



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٣

المحاضرة : 10+9 / نظري / كتابة

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

6

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

الدكتور :

المحاضرة:

(9 + 10) نظري



التاريخ: / /

A to Z Library for university services

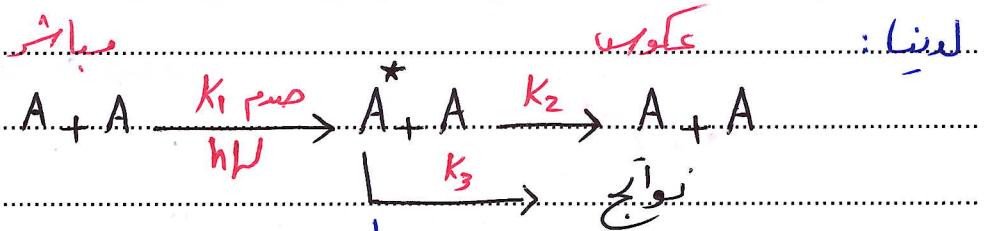
القسم: كيمياء

السنة: ثالثة

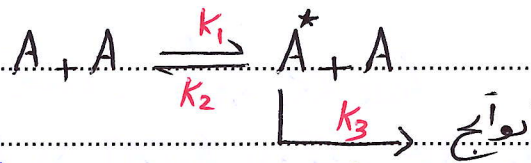
المادة: كيمياء فيزيائية (3)

((التفاعلات أحادية الجزيء))

هي تفاعلات متجانسة (لست طورية) وفي معظمها من المرتبة الأولى ولا تتأثر بجران الوعاء الموصودة فيه المادة المتفاعلة، ومن أهم العوامل المؤثرة عليها الضغط، ففي تلك سلوكاً مختلفاً عند الضغط المرتفعة أو عند الضغوط المنخفضة



هذا التفاعل بعد تفاعل أحادي الجزيء
يمكن صياغة التفاعل الذي يجري بهذا الشكل بعد انقضاء كوانتا الضوء
ويصير الشكل العام:



حيث تتناسب في هذا التفاعل عدد الجزيئات النشطة مع التركيز والضغط ويتناقص
عندها مع عملية التفاعل اللاحقة

* عند حصول التوازن تكون سرعة هذا التفاعل:

سرعة تحول الجزيئات العارية الى نشطة = سرعة تحول الجزيئات النشطة الى عارية
+ سرعة تشكل النواحي

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A^2] = k_2[A^*][A] + k_3[A^*]$$

من هذه المعادلة يمكن حساب تركيز الجزيئات النشطة ويعطى بالعلاقة:

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

نعوض في سرعة التفاعل:

$$- \frac{d[A^*]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (**)$$

وهي العلاقة التي تعطى سرعة التفاعلات آحادية الجزيء في الحالة العامة

لحل هذا الأمر لدينا بعض الفرضيات:

نفرض T^* زمن تشكل المفعول النشط

ونفرض T_{coll} هو الزمن الفاصل بين اصطدامين متتاليين

ملاحظة: اعتماداً على العلاقة بين هذين الزمنين يمكن دراسة هكذا تفاعلات

والبحار مرتبة

*** الضغوط المرتفعة:**

عندما يكون الضغط مرتفعاً يتحقق: $T_{coll} \ll T_A^*$

يؤدي $k_3 \gg k_2 [A]$ أي يمكن إهمال k_2 في عبارة السرعة:

$$- \frac{d[A^*]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k_{\infty} [A]$$

النواتج

وهنا التفاعل هو من المرتبة الأولى (آحادية الجزيء)

ملاحظة: في هذه الحالة (الضغط مرتفع) تنفذ كامل الجزيئات طاقتها دون حدوث

أي تفاعل كيميائي

أي الطاقة المفقودة غير قادرة على إحداث التفاعل أي تصرف على الروابط داخل هذه

المادة المتفاعلة على شكل طاقة اهتزازية

* الصغوم المنخفضة :

$$k_2[A] \ll k_3 \quad \Rightarrow T_{\text{coll}} \gg T_A^*$$

تأخذ السرعة باللاوة :

