كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء فيزيائية٣

المحاضرة : الرابعة/نظري/كتابة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

آلية حدوث التفاعلات الكيميائية:

① التفاعلات المتعاقبة (من المرتبة الأولى):

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

ما يميز هذه التفاعلات المتعاقبة أن كل مرحلة أو جزء فيها هو عبارة عن تفاعل مما سبق من المرتبة الأولى: نأخذ مثال:

$$\underset{\text{وسطية}}{CH_3Co.CH_3} \xrightarrow{k_1} \underset{\text{وسطية}}{CH_2=Co} + CH_4 \xrightarrow{k_2} Co + C_2H_4$$

تعتبر عملية تفكك الأسيتون في ظروف معينة هو عبارة عن تفاعل متعاقب، غالباً المادة الوسطية غير مستقرة (غير ثابتة) أي لها القدرة على تنظيم نفسها و متابعة التفاعل وزمن وجودها بالنسبة للتفاعل "قصير جداً"

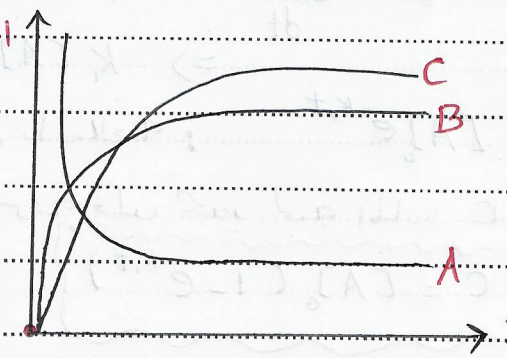
لدينا:

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

هذه المعادلات لهذه المواد تتعلق بالعلاقة بين سرعة التفاعلين k_1 و k_2.

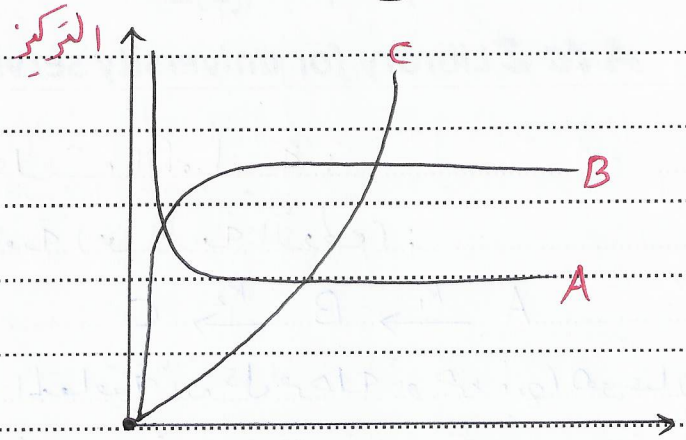
نميز ثلاث حالات: ① $k_1 = k_2$ ثابت السرعة الأول = ثابت السرعة الثاني

في هذه الحالة يكون العلاقة بين التركيز والزمن بهذا الشكل:



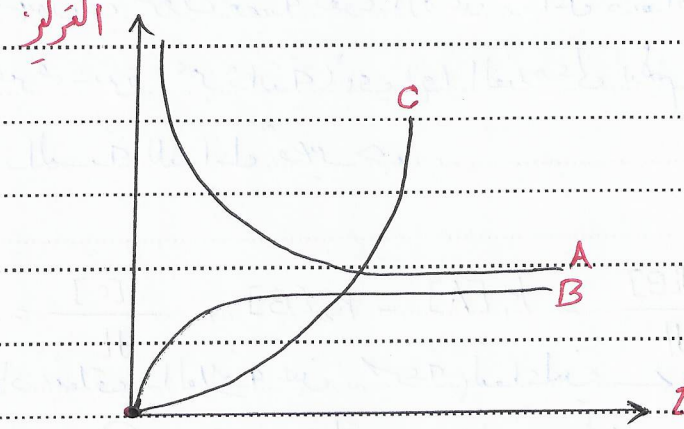
② $k_1 = 2k_2$ ثابت السرعة الأول أسرع بالضعف من ثابت السرعة الثاني.

في هذه الحالة يكون تركيز الكميات مع الزمن على الشكل:



③ $k_1 = 0,5\,k_2$ (الحالة المعاكسة)

تركيز هذه الكميات مع الزمن على الشكل:



دراسة هذا النوع من التفاعلات صعب لذلك يجب أن نستعين بـ الحالة المستقرة.

