

محاضرات الكيمياء الفيزيائية

(Physical Chemistry)

كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

للمرحلة الثالثة

اعداد الاساتذة

أ.م. د. احمد محمد عباس

م.د. منى عبد الرسول كاظم

أ. د. ظفرتموين عجيل

م.د. سندس هادي ميرزا

2020

References

المصادر

1. الكيمياء الفيزيائية الحركية تأليف علي الطيار وعلي الطائي جامعة بغداد (1989).
2. الكيمياء الفيزيائية الحركية تأليف محسن البيرماني وجماعته جامعة بغداد (1984).
3. مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية تأليف علي عبد الحسين سعيد جامعة البصرة (1980).
4. الكيمياء الفيزيائية تأليف كوردن بارو ترجمة أحمد عزام (1982) فص 19 ص 712.
- 05 مسائل وحلول في الكيمياء الفيزيائية أنيس النجار وخالد العاني جامعة بغداد (1984).

References

المصادر

1. Danils and Alberty "physical Chemistry" John wiley adson New York (1984) (ch.10) P.300.
2. Robert and Alberty 3th edition (2001) chapter (18).
3. P.W. Atkins Physical chemistry sixth edition 1998 chapter 25-26.
4. Essentials of physical chemistry A Run Bahl B.S. Bahl G.D. Tull S. Chan company LTD. 2000.

س1: ما الفرق بين بين الترمودينميك والكيمياء الحركية؟

ج/ الترمودينميك يهتم بدراسة الحالة الابتدائية والتهائية للنظام ويهتم بالتوازن بين الحالتين وليس له علاقة كيف تتحول المادة من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية بينما تهتم الكيمياء الحركية بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة عليها واليات التحول المواد من الحلة الابتدائية الى الحالة النهائية والزمن التي تحتاجه هذه العملية .

الكيمياء الحركية: هو العلم الذي يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها او هو العلم الذي يهتم بالمسالك التي يتحول فيها النظام من المتفاعلات الى النواتج .

س/ ما فائدة الكيمياء الحركية ؟

ج/ 1- سرعة التفاعلات الكيميائية Rate of chemical reactions

وجميع العوامل المؤثرة عليها من جميع مثل (التركيز – الضغط – درجة الحرارة –

عوامل مساعدة الخ)

2- الية التفاعلات الكيميائية Mechanism of chemical Reaction:

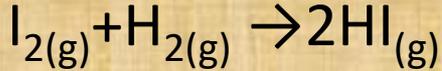
أي تدرس الخطوات الحقيقية التي تمر بها التفاعل للانتقال من المتفاعلات الى النواتج

س/ ماذا نستخدم في الكيمياء الحركية انظمة مغلقة او مفتوحة ?
ج/

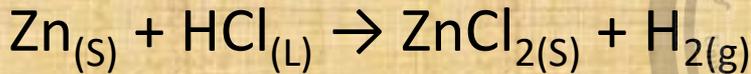
انواع التفاعلات الكيميائية :

دراسة الكيمياء الحركية يتطلب معرفة نوع التفاعل الكيميائي

أ- التفاعلات المتجانسة Homogenous



ب- التفاعلات الغير متجانسة Heterogeneous



Rate of chemical reaction

سرعة التفاعل الكيميائي

السرعة ويرمز لها بـ R هو تغير دالة ما في وحدة الزمن (بشكل عام)

تعريف السرعة في الفيزياء: سرعة اتجاهية اذن هي كمية متجهة او اتجاهية **Vector**

quantity

وتعريفها في الكيمياء: متفاعلات تعطي نواتج أي ان السرعة عددية **Scale quantity**

معدل التفاعل أو معدل سرعة التفاعل الكيميائي هو معدل التغير في كميات (تركيز) المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة الزمن. أو معدل تغير نواتج التفاعل في وحدة الزمن أي أنه عبارة عن الزيادة في تركيز المواد الناتجة بمرور الزمن وتكوين الناتج.

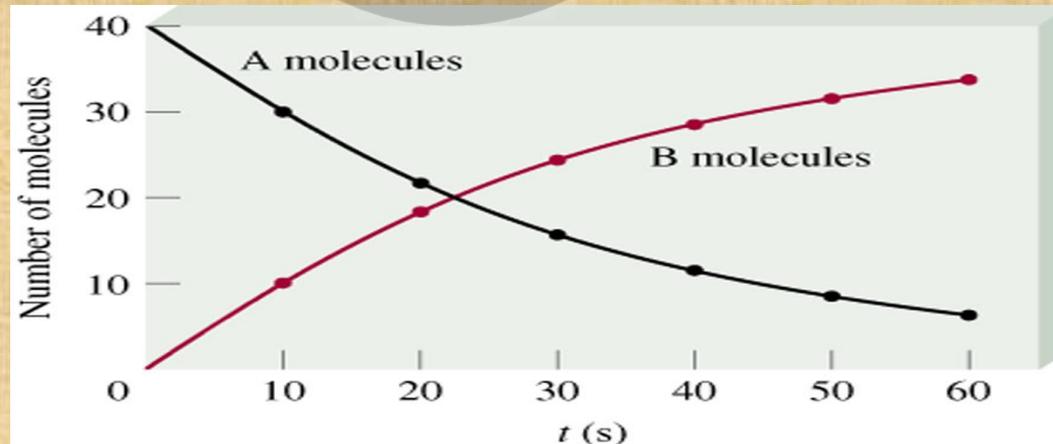


السرعة هي معدل النقصان في تراكيز المتفاعلات الى التغير في الزمن

$$rate = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{(A_2 - A_1)}{(t_2 - t_1)} \quad \text{or} \quad -\frac{dp}{dt} = \frac{(P_{A_2} - P_{A_1})}{(t_2 - t_1)}$$

السرعة هي معدل الزيادة في تراكيز النواتج الى التغير في الزمن

$$rate = \frac{d[B]}{dt} = \frac{(B_2 - B_1)}{(t_2 - t_1)} \quad \text{or} \quad \frac{dp}{dt} = \frac{(P_{B_2} - P_{B_1})}{(t_2 - t_1)}$$



السرعة العامة للتفاعل

$$R = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

هي السرعة بدلالة مول واحد من اي مكون



$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

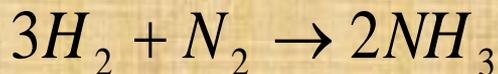
مثال

جد سرعة التفاعل الكيميائي بدلالة A ثم جد تركيز C بالنسبة للتفاعل التالي :
حيث يتغير تركيز A من 0.1 M الى 0.01 M خلال 10 sec



مثال

احسب مقدار الناتج من الامونيا في 10 min اذا علمت ان السرعة بدلالة استهلاك
النروجين 0.002 M



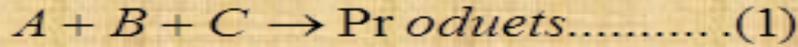
مثال

يتغير تركيز A من 0.2 M الى 0.1 M خلال 1 min , ا- جد سرعة التفاعل العامة
ب - السرعة بدلالة D و B ج- جد مقدار ما يتكون من D خلال نفس الفترة الزمنية
لتفاعل A :



قانون سرعة التفاعل

قانون فعل الكتلة Law of Mass action الذي ينص بأن سرعة التفاعل تتناسب تناسباً طردياً مع تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعاً للاس معينة.



$$\text{Rate} \propto [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{Rate} = K[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

β مرتبة التفاعل B ، α مرتبة التفاعل A ، γ مرتبة التفاعل C
K ثابتة سرعة التفاعل Rate constant

$$n = \alpha + \beta + \gamma \dots \dots \dots (4)$$

حيث n يسمى مرتبة التفاعل reaction order
امثلة

$$\text{Rate} = k[A]^1[B]^1[C]^1$$

$$\text{Rate} = k[A]^2[B]^1$$

وحدات ثابت معدل السرعة (k) تعين من خلال العلاقة التالية:

$$[Concentration]^{(1-n)} \cdot (time)^{-1}$$

درجة التفاعل	وحدات ثابت سرعة التفاعل النوعي (K)
n = 0	وزن جزيئي/لتر/ثانية $ML^{-1} Sec^{-1}$
n = 1/2	$M^{1/2} L^{1/2} Sec^{-1}$
n = 1	Sec^{-1}
n = 3/2	$L^{1/2} M^{1/2} Sec^{-1}$
n = 2	$L M^{-1} Sec^{-1}$
n = 3	$L^2 M^{-2} Sec^{-1}$

جزئية التفاعل (Molcularity) ومرتبة التفاعل (Order reaction)

جزئية التفاعل : هي عدد الذرات او الايونات او الجزيئات الفعلية المشتركة في التفاعل الموزون عند بدايته مثل



مرتبة التفاعل : هو مجموع الاسس لتراكيز الابتدائية او المتبقية مثل

$$\frac{dx}{dt} = k[a - x] [b - x]$$

س/ ما هو الفرق بين جزئية التفاعل ومرتبة التفاعل ؟

ج/1- جزئية التفاعل تستنتج نظريا من المعادلة الموزونة ولها علاقة بعدد المولات بينما مرتبة التفاعل تستنبط بالتجربة وليس لها علاقة بعدد المولات .

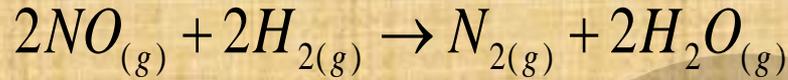
2- من الممكن مرتبة التفاعل ان تاخذ قيم الصف او اعداد صحيحة او كسور بينما جزئية التفاعل تاخذ اعداد صحيحة .

3- جزئية التفاعل لتفاعل متعدد الخطوات تخص كل خطوة على حدة بينما مرتبة التفاعل يخص كل خطوة و مجمل التفاعل .

ولاجل توضيح ان ليس في كل الحالات الجزيئية تساوي مرتبة التفاعل نطبق المثال التالي

مثال

حدث التفاعل التالي بين غاز اول اوكسيد النتروجين وغاز الهيدروجين وفق المعادلة الاتية



ومن خلال متابعة التغير الحاصل في الضغط لمزيج التفاعل الغازي جمعت المعلومات الاتية

Pressure/atm	Exp.1	Exp.2	Exp.3
P(NO)/atm	0.5	0.5	0.25
P(H ₂)/atm	0.2	0.1	0.2
dp/dt / atm/min	0.0048	0.0024	0.0012

ما هي مرتبة التفاعل بالنسبة للمواد المتفاعلة وللتفاعل العام ثم احسب القيمة العددية لثابت معدل سرعة التفاعل ؟

توضيح الرموز

- 1- التركيز الابتدائي = a
2- تركيز المتكون = x
3- تركيز المتبقي = $a-x$
4- ثابت معدل السرعة = k
5- التغير التناهي بالصفر او الغير محسوس = d
6- التغير المحسوس = Δ
7- زمن التفاعل = t
8- معدل سرعة التفاعل = dx/dt
9- هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة = $t_{1/2}$

معادلة الخط المستقيم

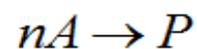
$$1 - y = ax$$

$$2 - y = ax + b$$

$$3 - y = ax - b$$

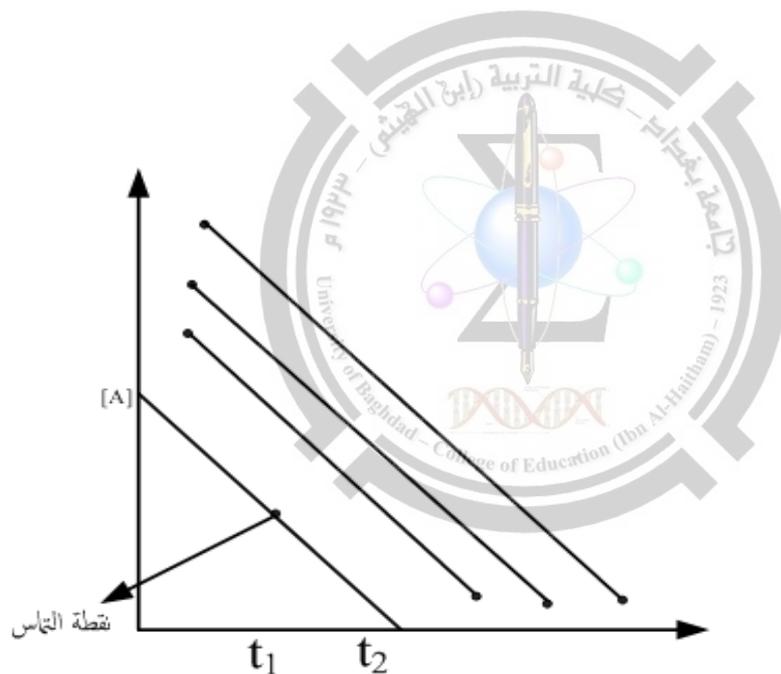
$$4 - y = -ax + b$$

المعادلة التفاضلية للسرعة: Differential Rate Law (قانون السرعة التفاضلية)



