كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء فيزيائية٣

المحاضرة : الخامسة/نظري/كتابة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

تكملة طرق تحديد مرتبة التفاعل:

③ طريقة عمر النصف: هي طريقة تعتمد في دراسة العلاقة بين عمر النصف وتراكيز مختلفة من المادة.

التفاعل من المرتبة n: $t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$

الزمن: $t_{\frac{1}{2}}$, $t_{\frac{3}{4}}$, $t_{\frac{7}{8}}$

التركيز: $\frac{[A]_0}{2}$, $\frac{[A]_0}{4}$, $\frac{[A]_0}{8}$

ماذا تقول التجربة في هذه الدراسة؟!

إذا كانت هذه الأزمنة متناقصة $t_{1/2} > t_{3/4} > t_{7/8}$

فإن مرتبة هذا التفاعل أصغر من الواحد: $n<1$

إذا كانت هذه الأزمنة متزايدة $t_{1/2} < t_{3/4} < t_{7/8}$

فإن مرتبة هذا التفاعل أكبر من الواحد: $n>1$

إذا كانت هذه الأزمنة متساوية $t_{1/2} = t_{3/4} = t_{7/8}$

فإن مرتبة هذا التفاعل تساوي واحد: $n=1$

إذا كانت هذه الأزمنة متضاعفة $t_{7/8} = 2t_{3/4} = 4t_{\frac{1}{2}}$

فإن مرتبة هذا التفاعل تساوي 2: $n=2$

④ طريقة السرعات الأولية:

$A + B \xrightarrow{k}$ نواتج

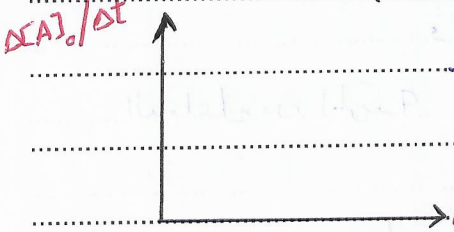
$v = k[A]^m[B]^n$

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

السرعات الأولية : هي عبارة عن دراسة العلاقة بين السرعة الأولية (بداية التفاعل) والتركيز البدائي لإحدى مواد هذا التفاعل إما بالنسبة لـ A أو B وحتى تتحقق هذه الدراسة يجب الأخذ بعين الأعتبار المواد الجيدة بالملاحظة والمواد المشبعة

$$\Delta[A]_0 / \Delta t \propto [A]_0$$

$$(\Delta[A]_0 / \Delta t) = F[A]$$



حيث A مادة جيدة بالملاحظة و B مادة مشبعة

أقوم بتجربتين لهذا التفاعل عند تركيزين مختلفين لـ A و B :

$$v_1 = k[A]_1^m [B]_1^n \quad (1)$$

$$v_2 = k[A]_2^m [B]_2^n \quad (2)$$

أفترض أن المادة B مشبعة أي $[B]_1 = [B]_2$

وبالتالي نحصل على :

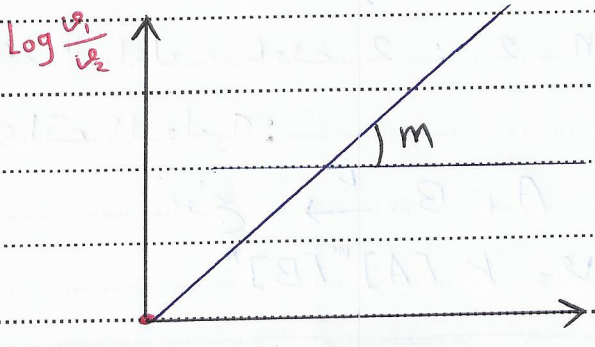
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{[A]_1^m}{[A]_2^m} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^m$$

وبأخذ لوغاريتم عشري بالطرفين نحصل على :

$$\text{Log}\frac{v_1}{v_2} = m \text{Log}\frac{[A]_1}{[A]_2}$$

وبالتمثيل البياني للعلاقة :

$$\text{Log}\frac{v_1}{v_2} = f\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)$$