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2$$

من هذه اللاوة نجد أن التفاعل آماري الجزيء أصبح من المرتبة الثانية

* تفسير العالم ليندمان لهذا السلوك في التفاعلات آمارية الجزيء :

1- يصل الاضطراب عبر عملية النشط وهي عملية ثنائية الجزيء ضمن التفاعل

الآماري آماري الجزيء وتكون سرعة التفاعل هنا تتناسب مع النسبة بين

تركيز المعقد النشط و التركيز الكلي لمواد التفاعل يؤدي هذا أن سرعة التفاعل

في هذه الحالة تتناسب مع سرعة تفاعل المرتبة الأولى وهذا يعطي أن عمر

المعقد النشط كبير وهذا يؤدي إلى عمل على توزيع الطاقة الناتجة عن عملية

الاضطراب تبعاً لدرجات الحرية الداخلية للجزيئات

2- يدل الكلام السابق على عدم وجود فرق في المبدأ بين آليتي التفاعلين الآماري

والثنائي وأن الفرق يظهر فقط بين قيم T_A^* و T_{coll} ويكون T^* صغير في

الجزيئات الثنائية و الثلاثية حيث تتركز الطاقة فيها (الطاقة المنقولة عن طريق الاضطراب)

تتركز على درجة حرية أو أكثر (رابطة أو أكثر) = كل معقد نشط تفاعل فلان

هذا التفاعل من المرتبة الثانية وهذا يحصل عندما تكون قيم الصغوم صغير وعند

زيادة هذه القيم (الصغوم مرتفع) يصبح هذا التفاعل من المرتبة الثانية

ملاحظة في تفاعل تفكك NO_2Cl تكون فعالية الطاقة للمواد المختلفة غير

متساوية عند الصغوم المنخفضة إنما تكون فعالية الطاقة لـ NO_2 أكبر مما يمكن

وبالتالي فلان عملية تفكك هذا الجزيء إلى NO_2 و Cl تفسر تفاعل جزيئي

مباشر من المرتبة الثانية ونفس ذلك على الشكل التالي :

أن جزيئات التفاعل في الحالة الغازية تكون مفردة والسبب المرافق لهذا العزل عملية تناقص السرعة عند الضغط المنخفضة مع العلم أن ثابت السرعة يكون مستقلاً عن الضغط (الصيغة العادية) بينما تكون الطاقة (طاقة التنشيط) لهذه التفاعلات الغازية عالية وضرر لسيان ذلك بقوله : أن الاصطدام سوف ينقل الجزيئات المتصادمة من سوية دنيا إلى سوية عليا وفي حالة الاصطدام غير المرن (الثاني) والمؤدي إلى تحول الطاقة الحركية إلى طاقة داخلية في المقعد النشط والذي ينتج عنه تأخر عملية التناك حيث يخسر الجزيء طاقته بالاصطدام مع جزيء آخر، وتكون خطوط الأثارة والتحليل قضيحة اصطدامات من النوع الثاني (غير المرن).

* ماهي العلاقة الرياضية التي تربط بين السرعة والضغط :

تكتب علاقة السرعة على الشكل التالي :

$$(*) \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

بالمقارنة بين (**) و (*) نجد أن :

$$k = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A + k_3]}$$

تبرين حدود هذه العلاقة :

$$(*) \quad \frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k[A]}$$

نفرض أن التفاعل يتم في الحالة الغازية ونفرض أن مثالياً :

$$p.v = nRT \Rightarrow p_A = \frac{n_A}{v} RT \Rightarrow p_A = C_A RT$$

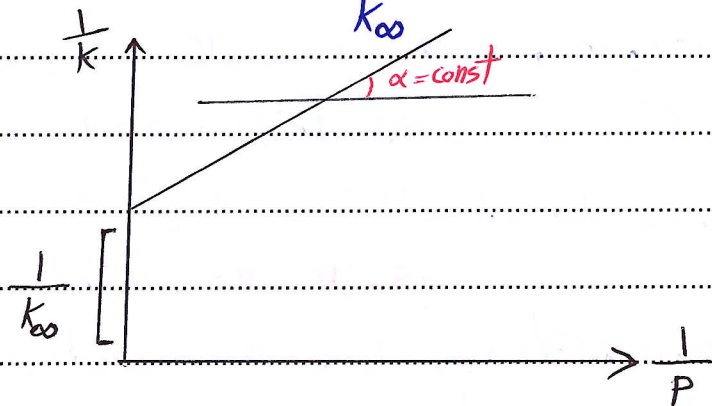
$$C_A = [A] \Rightarrow [A] = \frac{p_A}{RT}$$