$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

السرعة بدلالة (A)



(أي لاتستطيع معرفة موقع A و t اطلاقاً الا بأستخدام المجهر)

انواع التفاعلات حسب المرتبة n

نقصد بالمرتبة n بات التفاعلات قد تكون اعداد صحيحة (3,2,1,0) وقد تكون كسرية (2.5,1.5,0.5)

وفيما يلي جدول يوضح التفاعلات حسب مراتب التفاعل ومعادلات سرعة التفاعل بشكلها التفاضلي

اسم المرتبة	معادلة سرعة التفاعل التفاضلية
الصفريية	$\frac{dx}{dt} = k_0$
الاحادية	$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x]$
الثانية متساوية التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x]^2$
الثانية مختلفة التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x][b - x]$
الثالثة متساوية التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_3[a - x]^3$
الثالثة مختلفة التراكيز	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x][b - x][c - x]$
النصفية	$\frac{dx}{dt} = k_{0.5}[a - x]^{0.5}$
الواحد والنصف	$\frac{dx}{dt} = k_{1.5}[a - x]^{1.5}$
الاثنين والنصف	$\frac{dx}{dt} = k_{2.5}[a - x]^{2.5}$

zero order reactions تفاعلات المرتبة الصفرية

الشكل التفاضلي

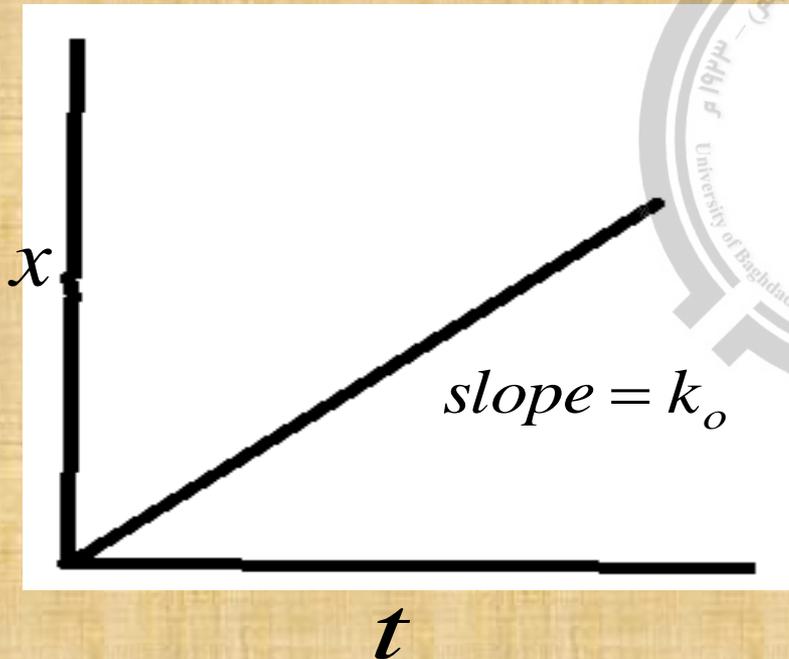
$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

الشكل التكاملي

$$x = k_0 t$$

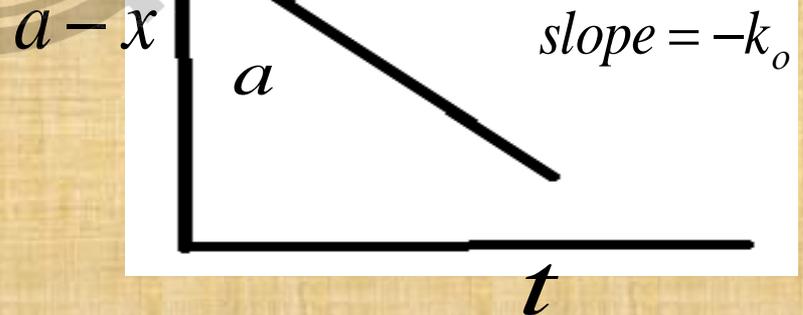
زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$



شكل اخر للمرتبة الصفرية

$$a - x = -k_0 t + a$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الصفرية = $\text{mol.liter}^{-1} . \text{time}^{-1}$

مثال 1: تفكك الامونيا فوق التنكستن (تفاعل من المرتبة الصفرية) وجد ان 20 % من الامونيا تفكك في زمن مقداره 35 ثانية ما هو الزمن اللازم لتفكك 85 % من الامونيا?

مثال 2: التفاعل التالي $A \rightarrow B$ وجدت النتائج له $A=0.2, 0.1$ و $R=0.001, 0.001$ على التوالي جد مرتبة هذا التفاعل وقيمة k

مثال 3: جد علاقة زمن $t_{3/4}$ لتفاعلات المرتبة الصفرية ثم اوجد العلاقة بين زمن $t_{3/4}$ و $t_{1/2}$?

تفاعلات المرتبة الاولى first order reactions

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x]$$

الشكل التكاملي

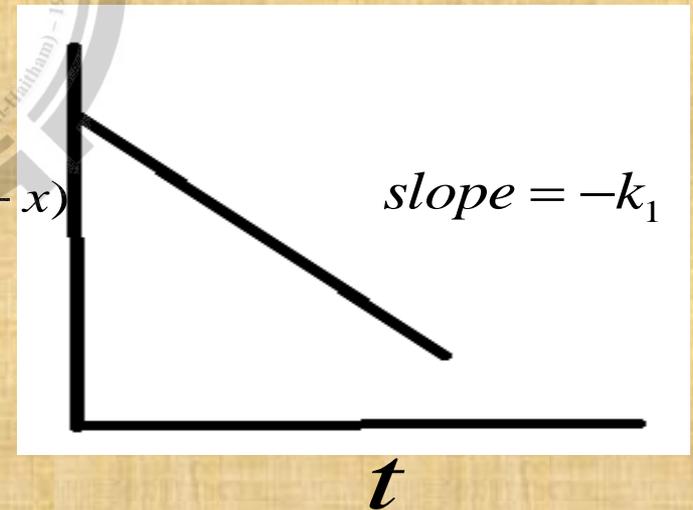
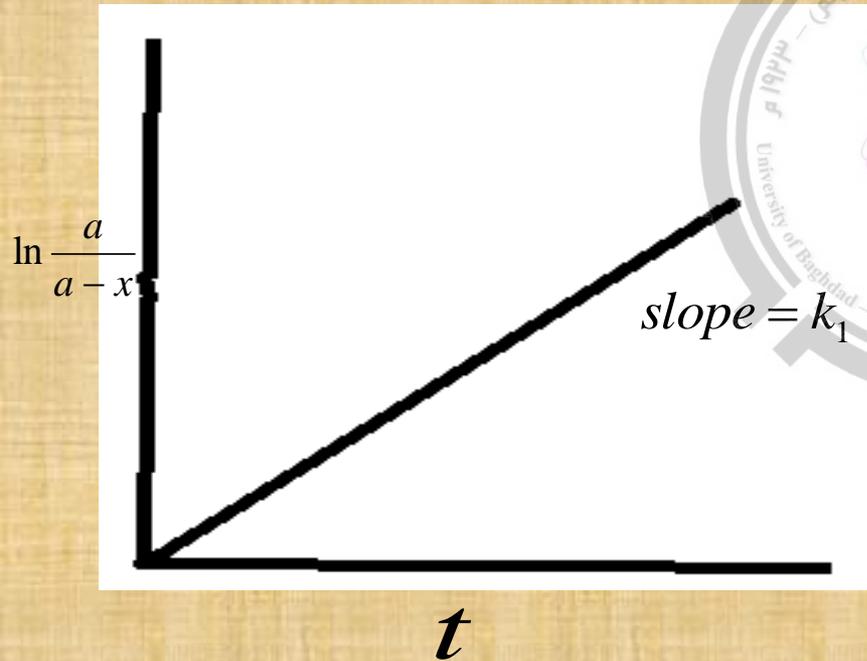
$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$$

شكل اخر للمرتبة الاولى

$$\ln(a - x) = -k_1 t + \ln a$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الاولى = time^{-1}

مثال 1: تفاعل من المرتبة الاولى يجري بدرجة 500K وجد ان ما يتفكك منه 0.50 خلال دقيقة واحدة اوجد ما يتفكك منه في ساعة واحدة ثم اوجد زمن عمر النصف لهذا التفاعل ?

مثال 2: تفاعل من المرتبة الاولى وجد ان زمن عمر النصف = 100 sec احسب ثابت السرعة وتركيز المادة المتفاعلة بعد مرور 250 sec ?

يمكن التعبير عن قانون سرعة التفاعل للمرتبة الاولى بدلالة الحجم بدلا من التراكيز :

$$a = (V_{\infty} - V_o)$$

$$x = (V_t - V_o)$$

$$a - x = (V_{\infty} - V_t)$$

$$\ln(V_{\infty} - V_t) = -k_1 t + \ln(V_{\infty} - V_o)$$

مثال 3: تتحلل خلايا الميثيل في الماء في درجة حرارة 298 K ثم يسحح الناتج مع هيدروكسيد الصوديوم , احسب ثابت السرعة من الجدول التالي علما ان التفاعل من المرتبة الاولى ?

t/sec	339	1242	2745	4546	∞
V/ml	26.3	27.8	29.7	31.81	40

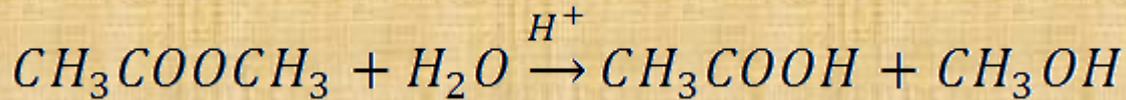


مثال 4 : التفاعل التالي

وجد ان 0.35 من SO_2Cl_2 يتفكك خلال 12 min اوجد الزمن اللازم لتفكك 0.97 من هذه المادة ثم اوجد ما يتبقى خلال ساعة واحدة علما ان التفاعل من المرتبة الاولى ?

المرتبة الكاذبة

هي تفاعلات تحقق معادلة الرتبة الأولى مع اعتبار ان اكثر من مادة متفاعلة تكون في التفاعل وان وجود تركيز مادة أو أكثر من مواد التفاعل بكمية زائدة في حيز التفاعل يبقى تركيزها ثابتا تقريبا خلال التفاعل مما يؤدي إلى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بشكل ملحوظ بهذا التركيز أو التراكيز ,مثال التحلل المائي لخلات المثيل



تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز

equal concentration second order reactions

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x]^2$$

الشكل التكاملي

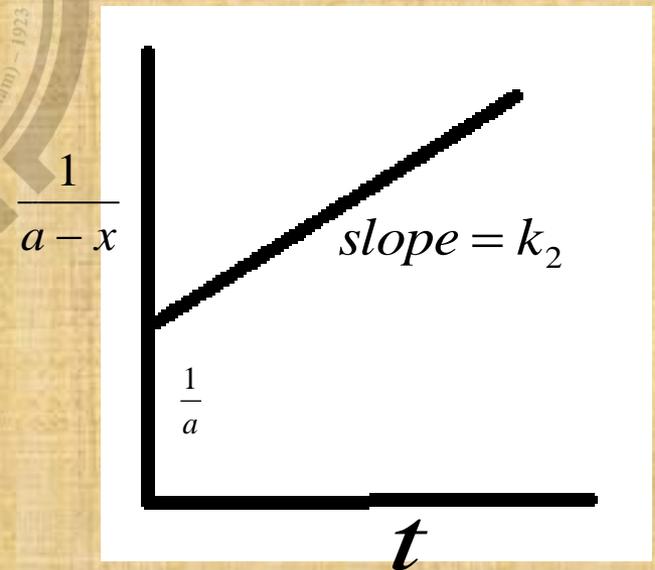
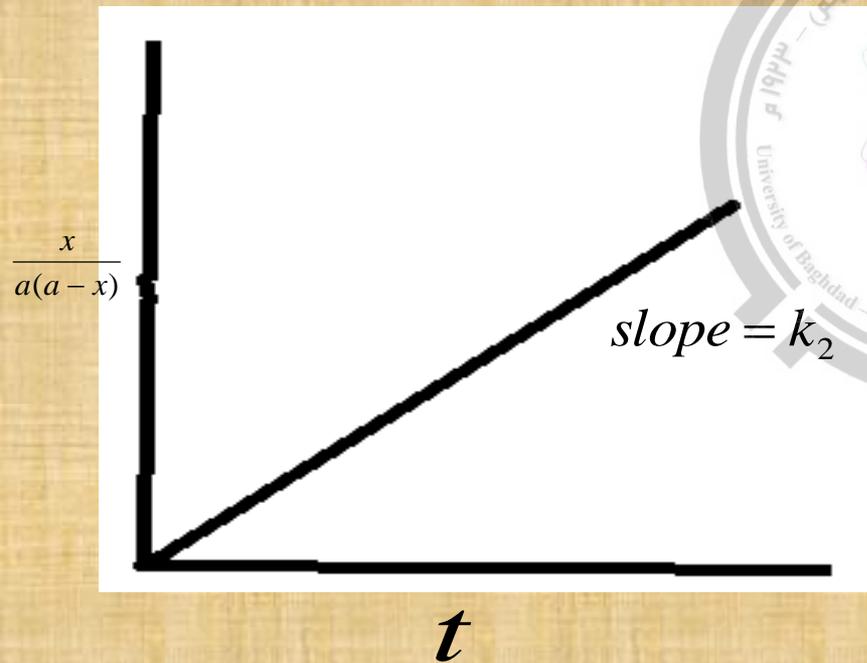
$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2t$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak_2}$$

شكل اخر للمرتبة الثانية

$$\frac{1}{a-x} = k_2t + \frac{1}{a}$$



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثانية متساوية التراكيز = $\text{mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1}$

مثال 1 : تحلل خلات الاثيل تفاعل من المرتبة الثانية مع $0.1M$ من الاستر والقاعدة وجد بعد مرور 35 sec ان تحلل من الاستر 17% (جد ا) ثابت السرعة ب) الزمن اللازم لتحلل 50% من الاستر ج) كمية الغير متحللة بعد مرور 30 min ?