الحالة المستقرة للمادة B: $\frac{d[B]}{dt} = 0$ أي تعدم سرعة تشكل

$$\Rightarrow k_1[A] = k_2[B]$$

تركيز هذه المادة يعطى بالعلاقة:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}$$

وبالتالي من معادلة السرعة يمكن تحديد كمية المادة C:

$$C = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

② التفاعلات المتوازية: هذه التفاعلات في نفس الوقت تعطي المادة المتفاعلة التي تعطي ناتجين أو أكثر

يمكن لهذه التفاعلات أن تكون: من المرتبة الأولى، ومن المرتبة الثانية

* إذا كان هذا التفاعل من المرتبة الأولى يكون على الشكل التالي:

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$A_1 \xrightarrow{k_2} A_3$$

$$A_1 \xrightarrow{k_3} A_4$$

نفس المادة المتفاعلة تعطي مركبات مختلفة بسرعة مختلفة

* إذا كان هذا التفاعل من المرتبة الثانية يكون على الشكل التالي:

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_4} A_5$$

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_5} A_6$$

مثال ← تتحلل الأوزون O_3 بوجود الأشعة فوق البنفسجية وتتحول إلى:

$$O_3 + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O + M$$

* M: أشعة فوق بنفسجية

$$O_2 + O + M \xrightarrow{O_3,\ k_2} 2O_2$$

سرعة هذا التفاعل تتعلق بكمية المادة المتفاعلة للأوزون:

$$v = \left[\frac{d[O_3]}{dt} = k_3[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] + k_2[O_3][O]\right.$$

المطلوب من هذه الملاحة إيجاد كمية الأوكسجين:

هذه الحالة لا يمكن حلها إلا بالحالة المستقرة وهنا تكون سرعة مساوية للصفر

إذا تطبق نظرية الحالة المستقرة على التفاعل السابق نجد:

بعد حل المعادلة السابقة والتعويض:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2[M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* حالة خاصة: عندما تكون الضغط كبيرة يكون:

$$k_2[O_3] \ll k_{-1}[O_2][M]$$

تصبح المعادلة على الشكل التالي:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

③ التفاعلات المتسلسلة: هذه التفاعلات تبدأ وتنتهي عادة بمراحل مختلفة في السرعة وفي المركبات هي تتألف من مجموعة مراحل أكثر من مرحلتين، وسرعة هذه التفاعلات من سرعة المرحلة الأبطأ ولها عدة أمثلة تكوين وبروميد الهيدروجين

مثال: $Br_2 + H_2 \xrightarrow{k} 2HBr$

ثابت السرعة يكتب على الشكل التالي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{\alpha[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+\beta[HBr]/[Br_2]}$$

* تتم على عدة مراحل:

1- بدء السلسلة:
$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$$
$$H_2 \xrightarrow{k_1'} 2H$$

2- تفرع السلسلة:
$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$
$$H + Br \xrightarrow{k_2'} HBr + Br$$

3- كبح السلسلة:
$$HBr + H \xrightarrow{k_3} H_2 + Br$$
$$HBr + Br \xrightarrow{k_3'} Br_2 + H$$

4- انتهاء السلسلة:
$$Br + Br \xrightarrow{k_4} Br_2$$
$$H + H \xrightarrow{k_4'} H_2$$

← سرعة التفاعل هنا من سرعة المرحلة الأبطأ.

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* طرق تحديد مرتبة التفاعل:

بروميد الأسيتون:

$$CH_3CO.CH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{حمض}]{H^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2Br + H^+ + Br^-$$

تكتب العلاقة التفاضلية لسرعة التفاعل على الشكل التالي:

$$\frac{dc}{dt} = K_{abs}[Ac]^n[Br_2]^m[H^+]^p$$

* K_{abs}: ثابت السرعة التجريبي

n, m, p المراتب الجزئية للأسيتون والبروم والحمض

* المرتبة الكلية: $n+m+p$

① السرعة البدائية (العزل): هذه الطريقة مبنية بـ:

1- تتم مواد هذا التفاعل إلى نوعين:

مواد جديرة بالملاحظة (تكون كميتها معينة في التفاعل)

مواد مشبعة [فائضة] (تكون كميتها كبيرة في التفاعل)

2- مرتبة التفاعل الجزئية للمواد الجديرة بالملاحظة تامة (كاملة) $n=1,2,3,\dots$

3- إهمال التفاعل العكسي

نطبق هذه الطريقة على تفاعل بروميد الأسيتون:

نعرض Br_2 مادة جديرة بالملاحظة و Ac و H^+ مواد فائضة أي:

$$m_{Br_2} << m_{Ac}, m_{H^+}$$

اعتماداً على ذلك نكتب معادلة السرعة:

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = K'[Br_2]^m \quad \text{أو:} \quad \frac{d[Br_2]}{[Br_2]^m} = K'dt$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

من هذه العلاقة نجد أن ثابت السرعة يتوقف على قيمة m مرتبة التفاعل.