بالتعويض في (*) نحصل على ←

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{\text{const}}{p_A}$$

رسم العلاقة البيانية $\frac{1}{k} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ كخط مستقيم عليه
 تساوي القيمة $const$

ونقطة استقرارية تساوي المقدار $\frac{1}{k_{\infty}}$



ومن ملاحظات لشيمان أيضاً :

3- عبر عنها لشيمان بقوله أن إضافة غاز إلى التفاعل السابق سوف يؤدي
 إلى زيادة سرعة التفاعل و المتوافقة مع قيمة السرعة في حالة الضغط
 المرتفعة حيث يكون فيها التفاعل أحادي الجزيء من المراتبة الأولى وهذا
 يؤدي بدوره إلى أن دور الأضافة الفازية للتفاعل يحافظ على التركيز التوازني
 للجزيئات النشطة للمادة المتفاعلة

* في تفاعل تفكك الأتبان C_2H_6 إلى جذري ميثيل CH_3 عند ضغط مرتفع أكبر
 من 1 bar يكون هذا التفاعل من المراتبة الأولى لأن عملية الاضطراب هي السبب
 المباشر والتي تحول فيما بعد إلى مرحلة ثانية نتيجة عملية الاضطراب
 هذه و التفاعل أحادي الجزيء

في النتيجة العامة : يمكن تمثيل عمليات الاضطراب في التفاعلات أحادية



يعبر A^* عن ذلك الجزيء المثارة أو ما يترتب بالمقعد النشط والذي يكون قابلاً للدخول في تفاعلات التماكب والتفكك وبما أن هزئيات التفاعلات أمارية الجزيء تكون الذرة هادية على ثلاث أو أكثر من الذرات لأن الجزيئات ثنائية الذرة لا يمكن لها أن تتفكك وفق الآلية (1) و (2) و (3) يجب أن يكون الجزيء الذي نطبق عليه هذه المراحل الثلاثة يجب أن تكون هزئيته تتألف من ثلاث ذرات أو أكثر لأنها جزيء، ثنائي الذرة مثله Co, Cl_2, O_2 لا نطبق عليه هذه الخطوات **علل ذلك ١٩**

لأنها لا تمتلك إلا على درجة حرية واحدة (الحركة الاهتزازية). يمكن إثارة هزئيات التفاعلات أمارية الجزيء، عن طريق امتصاص الطاقة (طاقة التنشيط) مما يؤدي إلى حصول عملية التفكك وكلما كانت طاقة التنشيط المحققة كبيرة في هذه العملية كانت سرعة التفكك أكبر (علاقة طردية) بين السرعة وطاقة التنشيط و (علاقة عكسية) بين طاقة التنشيط وسرعة التفكك.

حتى تشكل المقعد النشط وهو نتج عن تصادم ذرتين إما من نفس النوع أو نوع مختلف، يجب أن يتم التصادم وفق المحور الرئيسي أي عبارة عن تصادم مرن.

هذا المقعد النشط هو عبارة عن تلك الذرة المثارة الذي أحدثت طاقة عن طريق عملية الاصطدام



↓ هو الذرة المثارة بفعل الاصطدام

تفكك المقعد النشط ويطيح نواتج

وتعطى السرعة بالعلاقة :

$$K = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_A^*}{Q_A} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

K : هو ثابت سرعة هذا التفاعل الذي يحل السرعة

k_B : ثابت بولتزمان

T : درجة الحرارة المطلقة

h : ثابت بلانك

Q_A^* : هو تاج التجزئة للحركة الاهتزازية للمحدد النشط

Q_A : هو عبارة عن تاج الحركة الاهتزازية للجزيء العادي A

E : طاقة تنشيط التفاعل

R : ثابت الغازات

ملاحظة ← الذرتين المتصادمتين (A و A^*) قبل عملية التصادم تكون

متماثلتين من ناحية الكتلة والبنية والتألف الوحيد يكون من جهة

التابع الاهتزازي للحركة الاهتزازية ، فإذ كان الجزيء يتألف من

ذرتين غير متماثلتين فتكون الذرة العادية معتككة :

(3n-6) جداء خاص بالحركة الاهتزازية والذرة المثارة وتملك

(3n-7) جداء خاص بالحركة الاهتزازية (النشطة)

وتكتب السرعة على الشكل :

$$K' = \chi \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-E_0/RT}}{\prod_{i=1}^{3n-7} [1 - \exp(-h\nu_i^*/kT)]^e}$$

حيث χ (التأثير الكهروستاتي)

K' يمكن حسابه بمعرفه قيمة μ^* ونفرض أن $\mu \approx \mu^*$:

$$\Rightarrow K' = \chi \frac{k_B \cdot T}{h} [1 - \exp(-h\mu/kT)] e^{-E_0/RT}$$

وهنا نحين :

$$K' = \chi \frac{k_B.T}{h} e^{-E_a/RT} \quad * \quad \langle \langle h \rangle \rangle = \text{السرعة تعبر}$$

وفي هذه الحالة فان التفاعل الحاصل هو تفاعل

$$\chi \frac{k_B.T}{h} \quad \text{أما في الجزيء وتكون قيمة الحد ماقبل الأس أي قيمة}$$

من المرتبة 10^{-13}

$$* \quad \langle \langle h \rangle \rangle = h \quad \text{في هذه الحالة تكون علاقة السرعة كما يلي :}$$

$$K' = \chi \frac{k_B.T}{h} e^{-E_a/RT} = \chi \cdot V \exp(-E_a/RT)$$

هذا المقادير $\frac{k_B.T}{h}$ هو يسرع عن السرعة الجزيئية لعملية التصادم الحاصل

* التفاعلات ثنائية الجزيئية :

أفترض لدينا جزيء لاقطبي (قطبية ناوية الصفر) مثل O_2 لأن

الغزم المتشكل للذرتين متساوي ومما كس أي المحملة صفر

جزيء لاقطبي مع جزيء لاقطبي آخر عندما تتقارب هذين الجزيئين من

بعضهما البعض فان قوى التدافع والتنافر سوف تؤثر فيما بينهما بالتالي

سوف تعلق ذلك من عملية الاضطراب وسوف تعلق من افعال حدوث الكيمياء

أفترض أن هذا التقارب ناسر للحرارة وبالتالي لا يحدث هذا التفاعل في

وجود نسر للحرارة أي طاقة التفرغ أو التشيط سلبية لذلك ناسر

للحرارة وليس ماص للحرارة ، طاقة التشيط سوف تكون كبيرة جداً عندما

تكون كبيرة والأشعة سالبة فان هذا التفاعل بين الجزيئين لا يحدث

بهاشاً على ذلك ١٩

جزيء لاقطبي أي الصيغة السطحية الإلكترونية المختصة بنشاط هذا الجزيء

تكون مختلفة إلكترونياً وبالتالي تكون مستقرة ثباتاً وليست نشطة لا يوجد

لديها عدد مبالغ لذلك سكت هذا النوع من التفاعلات : **الطاقة الإلكترونية**
المغلقة ، و الشرط الأساس هنا هو طاقة تنشيط كبيرة اعتماداً على ذلك تقسم التفاعلات الثنائية حسب الأنماط المختلفة إلى :

* **النفط** * **الطبقة الإلكترونية** * **طاقة التنشيط (-)**

جزئي - جزئي مغلقة - مغلقة 80 - 200 KJ/mol

جزئي - جذر مغلقة - مفتوحة 60 - 100 KJ/mol

جذر - جذر مفتوحة - مفتوحة 0 - 100 KJ/mol

أن هذه التفاعلات الثنائية ذي الأنماط المختلفة لها عدة عوامل مهمة :

الضبط الذي نتيجته تشكل لدينا معقد يدعى بمعقد الأمطار مرتبط فيما بين جزئياته وذراته بشكل ضعيف ويكون زمن تكمله أطول من زمن الدوران والاهتزاز التي يقوم بها هذا المعقد ويشترط في هذا تفاعلات أن تكون ناشئة للحرارة أي طاقتها سالبة ويكون الشكل العام لهذه التفاعلات على الشكل :



معقد الأمطار

هذا التفاعل العام مؤلف من تفاعلين اثنين :

1- تفاعل ثنائي الجزيء يتم بطاقة تنشيط سالبة

2- تفاعل ثلاثي الجزيء وتكون أيضاً فيه طاقة التنشيط سالبة

لأن نظرية الأمطار في الحالة الغازية بالنسبة للتفاعلات ثنائية الجزيء والتي تحدد سرعتها بالعلاقة التالية :

$$k = \frac{10^5 N A Z P}{n^2} \exp(-E_a/RT)$$

حيث : **N** : عدد أفوغادرو من الذرات الحقيقية

Z : عدد الأمطار المؤدية لحصول التفاعل الثنائي (يشترط أن يكون الذرات كروية الشكل)

ويعطى عدد هذه التصادمات بالعلاقة التالية :

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi n^2 (v) h^2 = 2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} n^2 h^2$$

حيث : n : تعبر عن زحف قطر الاضطراب بين الذرات
(v) : السرعة الحسابية العنصرية لهذه الجزيئات المتصادمة ،

والتي تعطى بالعلاقة :

$$v = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

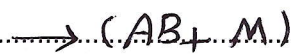
حيث n : عدد الجزيئات في وحدة الحجم .

* تشكل الجزيئات من الجذور الحرة :

لدى تصادم الذرات مع بعضها والذي يؤدي الى تشكل الجزيئات المستقرة يتم من خلالها فقدان كمية من الطاقة تكون قريبة من الطاقات الحركية للجزيئات المتصادمة وهذا الفقدان (الضياع) يتم عن طريق عملية الاشعاع أو لدى الاضطراب بمائق أو جزيئات أو جسيمات أخرى وأن لم يحدث ذلك (أي فقدان للطاقة) فان الجزيء والمشكله نسبة عملية الاضطراب سوف تتفكك بعد أول اهتزاز يتعرض له لأن الطاقة المتحررة لدى تشكل روابط الجزيء الثانوي تبقى داخلية وهي كافية لتطعيم هذه الروابط المشكلة وبالتالي حتى يكون الجزيء المشكلة نتيجة عملية الاضطراب ثابتة يمكن أن يكون ثابتة وفق طريقتين اثنتين :
1- تثبيت الجزيئات بالاشعاع

2- التثبيت بواسطة الاضطراب الجزيء ثالث

أن الطريقتين الأولى والثانية ضعيفتان جداً وبالتالي تبقى الطريقتان الثانية وهو المعنى بثبات هذا الجزيء في هذا التفاعل الثانوي والذي يصعب عنه تشكل عام :



مخطط تبات المركب

المتشكل

ويمكن زيادة هذا التثبيت أيضاً من خلال زيادة درجة حرارة هذا
الجزء الثالث .

ومن العوامل المهمة الأخرى في عملية تثبيت الجزء :

السطح الذي تتم عليه هذه العملية مثال (الرباط الهيدروجيني بطوع المعادن .

وتفاعلات الاختزال على السطح) والتي من خلالها تبين أن عملية الرباط

ذرات الهيدروجين تتفاعل على السطح المرتبطة بها أو المحفزة عليها

وفق الترتيب الآتي :



تناقص

يمكن الإشارة على أن عملية الارتباط هذه هي عملية غير متجانسة وهي

تتعلق بدرجة الحرارة وغالباً ما تؤدي هذه العمليات إلى انخفاض في درجة

حرارة السطح الذي تتم عليه هذه العملية والذي ينتج عنه تزداد سرعة العملية

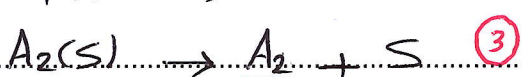
هذه بين ذرات الهيدروجين وهذا السطح ، هذه العملية غير المتجانسة

تتألف من ثلاثة مراحل :

1- ارتباط الجزيئات بالسطح (تتغير هذه الجزيئات على السطح) .

2- الاضطراب بينها وبين الذرات المشكلة لها .

3- تفكك هذه الجزيئات المحفزة .



الارتفاع النهائي المبرر عنه تبات هذا الجزء A_2