مثال 2 : ما هو الزمن اللازم لاستهلاك 20% من متفاعلات التفاعل التالي $A+B \rightarrow P$ حيث تم خلط حجوم متساوية من $0.01 M$ من كل A و B علما ان $K_2 = 10^{-5} M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$?

مثال 3: جد الزمن اللازم لاستهلاك $\frac{3}{4}$ من التركيز الابتدائي في تفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز ثم جد العلاقة بين $t_{1/2}$ و $t_{3/4}$ لتفاعلات المرتبة الثانية متساوية التراكيز?

تفاعلات المرتبة الثانية مختلفة التراكيز

different concentration second order reactions

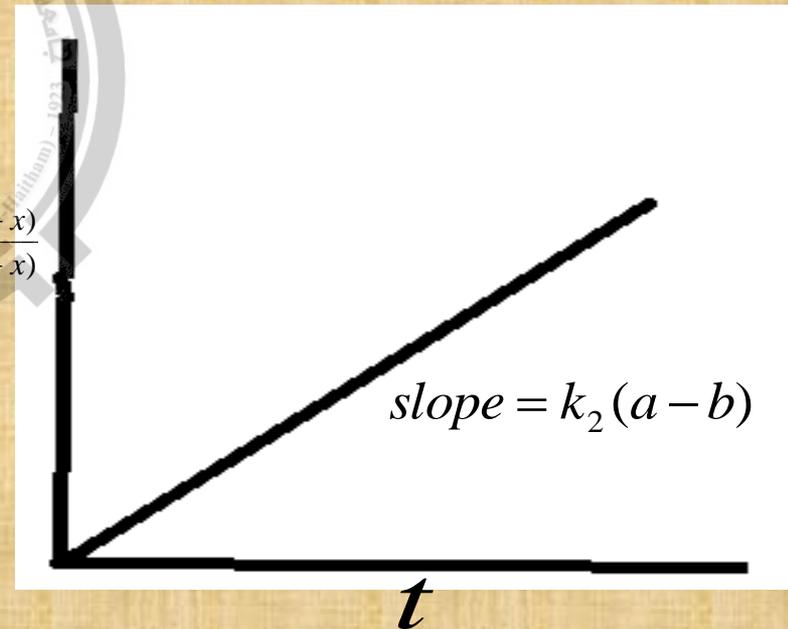
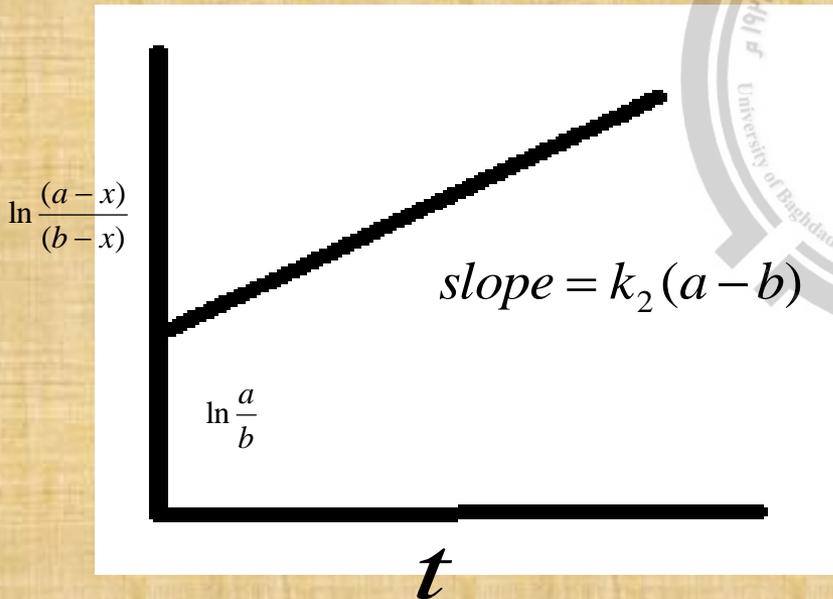
الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_2[a-x][b-x]$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

الشكل التكاملي

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



وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثانية مختلفة التراكيز = $\text{mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1}$

مثال 1: التحلل المائي لخلات الاثيل بوجود قاعدة قوية كعامل مساعد



في هذا التفاعل وضع 0.05 M من خلات الاثيل و 0.06M من القاعدة وبعد مرور 20 sec وجد ان ما تحلل كان بمقدار 30% جد الزمن اللازم لتحلل 5 % من الاستر ?

مثال 2 : برهن رياضيا بان التفاعل السابق (تحلل الخلات بوجود القاعدة) ينتحل صفة تفاعل مرتبة اولى كاذبة عندما تكون قيمة (b) كبيرة جدا ?

مثال 3 : التفاعل الاتي $A+B \rightarrow P$ حيث تم مزج 0.05M من A و 0.08M من B ولقد وجد ان ما تبقى من A 0.02M بعد مرور ساعة واحدة , احسب (ا) ثابت سرعة التفاعل (ب) ما هي كمية المتفاعلة من A بعد مرور ساعتين (ج) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75 % من A ?

third order reactions

تفاعلات المرتبة الثالثة

الشكل التفاضلي

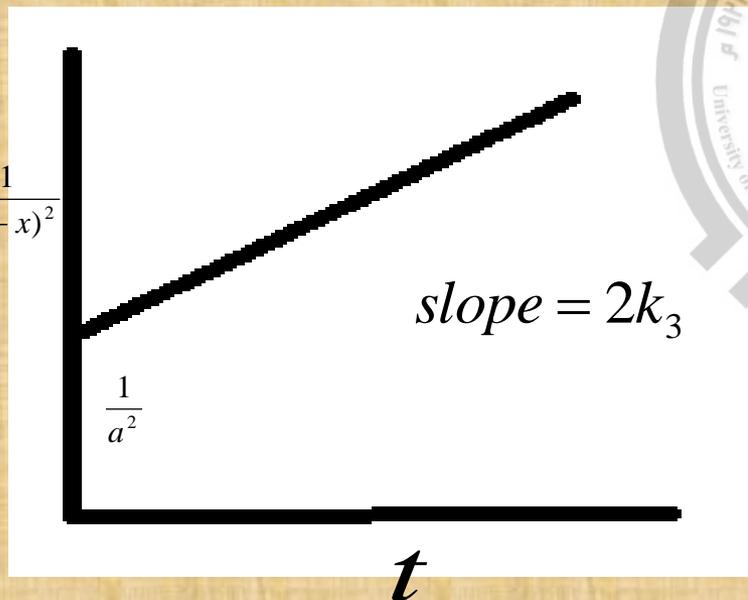
$$\frac{dx}{dt} = k_3[a - x]^3$$

الشكل التكاملي

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3t + \frac{1}{2a^2}$$

زمن عمر النصف $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3a^2}$$



$$\frac{1}{(a-x)^2} = 2k_3t + \frac{1}{a^2}$$

A=B=C-1

A≠B≠C -2

$$\frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{(a-x)^2} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{(b-x)} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{(c-x)} = k_3t$$

A=B≠C -3

$$\frac{1}{(2c-a)^2} \left[\ln \frac{c(a-2x)}{a(c-x)} + \frac{2x(2c-a)}{a(a-2x)} \right] = k_3t$$

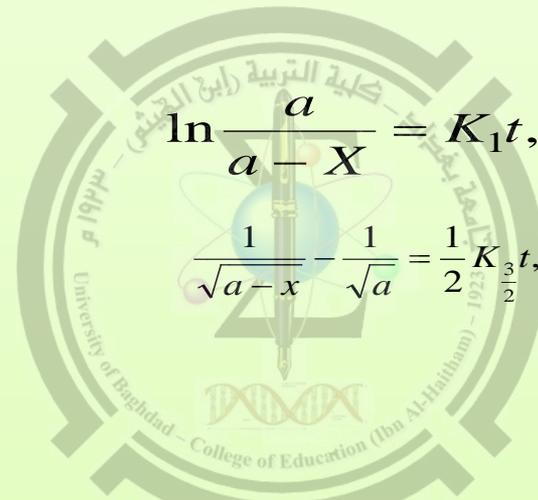
وحدات ثابت معدل السرعة للمرتبة الثالثة متساوية التراكيز = $\text{mol}^{-2} \cdot \text{liter}^2 \cdot \text{time}^{-1}$

مثال 1 : تفاعل ثلاثي الجزيئات تشترك فيه كل المواد المشاركة بالتفاعل بتركيز 0.02 M وبعد مرور 10 min وجد ان تركيز المواد الناتجة (0.005 M) اوجد تركيز المواد المتبقية بعد مرور 100 min ?

مثال 2: اوجد زمن $t_{3/4}$ لتفاعلات المرتبة الثالثة وما علاقته مع زمن $t_{1/2}$ انفس المرتبة ?

مثال 3: اشتق المعدلة التكاملية لتفاعل المرتبة النصفية ($1/2$) واوجد طريقة بيانية لايجاد ثابت السرعة وزمن عمر النصف لها (اعد السؤال للمراتب ($3/2$) و ($5/2$) ?

وحدات K	زمن عمر النصف	المعادلة التفاضلية	المعادلة التفاضلية	المر تبة
$mole^1 . L^{-1} . t^{-1}$	$\frac{a}{2K_0}$	$X = K_0 t$	$\frac{dX}{dt} = K_0$	0
$mole^{+\frac{1}{2}} . L^{-\frac{1}{2}} . t^{-1}$	$\frac{0.585\sqrt{a}}{K_{\frac{1}{2}}}$	$\sqrt{a} - \sqrt{a - X} = \frac{1}{2} K_{\frac{1}{2}} t,$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{1}{2}} (a - X)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$
t^{-1}	$\frac{0.693}{K_1}$	$\ln \frac{a}{a - X} = K_1 t,$	$\frac{dX}{dt} = K_1 (a - X)^1$	1
$mole^{-\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} . t^{-1}$	$\frac{0.828}{K_{\frac{3}{2}} (a)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2} K_{\frac{3}{2}} t,$	$\frac{dX}{dt} = K_{\frac{3}{2}} (a - X)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{3}{2}$
$L . mole^{-1} . t^{-1}$	$\frac{1}{K_2 a}$	$\frac{X}{a(a - X)} = K_2 t,$	$\frac{dX}{dt} = K_2 (a - X)^2$	2
$L - mole^{-1} . t^{-1}$	/	$\frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{b(a-X)}{a(b-X)} \right] = K_2 t,$	$\frac{dX}{dt} = k_2 (a - X)(b - X)$	2
$L^2 . mole^{-2} . L^{-1}$	$\frac{3}{2K_3 a^2}$	$\frac{1}{(a - X)^2} - \frac{1}{a^2} = 2K_3 t$	$\frac{dX}{dt} = K_3 (a - X)^3$	3



اشتقاق معادلة سرعة التفاعل للمرتبة (n)

الشكل التفاضلي

$$\frac{dx}{dt} = k_n [a - x]^n$$

الشكل التكاملي

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

مثال 1 : اشتق علاقة لايجاد ثابت السرعة وعمر النصف لتفاعل ذو مرتبة (n=3/2) ?

مثال 2: اوجد معادلة تفاعل المرتبة الثانية والثالثة من المعادلة ذو المرتبة (n) ?

المعادلات التكاملية بدلالة الضغوط الجزئية:
قانون دالتون للضغوط: الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية؟

$$PV = nRT \Rightarrow P = \left[\frac{n}{v} \right] RT$$

بثبوت درجة الحرارة [α] أي عندما نتكلم عن التركيز كأنما نتكلم عن الضغط لذلك يعبر عن السرعة بتغير (P) في وحدة الزمن وليس التركيز في وحدة الزمن بثبوت درجة الحرارة.

إذا فرضنا ان الضغط الجزئي الابتدائي للمادة المتفاعلة في $t=0$ هو P_0 .
إذا فرضنا ان الضغط الجزئي الابتدائي للنتاج من المادة المتفاعلة في $t = t$ هو P .
∴ الضغط الجزئي المتبقي هو $(P_0 - P)$ ويكافئ $(a-x)$

وعلى هذا الاساس ما هي معادلة المرتبة الصفرية والاولى والثانية والثالثة بدلالة الضغوط؟

وها تكون وحدات ثابت معدل السرعة يعبر عنها بوحدات الضغط/ الزمن $p^{1-n}t^{-1}$
 وحدات النظام الضغط:

الباسكال ويرمز له p_a ، وحدة البار bar

SI النظام الدولي للوحدات

$$1bar = 10^5 p_a$$

$$1atm = 101325 p_a$$

$$1atm = 760mm.Hg$$

$$1torr = 1mm Hg$$

$$1atm = 760 torr$$



$$p_o - p \quad p \quad p$$

$$p_t = (p_o - p) + p + p$$

$$p_t = p_o + p$$

$$p = p_t + p_o$$

$$\ln \frac{p_o}{(p_o - p)} = k_1 t$$

مثال 1: لدينا التفاعل الغازي التالي:

$$\ln \frac{p_o}{p_o - (p_t - p_o)} = k_1 t$$

$$\ln \frac{p_o}{2p_o - p_t} = k_1 t$$

مثال 2: عند تفكك N_2O_5 وجد ان الضغط الابتدائي في بداية التفاعل 600 torr وبعد مرور 20 sec اصبح الضغط الكلي للمزيج 800torr اوجد ثابت السرعة التفاعل وكم سيصبح الضغط الكلي بعد مرور ساعة واحدة ؟
 $N_2O_5 \rightarrow N_2O + 1/2O_2$

مثال 3: جد ثابت سرعة التفاعل الاتي
 $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$
 اذا علمت ان الضغط الكلي 5 torr والضغط الابتدائي 3 torr علما ان التفاعل من المرتبة الاولى بعد مرور 100 sec على بدء التفاعل؟

مثال 4: في التفاعل التالي الذي يتضمن تفكك داي ميثيل ايثر حسب المعادلة الاتية:



وجد الضغط يزداد طبقا للنتائج التالية:

اوجد مرتبة وثابت معدل السرعة

T/SEC	0	390	665	1195	2246	3155
p/dine	312	408	468	562	714	779

الفصل الثاني

تعيين مرتبة التفاعل Determination of reaction order

يمكننا باستخدام علاقة بسيطة وهي وحدات الـ K لايجاد مرتبة التفاعل وهي ليست طريقة
انما استنتاج او فكرة.

$$k = [mole / L]^{1-n} (t)^{-1}$$

الطريقة الاولى: طريقة المحاولة والخطأ

Trial and Error Method(Integration method)

وهذه الطريقة يمكن استخدامها بطريقتين فرعية:

1- طريقة التعويض: substitution method

تستخدم هذه الطريقة عندما نعطي قيمتين لـ x وقيمتين لـ t كيف؟

هذه الطريقة تنطبق على مرتبة التفاعل ذات الاعداد الصحيحة (صفر، 1، 2، 3).

مثال: التفاعل ماوجد ان الزمن اللازم لتفاعل 50% من متفاعلات يساوي 2 ثانية بينما
يستغرق تفاعل 75% من متفاعلاته زمن يساوي 4 ثواني جد مرتبة هذا التفاعل وثابت
سرعته؟

مثال 2: يتفكك غاز اثيل الامين في درجة حرارة (773K) الى الامونيا والاثيلين وفق المعادلة الاتية :



فكان الضغط الابتدائي للغاز (55 mmHg) وبقاء حجم منظومة التفاعل ثابتا حصلنا على النتائج التالية:

t/min	1	2	4	8	10	20	30	40
p/mmHg	5	9	17	29	34	47	52	53.5

جد مرتبة التفاعل اعلاه ?

2- طريقة الرسوم البيانية:

في هذه الطريقة نحتاج الى قيم مختلفة لـ $a - X$ و t وتكون هذه القيم اكثر من اثنين (أي ثلاثة قيم على الاقل):

مثال 3: لتفاعل تفكك خماسي اوكسيد النتروجين من خلال المعادلة الاتية :



t/sec	337	1242	2745	4546
(a-x)/M	13.47	12.01	10.11	8

حصلنا على النتائج التالية :

جد مرتبة هذا التفاعل وثابت سرعته?

half life method

الطريقة الثانية : طريقة عمر النصف

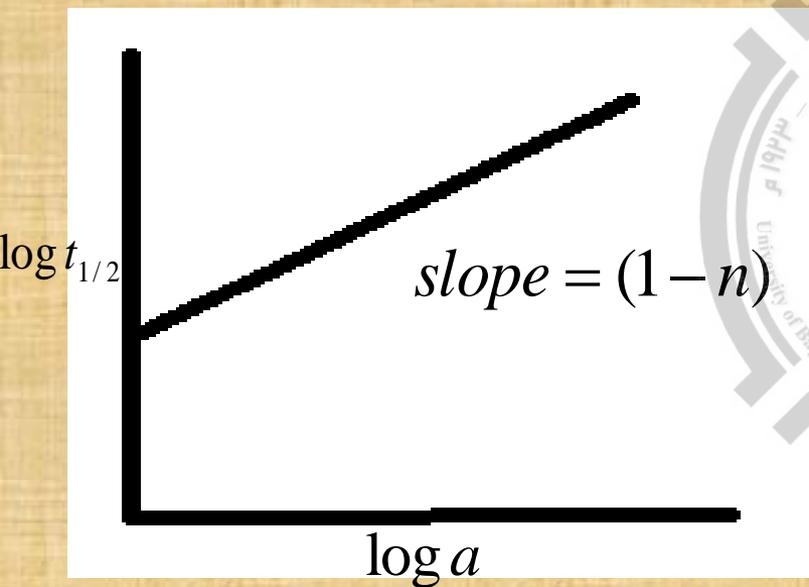
لقد جد ان زمن عمر النصف لتفاعل من المرتبة (n) يتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي

(a) وذلك حسب المعادلة الاتية:

$$t_{1/2} \propto (a)^{1-n}$$

$$\log t_{1/2} = \log \text{constant} + (1-n) \log a$$

$$n = \frac{\log \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1}}{\log \frac{(a)_1}{(a)_2}}$$



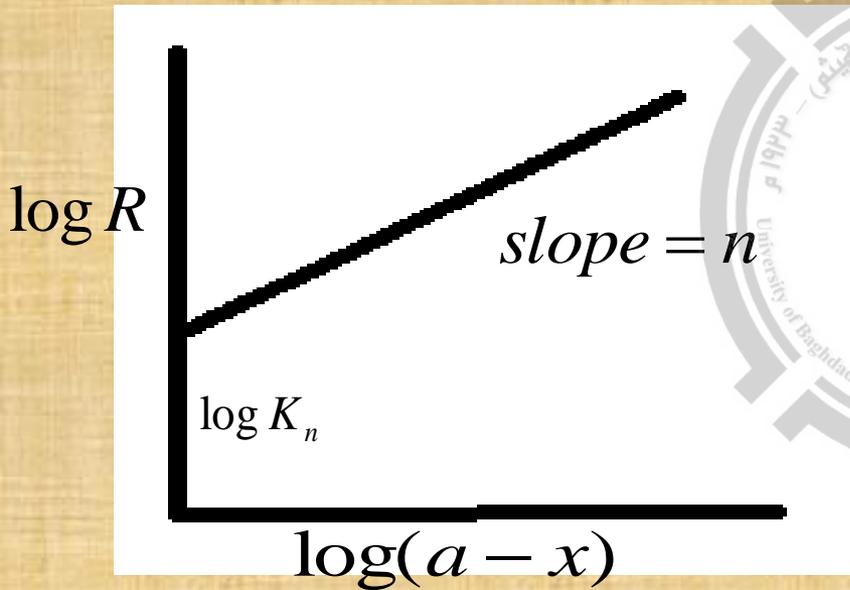
مثال 1: جد مرتبة التفاعل اذا علمت ان زمن عمر النصف للتركيز الابتدائي الاول (0.1M) يكون 20sec بينما يصبح زمن عمر التصف 50 sec عندما يكون التركيز 0.3M ?

مثال 2: لتفاعل تفكك الاستلديهايد عند درجة حرارة 873K وجد ان زمن عمر النصف له 410 sec عندما يكون الابتدائي 363 torr بينما يكون 880 torr عندما يكون ضغطه الابتدائي 169 torr جد مرتبة هذا التفاعل?

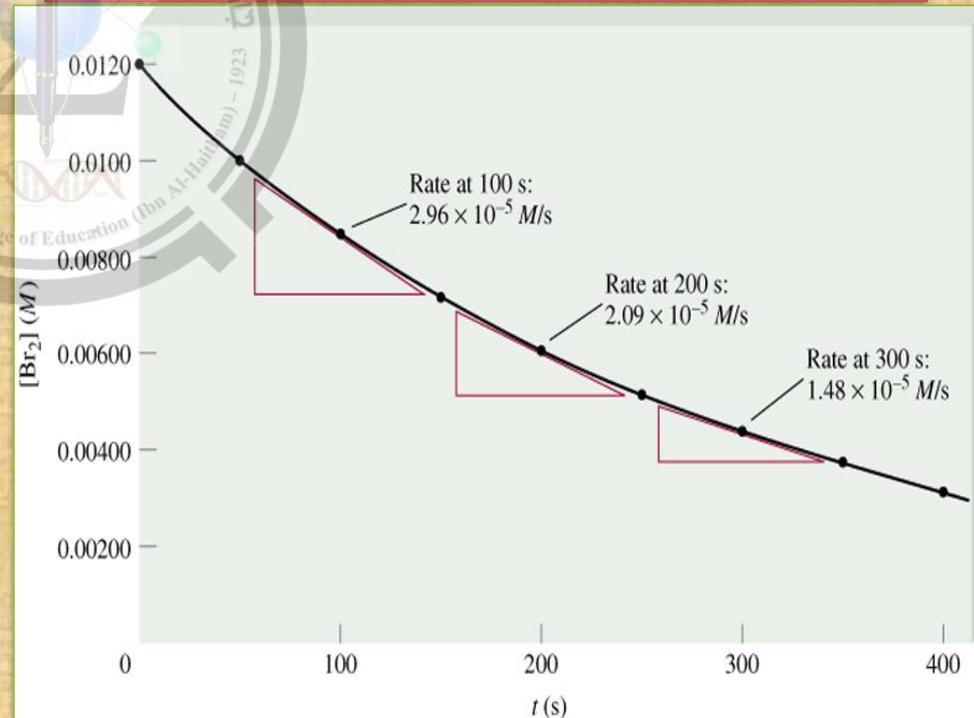
Differential method الطريقة الثالثة : الطريقة التفاضلية

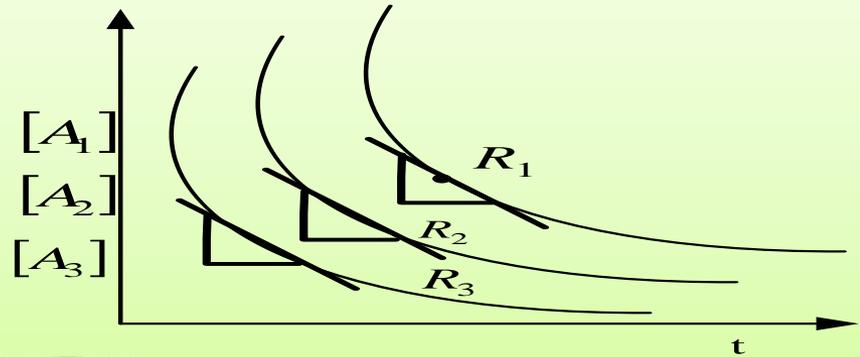
$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n$$

$$\log R = \log K_n + n \log(a - x)$$



أ- تفاعل واحد بتركيز معين مثلاً (a) في التفاعل الواحد كيف يكون شكل الرسم البياني.
عند نقطة التماس قيم (a-X) مختلفة و R مختلفة.





في بعض الاحيان قيمتين للسرعة وقيمتين للتركيز فتكون المعادلة النهائية بالشكل التالي :

$$n = \frac{\log \frac{(R)_2}{(R)_1}}{\log \frac{(a-x)_2}{(a-x)_1}}$$

مثال 1 : في تفكك الاستلديهايد كان الضغط الابتدائي له 363 torr ووجد ان سرعة التفاعل 1.7 torr/sec عند تفاعل 20 % من الاستلديهايد بينما وجد ان السرعة 0.76 torr/sec عندما يتفاعل 95 % من الاستلديهايد . جد مرتبة هذا التفاعل ؟

الطريقة الرابعة : طريقة العزل او الفصل
Isolation method
A+B+C→P
للتفاعل العام

$$Rate = k_n [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

بما ان $[B],[C] \gg [A]$

$$Rate = k_n [A]^\alpha$$

وبنفس الطريقة نجد الاسس البقية لكل من المادتين A و b لنحصل بالنهاية على المرتبة n من العلاقة الاتية:

$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

مثال 1: لتفاعل ما وجدت النتائج التالية:

R/M.S-1	[C]	[B]	[A]	تجربة رقم
1×10^{-3}	0.1	0.1	0.1	1
1×10^{-3}	0.2	0.1	0.1	2
2×10^{-3}	0.3	0.1	0.2	3
4×10^{-3}	0.4	0.2	0.1	4

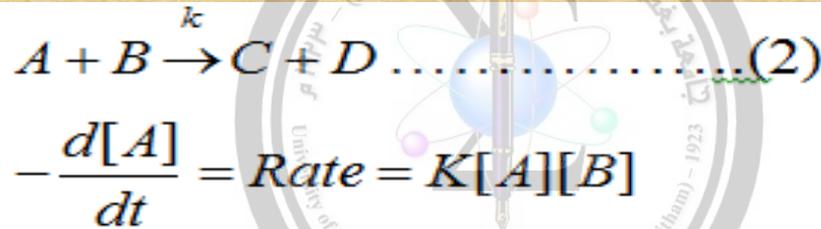
جد مرتبة هذا التفاعل?

الفصل الثالث

التفاعلات المعقدة Complex reactions

س1: ماهو الفرق بين التفاعلات البسيطة والتفاعلات المعقدة؟

س2: كيف نحصل على قانون سرعة التفاعل للتفاعلات المعقدة ؟
ج/ يتم ذلك من خلال مجموعة قواعد عامة :
أ- قانون السرعة يعتمد فقط على تراكيز المواد المتفاعلة



في التفاعلات عدد المولات المتفاعلة يرفع إلى أس المادة المتفاعلة.

ب-التعبير عن السرعة بدلالة استهلاك مكون معين يسبق بإشارة (-).

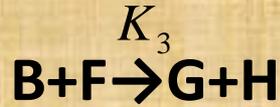
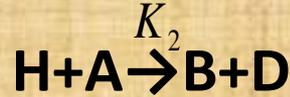
ج-التعبير عن السرعة بدلالة تكوين مكون معين يسبق بإشارة (+)

د- السرعة بدلالة استهلاك = الحد الذي فيه المكون = استهلاك × استهلاك = (+)

= استهلاك × تكوين = (-)

او عند التعبير عن السرعة بدلالة تكوين =الحد الذي فيه =تكوين × تكوين = (+)
=تكوين × استهلاك = (-)

مثال 1:



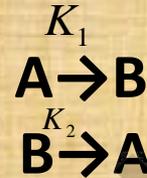
انواع التفاعلات المعقدة

- 1- التفاعلات الانعكاسية
- 2- التفاعلات المتوازية
- 3- التفاعلات المتعاقبة (المتتالية)
- 4- التفاعلات السلسلية

س/ كيف سندرس حركية التفاعلات المعقدة ؟

Reversible complex reactions

التفاعلات الانعكاسية



س/ لماذا يعتبر هذا التفاعل تفاعل معقد؟
ج/ لأنه يمر بخطوتين

$$K_1 = K_F$$

امامي Forward

$$K_2 = K_R$$

خلفي Reward

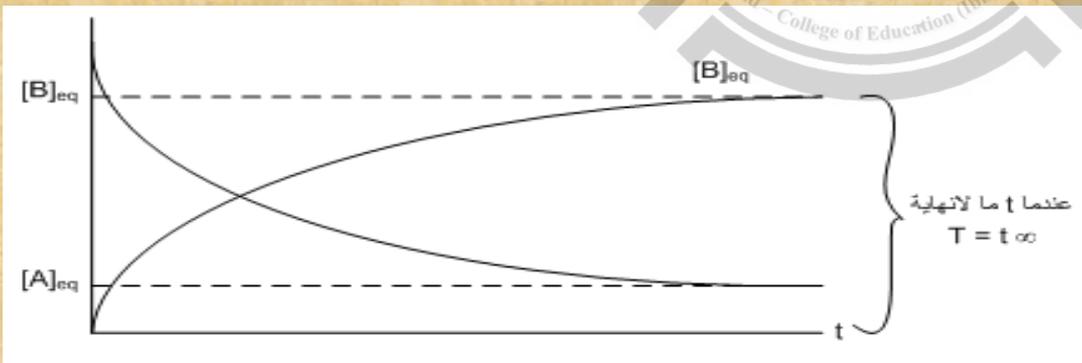
لحدوث التوازن في التفاعلات الانعكاسية يجي توفر شرطين:

$$[A] = [A]_{eq}$$

$$[B] = [B]_{eq}$$

-1

-2



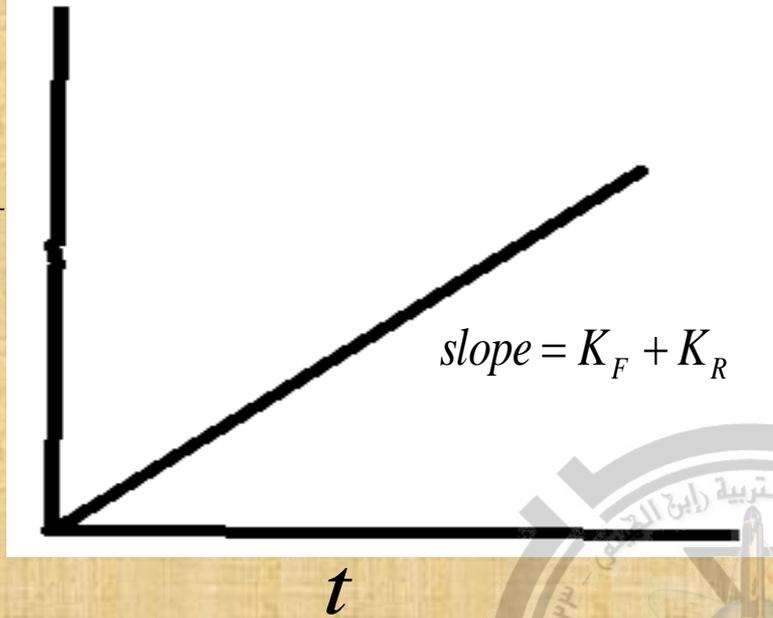
$$\frac{d[A]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$K = \frac{K_F}{K_R} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

ثابت التوازن الترموديناميكي:

$$\ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X}$$

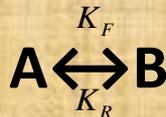


$$\frac{K_F a}{X_e} = K_F + K_R$$

$$\ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X} = (K_F + K_R)t$$

$$\ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X} = K_1 t$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_F + K_R}$$



مثال 1: التفاعل الآتي :

وضع 5 M من المادة A في بداية التفاعل وبعد مرور 200 sec أصبح تركيز B = 2M لكن عند وصول التفاعل إلى حالة التوازن أصبح تركيز B = 3M جد ثابت سرعة التفاعل الأمامي والخلفي وثابت التوازن الترموديناميكي ؟

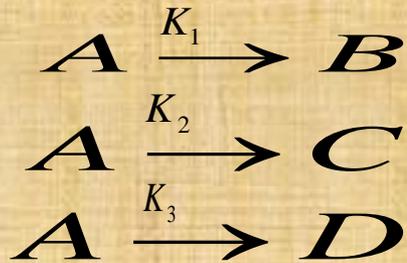


مثال 2: تبلغ قيمة ثابت التوازن للتفاعل العكوس

يساوي 4 فاذت كانت قيمة ثابت السرعة باتجاه الأمامي $K_1 = 0.01 \text{ MIN}^{-1}$ وان التركيز الابتدائي للمادة A قبل بدء التفاعل $a = 0.01 \text{ M}$ احسب تركيز المادة B بعد مرور 30 sec ؟

Parallel reaction التفاعلات المتوازية

الحالة الاولى متفاعل واحد يعطي عدة نواتج مختلفة



السرعة بدلالة استهلاك A تساوي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A] \quad [A] = [A]_o e^{-kt}$$

السرعة بدلالة تكوين B تساوي:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_o e^{-kt}$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k} [1 - e^{-kt}]$$

السرعة بدلالة تكوين C تساوي :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]_o e^{-kt}$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_o}{k} [1 - e^{-kt}]$$

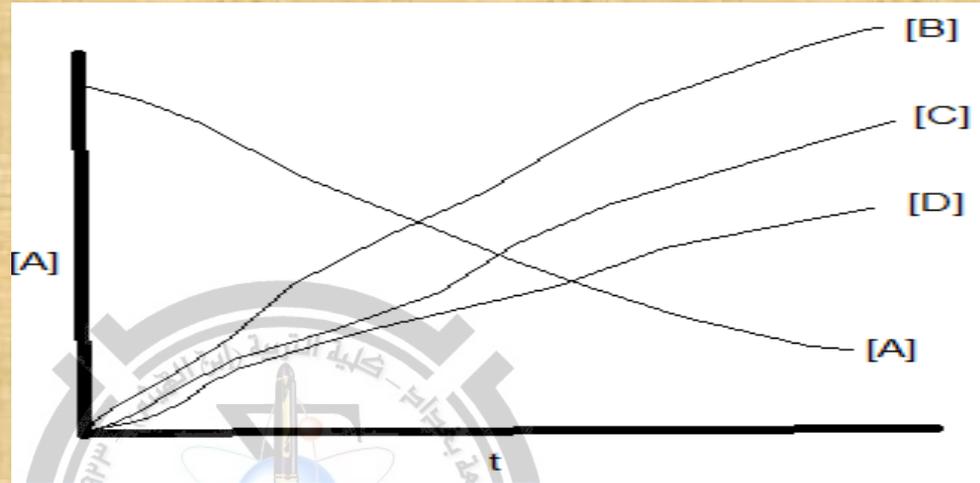
وعلى نفس المنوال يكون تركيز D :

$$[D] = \frac{k_3[A]_o}{k} [1 - e^{-kt}]$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

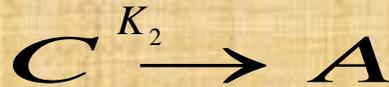
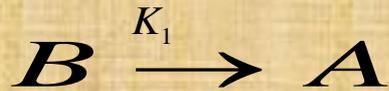
$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_2}{k_3}$$

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_3}$$



التفاعل المتوازي هو تفاعل من المرتبة الاولى لذلك
عمر النصف يساوي

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1 + k_2 + k_3}$$



الحالة الثانية متفاعلات مختلفة تعطي نفس الناتج

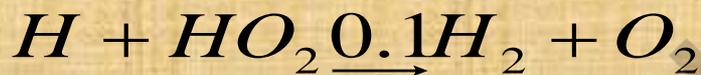
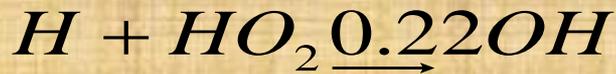
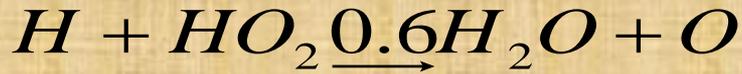
$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[B]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[C]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[B] + k_2[C]$$

$$[A] = [B]_0 + [C]_0 - [C]_0 e^{-k_2 t} - [B]_0 e^{-k_1 t}$$

مثال: التفاعل الاتي المتوازي :



جد النسبة بين تراكيز المواد الناتجة في هذا التفاعل ؟

مثال : للتفاعل التالي جد عمر النصف للمادة A شرط ان يسلك التفاعل سلوك المرتبة الاولى ؟

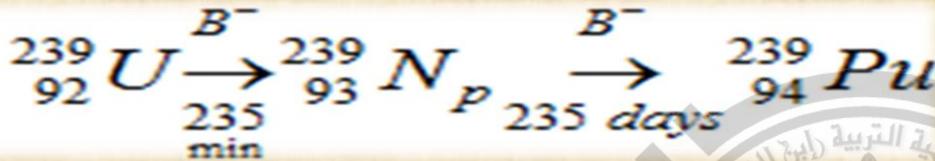
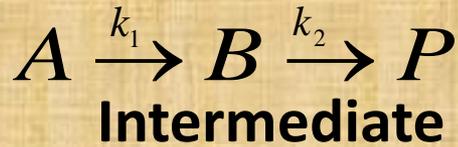


مثال: جد قوانين السرعة التفاضلية والتكاملية للتفاعل التالي الاتي ؟



Consecutive reaction

التفاعلات المتتالية او المتعاقبة



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

بدلالة استهلاك A

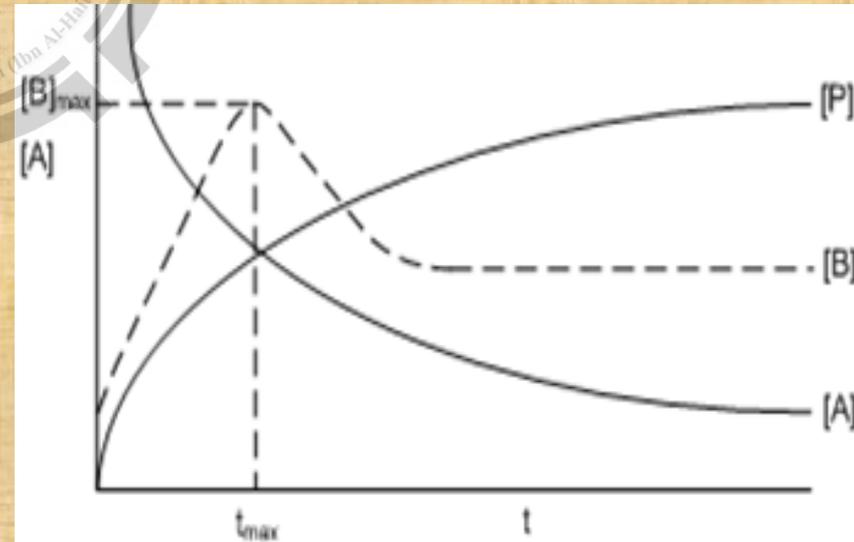
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

بدلالة تكوين B

$$[P] = [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

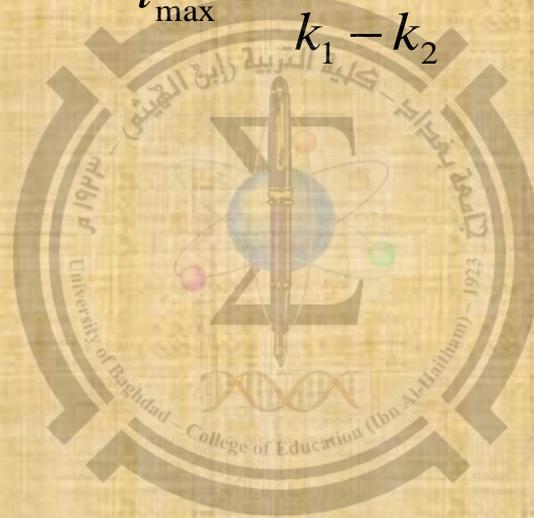
$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 / k_2}{k_1 - k_2}$$



$$B_{\max} = [A]_o \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2/k_1 - k_2}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2}$$

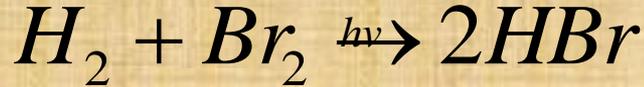
مثال: استنتج القانون التالي



Chain complex reaction

التفاعلات المتسلسلة (السلسلية)

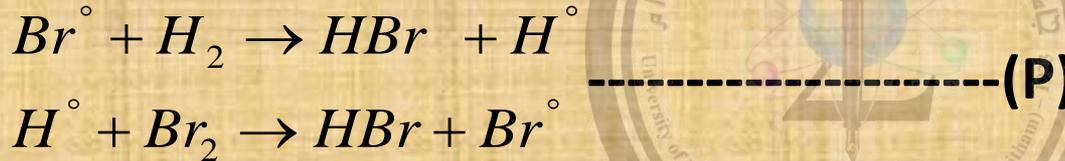
التفاعل السلسلي: هو سلسلة من التفاعلات المتتالية والتي تتكون خلالها الذرات والجذور الحرة الفعالة كمركبات وسطية .



الخطوة الاولى : خطوة البدء او الشروع (I) initiation step



الخطوة الثانية : خطوة النمو او التكاثر Propagation step (P)



ملاحظة : قد تهاجم الجذور الحرة المتكونة بالخطوة الاولى المتفاعل الثاني مكونة نواتج وجذور حرة جديدة تهاجم بدورها المواد المتفاعلة مكونة نواتج اخرى وهكذا



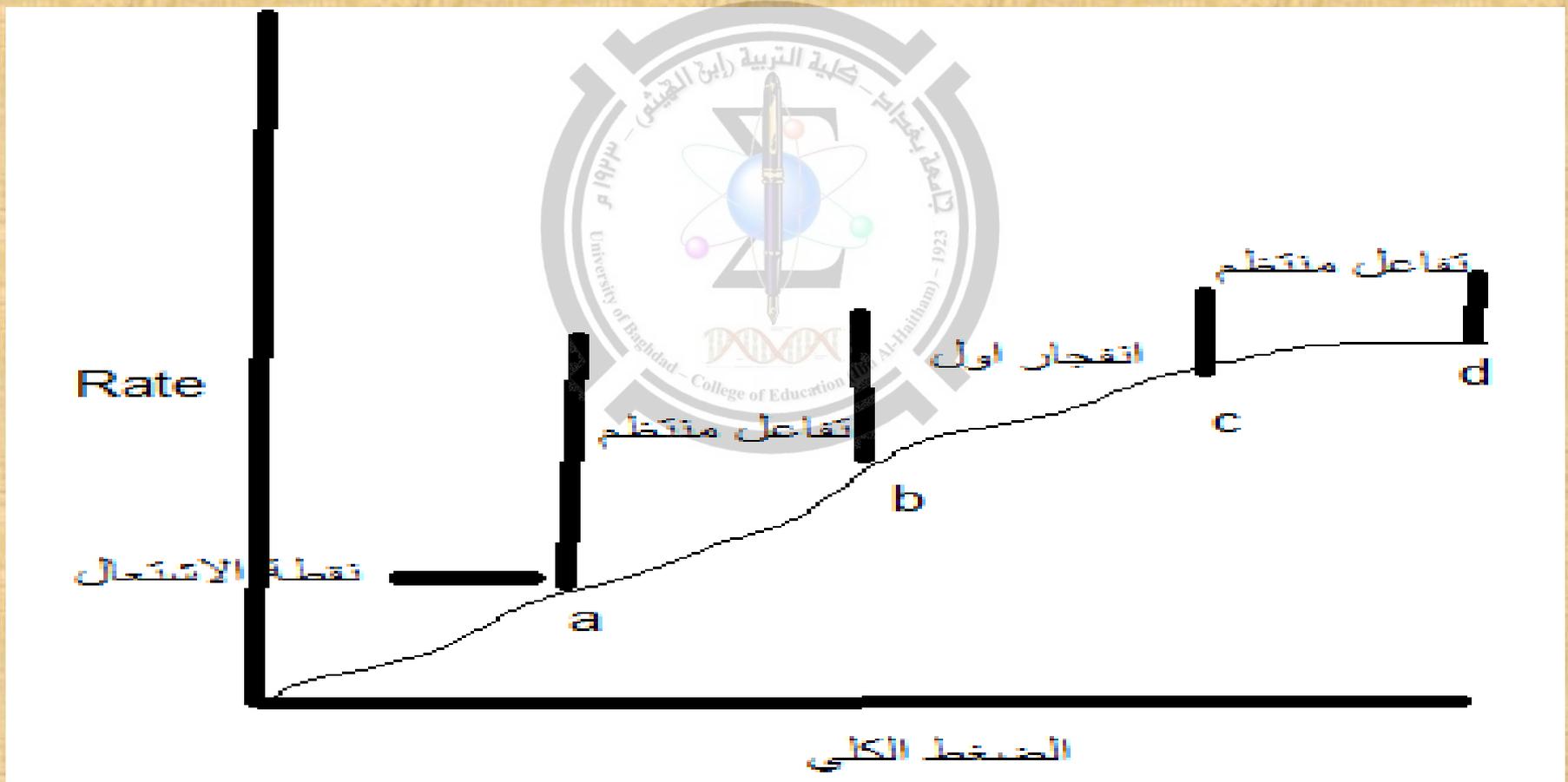
الخطوة الثالثة : خطوة الانتهاء او الانتهاء Termination step



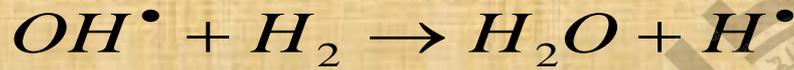
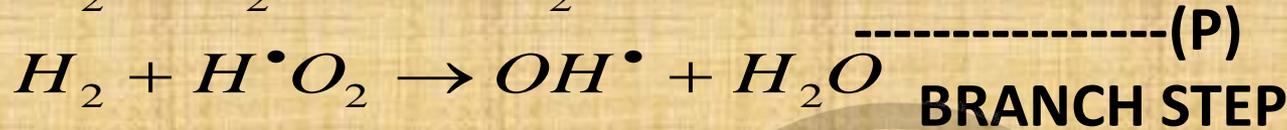
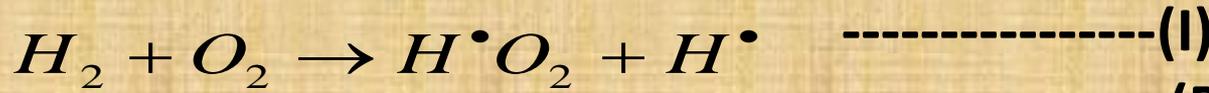
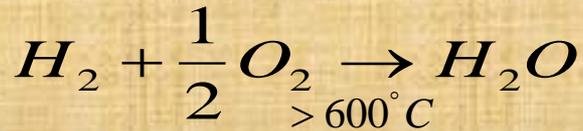
حوامل السلسلة :

التفاعلات السلسلية المتفرعة Branching chain reaction :

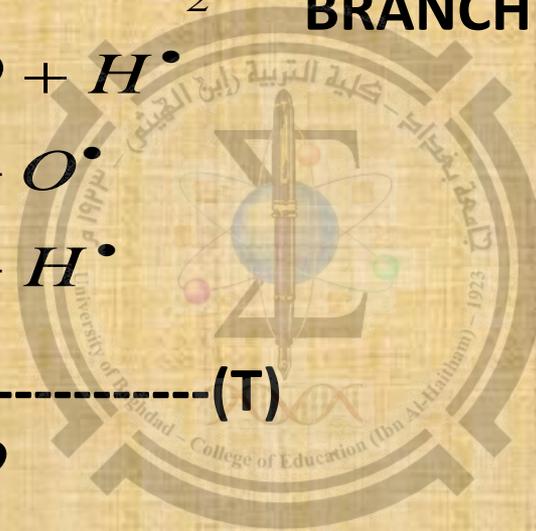
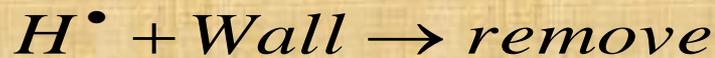
التفاعل السلسلي الانفجاري Explosive chain reaction



من التفاعلات السلسلية الانفجارية
المعادلة العامة
الميكانيكية



or



الفصل الرابع: آلية التفاعلات الكيميائية

Mechanism of chemical reaction

آلية التفاعل: هي دراسة حركية التفاعلات الثانوية (الخطوات) أو المسارات التي يمر بها التفاعل المعقد ليصل بالمتفاعلات إلى النواتج.

في التفاعلات المعقدة تستخدم معادلات رياضية معقدة يصعب حلها مما يتطلب استخدام تقريب رياضية (approximation) للوصول إلى استنتاج قوانين السرعة التي تتوافق مع الآليات المقترحة، هناك تقريبين رياضيين تستخدمان لهذا الغرض:

التقريب الأول: الخطوة المحددة لسرعة التفاعل Rate-Determining step



$$[P] = [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

$$k_1 \ll k_2$$

$$k_2 - k_1 \rightarrow k_2$$

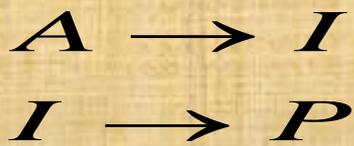
$$e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}$$

$$k_2 e^{-k_2 t}$$

$$[P] = [A]_0 [1 - e^{-k_1 t}]$$

التقريب الثاني : حالة الاطراد او الاستقرار Steady state

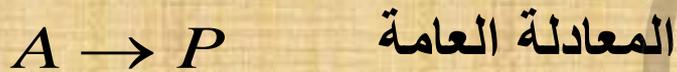
خلال الخطوات الثانوية التي يمر بها التفاعل المعقد ينتج مواد وسطية في خطوة معينة وتستهلك في خطوة اخرى مما يجعل تركيزها ثابتا اي سرعتها تساوي صفر



$$\frac{d[I]}{dt} = zero$$

س/ماهي المواد التي تنطبق عليها حالة الاطراد?
ملاحظات مهمة

1- في حالة المواد غير الجذور الحرة تمر المادة في حالة الاطراد اذا ظهرت خلال الالية ولم تظهر في المعادلة العامة للتفاعل



2- التعبير عن سرعة الاستهلاك (+) وسرعة التكوين (-)

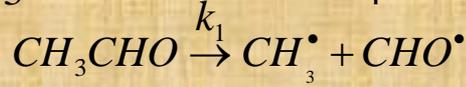
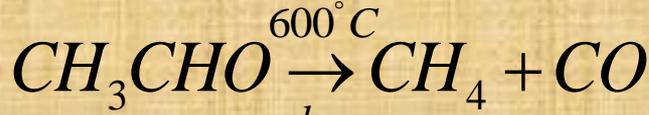
3- نضع قانون السرعة التفاضلي في الخطوة المحددة للسرعة المعطاة بالسؤال (اذا لم تعطى الخطوة المحددة للسرعة) فخطوة تكوين الناتج هي الخطوة المحددة للسرعة

4- اذا احتوى قانون السرعة التفاضلي في الخطوة الثانية على مادة غير مستقرة نطبق عليها حالة الاطراد لايجاد تركيزها بدلالة مواد غير مستقرة

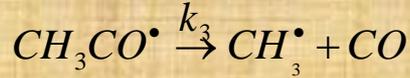
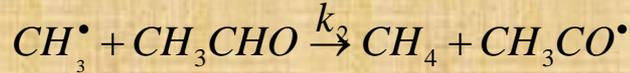
5- نعوض عن تراكيز المواد الغير مستقرة في الخطوة الثالثة في قانون السرعة في الخطوة الثانية للحصول على قانون السرعة التفاضلي النهائي.

امثلة

مثال : في تفاعل تفكك الاستالديهيد حسب المعادلة العامة



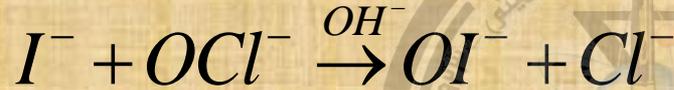
1- سمي خطوات التفاعل 2- جد سرعة تكوين الناتج



3- جد سرعة تكوين احادي اوكسيد



الكاربون ومرتبته?



مثال : التفاعل التالي :

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = k \frac{[I^-][OCl^-]}{[OH^-]}$$

برهن ان قانون سرعته هو الاتي

من الالية المقترحة الاتية:



ثم جد قيمة k بدلالة من ($k_4 \leftarrow k_1$)

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية

Effect of Temperature on Rate of Chemical Reactions

قاعدة عامة

إن زيادة درجة الحرارة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي بشكل عام وهناك طبعاً شذوذ.

سؤال: لماذا تزداد سرعة التفاعل الكيميائي بزيادة درجة الحرارة؟

هنالك سببين أساسيين لهذه الزيادة:

أ. من النظرية الحركية الجزيئية للغازات وجد أن الطاقة الحركية Kinetic Energy تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة.

$$K_E \propto T \dots\dots\dots (1)$$

الطاقة الحركية (في الفيزياء) = $1/2$ (الكتلة) * (السرعة)²

$$K_E \propto V^2 \rightarrow \text{السرعة}$$

معنى ذلك إن السرعة تتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة

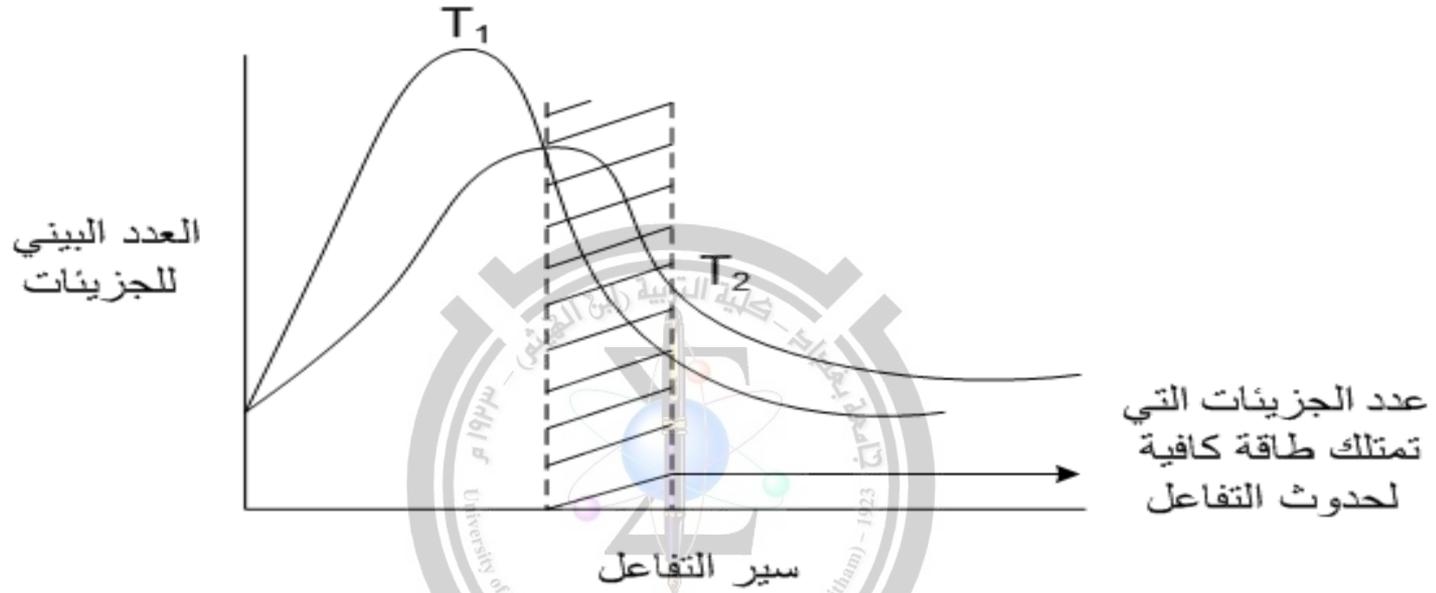
$$\left. \begin{array}{l} K_E \propto T \dots\dots\dots (2) \\ K_E \propto V^2 \dots\dots\dots (3) \end{array} \right\} \Rightarrow V \propto T$$

* بزيادة الحرارة تزداد الطاقة الحركية مما يزيد من سرعة التفاعل الكيميائي.

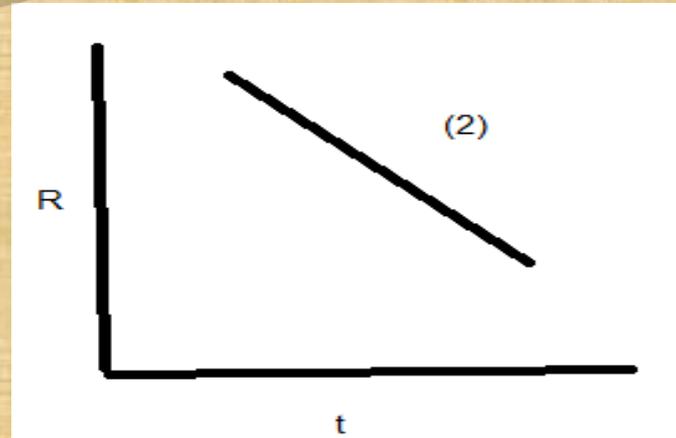
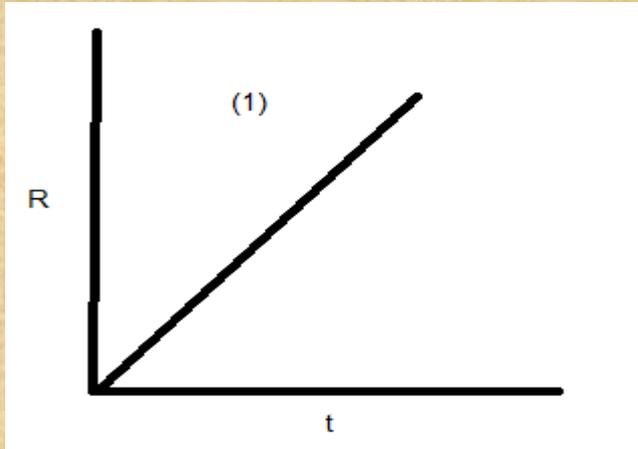
ب- لوحظ بأن درجة الحرارة تزيد من العدد النسبي للجزيئات التي تمتلك طاقة كافية (كامنة) لحدوث التفاعل.

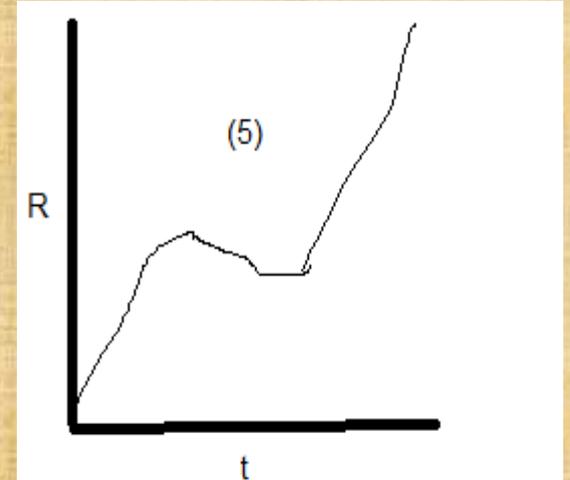
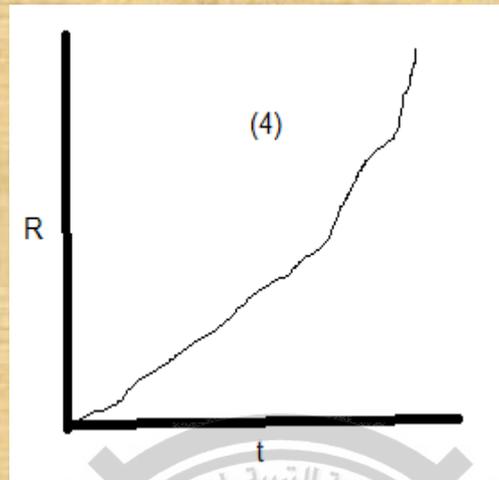
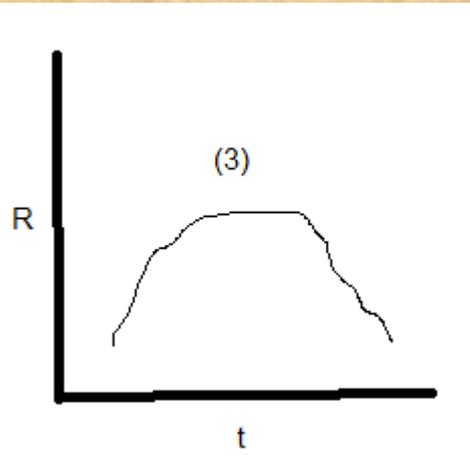
سؤال: كيف يتم ذلك؟

يعني يزداد عدد الجزيئات التي تمتلك $T_1 \ll T_2$



لو ناخذ العلاقة البيانية بين سرعة التفاعل مقابل الزمن وباشكال مختلفة وكما يلي :





عند دراسة تأثير درجة الحرارة على التفاعلات الكيميائية يجب أن يذكر اسم ارينيوس وهو أكثر عالم درس تأثير درجة الحرارة في الكيمياء.
 * هناك ما يسمى بـ (اعتمادية ارينيوس).
 تنص اعتمادية ارينيوس على: إن زيادة عشرة درجات مئوية في درجة حرارة التفاعل تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي بمقدار (2-3 مرات)



* لذلك سوف تعتمد قبل مناقشة تأثير درجة الحرارة على معادلة ارينبيوس.

معادلة ارينبيوس Arhenius equation

اعتمد ارينبيوس في اشتقاقه معادلة على معادلة فانت هوف:

لتفاعل معين



معادلة فانت هوف هي $K_{eq} = \frac{K_1}{K_2}$ ثابت التوازن الترموديناميكي

معادلة فانت هوف هي

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (5)$$

K_{eq} ثابت التوازن الترموديناميكي

$T =$ درجة الحرارة (بالكلفن)

$\Delta H =$ طاقة التفاعل أو إنتالبية التفاعل

$R =$ الثابت العام للغازات وقيمته $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

$$\Delta H = E_1 - E_2 \dots\dots\dots (6)$$

نعوض في معادلة (6) في معادلة (5)

$$\frac{d \ln \frac{K_1}{K_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \dots\dots\dots (7)$$

ويمكن فصل معادلة (7) بالشكل الآتي:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \dots\dots\dots (8)$$

لاحظ ارينبوس إن معادلة (8) يمكن تقسيمها إلى:

حيث إن طاقة التفاعل الأمامي لا تعتمد على طاقة التفاعل الخلفي لذلك أمكن فصلها.

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + \text{constan } t \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + \text{constan } t \dots\dots\dots (10)$$

وجد ارينبوس إن قيمة الثابت تساوي صفر

$$\text{Constant} = \text{zero} \dots\dots\dots (11)$$

لذلك وضع ارينبوس معادلة عامة للتفاعل من المعادلتين 9 و 10 على الشكل الآتي:

معادلة ارينبوس التفاضلية:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \dots\dots\dots (12)$$

تسمى المعادلة (12) معادلة آرينيوس التفاضلية.

للحصول على المعادلة التكاملية لآرينيوس يمكن ان تكامل المعادلة (12) فينتج

$$\int d \ln K = \int \frac{Ea}{RT^2} dT$$

ولقد افترض آرينيوس ان طاقة التنشيط لا تعتمد على درجة الحرارة فيكون بالتالي:

$$\int d \ln K = \int \frac{Ea}{RT^2} dT = \frac{Ea}{R} \int \frac{dT}{T^2} \dots \dots \dots (13)$$

$$\ln K = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + I \rightarrow \text{Constant} \dots \dots \dots (14)$$

ولقد وجد آرينيوس قيمة الثابت (I) وهي

$$\ln A = I \dots \dots \dots (15)$$

A = يسمى سابقاً بمعامل التردد Frequency Factor

نعوض (15) في (14)

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \dots \dots \dots (16)$$

الشكل اللوغارتمي لمعادلة آرينيوس

التسميات الحديثة:

K ثابت السرعة للتفاعل

A = يسمى بمعامل آرينيوس Arrhenius Factor

Ea = طاقة آرينيوس Arrhenius energy

A و Ea تسمى معاملات آرينيوس Arrhenius Parameter

بالسؤال إذا كان المطلوب معاملات آرينيوس؟ يعني A و Ea

المعادلة (16) وهي الشكل اللوغارتمي لمعادلة آرينيوس أما الشكل الآتي فيكون على الشكل الآتي:

$$K = A e^{-Ea/RT} \dots\dots\dots (17)$$

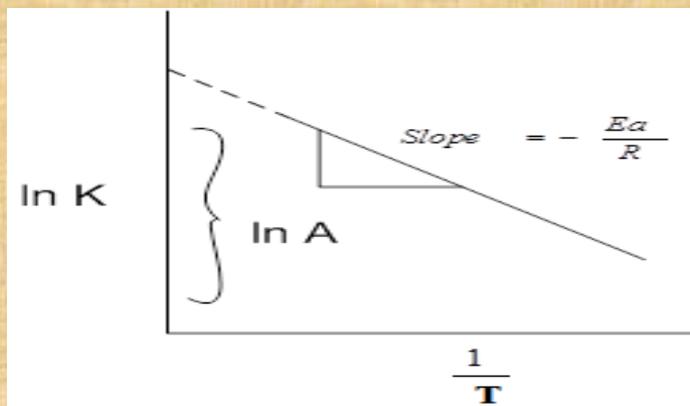
حيث ان A = معامل ما قبل الأس Pre-exponential Factor

$$e^{-Ea/RT} = \text{معامل الأس}$$

السبب في هذه التسمية الحديثة هو ان المعادلة (17) تحوي معاملين.

** ان الطريقة العملية لإيجاد معاملات آرينيوس: هي برسم المعادلة (16) وحسب الشكل الآتي:

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \dots\dots\dots (16)$$



من الميل يمكن حساب طاقة ارينيوس ومن التقاطع يمكن حساب معامل ارينيوس ومعامل التردد أو معامل ما قبل الأس.

ملاحظة (1): في حالة وجود أكثر من قيمتين لكل من T و K على التوالي يمكن ان نرسم رسم بياني لإيجاد طاقة ارينيوس و $\ln A$.

ملاحظة (2): أما في حالة وجود قيمتين لـ K وقيمتين لـ T نعوض في معادلة (16) نحصل على:

$$\left. \begin{array}{l} K_1 a + T_1 \\ K_2 a + T_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \dots\dots\dots (18)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \dots\dots\dots (19)$$

تستخدم المعادلة (19) لإيجاد طاقة التنشيط (Ea) والتي بتعويضها في المعادلة (16) عند إحدى الدرجتين يمكن الحصول على قيمة (A)

نقطة الضعف في معادلة ارينيوس تكمن في نقطة واحدة وهو عدم تغير طاقة التنشيط ومعامل ارينيوس مع درجة الحرارة
س/ ما هو دفاع ارينيوس عن هذه النقطة او هذا الخطا او التقريب ؟

مثال: لتفاعل معين طاقة تنشيطه 53.59 Kj/mol وسرعته تزداد بمقدار (2-3) مرات عند رفع درجة الحرارة من 300-310K, جد النسبة بين k_1 و k_2 ؟

مثال: لتفاعل من المرتبة الاولى وجد ان زمن عمر النصف له 10 sec احسب درجة الحرارة التي تكون فيها قيمة A لهذا التفاعل 1000 ثانية - 1 وطاقة التنشيط له 80 Kj ؟

مثال : يتحول البنزليدهايد الى البنزول بوجود ايونات السيانيد كعامل مساعد وحسب النتائج التالية :

T/K	313.2	323.2	333.2
k/min^{-1}	0.026	0.048	0.089

جد طاقة التنشيط ومعامل ارينيوس لهذا التفاعل ؟

الفصل السادس: نظريات سرعة التفاعل theories of rate reaction

هي النظريات التي تجيب عن السؤال التالي :

س/ كيفية حدوث التفاعل الكيميائي ؟ او باي طريقة تتحول المتفاعلات الى نواتج ؟

للإجابة على هذا السؤال نقول وضعت نظريتين :

الأولى نظرية التصادم الثانية نظرية المعقد المنشط او الحالة الانتقالية

س/ على ماذا تعتمد نظرية التصادم ؟

س/ كيفية دراسة نظريات سرعة التفاعل ؟

نظرية التصادم Collision theory

افتترضت نظرية التصادم ان شكل الجزيئات المتصادمة هي عبارة عن كرات صلبة



س/ كيف يحدث التصادم بين المواد المتفاعلة حسب نظرية التصادم ؟

س/ على ما تعتمد سرعة التفاعل في هذه النظرية ؟



$$Z_{AA}, Z_{BB}, Z_{AB}$$

$$Z_{AB}$$

بالاعتماد على النظرية الحركية للغازات فان عدد الاصطدامات الكلية التي تحدث للجزيئة هي :

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \delta^2 \bar{u} (\bar{N})^2$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

في حالة جزيئتين متماثلتين بالوزن الجزيئي والحجم

$$Z_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \delta^2 \bar{N}_A \bar{N}_B \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

اما في حالة اختلاف قطر التصادم فتصبح المعادلة :

$$Z_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \bar{N}_A \bar{N}_B \sqrt{\frac{\pi kT}{2\mu}}$$

يعبر عن معدل سرعة التفاعل بدلالة عدد الاصطدامات الفعالة في وحدة الزمن بالعلاقة الرياضية :

$$R = -\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

$$C_{\text{mole/liter}} = \frac{1000 \bar{N}}{N_0}$$

ويمكن تحويل عدد الجزيئات الى تركيز حسب العلاقة التالية

$$R = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{210^3}} N_0 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} C_A C_B e^{-E_a/RT}$$

طالما التفاعل بين جزيئتين A و B يمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$R = k C_A C_B$$

$$k = \frac{\sqrt{\pi}(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{210^3}} N_0 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} e^{-E_a/RT}$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$F = e^{-E_a/RT}$$

$$\text{Rate} = Z_{AB} \cdot F$$

$$Z_{AB} = \frac{N^2 \sigma \bar{u}}{V}$$

$$N_A = N_0 [A]$$

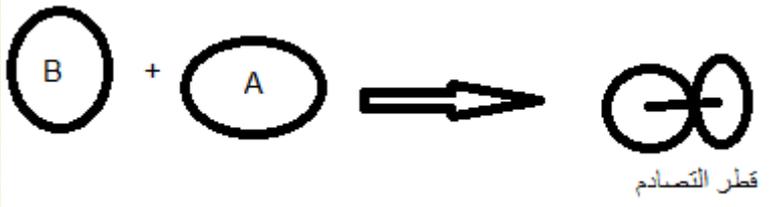
$$N_B = N_0 [B]$$

لنفرض ان الحجم = لتر

الجزء الفعال للاصطدامات (F) :

كذلك يمكن ايجاد معدل سرعة التفاعل نظريا من المعادلة الاتية :

$$\sigma = (R_A + R_B) \cdot \pi$$



$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi}}$$

$$Z_{AB} = \sigma N^2 \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}} C_A C_B$$

$$Rate = \sigma N \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}} C_A C_B e^{-E_a/RT}$$

$$k = \sigma N \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}} e^{-E_a/RT}$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

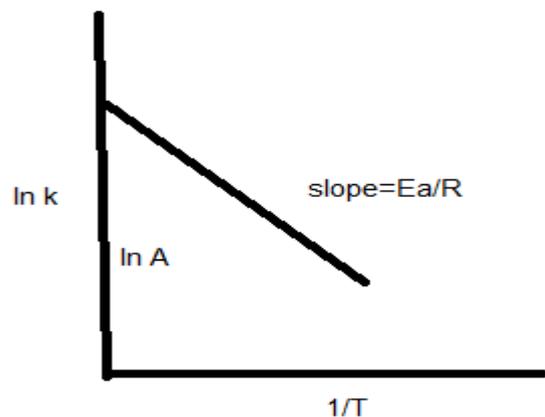
$$A_{CT} = \sigma N \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

نقسم على عدد افوكادرو

لصعوبة حساب طاقة التنشيط من المعادلة اعلاه يمكن مقارنتها مع معادلة ارينيوس نحصل على قيمة معامل ارينيوس النظري

التفاعل	A (m ⁻¹ s ⁻¹) العملي	A (m ⁻¹ s ⁻¹) النظري
2NOCl → 2NO + Cl ₂	8.9 × 10 ¹⁰	9.4 × 10 ⁹
2ClO → Cl ₂ + O ₂	2.5 × 10 ¹⁰	6.3 × 10 ⁷
H ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆	7.3 × 10 ¹¹	1.2 × 10 ⁶
K + Br ₂ → KBr + Br	2.1 × 10 ¹¹	1 × 10 ¹²





مثال : احسب معامل ماقبل الاس للفاعل التالي
 اذا علمت ان نصف قطر جزيئة $\text{H} = 0.8\text{nm}$ ونصف قطر جزيئة الاثيلين $= 0.4\text{ nm}$ في
 درجة حرارة 298 K ?

تأثير درجة الحرارة في نظرية التصادم

$$A_{CT} = \sigma N \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}} \quad A \propto \sqrt{T} \rightarrow A \propto (T)^{1/2}$$

$$F = e^{-E_a/RT} \quad F \propto -1/T$$

مثال: لتفاعل ما طاقة التنشيط 80kJ احسب عدد الاصطدامات عند (100,50,25 °C) ?

نظرية لندمان هنشلوود LINDMANN HINSHLOOD THEORY

كيفية حدوث التفاعلات احادية الجزيئة (مرتبة اولى) حسب نظرية التصادم



$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2} = k[A]$$

أ- عند الضغوط العالية $k_2 \gg k_3$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3} = k[A]^2$$

ب- عند الضغوط الواطئة $k_3 \gg k_2$

تفسير نظرية التصادم لتفاعل ثلاثي الجزيئية



$$Z_{ABC} = 8\sqrt{2}\pi^{3/2} \sigma_{ABC}^3 (\sqrt{kT} + \frac{1}{\mu_{ABC}}) N_A \cdot N_B \cdot N_C$$

مثال : احسب معامل الاحتمالية (p) للتفاعل التالي الذي يحدث في درجة حرارة 500 K:



اذا علمت ان معامل ما قبل الاس = 2×10^9 دسم 3 مول 1- تا 1- وان قيمة نصف القطر = 0.1 nm والوزن الجزيئي لثنائي اوكسيد النتروجين = 46 g/mole ?

س/ ماذا نعني بمعادلة ارينيوس لنظرية التصادم ?