بمكاملة هذه العلاقة عند قيم مختلفة لـ m نحصل على:

m	قانون السرعة	زمن العمر	واحدة السرعة
0	$[Br_2] = [Br_2]_0 - k't$	$\frac{[Br_2]_0}{2k'} = k'_0$	$M.s^{-1}$
1	$Ln[Br_2] = Ln[Br_2]_0 - k't$	$Ln\ 2/k'$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[Br_2]} = \frac{1}{[Br_2]_0} + k't$	$\frac{1}{[Br_2]_0 k'}$	$M^{-1}s^{-1}$

② السرعة التفاضلية (فانت هوف): هذه الطريقة مبنية بـ:

1- مرتبة المواد الجديرة بالملاحظة (معلومة).

2- المواد المشبعة هي كواشف محددة.

3- أطوال التفاعل العكسي.

هذه الطريقة استعملت في تحديد مراتب المواد الفاعلة A_c، H^+ أي n و p

$$k' = k_{obs}[Ac]^n[H^+]^p$$

$$Ln\,k' = n\,Ln[A] + p\,Ln[p]$$

يجب إجراء نوعين من التجارب:

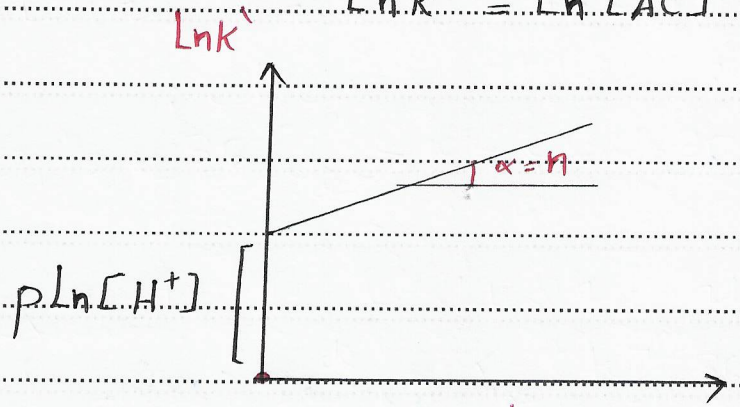
① تحديد المرتبة الجزئية للأستون (n):

نفرض كمية الأستون كبيرة جداً بالمقارنة مع كمية الحمض:

جديرة بالملاحظة ← $m_{Ac} \gg m_{H^+}$ ← فائضة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

وبرسم العلاقة $Ln k' = Ln [Ac]$



② تحديد المرتبة الجزئية للمادة الحمضية (م):

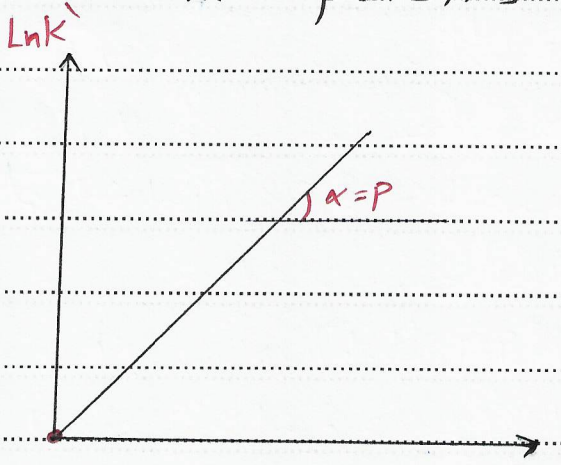
بفرض كمية الحمض صغيرة جداً بالمقارنة مع كمية الأستيون:

$m_{H^+} \ll m_{Ac}$

m_{H^+} ← كمية صغيرة

m_{Ac} ← كمية فائضة

وبرسم العلاقة $Ln k' = p Ln [H^+]$



* المرتبة الكلية للتفاعل ← $\frac{m + n + p}{\text{تكاملية}} \quad \frac{}{\text{تفاضلية}}$

/ انتهت المحاضرة /

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة