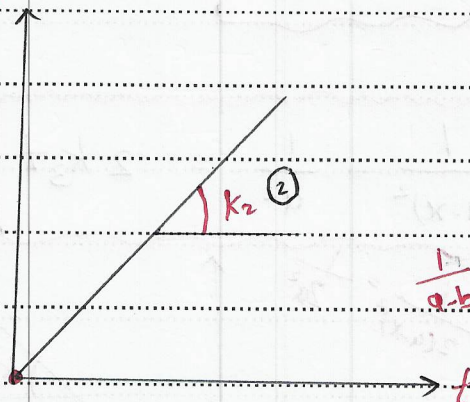
بالتعويض والأصلاح نحل على :

المعادلة الحركية :

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

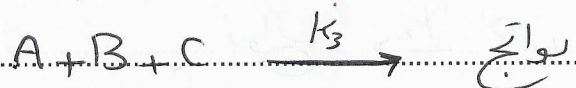
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x}$$



من (1) و (2) و (3) هذه القيم لثابت السرعة يجب أن تكون متساوية

* التفاعلات المباشرة من المرتبة الثالثة ($n=3$):



* حالة خاصة: $a = b = c$ $[A] = a, [B] = b, [C] = c$

$$t = 0 \quad a \quad b \quad c \quad 0$$

$$t = t_i \quad a-x \quad b-x \quad c-x \quad x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3$$

نفصل المتغيرات:

المعادلة التفاضلية

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k_3 dt$$

المعادلة < حل على

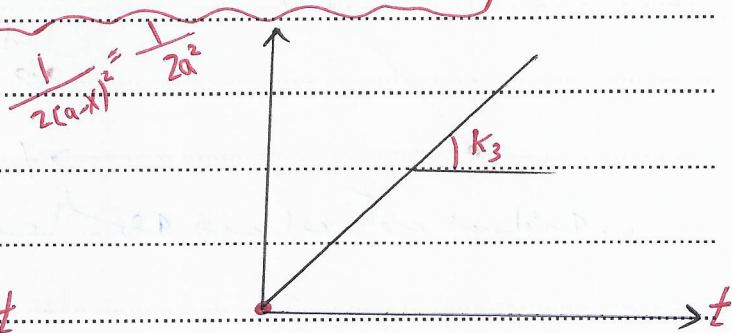
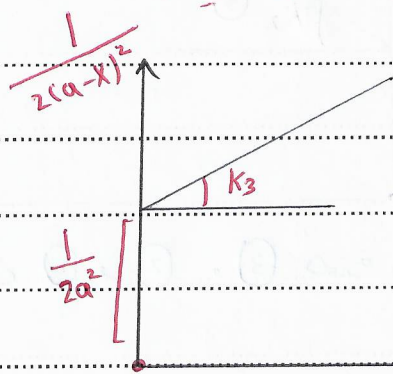
$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \text{const}$$

$$\text{const} = \frac{1}{2a^2}$$

بالتعويض:

المعادلة الحتمية

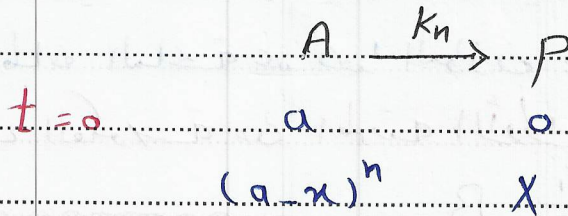
$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k_3 t$$



* عمر النصف $t_{1/2}$:

$$\frac{1}{\left(a - \frac{a}{2}\right)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k_3 t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2a^2 k_3}$$

من هذه العلاقة نجد أن عمر النصف يتناسب عكساً ومربع التركيز البدائي للمادة المتفاعلة

* التفاعلات من المرتبة n :

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

هذه العلاقة صحيحة بالنسبة لجميع التفاعلات المباشرة عدا التفاعلات من المرتبة الأولى

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

بالمعاملة كحل على:

* عمر النصف $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1} \cdot k_n}$$

المرتبة $(n-1)$ يتناسب عكساً مع التركيز

← كل هذه التفاعلات المباشرة التي درسناها هي تفاعلات تامة و
 تنتهي بعد فترة زمنية معينة
 ← التفاعلات من المرتبة الثانية تحدث دائماً في المحل المتجانس البسيط
 والغازية

* التفاعل العكوس :

هو عبارة عن تفاعل مجموع تفاعلين أثبتت اختلافان في الجهة والسرعة و
يمكن في حالة خاصة أن تساوى هاتين سرعتين وأقول أن هذا
التفاعل العام أصبح في حالة توازن عندما تساوى سرعتين أي
سرعة التفاعل المباشر تساوي سرعة التفاعل العكسي أي في حالة
التوازن تساوى الصفر (تصير السرعة تكون صفر).

يرجع تركيز المادة الناتجة عند هذا التوازن : بالتركيز التوازني

* التفاعلات العكوسة من المرتبة الأولى :



$$\begin{array}{ccc} t=0 & a & 0 \\ t=t_i & a-x & x \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \end{array} \right.$$

حالة التوازن : ① $x = x_e$ التركيز التوازني

السرعتين متساويتين ② $\frac{dx}{dt} = 0$

نعوض : $k_1(a-x_e) = k_{-1}x_e$

$$k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)}{x_e} \quad (*)$$

بالتعويض : $\frac{dx}{dt} = \frac{ak_1}{x_e}(x_e - x) \stackrel{\text{أي}}{=} \frac{dx}{x_e - x} = \frac{ak_1}{x_e} dt$ تفاضلية

المكاملة لحصل على : $\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{ak_1}{x_e} t$ حركية

من (*) نجد : $k_1 x_e = k_1 a - k_1 x_e \Rightarrow k_1 x_e + k_1 x_e = k_1 a$

$(k_1 + k_1) x_e = k_1 a \Rightarrow k x_e = k_1 a \Rightarrow x_e = \frac{a k_1}{k}$

التعرض لخطر على :

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = k t$$

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

التفاعل المباشر من المرتبة الأولى :

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

التفاعل الكوبر من المرتبة الأولى :

النظر والمقارنة نجد أن المعادلتين متطابقتين

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

عند شروط معينة :

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

$$\begin{cases} x_e = a - 1 \\ k = k_2 = 2 \end{cases}$$

التفاعلات المباشرة والكوبر من المرتبة الأولى تمتلك نفس الخصائص الحركية عند شروط معينة

* يظل ثابت السرعة الكلي للتفاعل الكوبر من المرتبة الأولى :

$$k = k_1 + k_1$$

* يظل ثابت التوازن للتفاعل الكوبر من المرتبة الأولى :

$$K_c = \frac{k_1}{k_1}$$

من هذين الملاحظين يمكن حساب كل من k_1 و k_1

((انتهى المحاضرة))