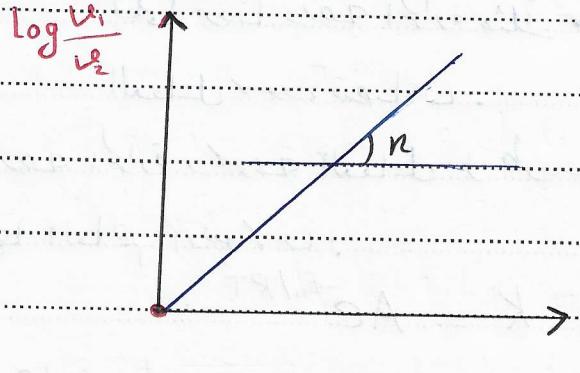


نحصل على مستقيم ميله يساوي m المرتبة الجزئية لـ [A]

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

بنفس الطريقة السابقة وباعتبار $[A] = const$

$$\log \frac{v_1}{v_2} = n \log \frac{[B]_1}{[B]_2} \quad \leftarrow [A]_1 = [A]_2$$



نحصل على مستقيم ميله يساوي n

المرتبة الجزئية لـ [B]

← المرتبة الكلية للتفاعل :

$$\text{المرتبة الكلية} = m + n$$

(5) العلاقة بين أزمنة التفاعل المختلفة وعمر النصف :

$$\frac{[A]_0}{8}, \frac{[A]_0}{4}, \frac{2[A]_0}{3}, \frac{[A]_0}{2}, \frac{3[A]_0}{4}$$

$$t_{\frac{7}{8}}, t_{\frac{4}{3}}, t_{\frac{1}{3}}, t_{\frac{1}{2}}, t_{\frac{1}{4}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = f\left(t_{\frac{1}{4}}, t_{\frac{1}{3}}, t_{\frac{3}{4}}\right)$$

$$\Rightarrow \underset{1}{\left(\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{4}}}\right)}, \underset{2}{\left(\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{3}}}\right)}, \underset{3}{\left(\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{3}{4}}}\right)}$$

المرتبة	$t_{\frac{1}{4}}$	$t_{\frac{1}{3}}$	$t_{\frac{1}{2}}$	$t_{\frac{3}{4}}$	$t_{\frac{1}{2}}/t_{\frac{1}{4}}$	$t_{\frac{1}{2}}/t_{\frac{1}{3}}$	$t_{\frac{1}{2}}/t_{\frac{3}{4}}$
0	$3a/4k_0$	$2a/3k_0$	$a/2k_0$	$a/4k_0$	0,666	0,75	2
1	$\frac{1}{k_1} Ln \frac{4}{3}$	$\frac{1}{k_1} Ln \frac{3}{2}$	$\frac{1}{k_1} Ln \frac{2}{1}$	$\frac{1}{k_1} Ln \frac{4}{3}$	2,4	1,7	0,5
2	$\frac{1}{3ak_2}$	$\frac{1}{2ak_2}$	$\frac{1}{ak_2}$	$\frac{3}{ak_2}$	3	2	0,33
3	$\frac{7}{18a^2k_3}$	$\frac{5}{8a^2k_3}$	$\frac{3}{2a^2k_3}$	$\frac{15}{2a^2k_3}$	3,86	2,4	0,2

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل :

① درجة الحرارة : إن ارتفاع درجة الحرارة سوف يزيد من سرعة التفاعل كلما رفعنا درجة الحرارة مثلاً بمقدار عشر درجات فإن سرعة التفاعل سوف تتضاعف.

العلاقة بين درجة الحرارة وسرعة التفاعل (طردية)

أعلن من درسها العالم أرينوس :

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

حيث : k : ثابت السرعة

A : ثابت ($6,25 \times 10^{14}$, $T = 298K$)

E_a : طاقة تنشيط التفاعل

RT : ثابت الغازات العام ، T درجة الحرارة (K)

ولدينا :

$R = 1,987\ cal/mol.k$

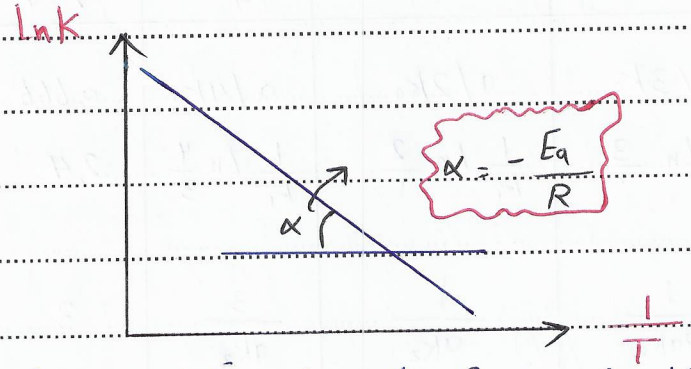
$R = 8,314\ j/mol.k$

$R = 0,082\ l.atm/mol.k$

اللوغاريتم العادي للعلاقة السابقة

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$$

برسم العلاقة $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$



من هذه العلاقة نستنتج أن طاقة التنشيط لا تتعلق بدرجة الحرارة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

حسابياً: كيف نحسب E_a ؟

بدراسة التفاعل عند درجة حرارة مختلفة:

$$\begin{cases} \ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \\ \ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2 \end{cases} \quad \begin{cases} k_1 <= T_1 \\ k_2 <= T_2 \end{cases}$$

إذا كانت القيمتان متطابقتان:

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

* خاص بالتفاعلات المباشرة البسيطة والتي تجري على مرحلة واحدة فقط تكون:

$$E_a = (const)_T$$

في التفاعلات المباشرة البسيطة والتي تجري على مرحلتين أو أكثر والتي سرعتها موافقة لسرعة المرحلة الأبطأ تكون:

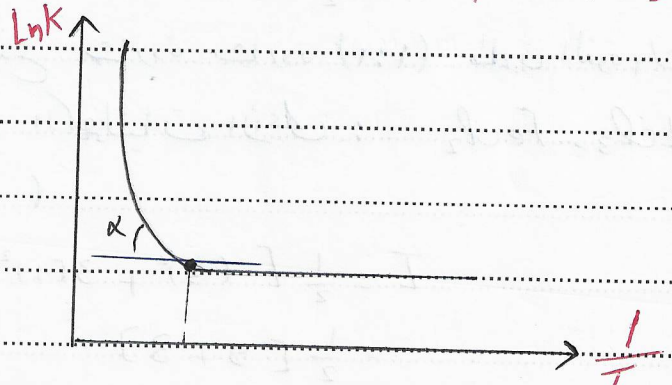
$$E_a = f(T)$$

وفيها تأخذ علاقة أرينوس الشكل:

$$K = A.T^m e^{-E_a/RT}$$

حيث m: مرتبة التفاعل

العلاقة البيانية بين ثابت السرعة ودرجة الحرارة:



وبالتالي يمكن حساب طاقة التنشيط هنا عند درجة حرارة محددة وذلك بأخذ المماس فيها وحساب ميل هذا المماس:

$$\alpha = (E_a/R)_T$$

← الميل الذي يعطي طاقة التنشيط غير ثابت أي طاقة التنشيط غير ثابتة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

② تأثير وسط التفاعل على السرعة (القوة الشاردية):

إن وسط التفاعل يؤثر على سرعة التفاعل زيادة أو نقصان (حادثة التأثير الملحي).

تفاعل + ملح (M^+X^-) ← زيادة السرعة / نقصان السرعة

هذا التأثير يعرف ما يسمى القوة الشاردية للكهرليت I وترتبط بالتركيز بعلاقة لويس:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i Z_i^2 C_i$$

حيث: Z_i: تشارد موجبة أو سالبة

C_i: التركيز

مثال: $(C = 1\,mol/L)$ $(NaCl)$

$$I = \frac{1}{2}[(1)^2 + (1)^2]C_i$$

$$I = \frac{1}{2}(2)C_i = C_i$$

إذا كان الكهرليت من النوع شاردة بشاردة (1:1) فإن القوة الشاردية تساوي التركيز وهذا لن يتم في الكهرليتات الأعلى: PCl_5, $AlCl_3$, $FeCl_2$

مثال: $(AL^{+3}Cl^{-1})$

$$I = \frac{1}{2}[(3)^2 + 3(1)^2]C_i$$

$$= \frac{1}{2}[9 + 3]$$

$$I = 6C_i$$

* ديباي وهيوكل: دراسة تأثير القوة الشاردية على سرعة التفاعل

في المحاليل المركزة ←

$$\log k_{real} = \log k_0 + 1.022 Z_1 Z_2 \frac{I^{\frac{1}{2}}}{I^{\frac{1}{2}} + 1}$$

(k_{real}: الحقيقي، k_0: ثابت، سرعة غياب I)

في المحاليل المخففة ← $I \ll 1$

$$\log k_{real} = \log k_0 + 1.022 Z_1 Z_2 I^{\frac{1}{2}}$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

واعتماداً على هاتين الملاحظتين نستنتج مايلي:

1- إن إضافة ملح حمض الكبريت إلى التفاعل بين أيونات أو شوارد متماثلة في الشحنة فإن سرعة هذا التفاعل تتزايد.

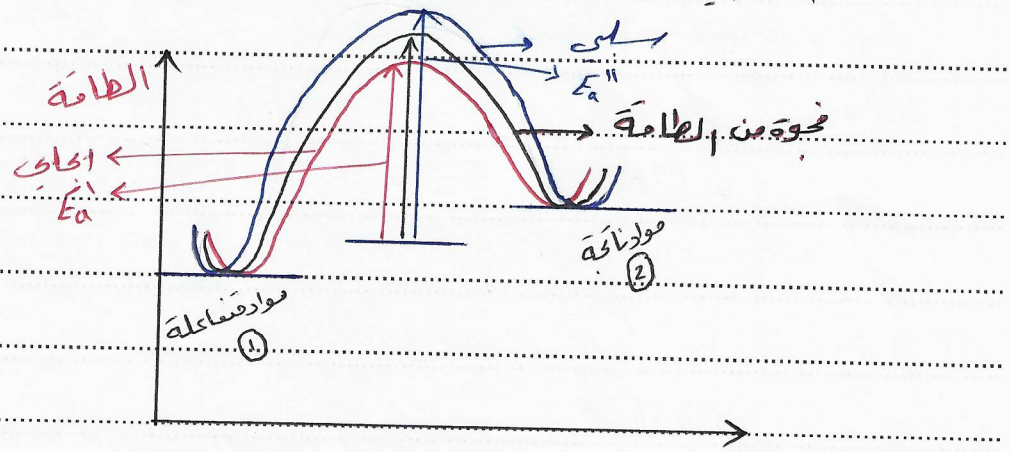
2- إن إضافة ملح حمض الكبريت إلى تفاعل بين شوارد مختلفة في الشحنة فإن سرعة التفاعل تتناقص في هذه الحالة.

③ تأثير الحفاز على سرعة التفاعل:

لا يؤثر في الخواص الفيزيائية والكيميائية، ولدينا نوعين:

الحفاز الإيجابي يعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي.

الحفاز السلبي يعمل على إنقاص سرعة التفاعل الكيميائي.



الحفاز إما يزيد من الحاجز الطاقي أو ينقصه.

نتيجة بدون حفاز $E_a' < E_a < E_a''$

سلبي بدون حفاز إيجابي.

يعمل الحفاز الإيجابي على زيادة سرعة التفاعل وخفض طاقة التنشيط.

يعمل الحفاز السلبي على نقصان سرعة التفاعل وزيادة طاقة التنشيط.

انتهت المحاضرة /

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة